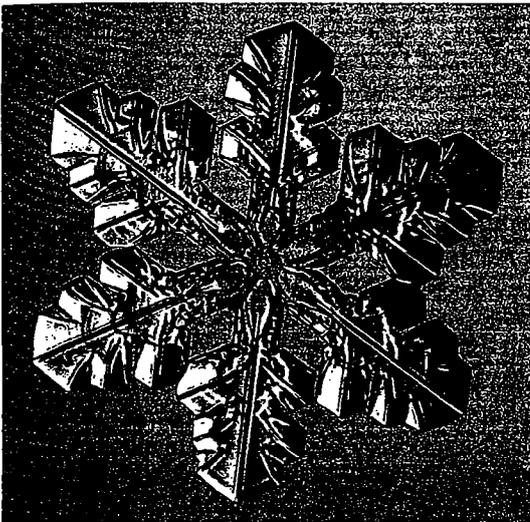
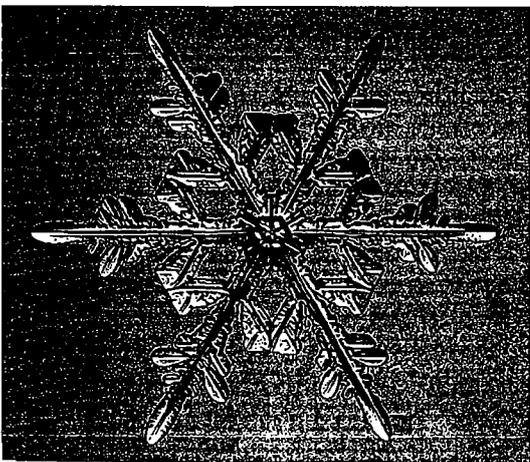


Cristalografia: A Simetria Externa dos Minerais



Delicada forma externa (morfologia) de dois cristais de gelo observados ao microscópio. Ambos mostram delicados padrões ramificados que refletem claramente a simetria hexagonal (fotografias por cortesia do Dr. Kenneth Libbrecht, California Institute of Technology; usadas sob permissão).



"... A principal característica da simetria dos cristais é a repetição ordenada. De fato, a geometria dos cristais é a geometria da ordem."

Martin J. Buerger, 1971.

"... As maiores formas de beleza são a ordem, a simetria e a exatidão..."

Aristóteles, 384 a.C. – 322 a.C.

Os vistosos espécimes minerais encontrados nos museus do mundo todo geralmente têm como característica a forma externa espetacularmente bem desenvolvida (Fig. 6.1). Essa forma externa é a expressão visível de uma "*extensa ordem interna tridimensional*". Essa ordem interna (ver o Capítulo 7) consiste em íons ou grupos de átomos que se repetem em intervalos regulares por todo o mineral. Esses arranjos geométricos ordenados resultam em uma simetria interna inerente que se expressa na forma externa. A simetria trata da repetição de objetos, por meio de rotação, reflexão, inversão e translação.

A simetria é fundamental e extensiva a todos os tipos de compostos químicos (Fig. 6.2).

O estudo da forma externa e do arranjo atômico interno dos sólidos cristalinos e os princípios que governam seu crescimento, forma externa e estrutura interna são denominados *cristalografia* (ver Capítulo 1). O presente capítulo fornece um panorama geral dos aspectos cristalográficos mais importantes que são expressos pela morfologia externa dos cristais. Essa discussão acerca da *simetria externa* (também conhecida como *simetria morfológica*) é anterior à dos aspectos da estrutura

