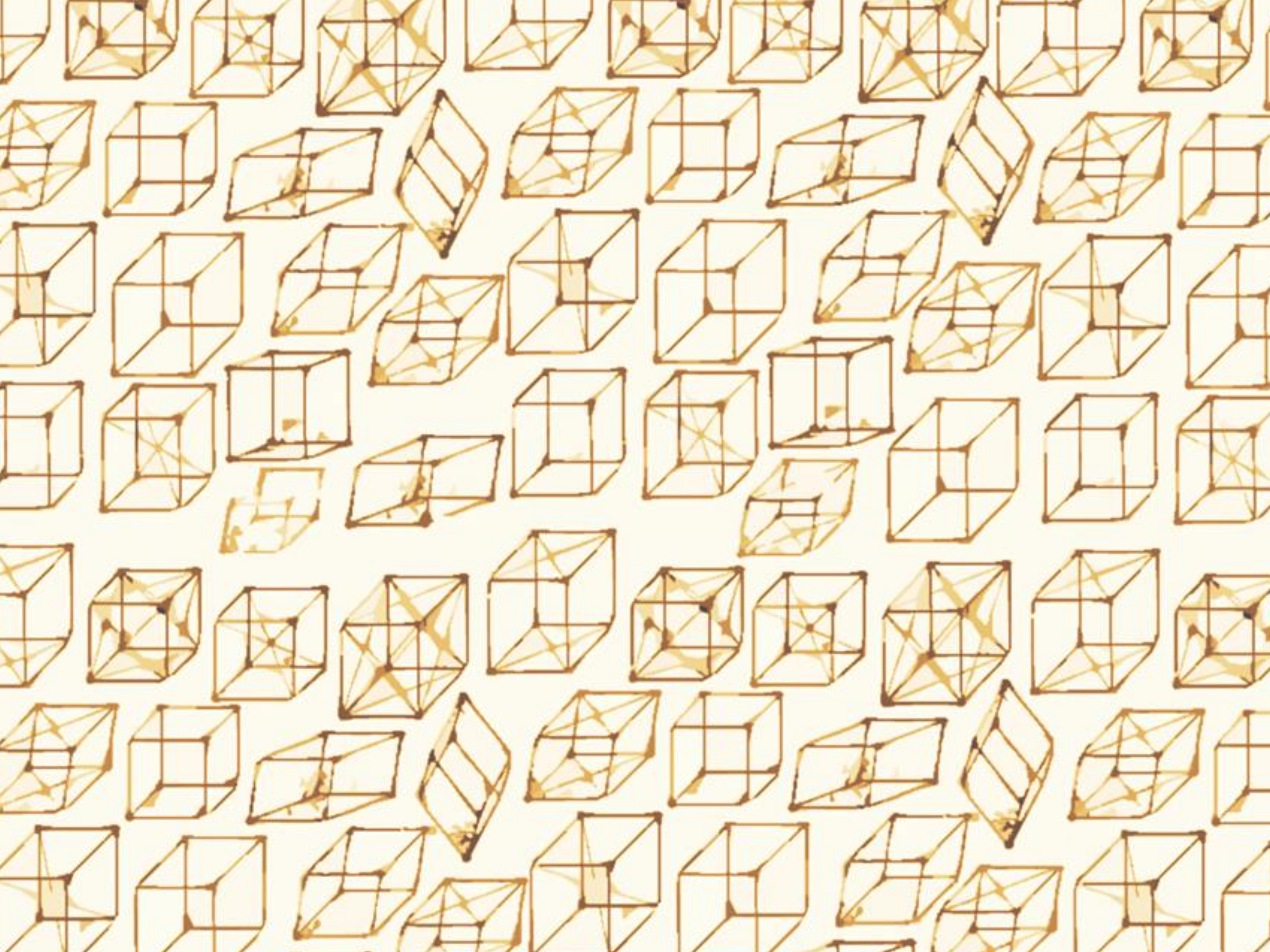


ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

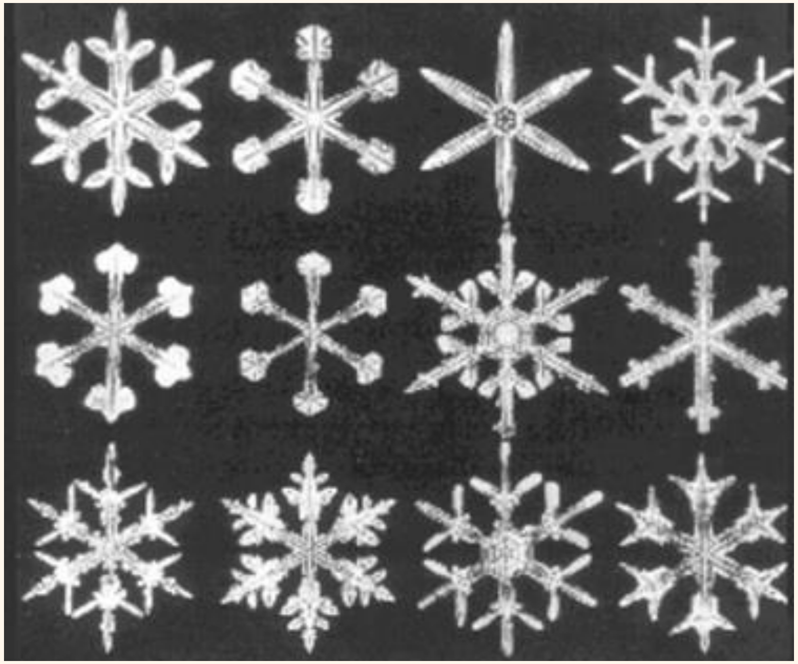
Estrutura dos sólidos cristalinos – pte 1

Prof. Dr. Mateus Botani de Souza Dias

PMT 3301 – Fundamentos de Cristalografia e Difração;

Formato dos flocos de neve

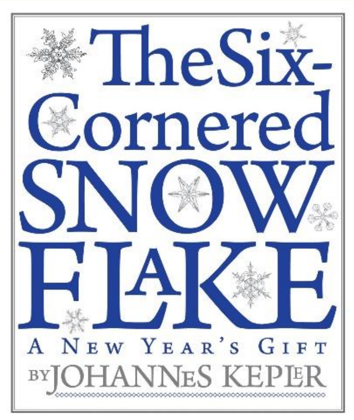
- O que há de semelhante com as imagens de flocos de neve abaixo?
- Todos possuem um formato hexagonais;
- Esse formato é aleatório?

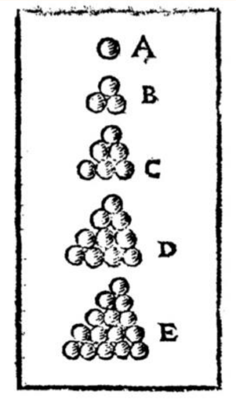


Estrutura dos sólidos cristalinos

Vamos voltar no tempo até 1611

- Johannes Kepler;
- Primeira pessoa que tentou explicar o formato dos cristais, estudando os flocos de neve;
- Ele especula que os flocos de neve são compostas por pequenas esferas;
- Ele sugere que a forma mais compacta para agrupar essas esferas teria 6 lados.





Estrutura dos sólidos cristalinos

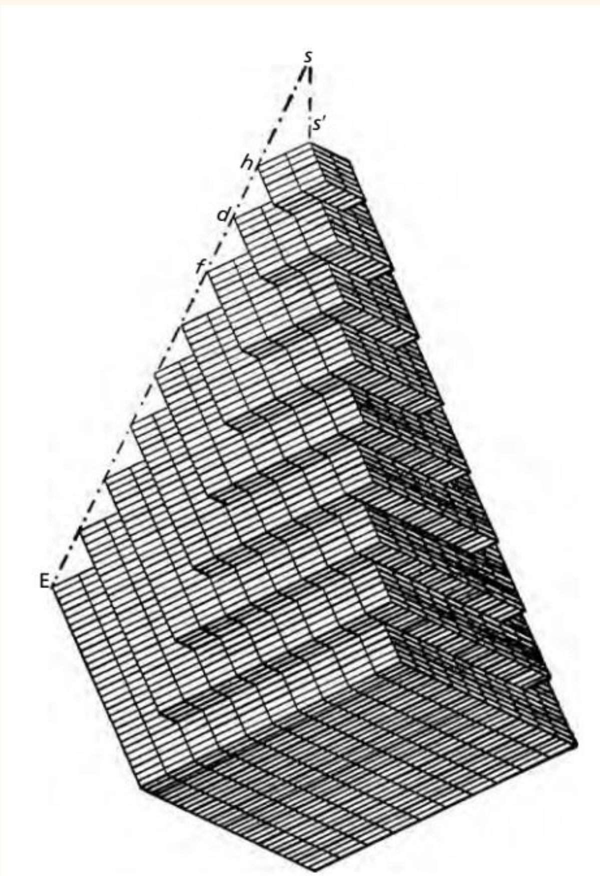
Vamos avançar até 1784

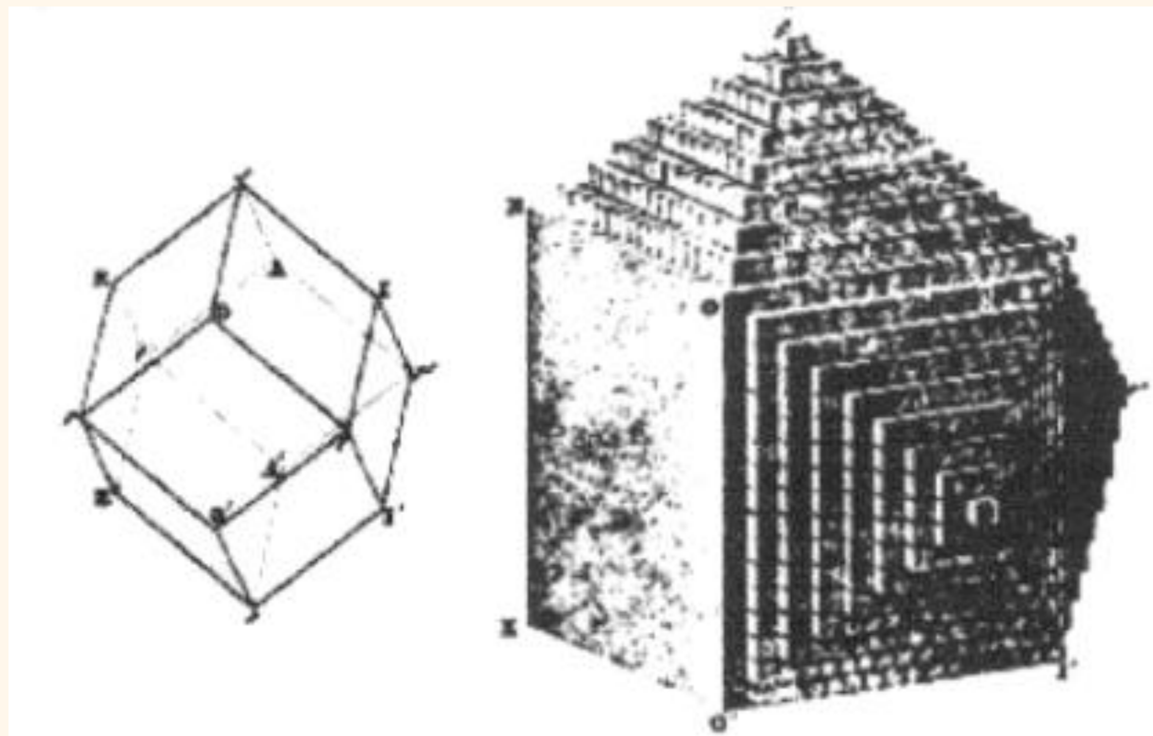
- René Just Haüy (padre francês e mineralogista);
- Foi a primeira pessoa a sugerir que os cristais formados por arranjos de blocos menores;
- Na época ele chamou de *integral molecules*;
- Ele mostrou que replicar esse blocos menores em diferentes organizações poderia formar diferentes formas externas;
- Além disso, ele mostrou que a simetria do cristal macroscópicos deveria ser igual a da sua parte constituinte;

- Hoje em dia, as *integral molecules* são chamadas de estruturas cristalinas.

Estrutura dos sólidos cristalinos

Vamos avançar até 1784





Pirita – Ouro dos tolos

- Qual é o formato da pirita?
- Todos são cubos;
- Esse formato é aleatório?

- O mesmo tem a ver com a estrutura cristalina da pirita.

Estrutura dos sólidos cristalinos

Qual é o objetivo dessa aula?

- Entender o que é essa tal de estrutura cristalina;
- Como montar um rede cristalina – vetor de translação;
- Definir as 4 redes cristalinas em 2-D;
- Montar os 7 sistemas cristalinos 3-D com base nos sistemas 2-D;
- Diferenciar sistema cristalino e rede cristalina.

O que é uma estrutura cristalina?

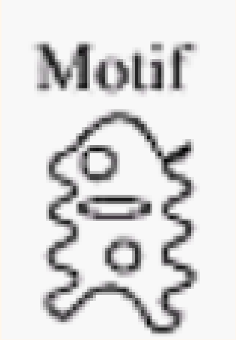
- É um arranjo regular de átomos ou moléculas;
- Qual o significado da palavra “regular”?
- Que se repete;
- Qual o significado da palavra “arranjo”?
- Presença de um padrão;
- Entretanto, existem diversos tipos de padrão.

