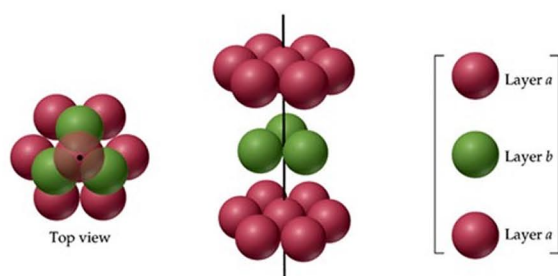


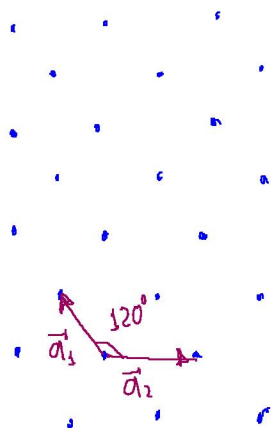
Estrutura hexagonal compacta. (hc)

A estrutura hexagonal compacta, ilustrada na Fig. abaixo é nosso primeiro encontro com uma estrutura mais complexa do que sua rede de Bravais (hexagonal). Existem dois átomos associados a cada ponto da rede de Bravais; um átomo centralizado dentro da célula unitária e diversos átomos fracionados nos cantos da célula unitária.

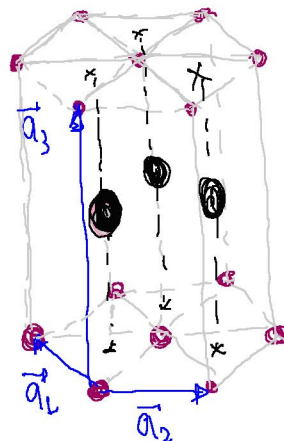
$$\left(4 \times \frac{1}{6} \text{ de átomo} + 4 \times \frac{1}{12} \text{ de átomo} \right) \Rightarrow 1 + \frac{4}{6} + \frac{4}{12} = \frac{24}{12} = 2 \text{ átomos.}$$



Rede de Bravais hexagonal. "2D"



$\Rightarrow 3D \Rightarrow$



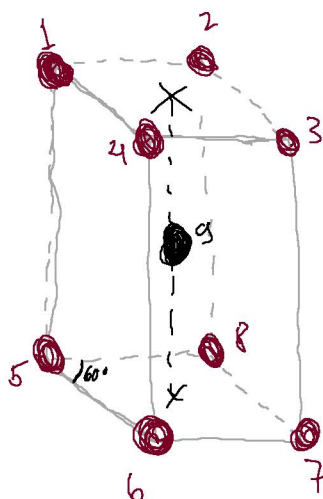
Para uma célula unitária:

Note: Os átomos 1, 3, 5 e 7 possuem $0,66 \times \frac{1}{8}$ de seus volumes dentro da célula $\Rightarrow 8,25\%$

$$\begin{aligned} 1 &\rightarrow 100\% \\ x &\rightarrow 8,25\% \end{aligned} \quad x = \frac{8,25}{100} \div 8,25 = \frac{1}{12}$$

2, 4, 6 e 8 possuem $1,33 \times \frac{1}{8} = 0,16625$

$$\begin{aligned} 1 &\rightarrow 100\% \\ x &\rightarrow 16,625\% \end{aligned} \Rightarrow x = \frac{16,625}{100} = \frac{1}{6} \text{ de átomo.}$$





Deixo como exercício mostrar que os átomos 1, 3, 5 e 7 possuem 8,25% de seus volumes dentro da célula unitária; e que os átomos 2, 4, 6 e 8 possuem 16,625% de seus volumes dentro da célula unitária.

"Dica: Notar os ângulos nos vértices".

Cálculo de densidade nos metais

Densidade é dada por $\rho = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}}$. Sendo o volume, no denominador, aquele quem contém a Massa expressa no numerador. Desta forma, qualquer porção de um material pode ser usada para a obtenção da densidade do material completo. Digamos então que esta porção seja uma célula unitária, então:

$$\rho = \frac{\text{Massa contida em uma célula unitária } (M_c)}{\text{Volume da célula } (V_c)}$$

Mas M_c é dada pela massa do átomo típico que a compõe multiplicada por quantos átomos existem dentro da célula.

$$\Rightarrow M_c = n \cdot M_A$$

$\swarrow$ Massa do átomo típico
 $\searrow$ Número de átomos na célula

M_A pode ser posto em função da massa atômica como segue:

O número do avogrado (N_A) é definido como a quantidade de átomos necessária para levar um número de massa A qualquer ao mesmo número A em grammas.