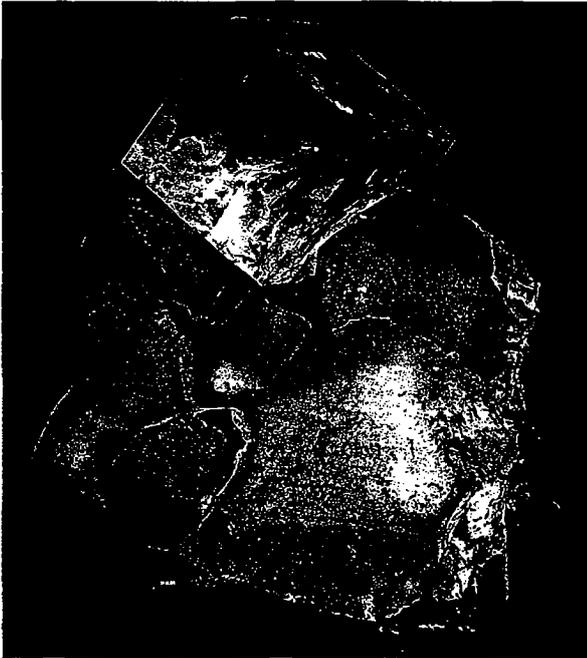
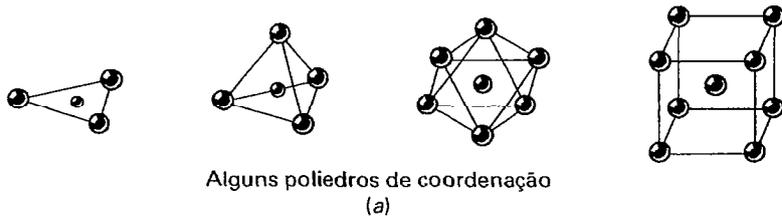


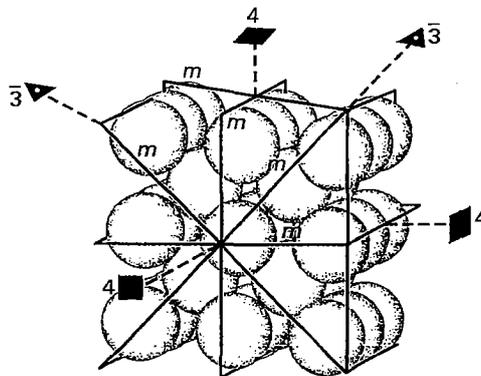
FIGURA 6.1 Fotografia de um cubo de fluorita disposto sobre cubos de galena, da Mina Nicolai, Dal'Negorsk, Rússia. Este espécime tem 7,6 cm de altura (fotografia cortesia de Stuart & Donna Wilensky, Wilensky Fine Minerals, Wutsboro, New York).



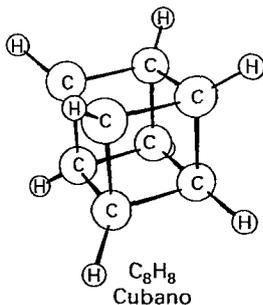
Alguns poliedros de coordenação
(a)



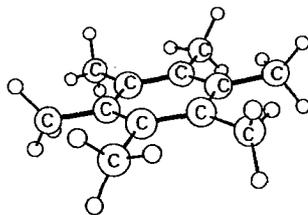
Anel de Si_6O_{18} na estrutura do berilo
(b)



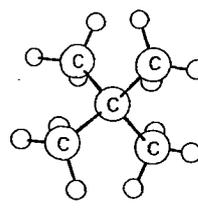
Estrutura atômica do ferro metálico
(c)



C_8H_8
Cubano



$(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$
Hexametilbenzeno
(d)



$\text{C}(\text{CH}_3)_4$
Neopentano

FIGURA 6.2 A simetria na química.
(a) Vários elementos de simetria em alguns exemplos de poliedros de coordenação regular (ver também a Fig. 4.4). (b) Um anel de $(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ com simetria hexagonal rotacional na estrutura do berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. (c) Uma ilustração da estrutura atômica do ferro metálico. Os átomos de ferro estão organizados em um empacotamento de cubo centrado. Essa estrutura cúbica tem muitos elementos de simetria; apenas parte deles é mostrada pela ilustração. (d) Três diferentes moléculas orgânicas com variados conteúdos de simetria inerentes. (Utilizado sob permissão do autor, a partir de Bernal, I.W.C. Hamilton e J.S. Ricci. 1972. *Symmetry. A stereoscopic guide for chemists*. W.H. Freeman and Co., New York, sob permissão.)

interna, pois em princípio é mais simples localizar elementos de simetria em objetos físicos (como cristais reais ou modelos de estruturas cristalinas de madeira) do que em padrões representando estruturas internas. A compreensão dos conceitos da cristalografia requer uma compreensão da simetria.

Simetria

A simetria pode ser vista no mundo ao nosso redor. As flores e folhas das plantas comumente exibem simetria na sua forma externa. As pessoas e animais têm simetria bilateral, e a perfeição de tal simetria conduz à “atratividade facial”, que tem significado genético (ver Quadro 6.1). Exemplos de simetria na arquitetura são muito comuns, especialmente a simetria bilateral da arquitetura grega e romana (ver Quadro 6.1).