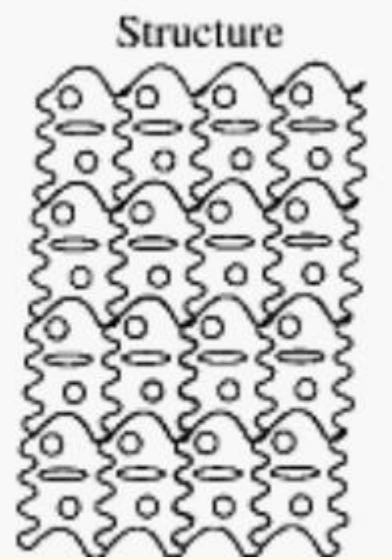
Exemplos de padrão

Estrutura dos sólidos cristalinos

Precisamos definir mais rigorosamente então o que é um arranjo regular

- **Vamos estabelecer inicialmente um tema *(mortif);***
- **Agora vamos estabelecer um padrão bidimensional *(net lattice);***
- **Agora é só "decorar" o padrão bidimensional com o tema específico para obtermos a estrutura;**
- **Obs: Esta ideia de arranjo regular é um exercício abstrato que pode ser usado para qualquer aplicação;**
- **Vamos fazer um experimento?**



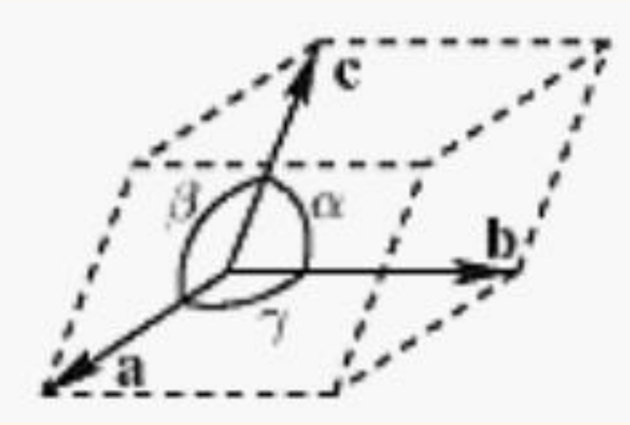


A partir do conceito previamente discutido, como podemos definir estrutura cristalina?

- **Arranjo tridimensional de átomos ou moléculas em uma rede;**
- **Precisamos apenas definir o que é uma rede corretamente.**

Vetor de translação

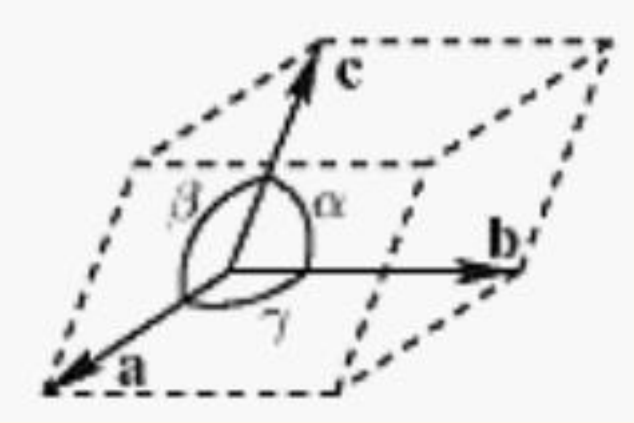
- Vamos ver um bloco com o formato mais genérico possível;
- Vamos escolher um dos cantos do bloco como origem;



- Podemos definir 3 vetores ao longo dos eixos do bloco (a, b e c);
- Com esses vetores, podemos identificar as coordenadas de todos os cantos do bloco;
- O comprimento dos vetores “a”, “b” e “c” podem ser diferentes;
- Os ângulos “α”, “β” e “γ” não precisam ser iguais a 90˚.

Vetor de translação

- **Nós podemos ir da origem do bloco até qualquer coordenada (*u, v, w*) usando o vetor de translação;**

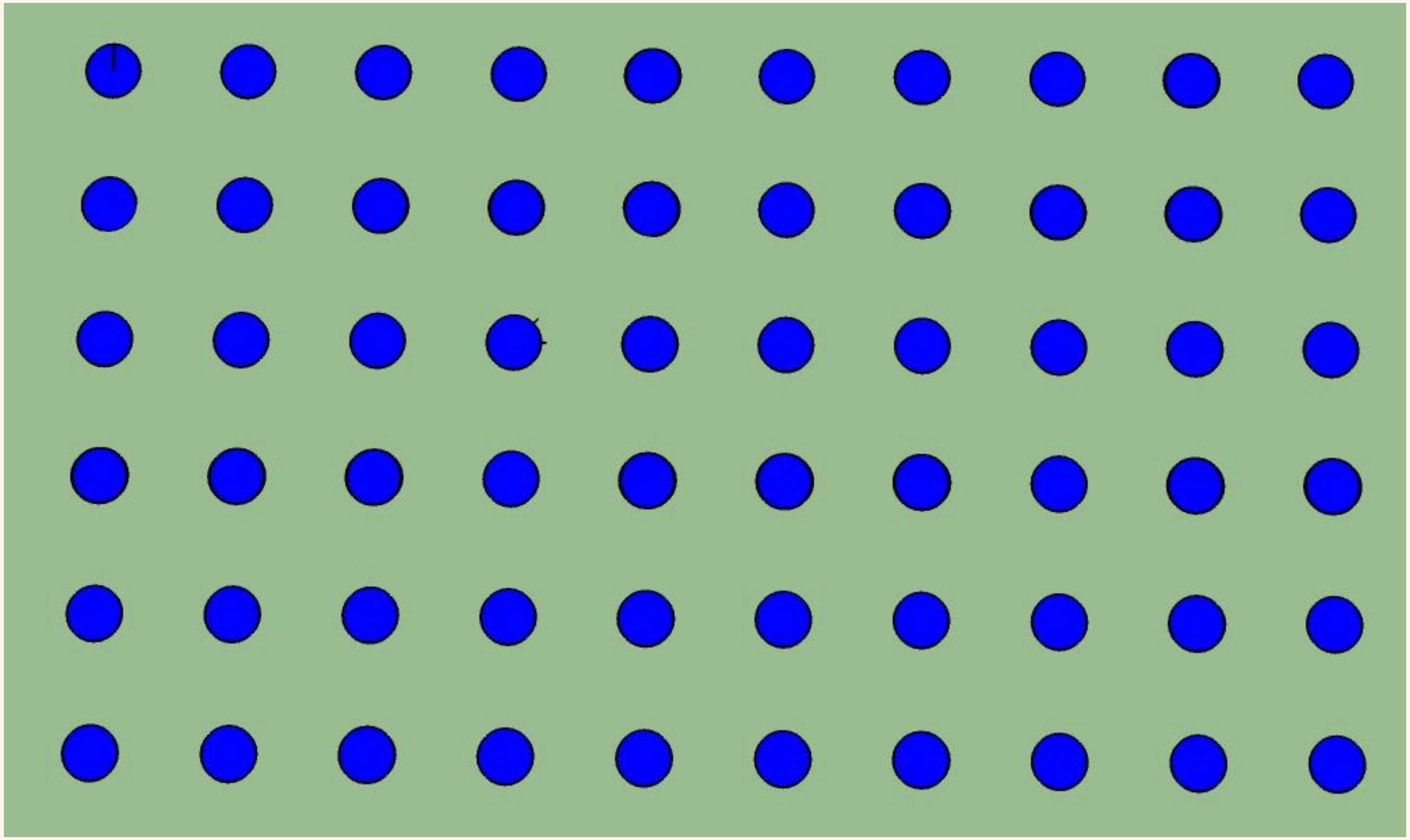


$t = ma + nb + oc$;

- **Cada ponto "t" é chamado de "ponto da rede";**
- **Por exemplo: $t_{111} = 1.a + 1.b + 1.c$, gerando a coordenada (1,1,1);**
- **A junção de todos os "pontos da rede" é chamada de "rede espacial";**
- **A "rede espacial" é portanto um conjunto de pontos, que estão espaçados por um vetor de translação;**
- **Esses são os pontos que podem ser decorados com qualquer tema.**

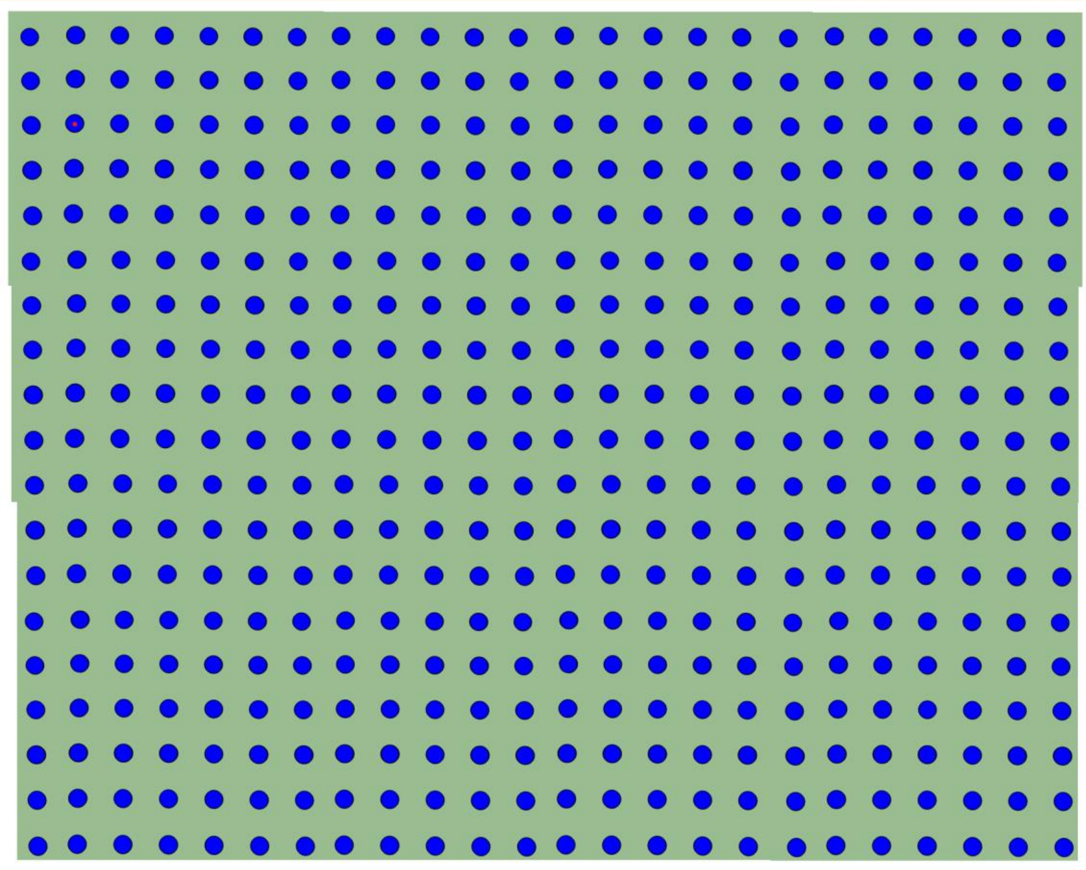
Exercício

- Relacione o vetor de translação, os pontos da rede e a rede espacial.



Vamos fazer um experimento para entender o vetor de translação

- Você consegue diferenciar se houve mudança na rede espacial?



Quais são as consequências dessa definição de rede

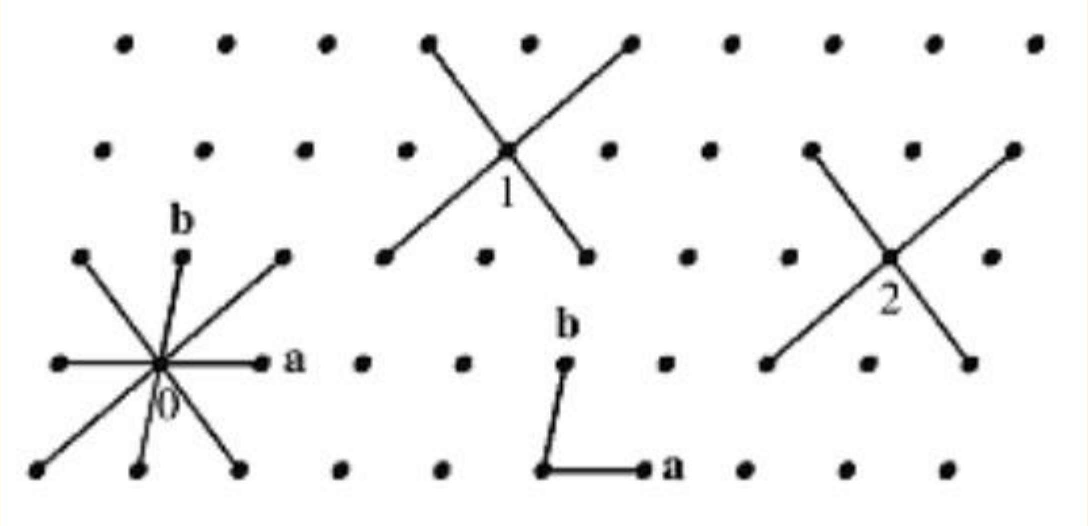
- Imagine que você está em um ponto da rede aleatório;
- Ao redor desse ponto existe uma rede espacial ou rede cristalina;
- Caso você se mova por um vetor de translação qualquer;
- A mesma rede espacial deve existir e você não conseguiria dizer se existiu alguma variação;
- Isso significa que todos os pontos da rede são idênticos;
- Podemos considerar que a rede espacial é:

$$\tau = \{t \,|t = ma + nb + oc, (m, n, o) \ inteiros\}$$

- Essa expressão pode ser lida como: Tau é o conjunto de vetores "t" que podem ser escritos com base na combinação linear do vetor ma + nb + oc, considerando que "m", "n" e "o" precisam ser números inteiros.

