

Tópico 4 – Estruturas Cristalinas

Prof. Romis Attux – DCA/FEEC/UNICAMP
Primeiro Semestre / 2017

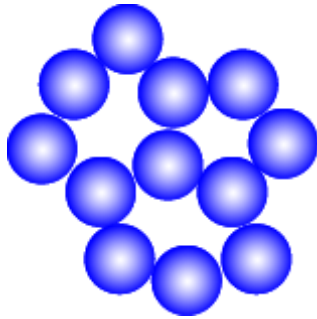
Obs.: O conteúdo dos slides se baseia
fortemente no livro texto [Callister, 2011].

Prelúdio

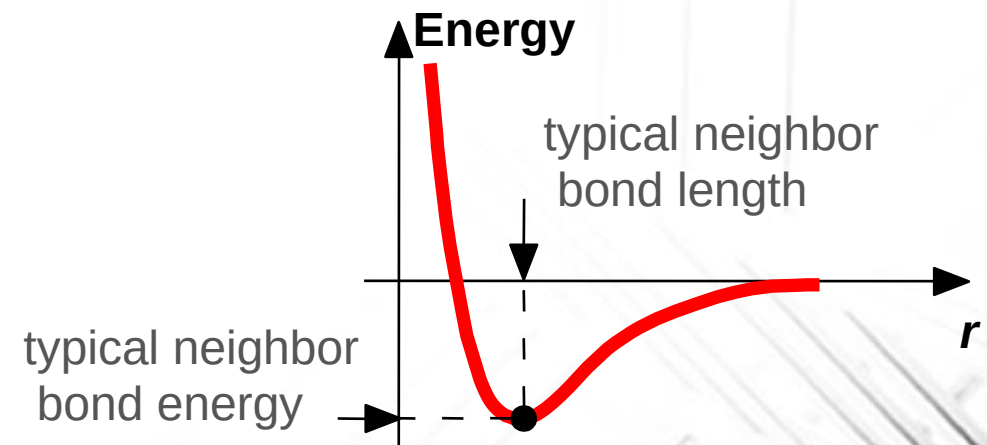
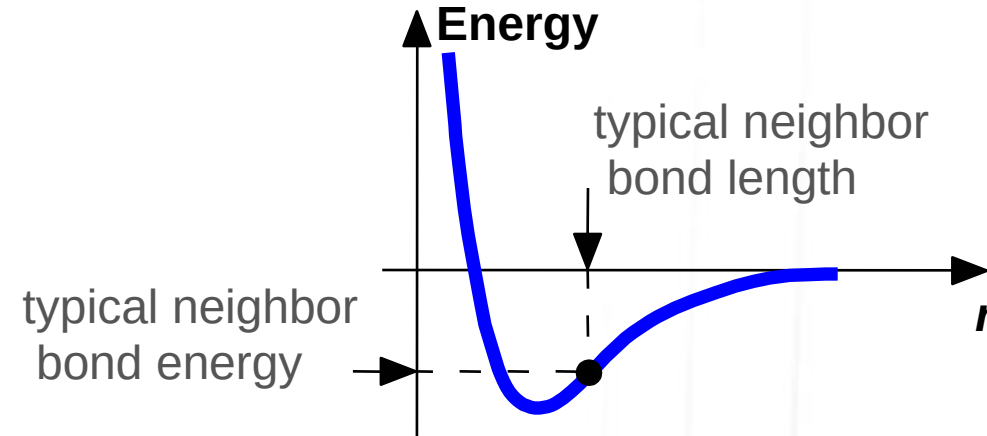
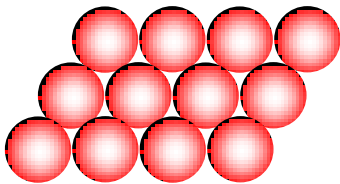
- Após termos tratado das ligações interatômicas, estamos prontos a discutir a estrutura cristalina ou não-cristalina dos sólidos.
- Um material é **cristalino** se seus átomos estão dispostos segundo um padrão que se repete ao longo de grandes distâncias atômicas. Em outras palavras, existe ordem, com os átomos se posicionando regularmente, estando cada átomo ligado a seus vizinhos mais próximos.
- Os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas em condições normais de solidificação. Materiais em que a ordem supracitada não ocorre são denominados **não-cristalinos** ou **amorfos**.

Prelúdio - Energia

- Non dense, **random** packing



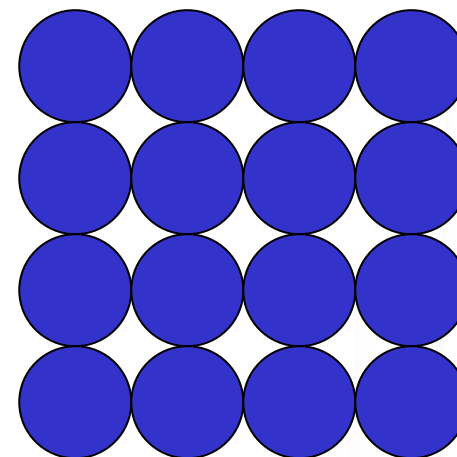
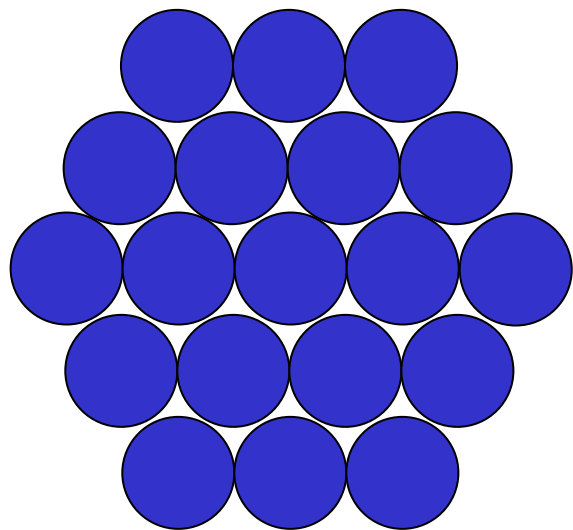
- Dense, **ordered** packing