Exemplo: $^{12}\text{C} \rightarrow A=12u \Rightarrow N_A$ de ^{12}C deve ter a massa de 12 grammas.

Generalizando: Um átomo possui Xu , então N_A deste átomo deve ter X grammas.

$\Rightarrow$ O número necessário para haver esta coincidência é $N_A = 6,02 \times 10^{23}$.

Portanto se o número atômico é A $6,02 \times 10^{23}$ Átomos possui A grammas

Se $6,02 \times 10^{23}$ possui A grammas
 1 átomo possui X grammas } Regra de três





$$N_A \text{ --- } A$$

$$1\text{g} \text{ --- } x$$

x = massa, em gramas, de um átomo com número atômico A .

N_A = Número de Avogadro

$x = \frac{A}{N_A}$, Portanto a massa ($\equiv M_A$) em gramas de um átomo com número atômico A

$$e^- \quad M_A = \frac{A}{N_A}$$

$$\Rightarrow \rho = \frac{m \cdot M_A}{V_c}$$

$$\rho = \frac{m \cdot A}{V_c \cdot N_A}$$

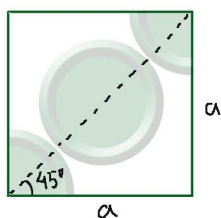
ρ é a densidade do metal em questão

Note que embora a relação acima nos forneça, em primeira análise, uma forma de obtermos a densidade de um material, que sua maior utilidade está na obtenção das outras variáveis envolvidas, visto que a densidade pode ser obtida simplesmente obtendo-se a massa do material (balança) e dividindo por seu volume.

Exemplo:

Calcule o raio de um átomo de paládio dado que o Pd possui uma estrutura cristalina CFC e uma densidade de $12,0 \text{ g/cm}^3$, e uma massa atômica de $106,4 \text{ g/mol}$.

$\Rightarrow$ Solução: O volume da célula é a^3 . Como trata-se de CFC $\hookrightarrow$



$$\Rightarrow 4R \cos(45^\circ) = a$$

$$\Rightarrow a = 4R \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\text{Portanto } V_c = a^3 = (2R\sqrt{2})^3;$$

$$\text{Para uma massa atômica de } 106,4 \text{ g/mol} \Rightarrow A = 106,4$$

$$\Rightarrow 12,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = \frac{4 \cdot 106,4}{(2R\sqrt{2})^3 \cdot 6,02 \times 10^{23}}$$

$$\Rightarrow R^3 = \frac{4 \cdot 106,4}{12,0 \cdot (2\sqrt{2})^3 \cdot 6,02 \times 10^{23}} \Rightarrow$$

$$R = 1,376 \times 10^{-8} \text{ m}$$



Nota: Considero que excesso de detalhamento que tenho inserido até este ponto teve importância para uma melhor introdução aos aspectos básicos desta disciplina. Contudo, é hora de acelerarmos sob pena se não atingirmos assuntos relevantes e importantes. Portanto, deste ponto em diante assumiremos uma abordagem menos fundamental e mais prática objetivando um primeiro contato com os diversos tópicos propostos pela ementa
- Um curso refinado desta disciplina requereria uma carga horária bastante superior.

-1-

Estrutura Cristalina das Cerâmicas

Aspectos principais das Cerâmicas:

- ★ Tipicamente contêm 2 ou mais átomos, usualmente contendo elementos metálicos acoplados a mão metálicos.
- ★ Ligações são parcial ou totalmente iônicas, podendo haver combinação de iônica com covalente
- ★ Geralmente são duros e frágeis.
- ★ Geralmente isolante elétrico e térmico.
- ★ Ópticamente pode ser opaco, semitransparente ou transparente.
- ★ Cerâmicas tradicionais: Provenientes de processos naturais, eventualmente tratados termicamente.
Ex: Minerais argilosos, sílica, Feldspato (um tipo de rocha que não tem minério).
 - Porcelanas
 - Tijolos
 - Telhas
 - Azulejos
 - etc.
- ★ Cerâmicas avançadas: Uma classe de materiais cerâmicos com propriedades diferenciadas devido à utilização de novas tecnologias, ^(no processo de produção) portanto, produzidas com matérias primas artificiais. Encontram aplicabilidades tecnológicas de ponta (computadores, indústria espacial, ...)