Por exemplo

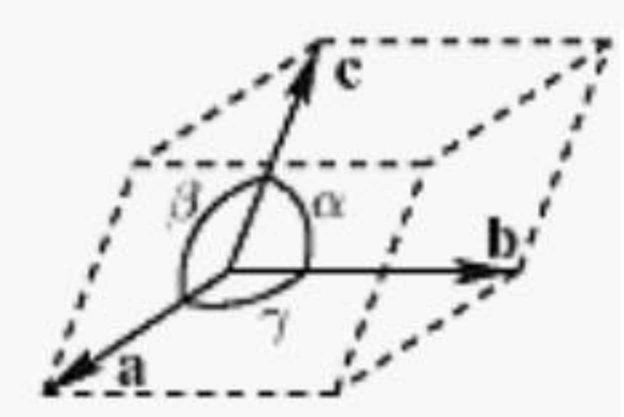
- Você pode escolher qualquer ponto da rede como origem e a rede espacial ao redor será a mesma;



- Esse conceito também pode ser expandido para uma rede tridimensional;
- A mesma rede espacial deve existir e você não conseguiria dizer se existiu alguma variação;
- Isso significa que todos os pontos da rede são idênticos.

O volume definido pelos 3 parâmetro de rede

- É conhecido como "célula unitária" da rede espacial;
- Dessa forma, quantas redes espaciais existem?



a = length of **a**;

b = length of **b**;

c = length of **c**;

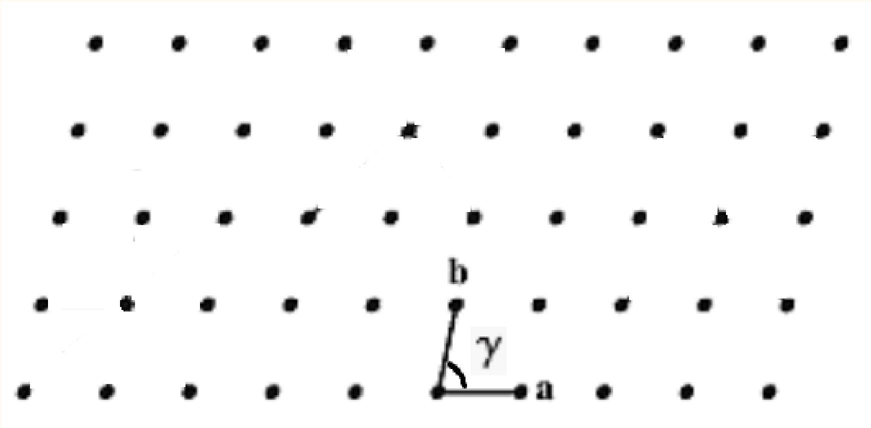
α = angle between **b** and **c**;

β = angle between **a** and **c**;

γ = angle between **a** and **b**.

Quantas redes espaciais podem existir para 2-D?

- Considere que a rede: $\tau = \{t \,|t = ma + nb, (m,n)\ inteiros\}$



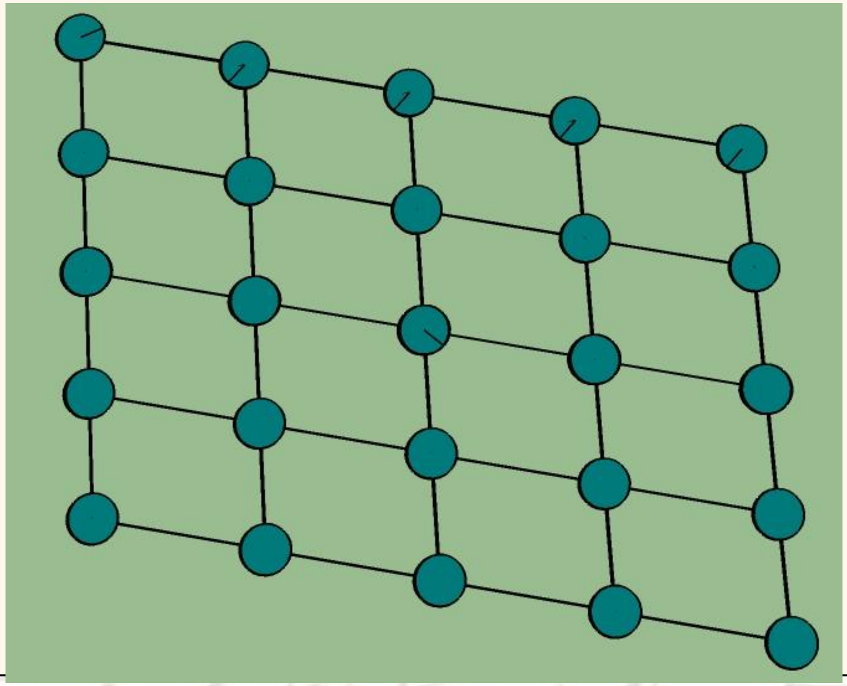
a = length of **a**;

b = length of **b**;

γ = angle between **a** and **b**.

Os 4 sistemas cristalinos em 2-D

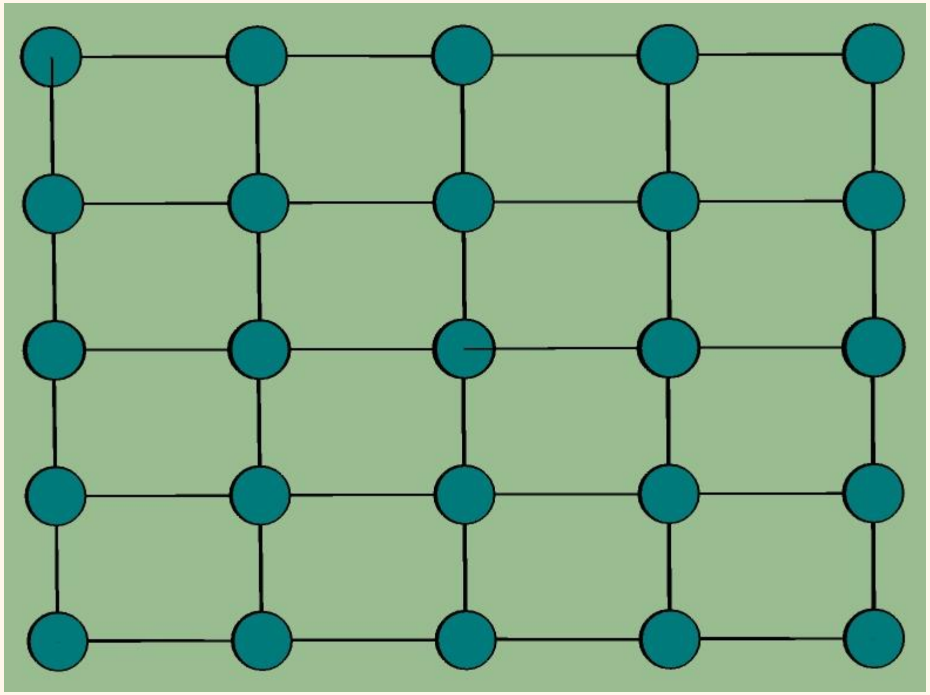
- Considere os seguintes parâmetros de rede (a, b, γ);



- Se os parâmetros forem totalmente arbitrários teremos uma rede chamada “obliqua”;
- Essa rede apresenta baixa simetria;
- Somente após 180˚ a rede retornará a uma posição idêntica a original.

Os 4 sistemas cristalinos em 2-D

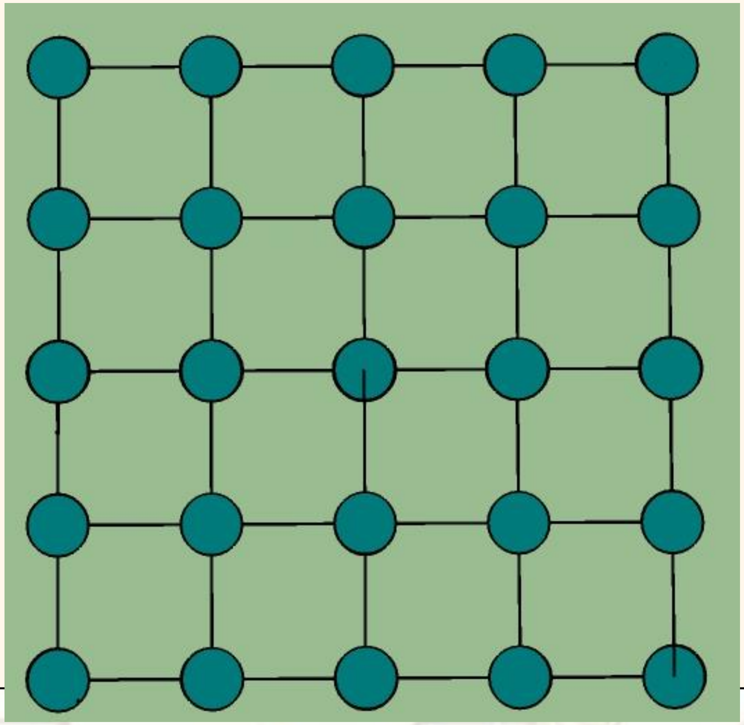
- **Considere os seguintes parâmetros de rede (a, b, γ);**



- **Se os comprimentos a e b forem totalmente arbitrários e o ângulo = 90˚ teremos uma rede chamada "retangular";**
- **Essa rede também apresenta uma simetria de 180˚;**
- **Além disso, o mesmo possui uma simetria espelhada.**

Os 4 sistemas cristalinos em 2-D

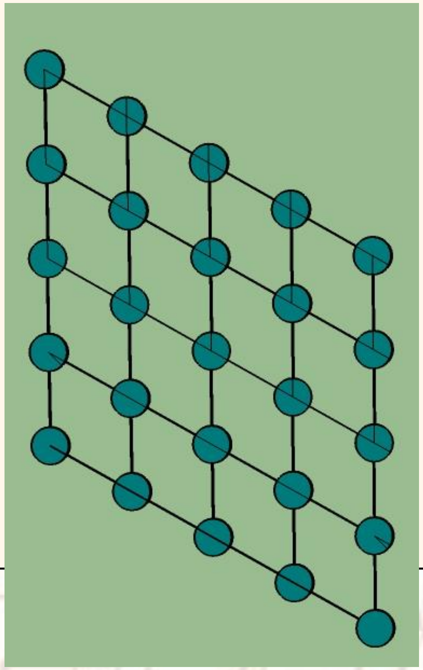
- Considere os seguintes parâmetros de rede (a, b, γ);



- Se os comprimentos a e b forem iguais e o ângulo = 90˚ teremos uma rede chamada "quadrada";
- Essa rede apresenta uma simetria de 90˚;
- Além disso, o mesmo possui uma simetria espelhada.