Estruturas Cristalinas

- Certas propriedades dos sólidos cristalinos dependem da estrutura cristalina do material, ou seja, da forma pela qual seus átomos, íons ou moléculas se arranjam no espaço.
- Existem várias estruturas possíveis, algumas delas simples e outras muito complexas (e.g. em alguns materiais cerâmicos e poliméricos). Trataremos primeiro das estruturas usuais encontradas em metais e cerâmicas.
- Na descrição de cristais, considera-se cada átomo como uma “esfera rígida” com diâmetro bem definido. As esferas correspondentes a átomos vizinhos são vistas como se tocando.
- Pode-se usar o termo rede cristalina para denotar uma estrutura cristalina, sendo a primeira uma matriz tridimensional de pontos em que os pontos coincidem com os centros dos átomos (ou das esferas).

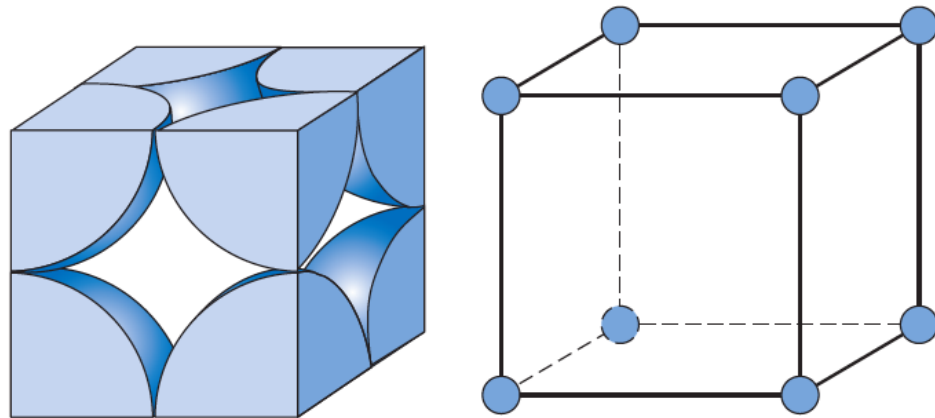
Estruturas Cristalinas – Exemplos Didáticos em Duas Dimensões



Células Unitárias

- Ao se descrever uma estrutura cristalina, é relevante fazê-lo em termo do padrão repetitivo denominado **célula unitária**. A maioria dessas estruturas consistem de paralelepípedos ou formas tridimensionais com três conjuntos de faces paralelas.
- Uma célula unitária é escolhida para representar a simetria de uma estrutura cristalina, sendo que todas as posições de átomos no cristal podem ser obtidas através de translações integrais da célula ao longo de uma de suas arestas.
- Portanto a célula unitária é o bloco construtivo básico do cristal, e a estrutura do mesmo é definida por sua geometria. Os vértices da célula devem coincidir com o centro de átomos, e deve-se frisar que mais de uma célula pode ser escolhida para representar um cristal, sendo escolhida a de maior simetria geométrica.

Exemplo de Célula Unitária



Estruturas Cristalinas dos Metais

- No caso dos metais, as ligações envolvidas (metálicas) não são direcionais. Portanto, não há restrições *a priori* quanto à quantidade e à posição dos átomos vizinhos mais próximos.
- Isso geralmente leva a um número elevado de vizinhos e a um “empacotamento compacto” de átomos na estrutura cristalina.
- Deve-se ter em mente que, no caso de metais, cada esfera rígida do modelo usado representa um núcleo iônico.
- Há três estruturas simples para a maioria dos metais comuns: cúbica de faces centradas, cúbica de corpo centrado e hexagonal compacta.