A simetria externa é uma expressão da infinita repetição dos blocos constitutivos regulares que existem nos minerais. A *ordem interna tridimensional* de um cristal pode ser pensada como um *motivo** (uma unidade singular, como um íon ou átomo, ou uma unidade – padrão, como um grupo de átomos) repetido regularmente como um arranjo de pontos no espaço. Cada motivo tem um ambiente idêntico em relação a cada um dos motivos repetidos. O espaçamento entre os motivos representa o componente translacional do arranjo regular, e será discutido com mais detalhe no Capítulo 7. Um arranjo simples e ordenado de um motivo em duas dimensões é mostrado na Fig. 6.3, onde a vírgula é um motivo que se repete no espaço. Nos cristais, os motivos podem ser as moléculas de H₂O (como na neve), os grupos aniônicos como (CO₃)⁻² ou (SiO₄)⁺⁴; os cátions, como Ca⁺² ou Mg⁺² e átomos, como o Cu, além de combinações entre estes. Quando os poliedros se combinam, o resultado é um arranjo regular (ordenado). Por exemplo, uma combinação de grupos triangulares de (CO₃)⁻² com íons Ca⁺² manifesta-se na forma romboédrica da calcita, CaCO₃ (Fig. 6.4).

O primeiro cientista a demonstrar que a forma externa (morfologia) de um mineral bem desenvolvido é a expressão de sua ordem interna foi René-Just Haüy (1732 – 1822). A concepção de Haüy era de que “moléculas integrais” são empilhadas de modo regular para adquirir as várias formas que comumente se desenvolvem (ver Fig. 6.5; ver também Fig. 1.14). Haüy cunhou o termo *molécule*, que precedeu o moderno conceito de **cela unitária**.

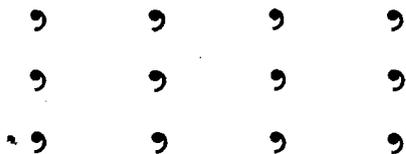


FIGURA 6.3 Ordem bidimensional. A vírgula é o motivo que se repete regularmente, para formar o padrão completo.

* N. de R.T.: Também denominado “motivo fundamental” ou “base material” (Chvátal, M. 2007. *Mineralogia para principiantes. Cristalografia*. São Paulo: Ed. da Sociedade Brasileira de Geologia).

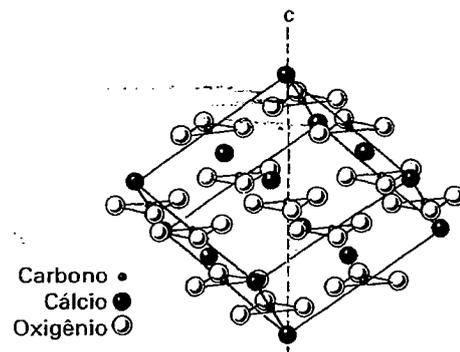


FIGURA 6.4 Estrutura atômica da calcita, CaCO₃. O aspecto externo da célula unitária tem forma romboédrica. Os locais do carbono, cálcio e oxigênio são representados como esferas. O grupo carbonato (CO₃)⁻² tem a forma de um triângulo equilátero com o carbono no centro e com oxigênio nos três vértices (N.C. = 3). Os íons cálcio e os grupos carbonato são as unidades-motivo da estrutura e *c* representa um eixo em torno do qual os motivos são repetidos.

Uma **cela unitária** é a menor parte de uma estrutura (ou de um padrão) que pode ser repetido infinitamente para gerar a estrutura inteira (ou para gerar um padrão completo).

Como os cristais são formados pela repetição regular em três dimensões de uma célula unitária, as superfícies limitantes (planos externos), que são conhecidos como as *faces* de um cristal, dependem em parte da forma da unidade. (Elas também dependem das condições sob as quais o cristal cresceu.) Se uma célula unitária cúbica é repetida em três dimensões para formar um cristal com *n* unidades ao longo de cada aresta, o resultado será um cubo maior contendo *n* unidades (Fig. 6.5a). Com um mecanismo similar de repetição ordenada, poderão resultar diferentes formas, como cubos distorcidos, octaedro e dodecaedro, mostrados na Fig. 6.5. As formas octaédrica e dodecaédrica são comuns em muitos cristais, mas como as dimensões da célula unitária são da ordem de angstroms (10⁻¹⁰ m), os degraus mostrados na Fig. 6.5c não são visíveis a olho nu, resultando em faces que aparecem como superfícies lisas, planas.