Na página anterior comentamos que a ligação química em cerâmicos pode ser Iônica, covalente ou intermediária. A característica estrutural depende, como se pode esperar, do tipo de ligação predominante. Para os materiais cerâmicos em que a ligação iônica é predominante, a estrutura cristalina pode ser pensada como sendo composta por íons eletricamente carregados. As principais características dos íons que compõem os materiais cerâmicos cristalinos, que influenciam a estrutura do cristal são: A intensidade da carga elétrica nos íons e o raio iônico (tamanho dos íons envolvidos).

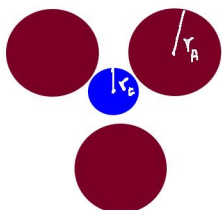
Obs: $\left\{ \begin{array}{l} r_c \equiv \text{raio iônico do cátion} \\ r_a \equiv \text{raio iônico do ânion} \end{array} \right.$

Em geral o raio dos cátions é menor que dos ânions. Isto porque o elétron mais externo é cedido para o ânion diminuindo assim o seu raio. Adicionalmente, há uma tendência de que os ânions se acomodem de tal forma a produzirem o maior número possível de vizinhos mais próximos para o cátion. Sendo assim, o tamanho relativo entre os íons tende a definir a geometria da ligação.

Exemplo (3.4 do livro, pág. 31)

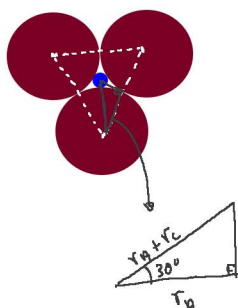
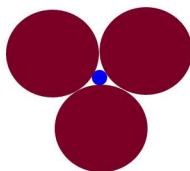
Mostrar que a razão mínima entre os raios do cátion e do ânion para um número de coordenação 3 é 0,155.

Solução: Número de coordenação 3.



Note na Fig. ao lado que r_c não está em seu valor mínimo capaz de manter o contato entre os átomos.

$\Rightarrow$ A situação mínima ocorre como representamos na Fig. abaixo.



Os centros dos ânions formam um triângulo equilátero de lados $2r_a$

Adicionalmente temos um triângulo retângulo de lado r_a e uma hipotenusa dada por $r_a + r_c$, como representado na Fig.

$$\Rightarrow (r_a + r_c) \cos(30^\circ) = r_a$$

$$\Rightarrow \frac{r_a}{r_a + r_c} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$



$$\frac{r_A}{r_A + r_C} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$r_A = r_A \frac{\sqrt{3}}{2} + r_C \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow r_A \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) = r_C \frac{\sqrt{3}}{2}$$

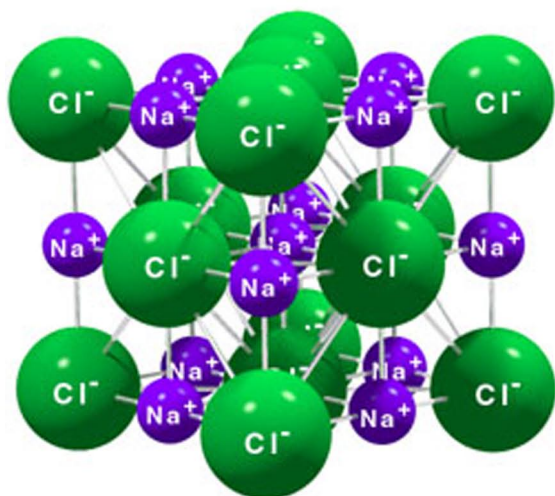
$$\Rightarrow \frac{r_C}{r_A} = \frac{\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{\frac{\sqrt{3}}{2}} = 0,155$$

Estruturas Cristalinas do tipo AX (Uma breve leitura é suficiente) :

Trata-se de uma nomenclatura referen a uma classe de materiais cerâmicos que apresentam números iguais de cátions e ânions. Nesta representação A representa o cátion e X representa o Ânion. Diferentes estruturas podem ocorrer com essa proporção (um cátion e um ânion).

Estrutura Sal-Gema:

Trata-se de um exemplo de estrutura cristalina do tipo AX. É o sal NaCl. A célula unitária para essa estrutura está representada na Figura abaixo:



Note que trata-se de duas redes entrelaçadas do tipo cúbica de face centrada.