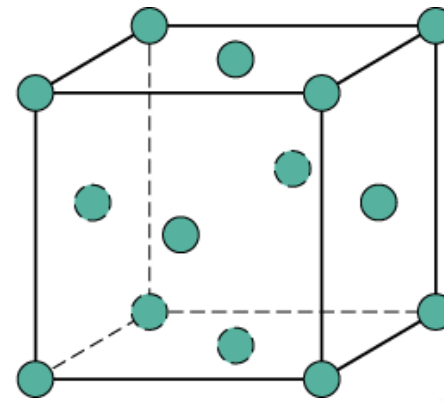
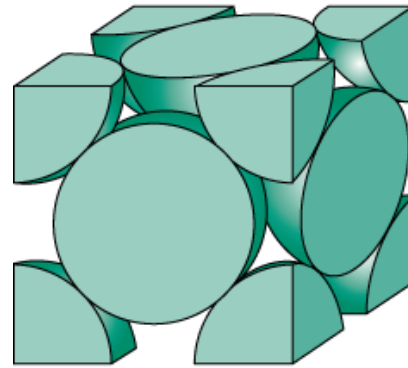
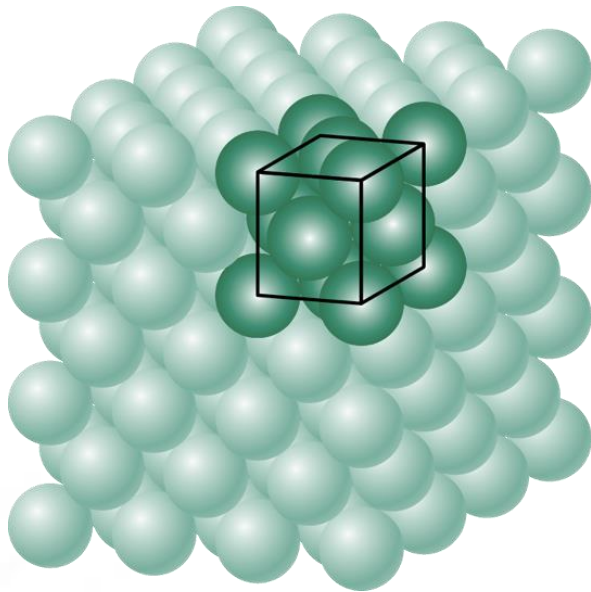
Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas

- Neste caso, a célula unitária tem geometria cúbica, com os átomos localizados em cada um dos vértices e nos centros das faces do cubo. Vamos chamá-la de CFC.
- Exemplos de metais com essa estrutura são o cobre, o ouro, o alumínio e a prata. O comprimento da aresta do cubo se relaciona ao raio atômico segundo a fórmula

$$a = 2R\sqrt{2}$$

- Na estrutura CFC, cada átomo de vértice é compartilhado por oito células vizinhas e cada átomo de face por apenas duas. Portanto, a célula tem $8 \times 1/8$ de átomo e $6 \times 1/2$ átomo = 4 átomos.
- Perceba que, na verdade, não há assimetria nos papéis dos átomos, já que uma translação de um átomo de vértice para um átomo de centro não muda o caráter da célula.

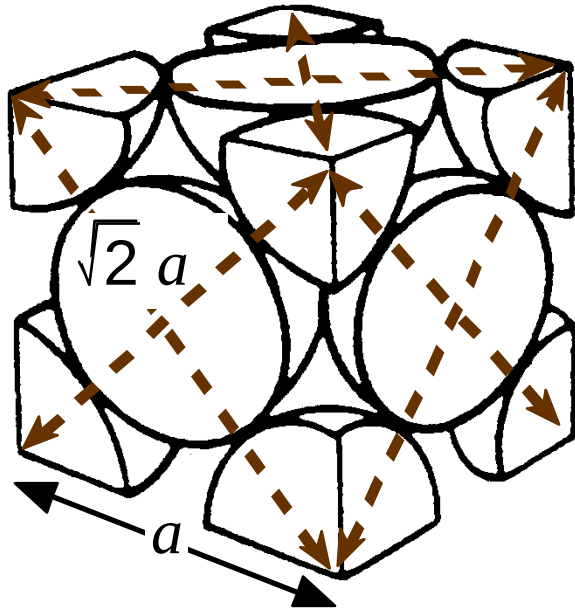
Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas



Número de Coordenação e Fator de Empacotamento Atômico

- Nos metais, todos os átomos possuem o mesmo número de coordenação – o número de vizinhos mais próximos ou “átomos em contato”.
- Na estrutura CFC, o número de coordenação é 12.
- O fator de empacotamento atômico (FEA) é a fração do volume da célula unitária que corresponde a volume de esferas rígidas atômicas. Para a estrutura CFC, esse valor é 0,74, o maior possível para esferas com o mesmo diâmetro. Para calculá-lo, some o volume de quatro esferas e o divida pelo volume do cubo.

Número de Coordenação e Fator de Empacotamento Atômico



$$\text{APF} = \frac{\text{atoms unit cell} \times \text{volume atom}}{\text{volume unit cell}}$$

The equation is annotated with colored boxes and arrows:

- A green box contains the number 4 , with a green arrow pointing to it from the label "atoms unit cell".
- An orange box contains the expression $\frac{4}{3} \pi (\sqrt{2}a/4)^3$, with a brown arrow pointing to it from the label "volume atom".
- A blue box contains the expression a^3 , with a blue arrow pointing to it from the label "volume unit cell".