Em uma determinada estrutura interna, um número limitado de planos limitará o cristal, e apenas um número de faces comparativamente pequeno será comumente formado. Para determinar os tipos de faces que podem se desenvolver em um cristal, o retículo cristalino interno deve também ser levado em consideração, pois ele representa a repetição ordenada de uma célula unitária.

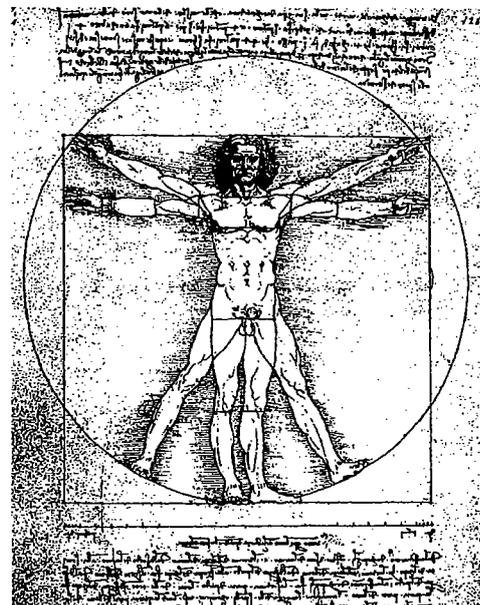
Um **retículo cristalino** é um padrão imaginário de pontos (ou nós) no qual cada ponto (ou nó) tem um ambiente idêntico àquele de qualquer outro ponto (ou nó) do padrão. Um retículo cristalino não tem uma origem específica, podendo ser deslocado paralelamente a si mesmo.

QUADRO 6.1 Simetria bilateral no ser humano e na arquitetura

O famoso desenho de Leonardo da Vinci mostra as proporções do corpo humano e destaca sua simetria bilateral. Atualmente, acredita-se que a simetria do corpo humano é um parâmetro de seleção sexual: quanto mais simétrico um corpo, mais atraente ele será para um parceiro (R. Thornhill e S.W. Gangestad, 1994, *Human fluctuating asymmetry and sexual behavior*, *Psychological Science*, v. 5, p. 297-302). A face humana contém a mesma simetria espelhada que o corpo em si, e considera-se que a simetria facial humana esteja também ligada à atratividade. R. Thornhill e S.W. Gangestad, 1999, discutem esse assunto em seu artigo "Facial Attractiveness", publicado em *Trends in Cognitive Sciences*, vol. 3, p. 452-460. Eles afirmam que "quando membros de uma espécie escolhem parceiros potenciais levando em consideração sua aparência física, como fazem os humanos, uma hipótese de trabalho razoável é a de que a escolha reflita adaptações com objetivos específicos em resposta a determinadas pistas que tiveram valor para o acasala-

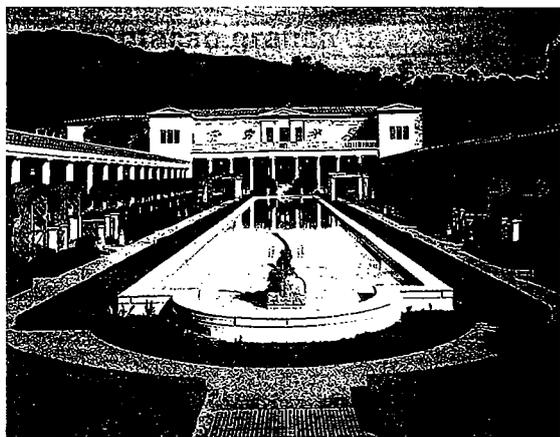
mento na história evolutiva". Esses mesmos autores revisam vários estudos que mostram que as pessoas com faces mais simétricas são geralmente qualificadas como mais atraentes, mesmo que a simetria das faces não seja na verdade perfeita.