Uma célula unitária é gerada a partir de uma rede de bravais CFC para os ânions com um cátion no centro do cubo e mais um no centro de cada aresta.

— 11 —

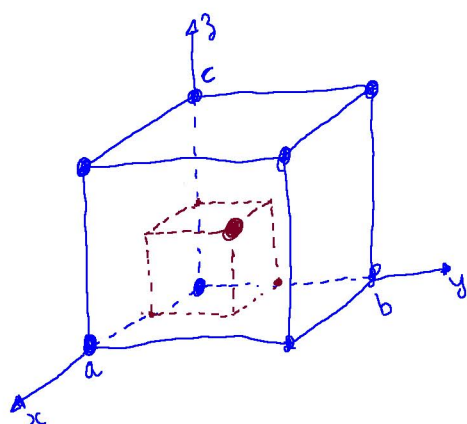
OBS: No livro são apresentadas algumas estruturas particulares. Uma breve leitura é suficiente e serve apenas como apoio. Por isso deixo a cargo dos estudantes. “da página 32 até a 39 uma breve leitura será suficiente e servirá apenas como complemento não sendo matéria específica para avaliações”.

Coordenadas de Pontos

Vimos que um conjunto de átomos pode se distribuir dentro de uma célula unitária de diferentes formas. Portanto, parece conveniente desenvolver-se uma forma de localizarmos estes pontos internos à célula unitária. Como a célula unitária é definida a partir dos vetores unitários a , b e c ; e em geral a localização de pontos internos onde átomos tendem a se localizar ocorre em valores do tipo:

Cúbica de corpo centrado:

⇒ Átomo no centro está em:

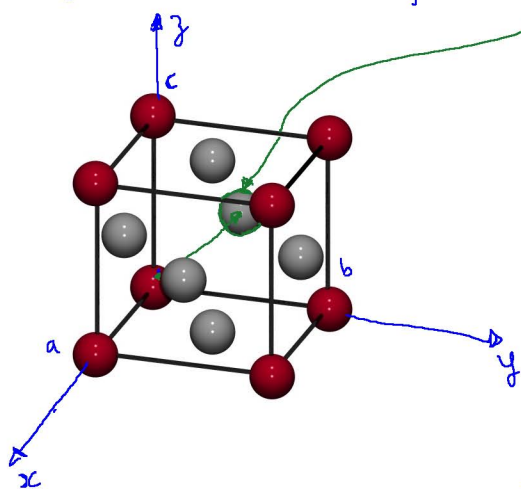


O átomo no centro possui coordenadas x, y, z -
que são $x = \frac{a}{2}$
 $y = \frac{b}{2}$
 $z = \frac{c}{2}$; para o caso cúbico

⇒ $a=b=c$.

—||—

Estrutura cúbica de face centrada:



O átomo na face coplanaar com o plano yz tem coordenadas

$$x = \text{zero}$$

$$y = \frac{b}{2}$$

$$z = \frac{c}{2}$$

—||—

Como exercício obter as coordenadas dos demais átomos.

—||—

Conclusão, a localização ocorre, em geral, em certas frações dos vetores unitários.

Denotaremos estas frações por q, r e s .

⇒



Exemplo, para o caso BCC "cúbico de corpo centrado, acima"

$$\Rightarrow q = \frac{1}{2} ; r = \frac{1}{2} \text{ e } s = \frac{1}{2} .$$

Para o caso FCC no plano yz acima.

$$q = \text{zero} ; r = \frac{1}{2} \text{ e } s = \frac{1}{2} .$$

— 1 —

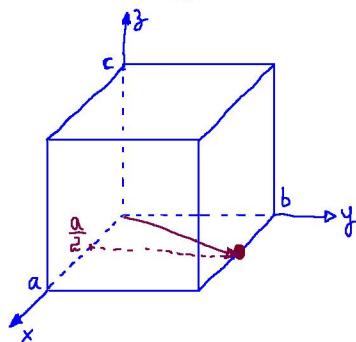
Direções cristalográficas.

Existem algumas regras básicas para descrever a geometria em e ao redor de uma célula unitária. Essas regras e as notações associadas são usadas uniformemente pelos cristalógrafos, geólogos, cientistas de materiais e outros que precisam lidar com materiais cristalinos. O que estamos abordando desde a seção anterior (como encontrar pontos dentro de uma célula unitária) é o vocabulário que nos permite que nos permite comunicar de forma eficiente sobre a estrutura cristalina.