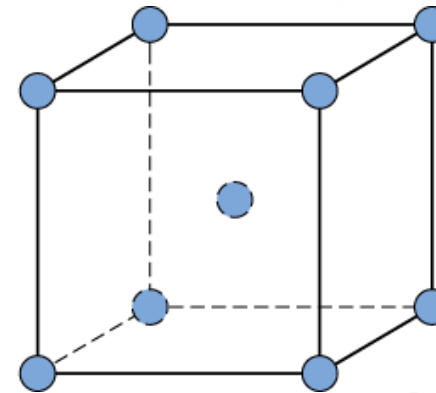
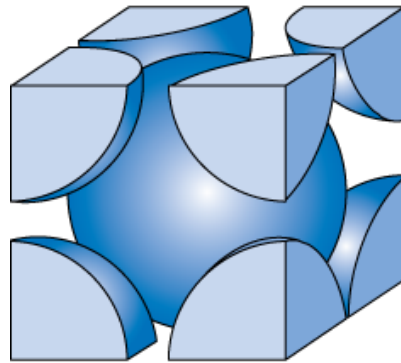
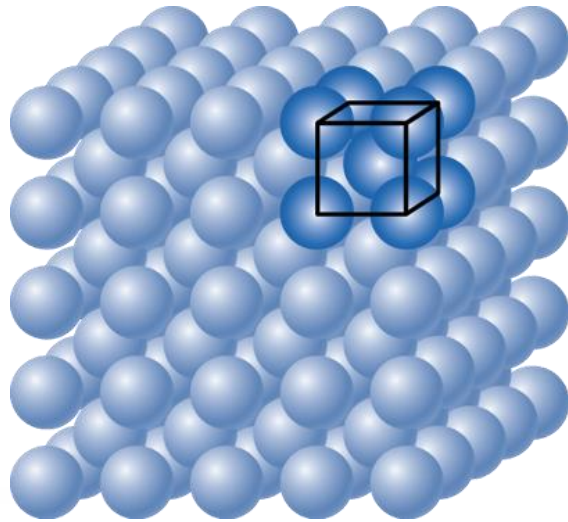
Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado

- Outra célula unitária cúbica possui oito átomos em todos os vértices e um átomo no centro. Trata-se da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Na representação de esferas rígidas, a esfera central e a dos vértices fazem contato através da diagonal do cubo. Com isso, tem-se a relação entre aresta e raio atômico da forma:

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

- O cromo, o ferro e o tungstênio são exemplos de metais com estrutura cristalina CCC.

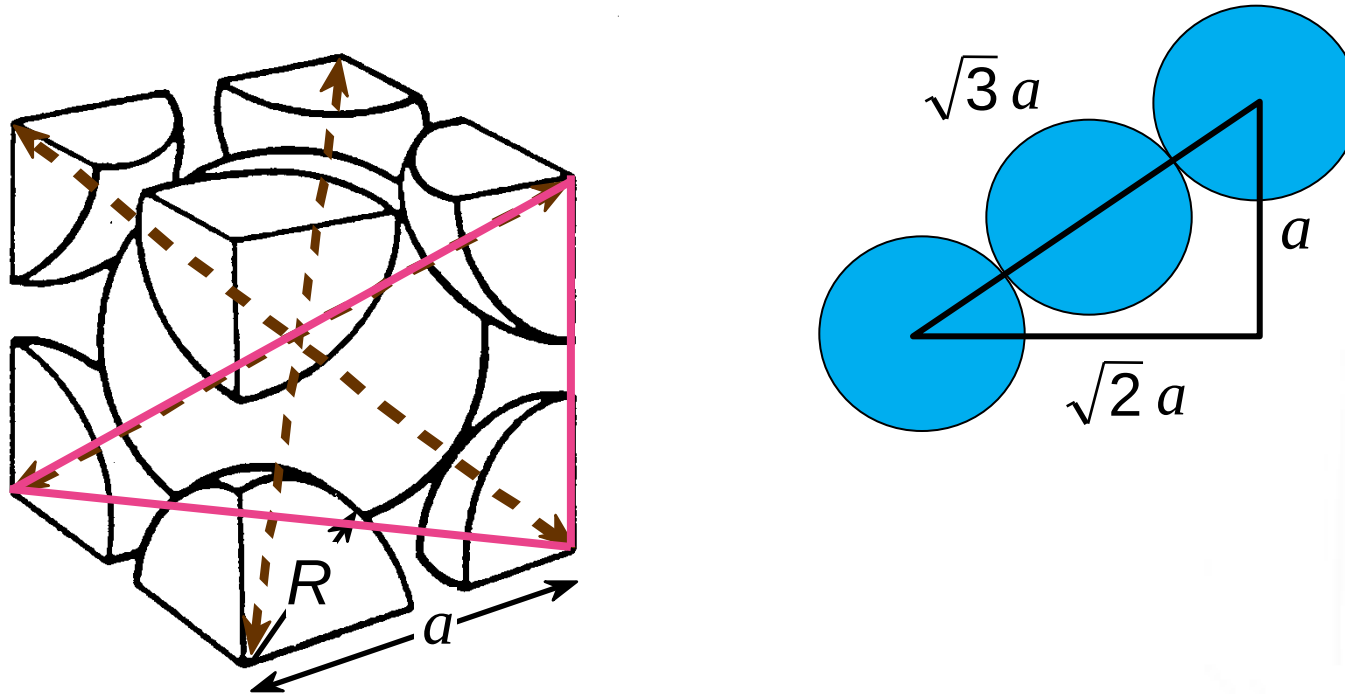
Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado



Número de Coordenação e Fator de Empacotamento

- Na estrutura CCC, cada átomo (que sempre pode fazer o papel de átomo central) está ligado a 8 átomos vizinhos, sendo este o número de coordenação.
- O fator de empacotamento equivale ao volume de duas esferas dividido pelo volume do cubo, o que dá um valor próximo a 0,68 (menor que o obtido para a estrutura CFC).