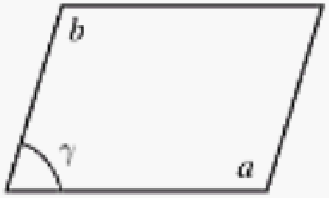
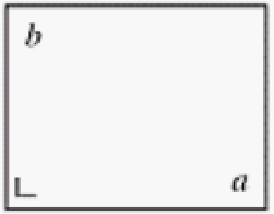
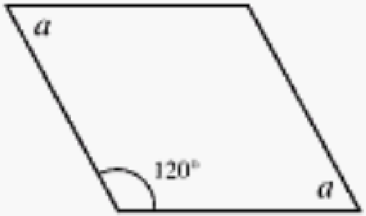
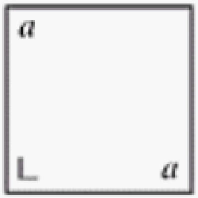
Os 4 sistemas cristalinos em 2-D

- Considere os seguintes parâmetros de rede (a, b, γ);



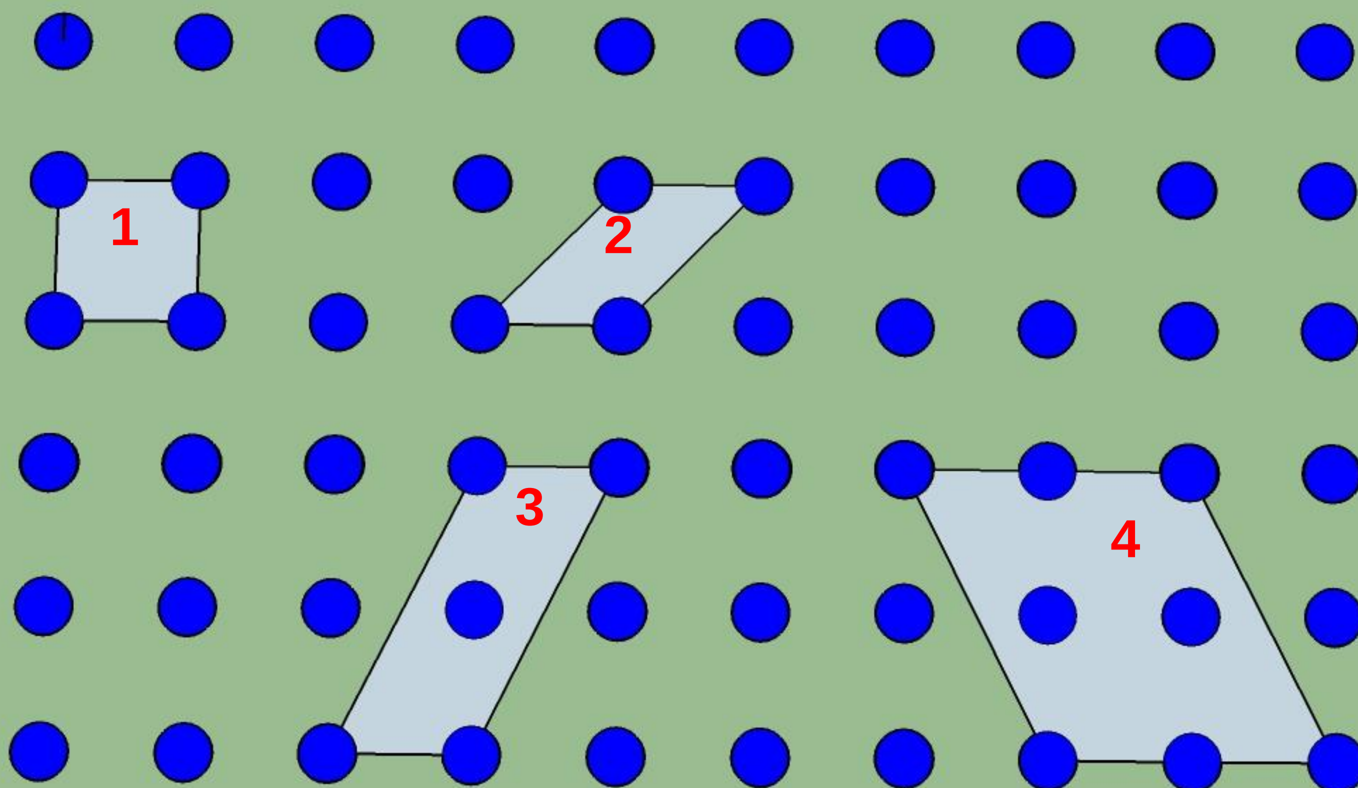
- Se os comprimentos a e b forem iguais e o ângulo = 120˚ teremos uma rede chamada "hexagonal";
- Essa rede apresenta uma simetria de 60˚.

Os 4 sistemas cristalinos em 2-D

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

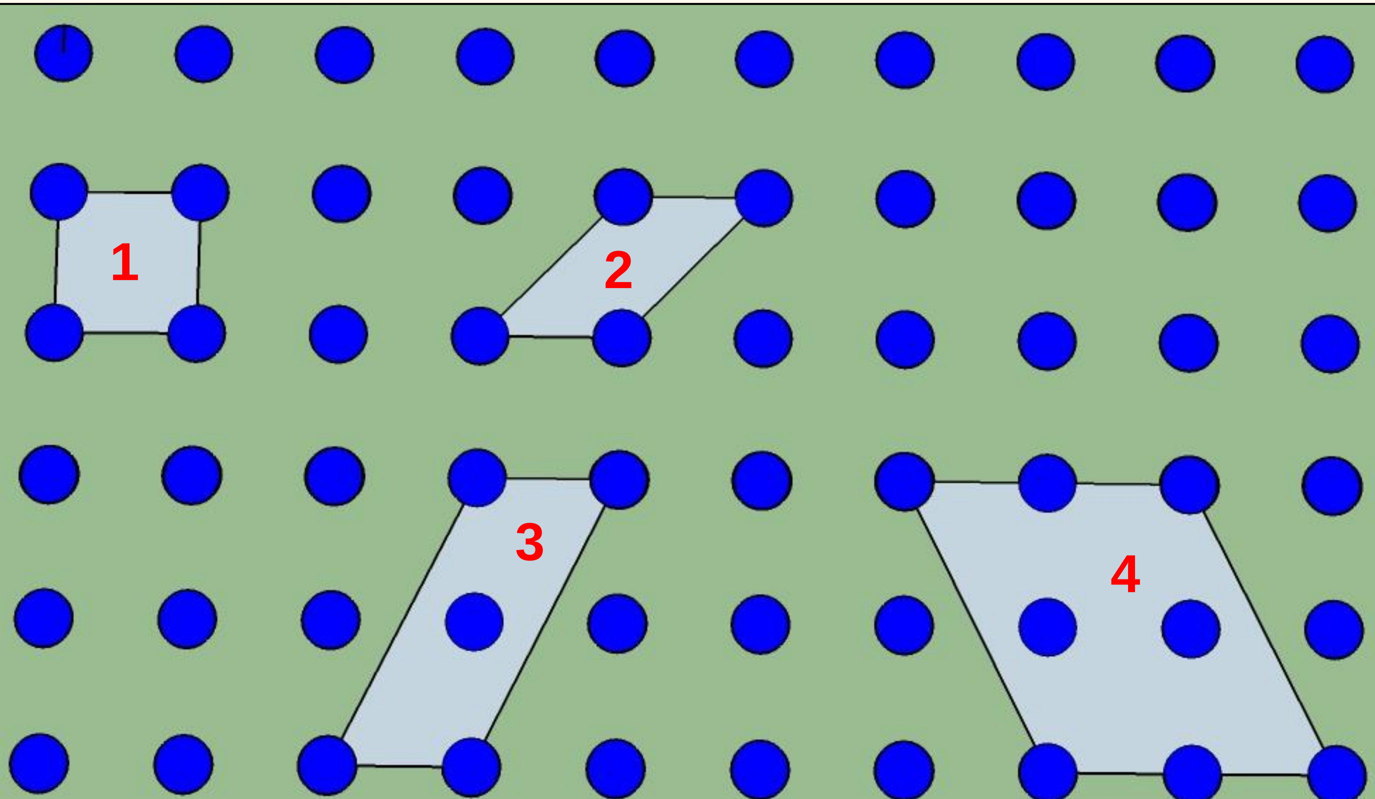
As 5 redes de Bravais em 2-D

- Qual célula pode representar o padrão abaixo?
- Deverá ser uma célula primitiva e com a maior simetria.



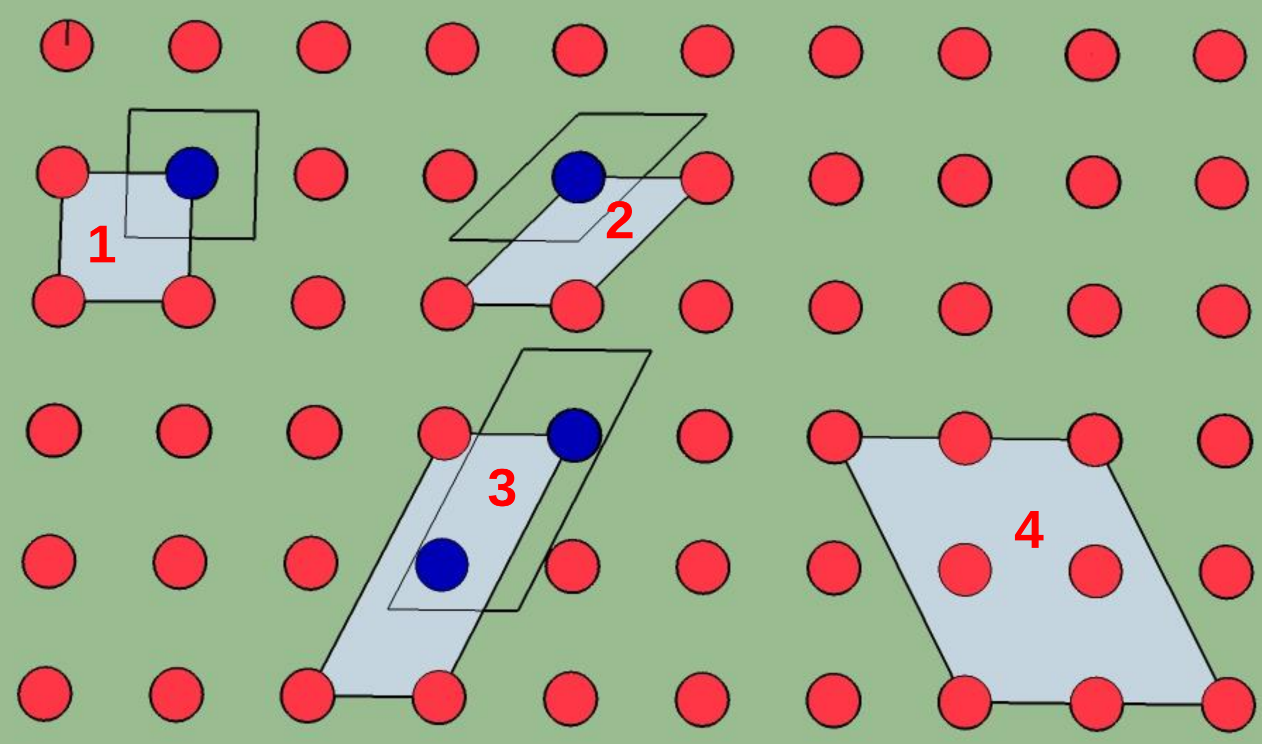
As 5 redes de Bravais em 2-D

- Como definir uma célula primitiva?
- É a célula que apresenta um único ponto da rede.



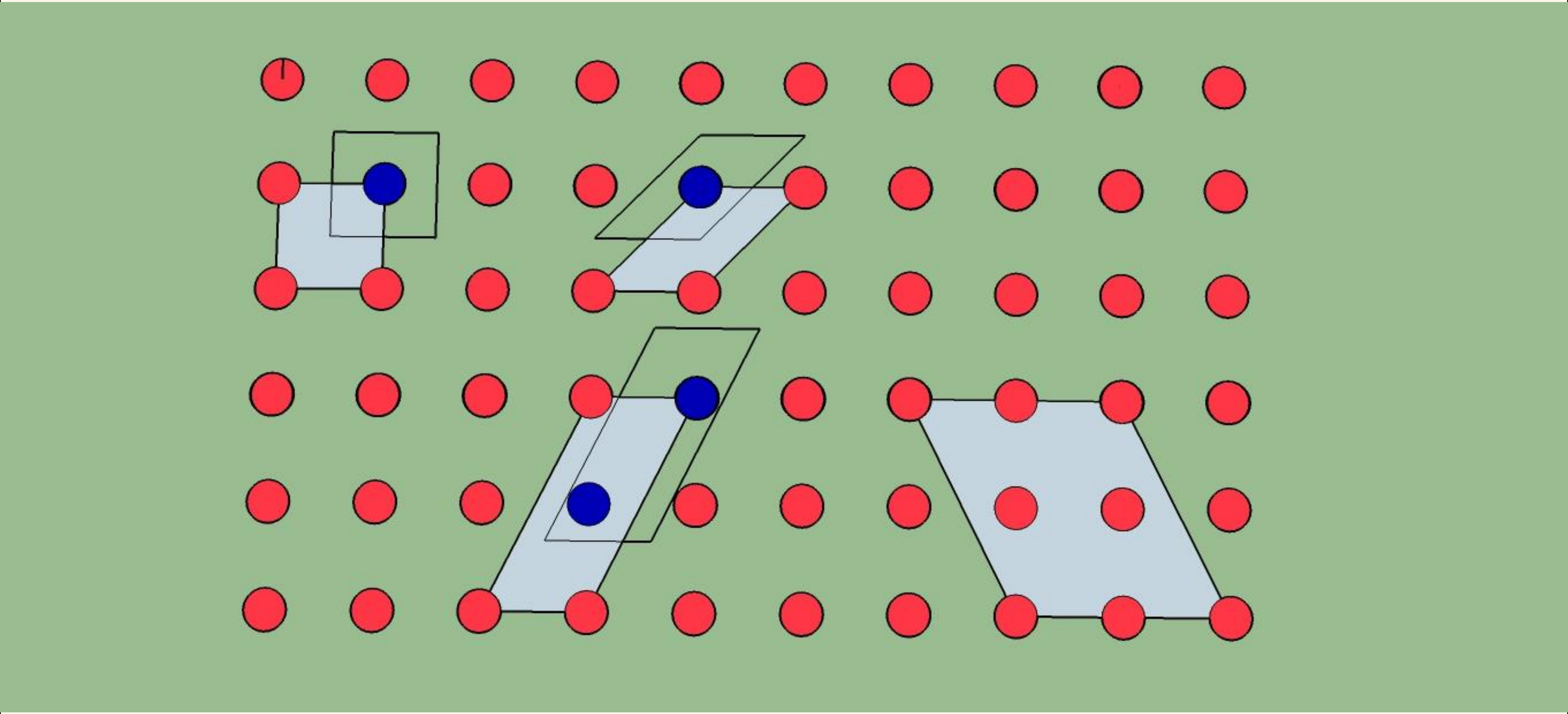
As 5 redes de Bravais em 2-D

- Basta fazer uma projeção da célula com um deslocamento qualquer;
- E contar o número de pontos de rede dentro da célula.