A simetria bilateral é também comum em prédios de muitas culturas. Exemplos mostrados aqui são: (a) O Museu J. Paul Getty em Malibu, Califórnia. É uma reconstrução e adaptação, feita em 1974, da antiga cidade romana Villa dei Papiri, em Herculano, que foi soterrada pela erupção do Monte Vesúvio em 79 d.C. Trata-se de um edifício altamente simétrico, com as plantas do entorno salientando também a simetria bilateral. (b) O Taj Mahal, em Agra, Índia, construído entre 1630 e 1648 pelo imperador mongol Shah Jahân em memória de sua esposa, que faleceu em 1629. A fotografia mostra mais do que simetria bilateral,

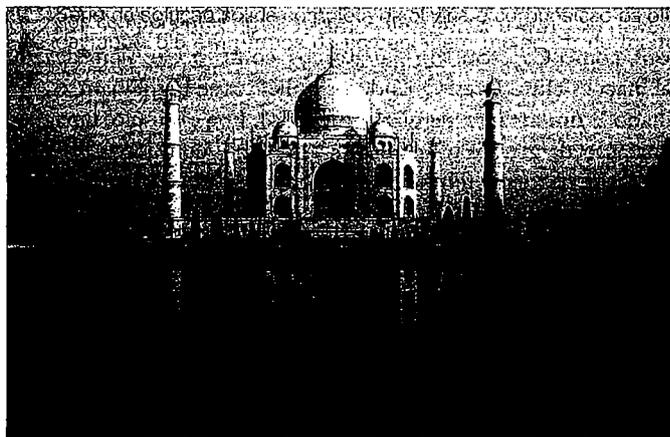


Leonardo da Vinci, 1452-1519, *Schema delle proporzioni de corpo umano*.

devido à reflexão adicional causada pelo lago defronte ao palácio.



(a) O Museu J. Paul Getty, Malibu, Califórnia. Fotografia de Jack Ross, usada com permissão.



(b) O Taj Mahal, Agra, Uttar Pradesh, Índia. Fotografia de Wolfgang Kaehler, usada com permissão.

As faces que têm mais probabilidade de se desenvolverem são paralelas aos planos do retículo cristalino que têm alta densidade de **pontos reticulares** (ou **nós**). A frequência com a qual uma determinada face ocorre é grosseiramente proporcional ao número de nós que ela contém no

retículo: quanto maior o número de nós mais comum será a face, como ilustra a Fig. 6.6. Essa lei, conhecida como **lei de Bravais**, é geralmente confirmada por observações. (Exceções a essa lei foram apontadas por Donnay e Harker em 1937.)

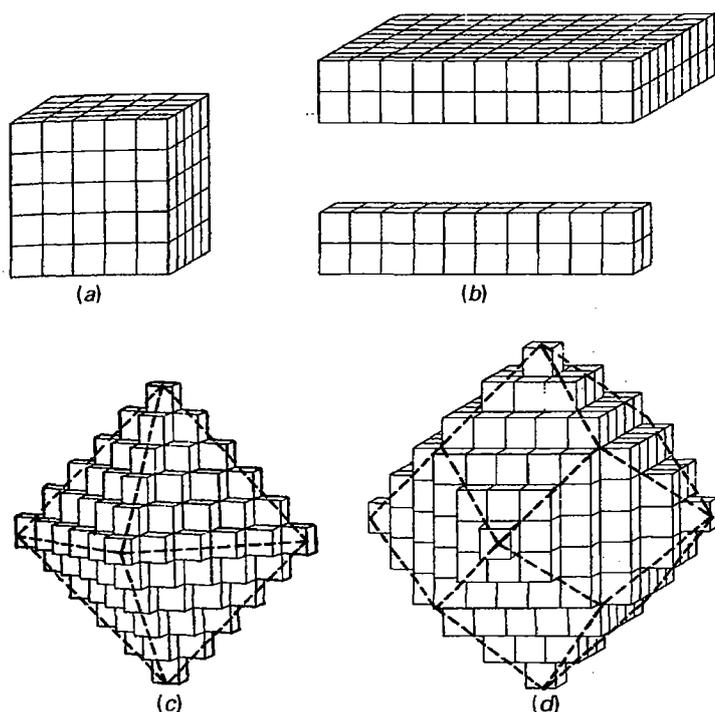


FIGURA 6.5 Diferentes formas externas produzidas pelo empilhamento sistemático de células unitárias quadradas (cúbicas). (a) Cubo perfeito, (b) cubos distorcidos, (c) octaedro e (d) dodecaedro. As formas octaédricas e dodecaédricas são resultantes de adições sistemáticas de unidades em direções de crescimento acelerado. O tracejado delimita as faces externas do cristal. Compare com a Fig. 1.14.