Número de Coordenação e Fator de Empacotamento



$$\text{APF} = \frac{\text{atoms unit cell} \times \text{volume atom}}{\text{volume unit cell}}$$

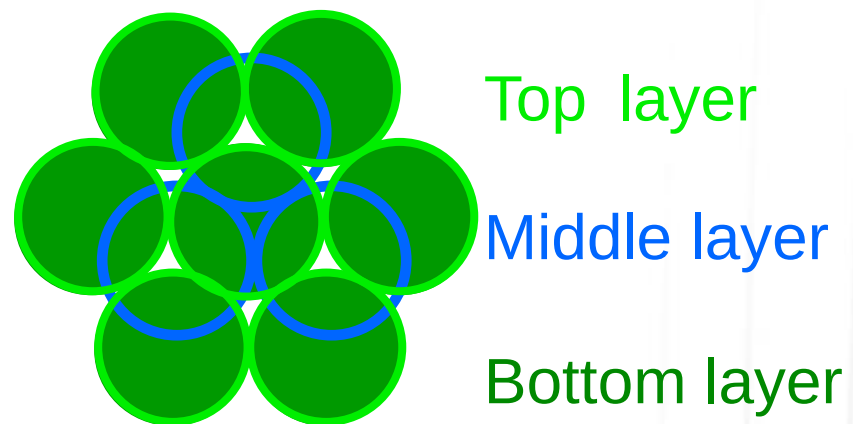
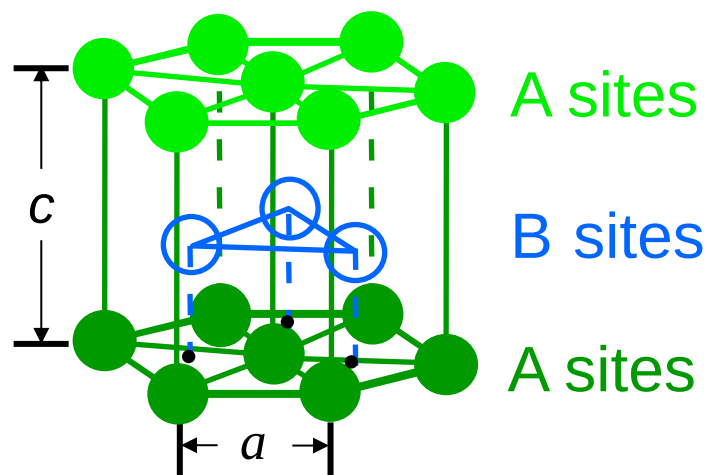
$$\text{APF} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi (\sqrt{3}a/4)^3}{a^3}$$

The diagram shows the calculation of the Atomic Packing Factor (APF) for the FCC unit cell. The numerator is the product of the number of atoms per unit cell (2) and the volume of a single atom. The denominator is the volume of the unit cell (a^3).

Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta

- Nem todos metais possuem célula unitária com estrutura cúbica. Deve ser mencionada também a estrutura **hexagonal compacta** (HC). Nela, como indicado no nome, a célula possui formato hexagonal.
- As faces superior e inferior da célula são compostas de 6 átomos que formam hexágonos regulares e que se encontram através de um átomo central. Outro plano contribui com 3 átomos e se localiza entre os planos superior e inferior. O equivalente a 6 átomos está contido na célula unitária – $\frac{1}{6}$ de cada átomo dos hexágonos, metade dos átomos centrais e todos os 3 átomos do plano intermediário.
- O número de coordenação e o fator de empacotamento são iguais aos da estrutura CFC – 12 e 0,74 respectivamente.
- Exemplos de metais com essa estrutura são o cádmio, o magnésio, o zinco e o titânio.

Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta



Cálculo da Densidade – Metais - Exemplo

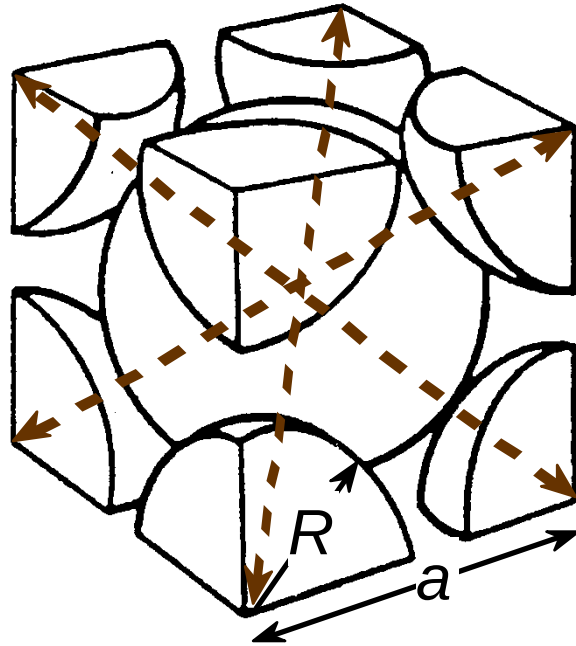
- Conhecer a estrutura de um sólido cristalino permite conhecer sua densidade teórica ρ . Ela é dada por

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A}$$

sendo n o número de átomos na célula unitária, A o peso atômico, V_C o volume da célula unitária e N_A o número de Avogadro.