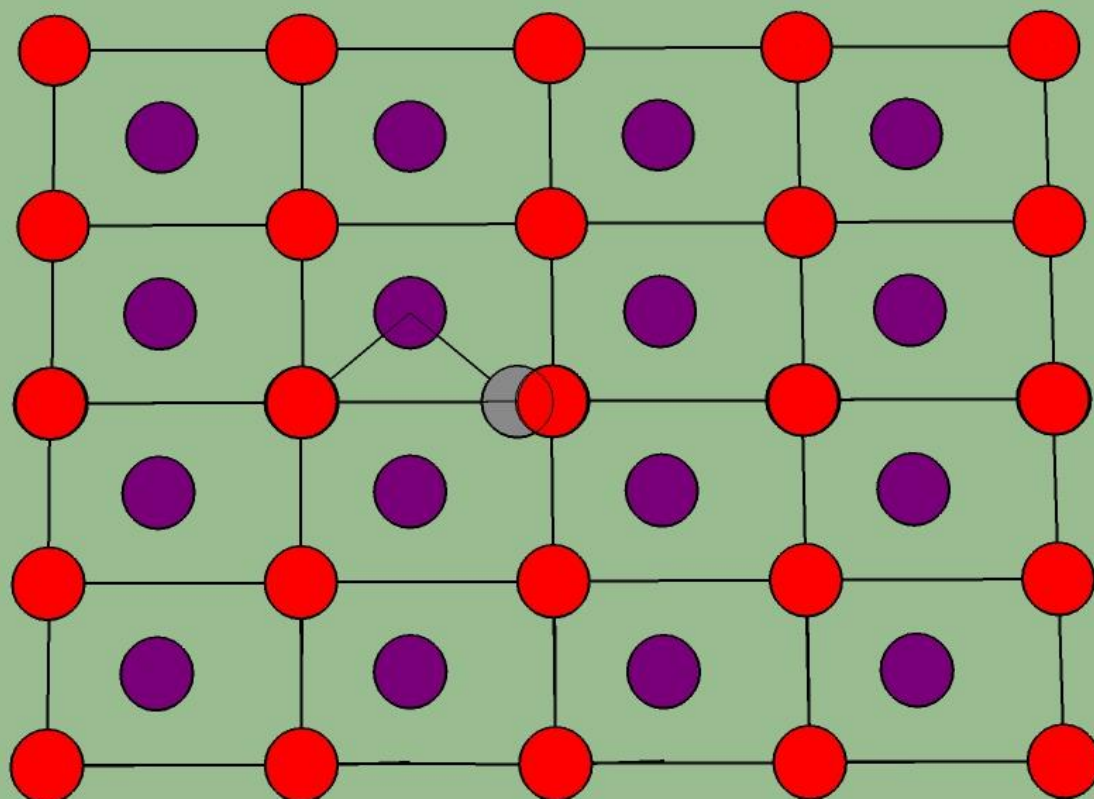
Exercício

- Com base no conceito de célula primitiva e simetria, qual célula abaixo pode representar a rede espacial?



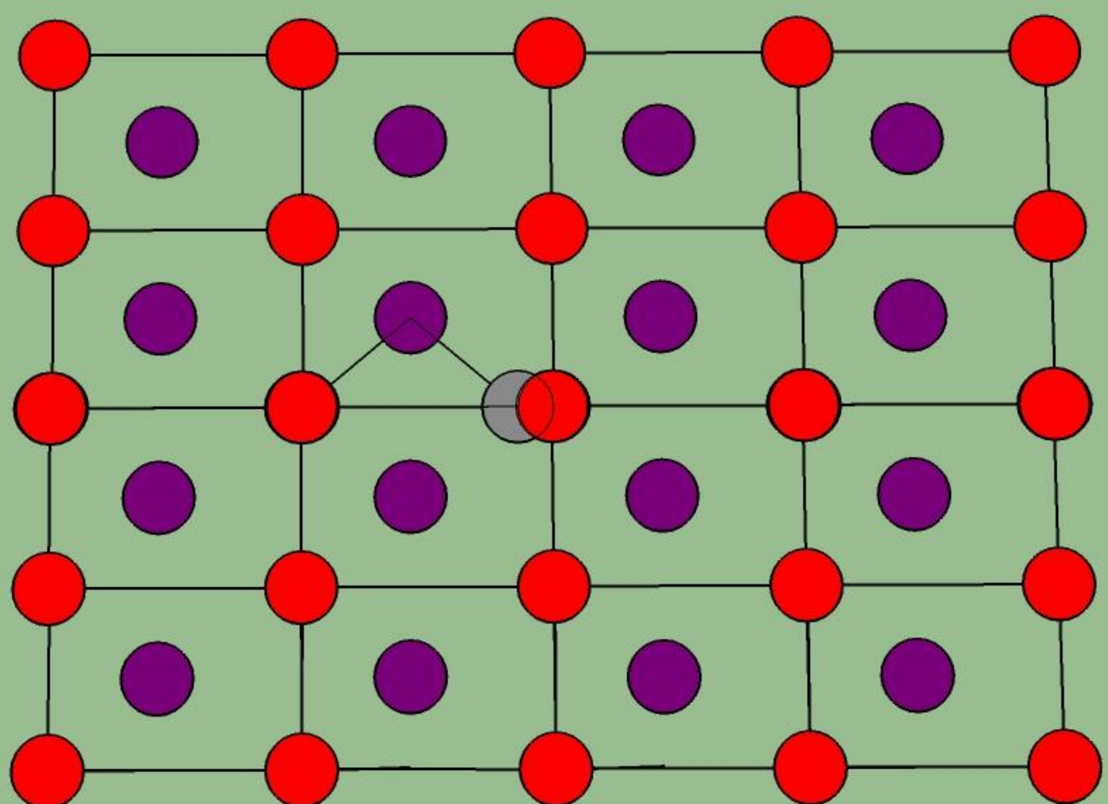
As 5 redes de Bravais em 2-D

- É possível adicionar algum ponto de rede em uma célula primitiva de forma que o sistema continue o mesmo?
- Vamos colocar um ponto de rede não centralizado.



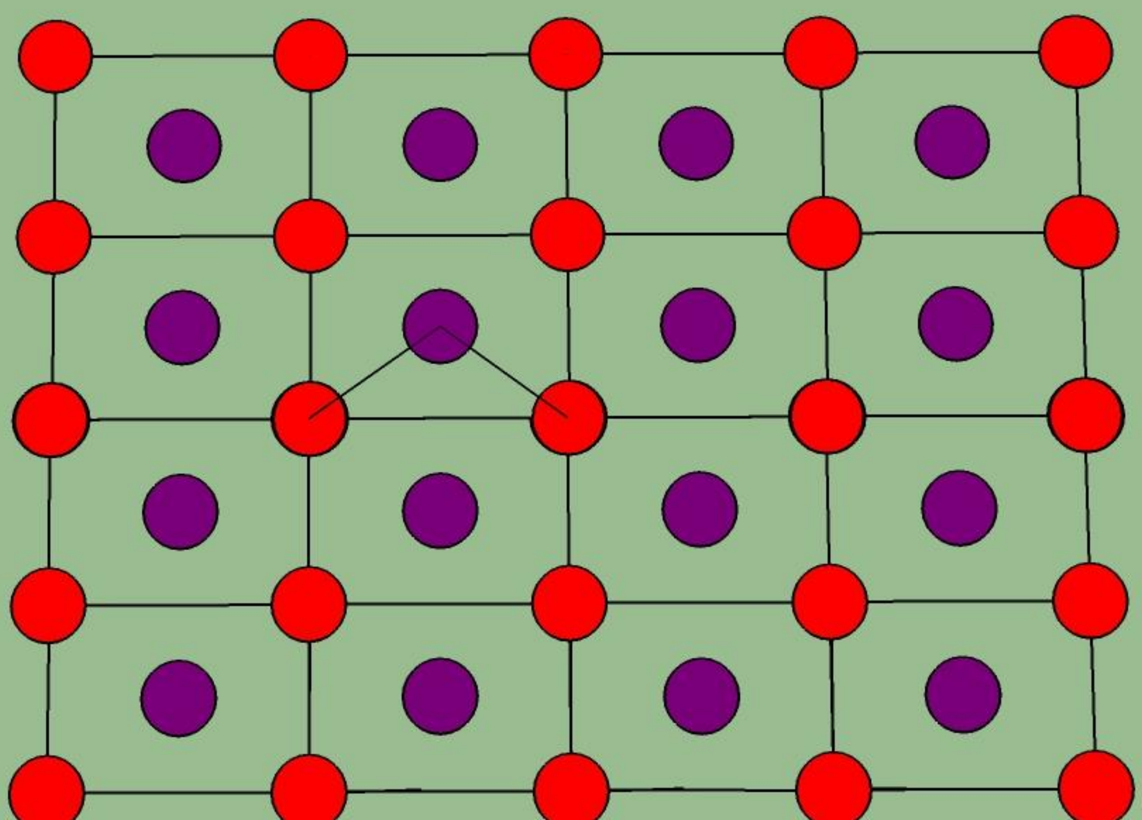
Exercício

- Com base no conceito de rede espacial, a figura abaixo pode ser considerada uma rede espacial?



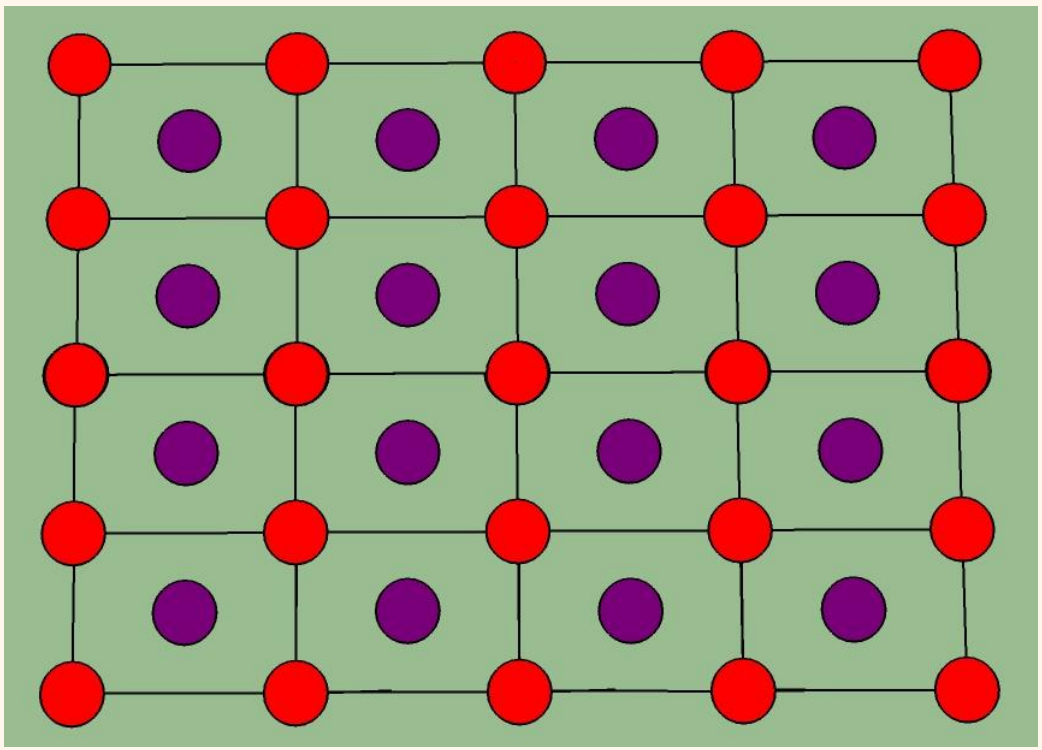
As 5 redes de Bravais em 2-D

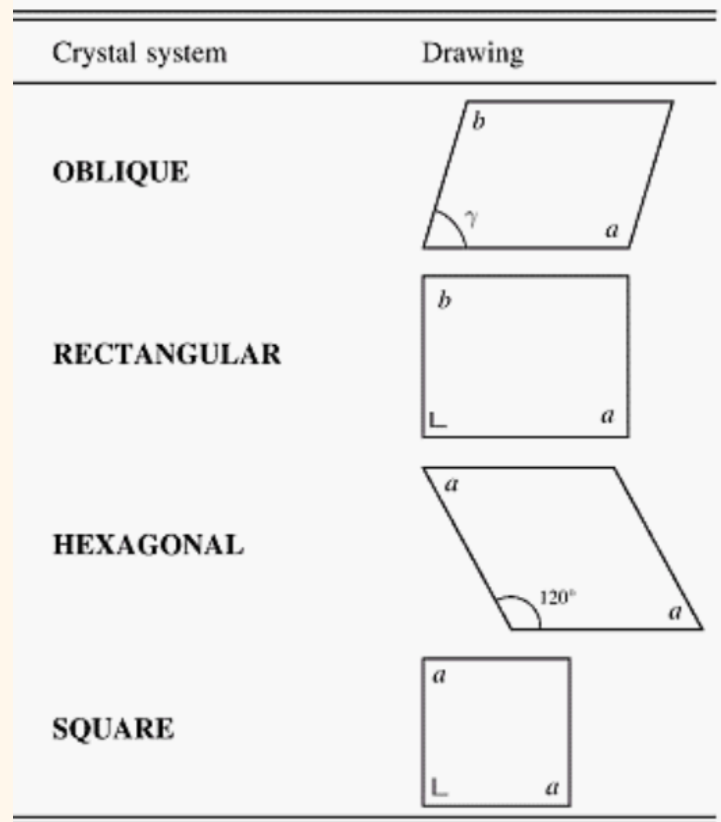
- É possível adicionar algum ponto de rede em uma célula primitiva de forma que o sistema continue o mesmo?
- Somente se esse ponto de rede for centralizado.