Como as faces do cristal têm uma relação direta com a estrutura interna, conseqüentemente terão uma relação definida entre si. Esse fato foi observado em 1669 por Nicolau Steno, que demonstrou que o ângulo entre faces similares em diferentes cristais de quartzo era sempre o mesmo (ver Fig. 1.12). Essa observação é generalizada atualmente como **lei da constância dos ângulos interfaciais de Steno**, segundo a qual *os ângulos entre faces equivalentes de cristais da mesma substância, medidos na mesma temperatura, são constantes* (Fig. 6.7). Por este motivo, a morfologia dos cristais frequentemente é uma ferramenta valiosa para a identificação dos minerais. Um mineral pode ser encontrado como cristais de

formas e tamanhos muito variáveis, mas os ângulos entre pares de faces correspondentes são sempre os mesmos. A Figura 6.7 mostra a constância dos ângulos interfaciais em seções horizontais de dois cristais de quartzo claramente diferentes entre si. Apesar de sua aparência diferente, o ângulo continua o mesmo.

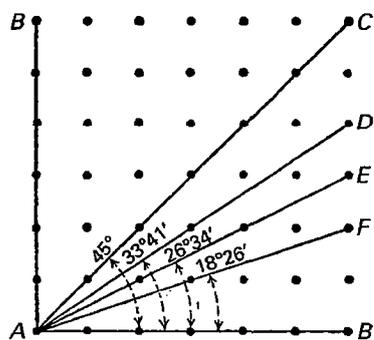


FIGURA 6.6 Esta figura representa uma camada de pontos reticulares em um retículo cristalino cúbico. Diversas linhas são possíveis através do retículo que inclui um número maior de *pontos reticulares* (ou nós). Essas linhas representam os traços de possíveis planos cristalinos. Os planos com a maior densidade de pontos reticulares tendem a ser os mais comuns, como AB e AC.

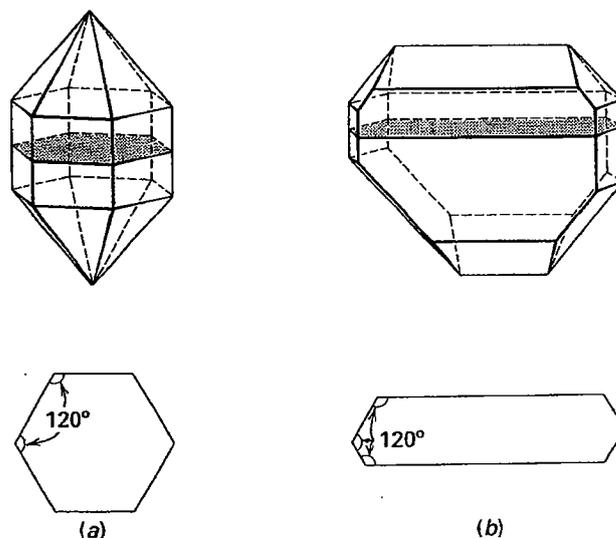


FIGURA 6.7 A constância dos ângulos interfaciais é mostrada por meio da comparação entre um cristal de quartzo bem formado e altamente simétrico (a) e um cristal de quartzo distorcido (b). As seções sombreadas transversais à direção de alongamento mostram ângulos interfaciais idênticos de 120° em ambos, apesar do hábito assimétrico de (b).

Como foi verificado anteriormente, a estrutura interna de um material cristalino contém translações (na escala de $\text{\AA} = 10^{-10}$ m; ver Capítulo 7), como também elementos de simetria. Essas translações extremamente pequenas somente podem ser vistas diretamente com a ajuda de um microscópio eletrônico de transmissão (MET*). Assim, essas translações são invisíveis a olho nu, quando se observa a morfologia externa de uma substância cristalina. Portanto, a morfologia externa dos cristais expressa a presença (ou ausência) de elementos de simetria, sem considerar os componentes translacionais.