- O cobre possui raio atômico de 0,128 nm, estrutura CFC, número de átomos por célula unitária igual a 4 e peso atômico igual a 63,5 g/mol.
- Dada a fórmula da aresta em função do raio, temos que o volume do cubo (célula unitária) é igual a $16R^3\sqrt{2}$. Substituindo os valores, chegamos a $\rho = 8,89 \text{ g/cm}^3$.

Cálculo da Densidade – Outro Exemplo



• Ex: Cr (BCC)

$$A = 52.00 \text{ g/mol}$$

$$R = 0.125 \text{ nm}$$

$$n = 2 \text{ atoms/unit cell}$$

$$\rho = \frac{\text{atoms}}{\text{unit cell}} \cdot \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

2	52.00
---	-------

$$\rho = \frac{\text{volume}}{\text{unit cell}} \cdot \frac{\text{atoms}}{\text{mol}}$$

a^3	6.022×10^{23}
-------	------------------------

volume
unit cell

atoms
mol

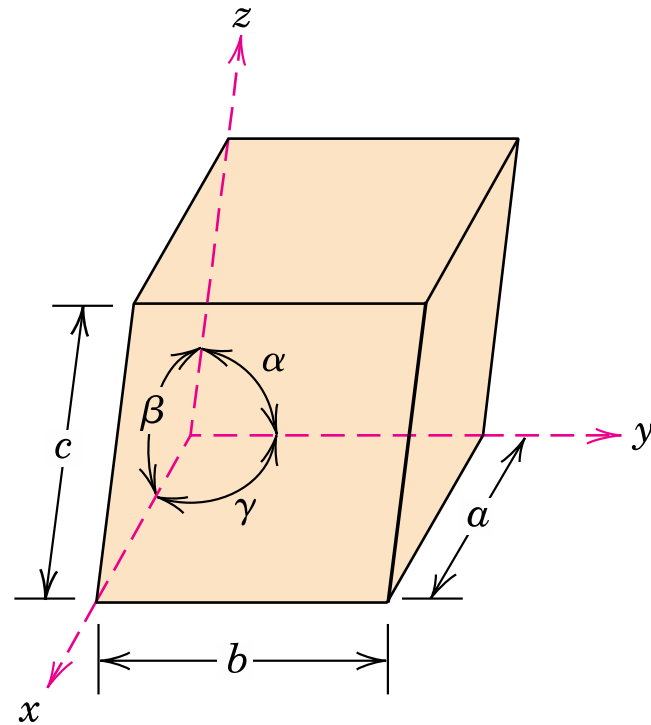
Polimorfismo e Alotropia

- Alguns metais, assim como alguns não-metais, podem ter mais de uma estrutura cristalina, o que é conhecido como **polimorfismo**. Em sólidos elementares, o fenômeno é chamado também de **alotropia**.
- A estrutura cristalina que prevalece, nesse caso, depende tanto da pressão externa quanto da temperatura. Por exemplo, no caso do carbono, a grafita é estável em condições ambientes, enquanto a estrutura do diamante é obtida a pressões elevadas. O ferro possui estrutura CCC à temperatura ambiente, mas esta muda para CFC a 912°C .
- Na maioria das vezes, uma mudança de densidade e de outras propriedades acompanha uma mudança polimórfica.

Sistemas Cristalinos

- Tendo em vista a existência de diversas estruturas possíveis para os cristais, é conveniente dividi-las em grupos, de acordo com o arranjo de suas células unitárias e/ou de seus arranjos atômicos.
- Um esquema possível é baseado na geometria da célula unitária i.e. na forma do paralelepípedo adequado para a célula unitária, independentemente da posição dos átomos na célula.
- Define-se um sistema de coordenadas x, y, z com origem num dos vértices da célula. Os eixos x, y e z são arestas desse paralelepípedo. A geometria da célula é definida em termos dos comprimentos dessas três arestas (a, b, c) e dos ângulos α, β e γ . Esses parâmetros são conhecidos como parâmetros da rede cristalina ou parâmetros reticulares da rede cristalina.

Sistemas Cristalinos



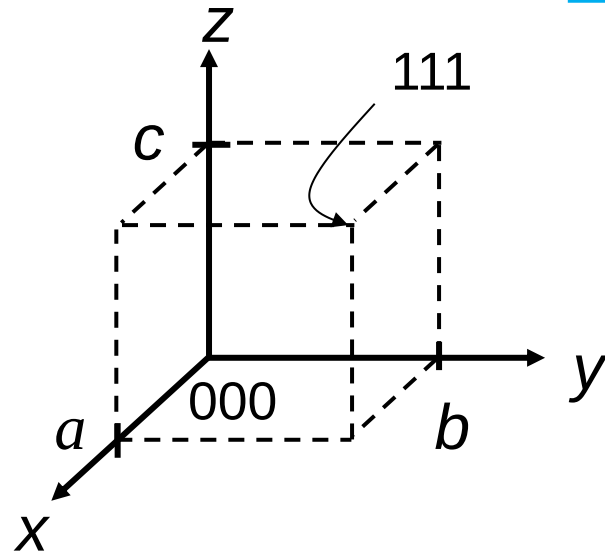
Sistemas Cristalinos

- Nesse contexto, existem 7 combinações distintas de $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$, cada uma das quais representa um sistema cristalino diferente. Os sete sistemas são: cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclínico.
- O sistema cúbico, com $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, é o mais simétrico, e o sistema triclínico, com $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ é o mais assimétrico.
- As estruturas CFC e CCC se enquadram no sistema cúbico e a estrutura HC se enquadra no hexagonal.