As 5 redes de Bravais em 2-D

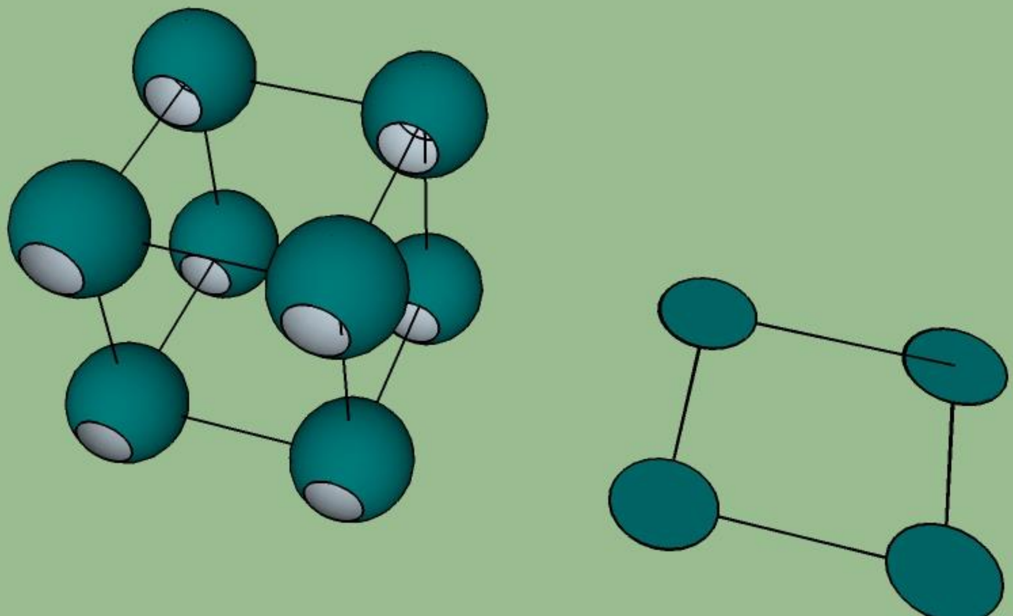
- A figura abaixo é realmente uma nova configuração de rede?





Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Os mesmo são construídos com base nos 4 sistemas cristalinos em 2-D;
- Por exemplo: Vamos usar o sistema quadrado (2-D);
- Se outra camada for adicionada com a mesma distância teremos um cubo.

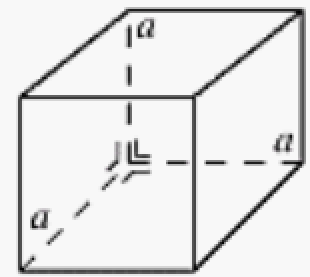


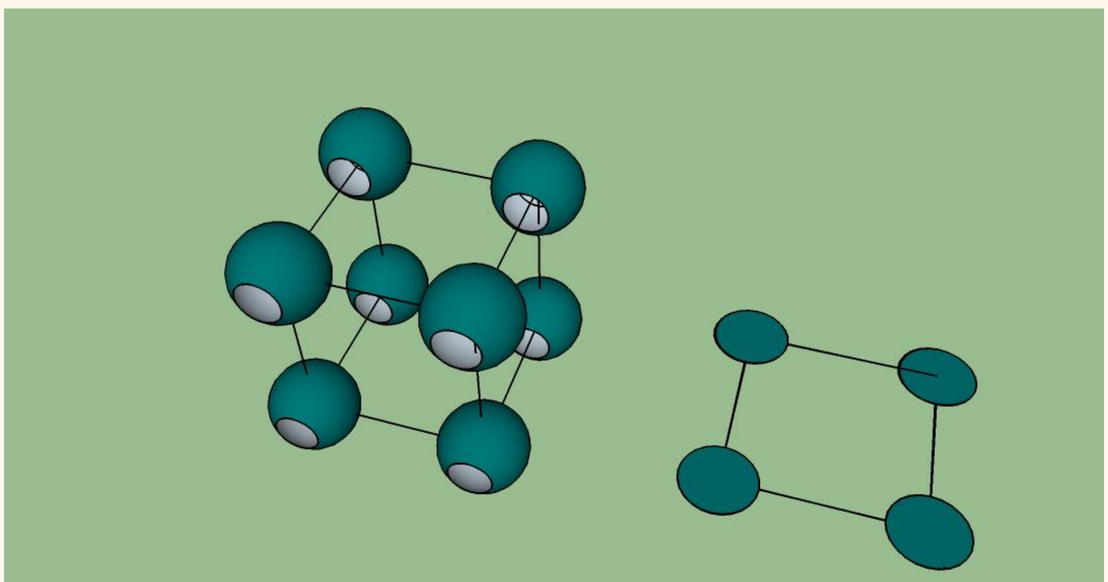
Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- **Sistema cúbico** possui todos os lados iguais e todos os ângulos iguais a 90˚;

$a = b = c,$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
$\{a, a, a, 90, 90, 90\}$

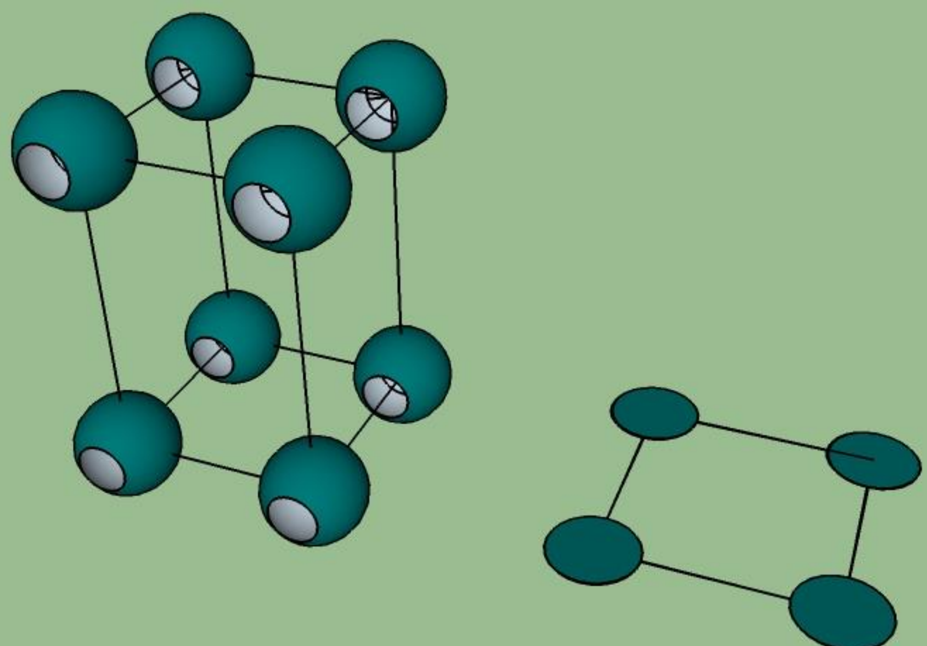
CUBIC





Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Por exemplo: Vamos usar o sistema quadrado (2-D);
- Se outra camada for adicionada com uma distância diferente das arestas teremos um paralelepípedo.

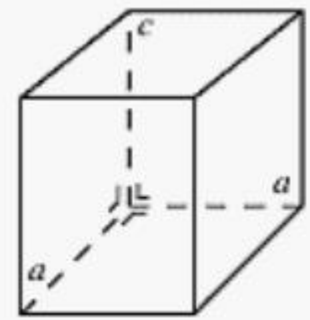


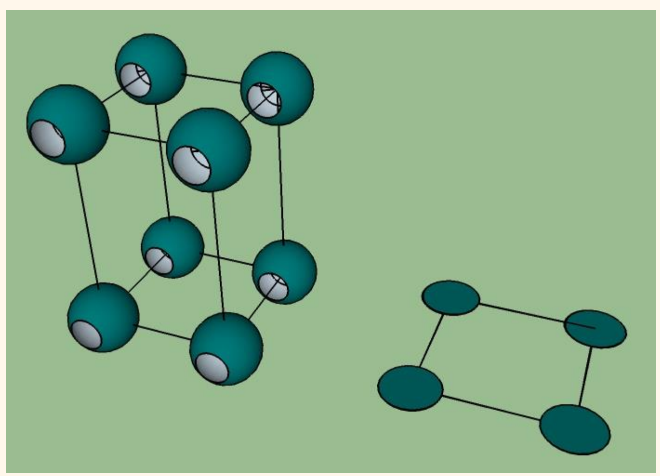
Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- **Sistema tetragonal** **possui dois lados iguais somente um diferente;**
- **Todos os ângulos iguais a 90˚.**

$a = b,$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
$\{a, a, c, 90, 90, 90\}$

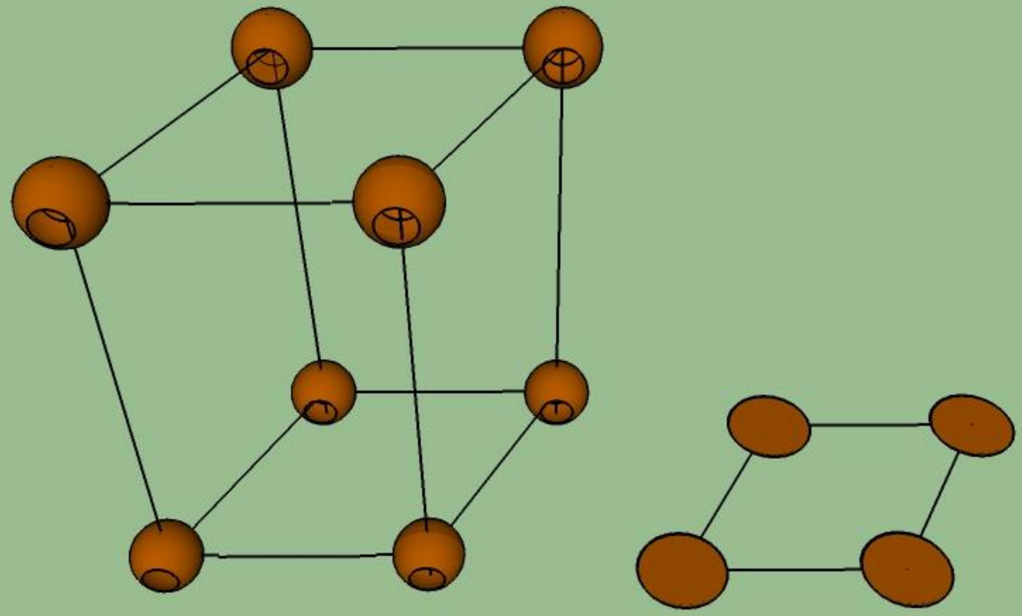
TETRAGONAL





Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Por exemplo: Vamos usar o sistema hexagonal (2-D);
- Se outra camada for adicionada com uma distância diferente das arestas teremos um hexágono.