Elementos de simetria (sem translação)

A forma externa de um cristal bem formado pode refletir a presença ou ausência de simetria. Essa simetria morfológica é denominada **simetria por ponto**, pois expressa como um motivo (tal como uma face cristalina) se repete em torno de um ponto. Esse ponto, que é o centro do cristal ou a origem da cela unitária, é fixo no cristal. A feição geométrica que expressa a simetria de um arranjo ordenado é denominada **elemento de simetria**. Tais elementos de simetria são os eixos de rotação, planos (de reflexão), centros de simetria e eixos de rotoinversão. Exemplos de cada um desses elementos de simetria, como partes de um cristal bem formado, são mostrados na Fig. 6.8. Os processos de rotação em torno de um eixo, ou de reflexão por um espelho, e de inversão em relação a um ponto central são denominados **operações de simetria**. Essas operações são ilustradas na Fig. 6.9. A Tabela 6.1 lista os elementos de simetria (substantivos), suas operações (verbos) e os símbolos utilizados para descrevê-los.

A presença desses elementos de simetria pode ser detectada, em um cristal bem formado, pelo arranjo angular das

faces limitantes, e, às vezes, pelo seu tamanho e forma. (Muitos desses aspectos de simetria morfológica são abordados, com animações, no módulo II do CD-ROM, na Seção "Crystallography: Symmetry Operations".)

Rotação

Estabelece-se uma **rotação** quando um motivo (como uma face cristalina específica) é rotado em torno de um eixo imaginário que intercepta o centro do cristal (Fig. 6.8a). Quando há simetria rotacional, uma face específica do cristal é repetida n vezes em uma rotação completa do cristal. O número n representa a quantidade de vezes que uma face cristalina é repetida durante uma rotação de 360° (completa). Portanto, cada rotação é caracterizada por um ângulo (α), que é o ângulo de rotação requerido para que o aparecimento de uma face cristalina específica se repita. Um eixo de rotação é uma linha imaginária através do centro do cristal, em torno da qual uma face cristalina específica repete seu aparecimento. Ele pode ser visualizado como uma linha que se estende de uma extremidade a outra de um cristal, passando pelo seu centro (Figs. 6.8a e 6.9a)

A simetria rotacional pode ser expressa por qualquer número inteiro (n) de 1 ao infinito. Uma simetria rotacional com $n = 1$ significa que após uma rotação completa de 360° em torno de um eixo, todos os aspectos de um objeto (ou de uma figura) coincidem consigo mesmo só uma vez (Fig. 6.10). O outro caso limitante da simetria rotacional é a rotação em torno de um eixo de ordem infinita ($n = \infty$). Um objeto que possua um eixo desse tipo repete-se a qualquer ângulo de rotação, pois a quantidade de rotação necessária é infinitamente pequena (Fig. 6.10a). Existem muitos objetos, ou formas, cuja simetria rotacional situa-se entre os extremos de $n = 1$ e $n = \infty$ (onde n é um número inteiro divisível por 360° , também conhecido como divisor próprio**). As simetrias