Notação para descrever **direções na rede cristalina**.

Direção cristalográfica é definida como uma linha entre dois pontos, ou vetor, com seu ponto inicial na origem de um sistema cartesiano de referência e seu ponto final em uma posição qualquer, dependendo da direção considerada.

Como exemplo vamos localizar um ponto em uma célula e encontrar sua direção na rede cristalina.

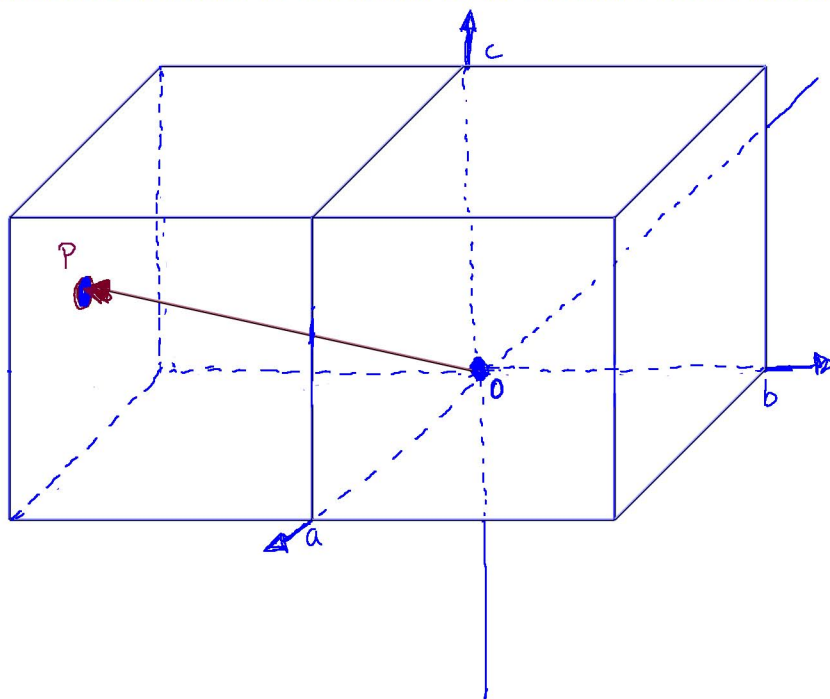


	x	y	z
Projeção	$a/2$	b	c
Projeção em termos de a, b e c (q, r, s)	$\frac{1}{2}$	1	0
Redução a mínimos inteiros	1	2	0
Notação	$[1, 2, 0]$		

Note que $[1, 2, 0]$, se pensado vetorialmente, representa a mesma direção que o vetor com coordenadas $1/2, 1$ e 0 . A notação em termos de números inteiros é uma escolha esteticamente apropriada. Adicionalmente utiliza-se os colchetes para identificar que o objeto de interesse é o direcionamento cristalográfico.



O definirmos o ponto central de referência (a origem do sistema referencial) podemos definir direções e sentidos com valores positivos ou negativos para as componentes vetoriais. As componentes negativas são representadas colocando-se uma barra sobre o número inteiro reduzido em questão, como no exemplo abaixo.



Objetivo:

Obter, em notação cristalográfica, a direção do ponto P situado no centro da face do plano mostrado na figura.

Solução:

Coordenadas do ponto P

$$\Rightarrow \begin{cases} x = \frac{a}{2} \\ y = -b \\ z = \frac{c}{2} \end{cases}$$

As frações q, r, s são

$$\begin{cases} q = \frac{1}{2} \\ r = -1 \\ s = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Reduzindo para mínimos inteiros $\Rightarrow [1, -2, 1]$

O sinal negativo na coordenada y (-2) costuma ser escrito omitindo-se o sinal e colocando-se uma barra sobre.