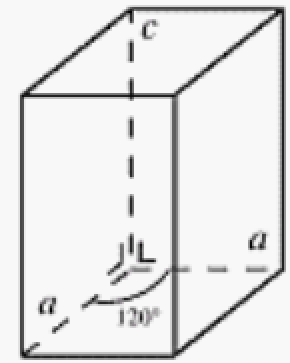


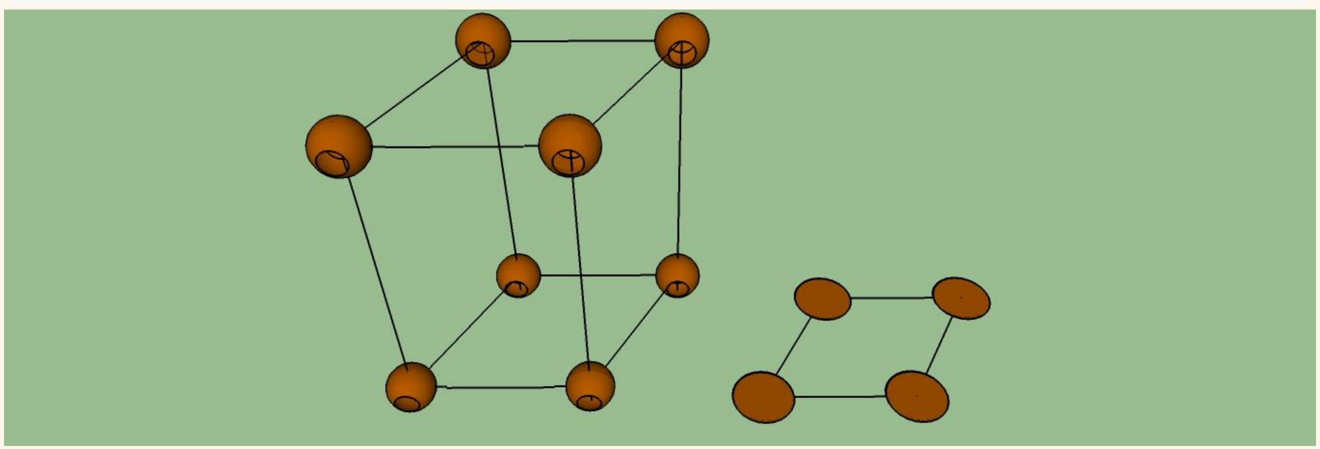
Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Sistema hexagonal possui dois lados iguais e somente um diferente;
- Dois ângulos são iguais a 90˚ e um 120˚.

$a = b,$
$\alpha = \beta = 90°,$
$\gamma = 120°$
$\{a, a, c, 90, 90, 120\}$

HEXAGONAL



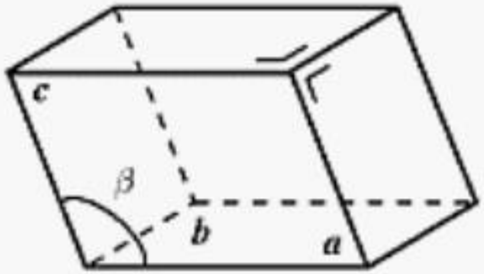


Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Aplicaremos para esse sistema genérico, condições para aumentar a simetria (de maneira análoga ao caso em 2D).

$\alpha = \gamma = 90°^{\dagger}$
$\{a, b, c, 90, \beta, 90\}$

MONOCLINIC



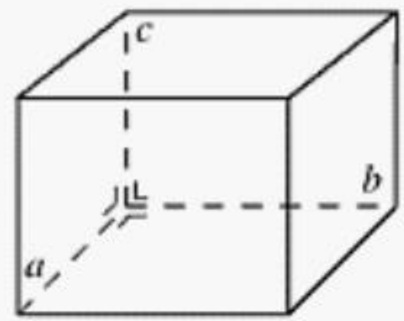
- Sistema monoclínico.

Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Baseado no sistema monoclínico, se todos os ângulo forem iguais a 90˚;

$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
$\{a, b, c, 90, 90, 90\}$

ORTHORHOMBIC



- Sistema ortorrômbico.

Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- Quando todos os comprimentos são iguais e todos os ângulos são iguais;

$a = b = c,$
$\alpha = \beta = \gamma$
$\{a, a, a, \alpha, \alpha, \alpha\}$

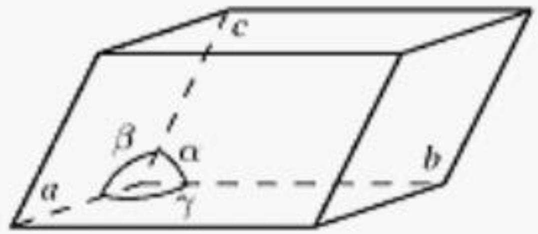
RHOMBOHEDRAL
(TRIGONAL)

- Sistema romboédrico.

Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- O caso mais geral consiste em selecionar números arbitrários para os parâmetros de rede;

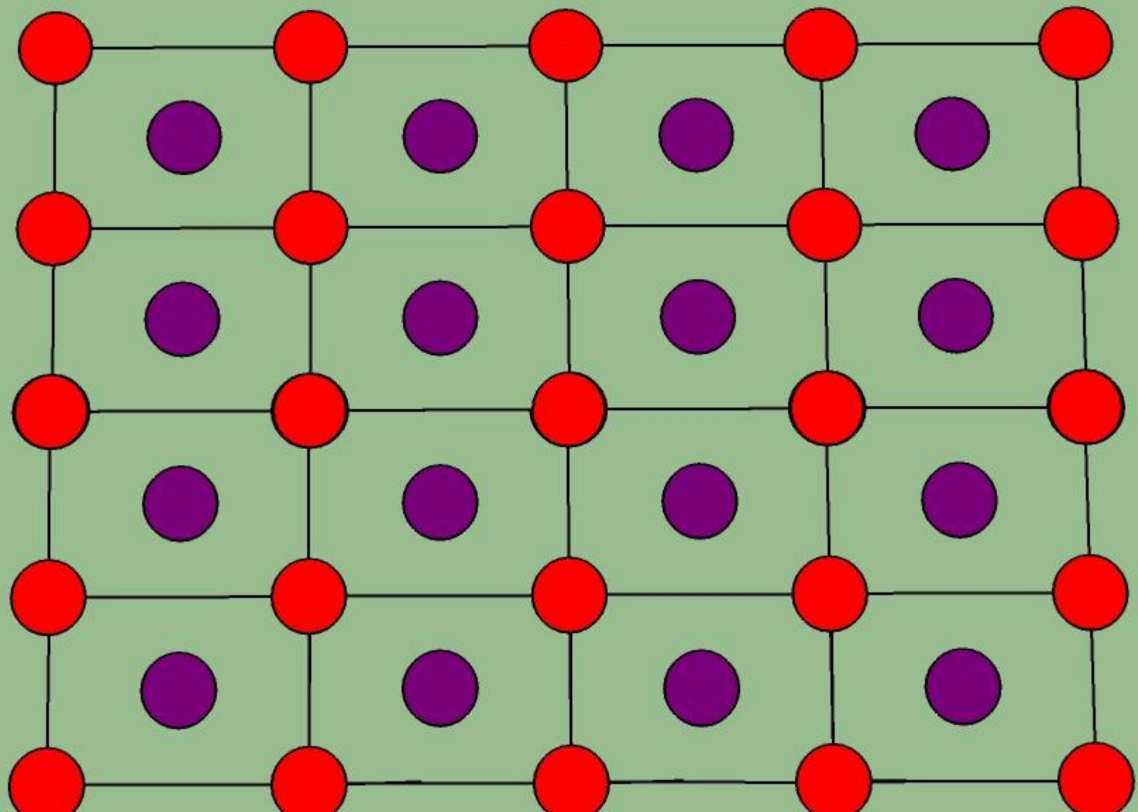
no conditions $\{a, b, c, \alpha, \beta, \gamma\}$	TRICLINIC (ANORTHIC)



- Sistema triclínico.

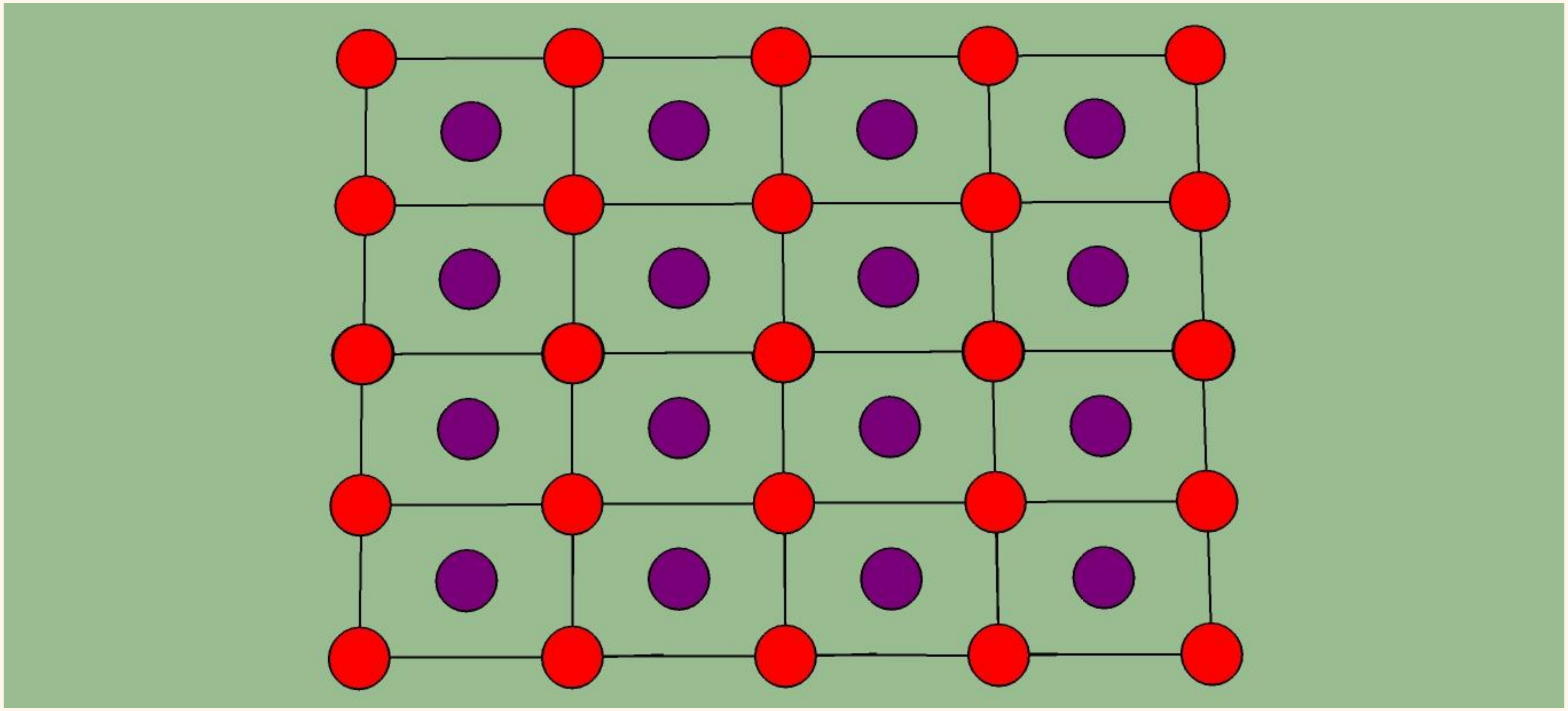
Os 7 sistemas cristalinos em 3-D

- É possível adicionar algum ponto de rede em uma célula primitiva de forma que o sistema continue o mesmo?
- Havíamos feito essa análise para os sistemas 2-D.



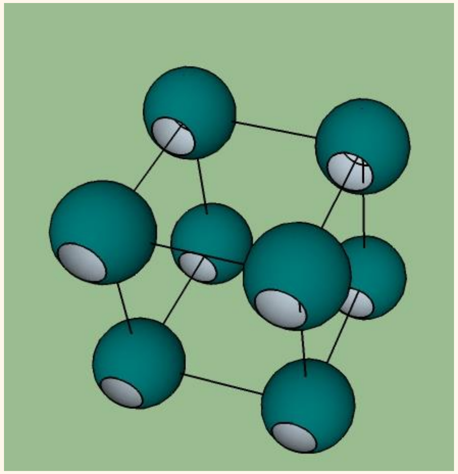
As 5 redes de Bravais em 2-D

Qual era a razão pela qual somente o ponto somente poderá ser adicionado se for centralizado?

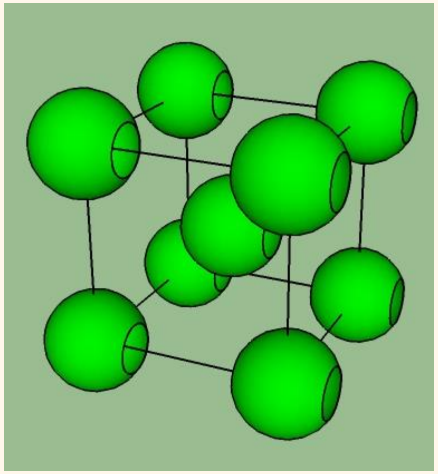


As 14 redes de Bravais em 3-D

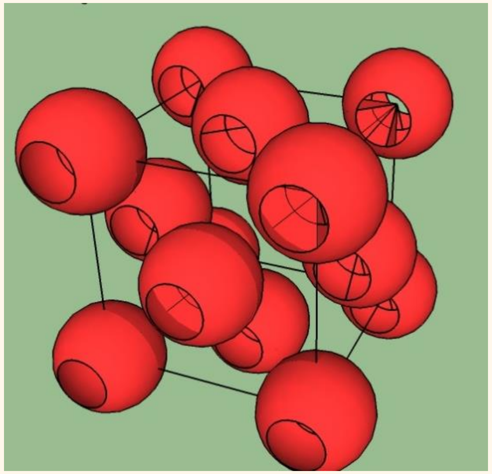
- O sistema cúbico possui 3 estruturas.