Coordenadas de Pontos

- Cada ponto no interior de uma célula unitária pode ser definido em termos de três fatores multiplicativos, associados à tripla (a, b, c) . Esses termos funcionam como “medidas de projeções” nos três eixos.
- É importante verificar a compreensão desse conceito por meio de exemplos.

Exemplos



Point coordinates for unit cell center are

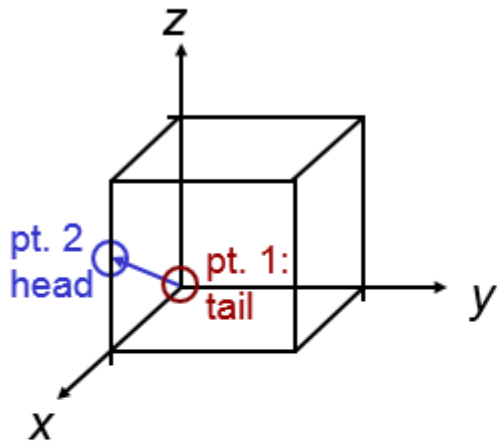
$$a/2, b/2, c/2 \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

Point coordinates for unit cell corner are 111

Direções Cristalográficas

- Uma direção cristalográfica é dada por um vetor no sistema cristalino.
- Para obtê-la, considera-se um vetor posicionado na origem do sistema. Determinam-se os comprimentos das projeções (a,b,c) do vetor sobre o sistema de eixos.
- Por meio de multiplicações ou divisões por um fator comum, as projeções são reformuladas como menores valores inteiros.
- Os três índices, não separados por vírgulas, são colocados entre colchetes, na forma [uvw], havendo uma associação respectiva com os eixos x, y e z.
- Para cada um dos eixos, podem existir coordenadas positivas e negativas. Índices negativos são denotados com uma barra sobre o respectivo número. Assim, uma direção $-y$ é obtida na tripla $[1\bar{1}1]$.
- As direções [100], [110] e [111] são comuns na célula, procure visualizá-las.

Exemplo



ex:

pt. 1 $x_1 = 0, y_1 = 0, z_1 = 0$

pt. 2 $x_2 = a, y_2 = 0, z_2 = c/2$

$$\frac{a-0}{a} \quad \frac{0-0}{b} \quad \frac{c/2-0}{c}$$

Algorithm

1. Determine coordinates of vector tail, pt. 1: $x_1, y_1,$ & z_1 ; and vector head, pt. 2: $x_2, y_2,$ & z_2 .
2. Tail point coordinates subtracted from head point coordinates.
3. Normalize coordinate differences in terms of lattice parameters $a, b,$ and c :