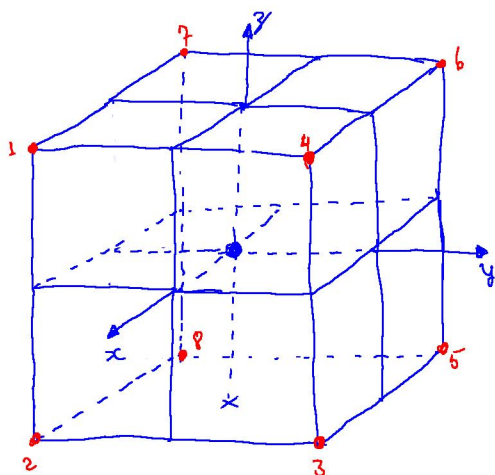
$\Rightarrow$ direção cristalográfica $[\bar{1}, 2, 1]$

Família de direções





Família de Planos



Note que os oito pontos cujas direções cristalográficas são:

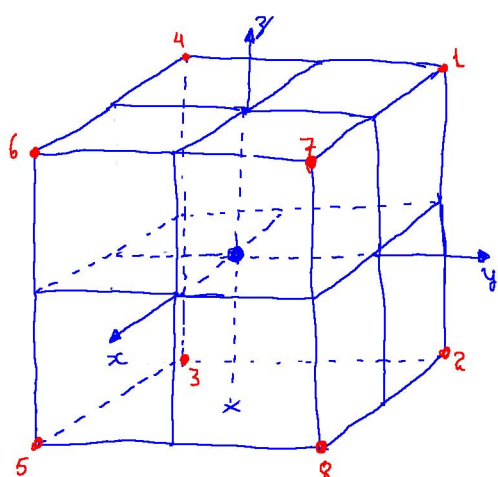
$$\begin{aligned} & \underset{1}{[1, \bar{1}, 1]}, \underset{2}{[1, \bar{1}, \bar{1}]}, \underset{3}{[1, 1, \bar{1}]}, \underset{4}{[1, 1, 1]} \\ & \underset{5}{[\bar{1}, 1, \bar{1}]}, \underset{6}{[\bar{1}, 1, 1]}, \underset{7}{[\bar{1}, \bar{1}, 1]} \text{ e} \\ & \underset{8}{[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]} \end{aligned}$$

São diferenciados apenas devido a uma escolha particular do sistema coordenado dentro

da rede cristalina. Na verdade são pontos fisicamente equivalentes.

Significa algo do tipo: Se mantivermos o sistema coordenado fixo no espaço e girarmos o cristal 180° em torno de algum eixo, teríamos directivamente invertidos para alguns ou todos os oito pontos. Contudo o sistema físico seria equivalente (as direções seriam equivalentes).

Exemplo: Vamos girar 180° em torno do eixo z .



$$\begin{aligned} & \underset{7}{\text{agora possui}} \underset{1}{[1, 1, 1]} \\ & \text{e } \underset{4}{\text{"}} \underset{2}{[\bar{1}, \bar{1}, 1]} \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} 7 \\ 4 \end{matrix}} \right\} \text{ inversão.} \\ & \underset{1}{\text{"}} \underset{3}{[\bar{1}, 1, 1]} \\ & \text{e } \underset{6}{\text{"}} \underset{5}{[1, \bar{1}, 1]} \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} 1 \\ 6 \end{matrix}} \right\} \text{ " } \end{aligned}$$

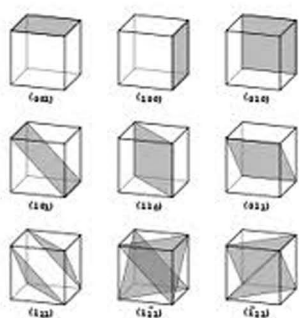
etc...

⇒ As direções de cada ponto mudaram, mas o sistema é cristalograficamente equivalente ao anterior. Portanto, se diz que os oito pontos (do exemplo particular) formam uma família. Uma família de direções é representada pelos símbolos $\langle e \rangle$.

Então $\langle 1,1,1 \rangle = [1,1,1], [\bar{1},1,1], [1,\bar{1},1], [1,1,\bar{1}], [\bar{1},\bar{1},\bar{1}], [1,\bar{1},\bar{1}], [\bar{1},1,\bar{1}]$ e $[\bar{1},\bar{1},1]$

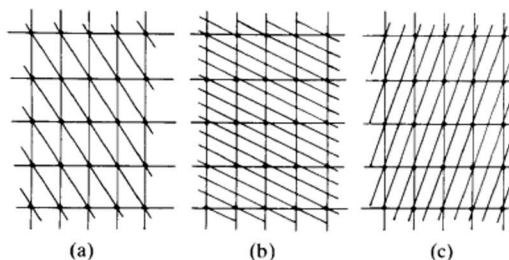
— u —

Planos cristalográficos



Na Fig. ao lado mostramos alguns planos cristalográficos. A organização cristalina em todo o espaço que contém o cristal faz com que planos sejam definidos por conjuntos de átomos, tais que todos os átomos de um conjunto particular repousam sobre um mesmo plano. Na Figura ao lado estão representados alguns planos possíveis ilustrados sobre uma célula unitária. No entanto, note (preenchendo o espaço com novas células unitárias) que cada um destes planos contém átomos que repousam nos vértices das outras células adjacentes.