Cúbica simples (CS)



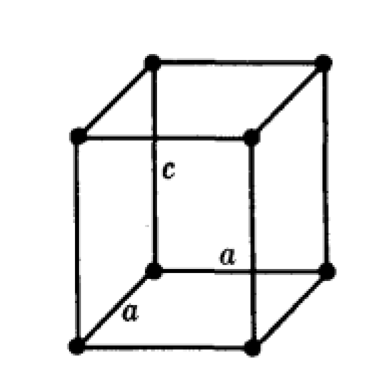
Cúbica de corpo centrado (CCC)



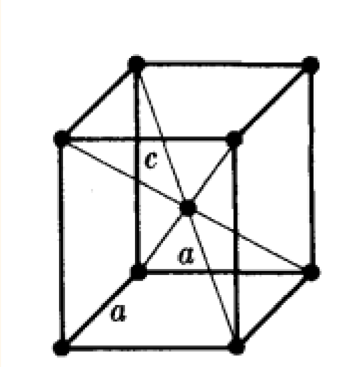
Cúbica de face centrada (CFC)

As 14 redes de Bravais em 3-D

- O sistema tetragonal possui 2 estruturas.



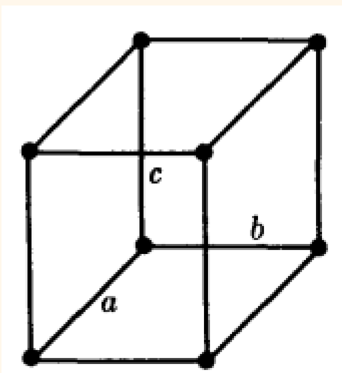
Tetragonal simples (TS)



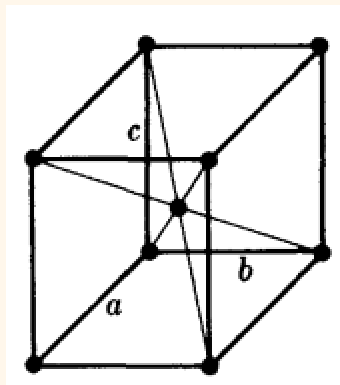
Tetragonal de corpo centrado (TCC)

As 14 redes de Bravais em 3-D

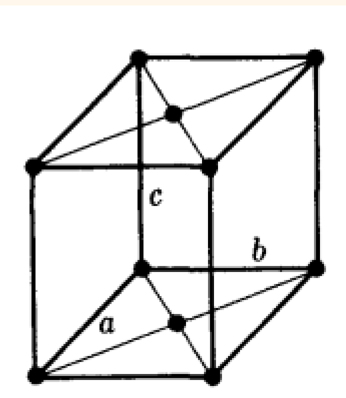
- O sistema ortogonal possui 4 estruturas.



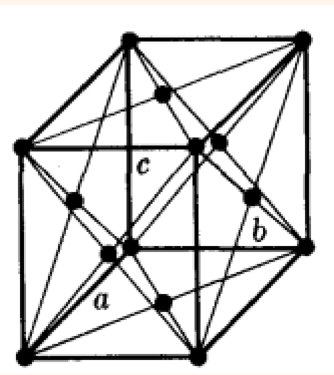
Ortogonal simples (OS)



Ortogonal de corpo centrado (OCC)



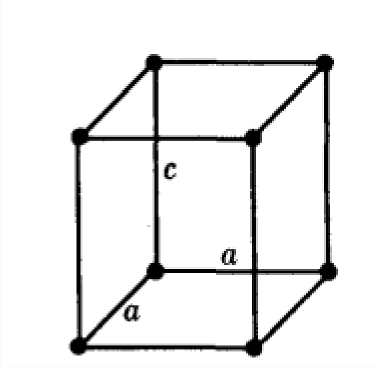
Ortogonal de base centrada (OBC)



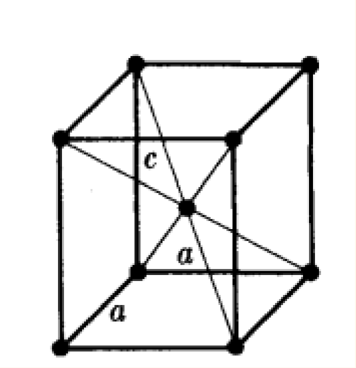
Ortogonal de face centrada (OFC)

As 14 redes de Bravais em 3-D

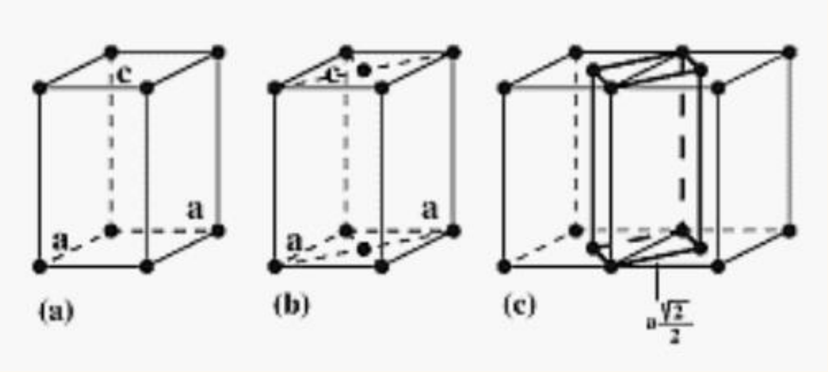
- Qual a razão do sistema tetragonal não ter a rede de base centrada?



Tetragonal simples (TS)

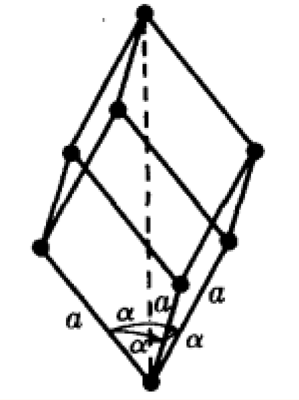


Tetragonal de corpo centrado (TCC)



As 14 redes de Bravais em 3-D

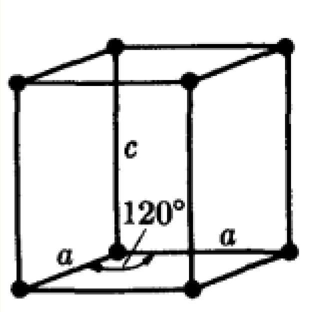
- O sistema romboédrico possui 1 estruturas (primitiva).



Romboédrico
(RS)

As 14 redes de Bravais em 3-D

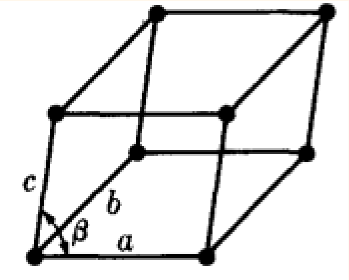
- O sistema hexagonal possui 1 estruturas (primitiva).



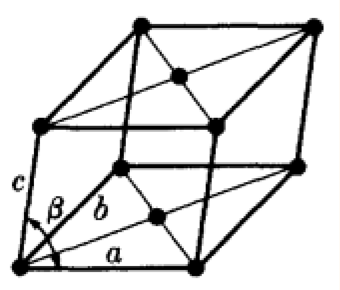
Hexagonal (HS)

As 14 redes de Bravais em 3-D

- O sistema monoclínico possui 2 estruturas.



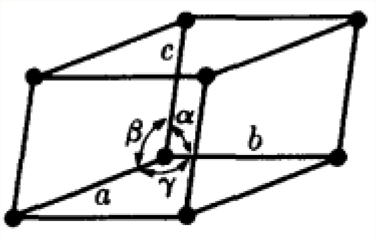
Monoclínico simples (MS)



Monoclínico de base centrada (MBC)

As 14 redes de Bravais em 3-D

- O sistema triclínico possui 1 estruturas (primitiva);



Triclínico
(TS)

Estrutura dos sólidos cristalinos

As 14 redes de Bravais em 3-D

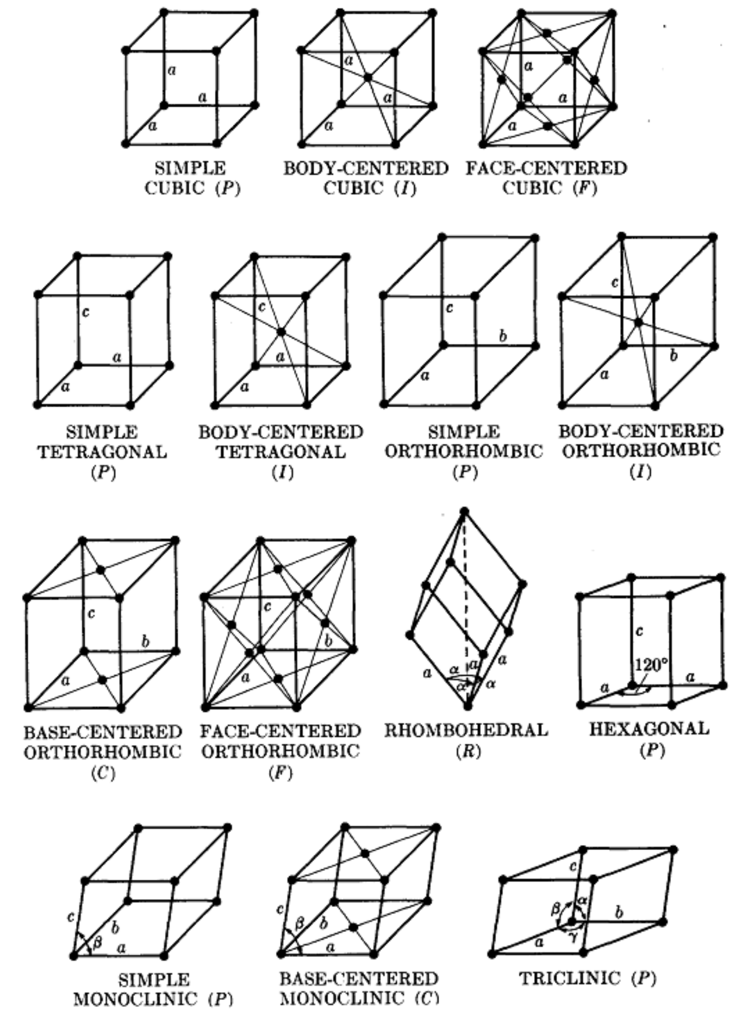


Fig. 2–3 The fourteen Bravais lattices.

Qual a razão do nome: 14 redes de Bravais

- Moritz Frankenheim (1801-1869) – cristalógrafo alemão;
- Foi o primeiro a propor as 14 possíveis redes que apresentam alta simetria;
- Infelizmente, a lista dele continha um erro (haviam duas iguais).

Qual a razão do nome: 14 redes de Bravais

- August Bravais (1811-1863) – Oficial da marinha francesa e cientista;
- Observou que haviam duas redes iguais e corrigiu a lista;
- Assim, ficou conhecido como as 14 redes de Bravais.

Estrutura dos sólidos cristalinos

Qual a diferença entre sistema e rede cristalina?

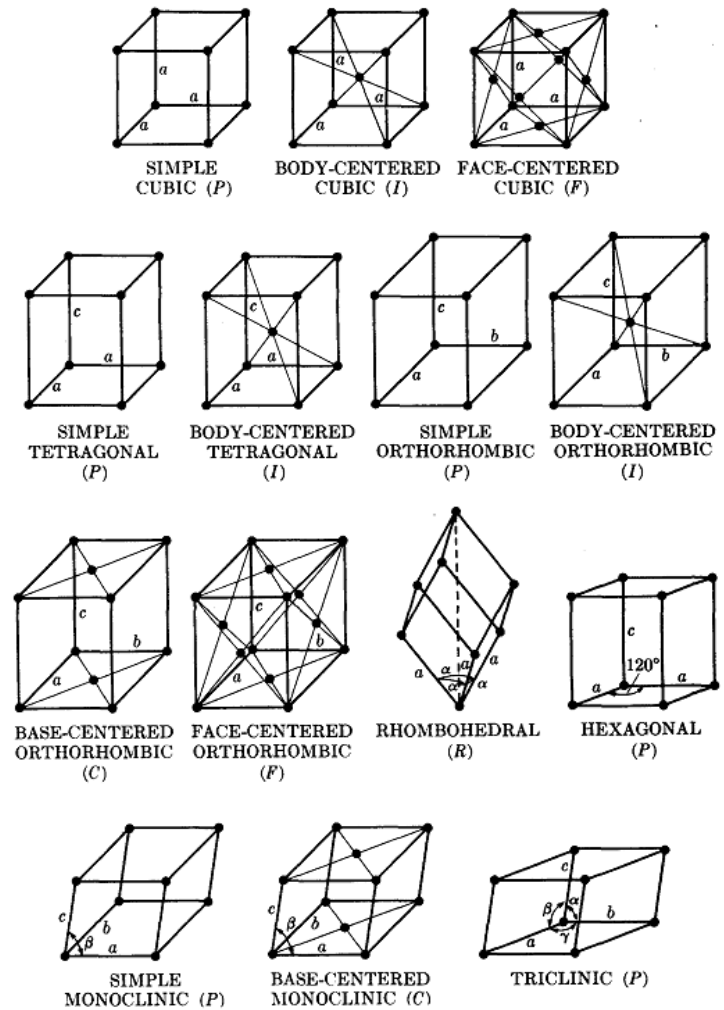


Fig. 2–3 The fourteen Bravais lattices.