$$\frac{x_2 - x_1}{a} \quad \frac{y_2 - y_1}{b} \quad \frac{z_2 - z_1}{c}$$

4. Adjust to smallest integer values
5. Enclose in square brackets, no commas

$[uvw]$

$$\Rightarrow 1, 0, 1/2 \Rightarrow 2, 0, 1$$

$\Rightarrow [201]$

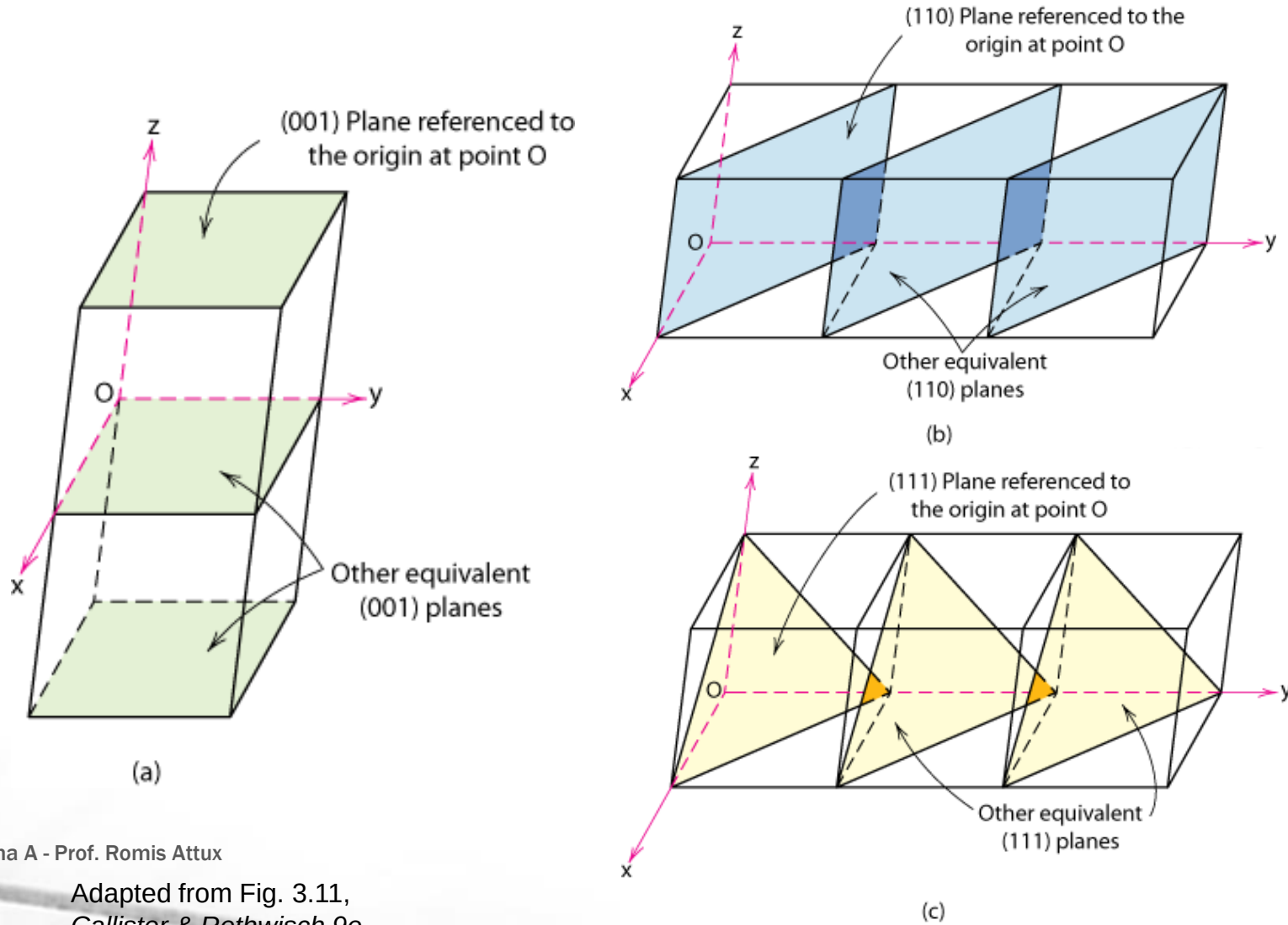
Planos Cristalográficos

- As orientações de planos nas estruturas cristalinas são representadas de maneira semelhante. Novamente, tem-se como base a célula cristalina com seu sistema de eixos. Em todos os sistemas cristalográficos, exceto os hexagonais, os planos cristalográficos são representados por 3 índices de **Miller** na forma (hkl).
- Dois planos paralelos possuem índices idênticos.
- O procedimento para determinar os índices de Miller é o seguinte. Se o plano passa pela origem selecionada, ou deve ser construído outro plano paralelo no interior da célula unitária por meio de uma translação ou deve ser escolhida uma nova origem no vértice de outra célula.
- O plano então intercepta os três eixos ou é paralelo a eles. O comprimento da intersecção planar para cada eixo é determinado por meio de parâmetros (a,b,c).

Planos Cristalográficos

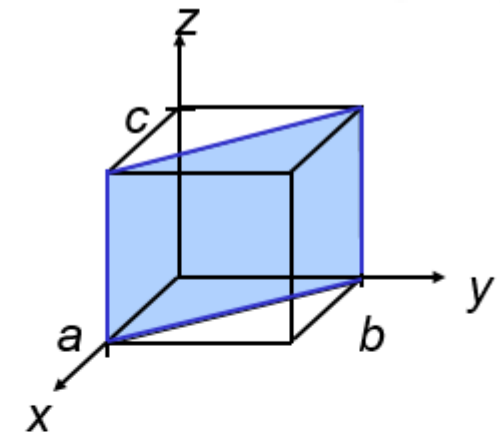
- Os valores inversos desses números são calculados e tomados. Um plano paralelo a um eixo pode ser considerado como o interceptando no infinito, e, portanto, tem índice zero.
- Se necessário, obtêm-se mínimos valores inteiros por multiplicação ou divisão (por vezes, esse passo não é executado).
- Finalmente, os índices inteiros, não separados por vírgulas, são colocados entre parênteses – (hkl).
- Caso um valor seja negativo, ele é denotado pela colocação de uma barra superior, como foi feito para direções.
- No caso de cristais cúbicos, os planos e direções que possuem os mesmos índices são perpendiculares entre si.

Ilustração

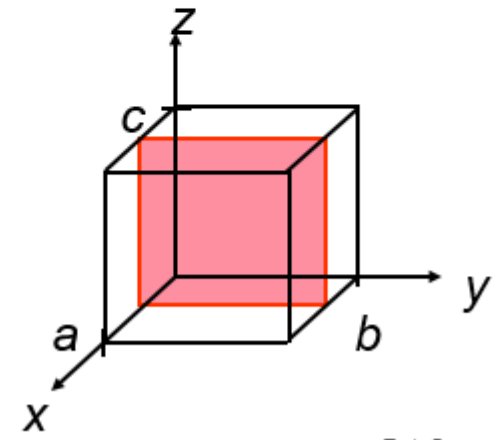


Exemplos

<u>example</u>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Intercepts	1	1	∞
2. Reciprocals	1/1	1/1	1/ ∞
3. Reduction	1	1	0
4. Miller Indices	(110)		



<u>example</u>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Intercepts	1/2	∞	∞
2. Reciprocals	1/1/2	1/ ∞	1/ ∞
3. Reduction	2	0	0
4. Miller Indices	(100)		



Exemplos

<u>example</u>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Intercepts	$1/2$	1	$3/4$
2. Reciprocals	$1/1/2$	$1/1$	$1/3/4$
	2	1	$4/3$
3. Reduction	6	3	4
4. Miller Indices	(634)		