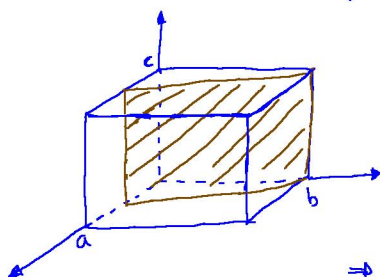
Algo do tipo ?



Queremos agora uma notação que para representar os planos cristalográficos — claro que não vamos usar colchetes pois estes foram utilizados para representação de direções —. Utiliza-se números inteiros para representar-se os planos cristalográficos; esses números são chamados de índices de Miller.

Utiliza-se números inteiros entre parênteses. Mas que números são esses? Como obtê-los?

Vamos a um exemplo específico:



Como representar o plano que intercepta o eixo a em $\frac{a}{2}$, o eixo b em b e é paralelo ao eixo c ?

⇒ interceptações $\frac{1}{2}a, 1.b, \infty.c$

⇒ Mantendo só os números proporcionais:

⇒ $\frac{1}{2}, 1, \infty$

↘

$\Rightarrow \frac{1}{2}, 1, \infty$, novamente vamos buscar o conjunto de números onde o menor fração-
rio, no caso $\frac{1}{2}$, se torne inteiro.

O primeiro pensamento que, em geral, vem à cabeça é utilizarmos o mesmo procedimento que utilizamos para direções, multiplicando por 2.

$\Rightarrow$ teríamos $(1, 2, \underbrace{2}_{\infty})$ $\rightarrow$ daria certo, mas não é costume trabalhar-se matematicamente com ∞ .

O que se faz é inverter as coordenadas como segue:

$$\frac{1}{2}, 1, \infty \rightarrow \frac{1}{\frac{1}{2}}, \frac{1}{1}, \frac{1}{\infty} \Rightarrow (2, 1, 0)$$

Portanto $(2, 1, 0)$ representa o plano em questão.

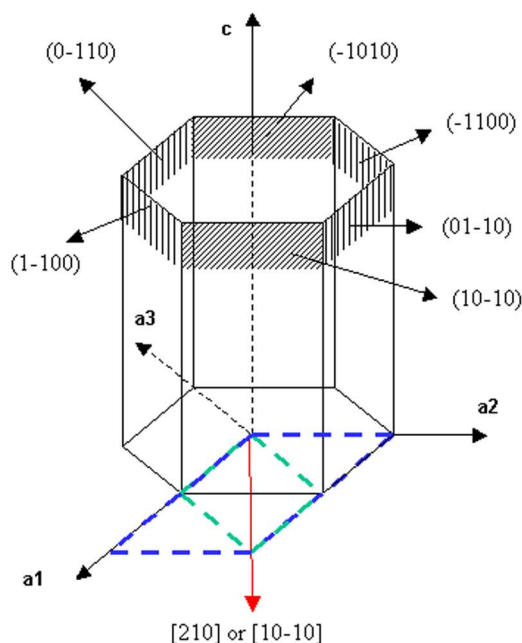
*deve-se ter em mente que $2, 1, 0$ não são coordenadas das interseções, mas o inverso delas.

Em princípio, esse procedimento de inverter-se as coordenadas das interseções parece um trabalho extra.

Entretanto, na verdade, eles oferecem um sistema de rotulagem eficiente para planos cristalinos e desempenham um papel importante nas equações lidando com medidas de difração (como veremos mais a frente).

A notação geral dos índices de Miller é $\{h, k, l\}$, e pode ser usada para qualquer um dos sete sistemas cristalinos.

Sistema hexagonal: Embora não seja realmente necessária, é por vezes facilitante introduzir-se um índice a mais para o sistema hexagonal. Isso tanto para o direcionamento de pontos quanto para a determinação de planos, como segue:

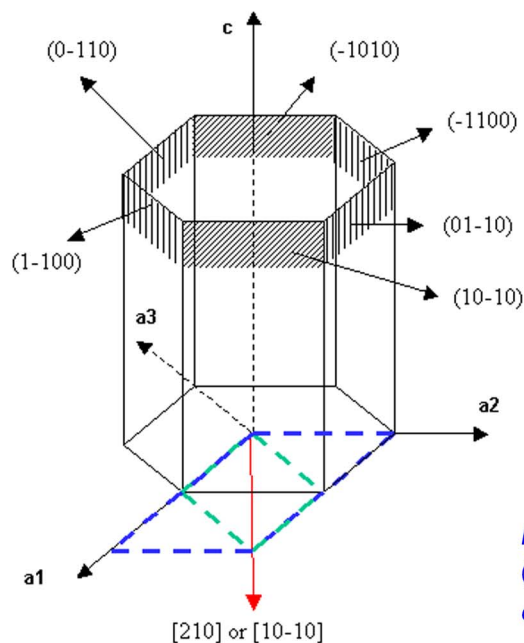


$\Rightarrow$ Utiliza-se a_1, a_2, a_3 e c

Na Fig. ao lado estão representados alguns planos cristalográficos. A observação da Figura é auto explicativa.



$\{h, k, l\}$ representa uma família de planos equivalentes.



As faces do sistema hexagonal são cristalográfica-mente equivalentes.

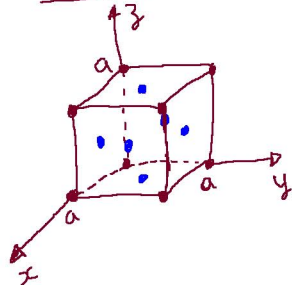
$$\Rightarrow \{01-10\} = (01-10), (10-10), (-1100), (-1010), (0-110), (1-100)$$

Problema:

Liste as posições dos pontos em uma rede de face centrada para (a) a rede e Bravais cúbica de face centrada e (b) a rede ortorrômbica de face centrada (ofc).



Solução:



(a) Posições centradas.

$$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 ; \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} ; 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} .$$

(b) A mesma resposta da parte (a) pois os parâmetros de rede não aparecem na notação para as posições na rede.

Problema

Liste os membros da família de direções $\langle 110 \rangle$ no sistema cúbico.

Direção pode ser pensada em termos vetoriais.

$$\Rightarrow 110 \Rightarrow \vec{a} + \vec{b} + 0 \cdot \vec{c}$$

$$\left. \begin{array}{l} \vec{a} + \vec{b} + 0 \cdot \vec{c} \\ -\vec{a} + \vec{b} + 0 \cdot \vec{c} \\ -\vec{a} - \vec{b} + 0 \cdot \vec{c} \\ +\vec{a} - \vec{b} + 0 \cdot \vec{c} \end{array} \right\} \text{Plano } xy$$





$$\Rightarrow \text{Cont.} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \vec{a} + 0\vec{b} + \vec{c} \\ -\vec{a} + 0\vec{b} + \vec{c} \\ -\vec{a} + 0\vec{b} - \vec{c} \\ \vec{a} + 0\vec{b} - \vec{c} \end{array} \right\} \text{Plano } xz$$

$$\rightarrow \left. \begin{array}{l} 0\vec{a} + \vec{b} + \vec{c} \\ 0\vec{a} - \vec{b} + \vec{c} \\ 0\vec{a} - \vec{b} - \vec{c} \\ 0\vec{a} + \vec{b} - \vec{c} \end{array} \right\} \text{Plano } yz$$

Tomando só os coeficientes:

$$\langle 110 \rangle = [110], [-110], [1-10], [-1-10], \\ [101], [-101], [10-1], [-10-1], \\ [011], [0-11], [01-1], [0-1-1].$$

Problema: Calcule a densidade linear dos átomos ao longo da direção $[111]$ no (a) tungstênio ccc e (b) alumínio cfc.

Solução: Para uma estrutura ccc os átomos se tocam ao longo da direção $[111]$.

O raio do tung. é $r = 0,137 \text{ nm}$ (w)

ao longo da diagonal temos $4r$, portanto

$4 \times 0,137 \text{ nm} = 0,548 \text{ nm}$ nesta distância temos 2 átomos (4 raios = 2 diâmetros).

$$\Rightarrow \text{dens.} = \frac{2 \text{ átomos}}{0,548 \text{ nm}}$$

$$\text{dens.} = 3,65 \text{ átomo/nm}$$

(b) Al $\rightarrow r = 0,143 \text{ nm}$ etc...