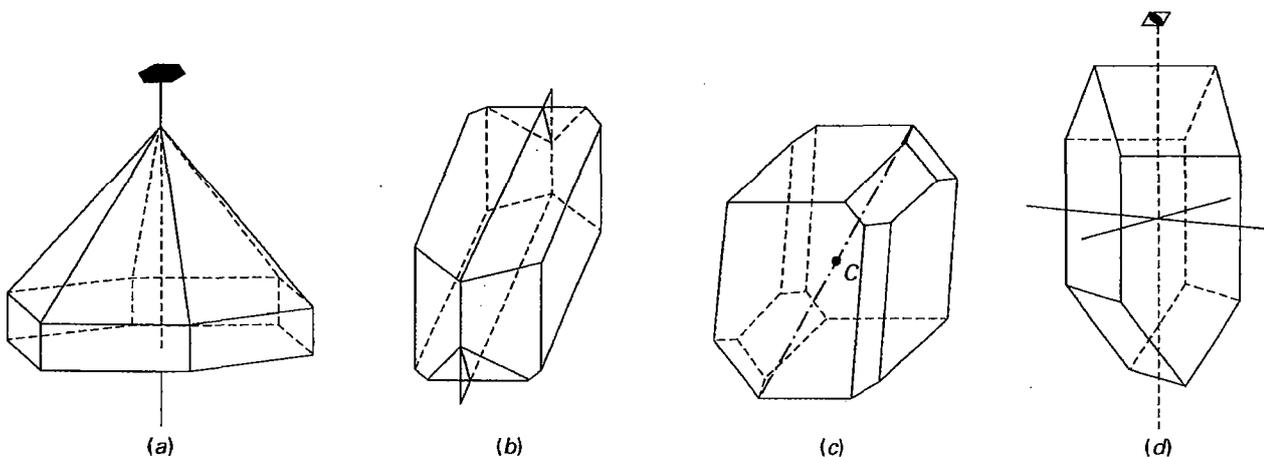


FIGURA 6.8 Os elementos de simetria sem translação são expressos pela morfologia dos cristais. (a) Eixo de rotação senário, (b) plano de reflexão especular, (c) centro de simetria (C), (d) eixo de rotoinversão quaternário. Ver explicações no texto.

* N. de R. T.: Em inglês, TEM – *Transmission Electron Microscope*.

** N. de R. T.: No original, *aliquot part*.

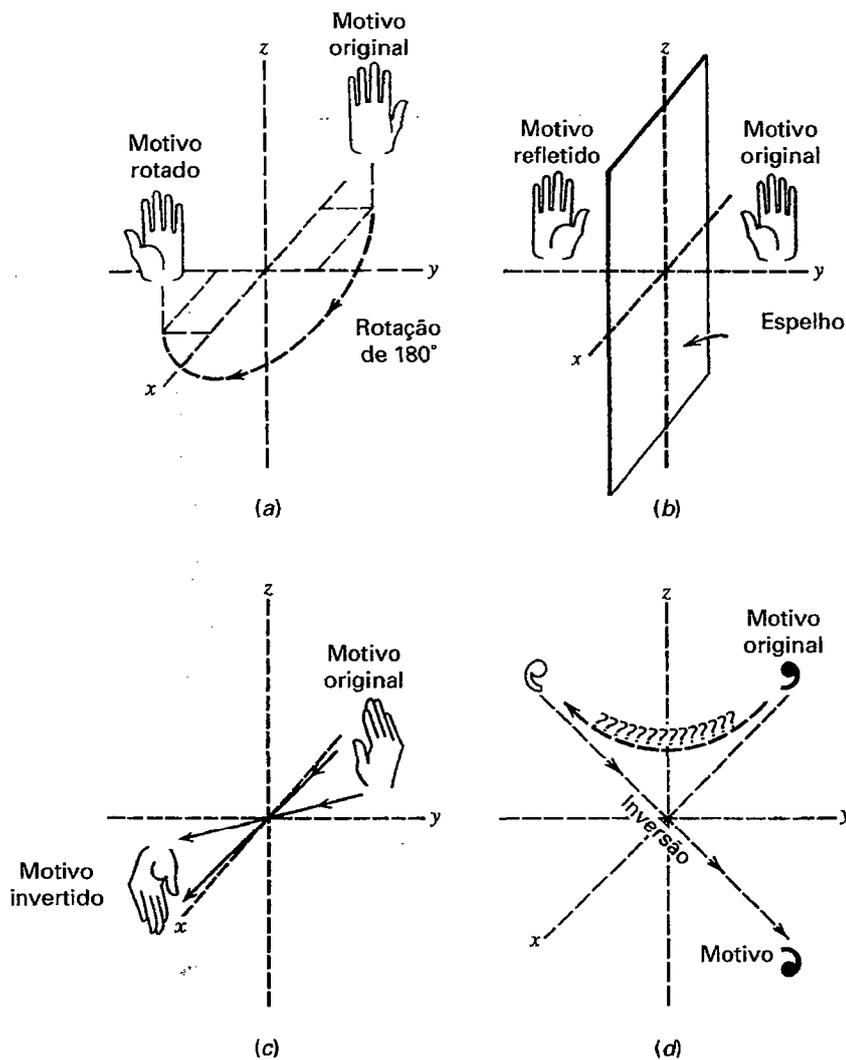


FIGURA 6.9 Exemplos de operações de simetria. (a) Geração de um padrão pela rotação de um motivo por um ângulo de 180°. (b) Motivos relacionados por reflexão especular. (c) Motivos relacionados por inversão por meio do centro. (d) Motivos relacionados por rotação de 180° e subsequente inversão; conhecido como rotoinversão (ver também Fig. 6.14a).

trias rotacionais de algumas formas e objetos são ilustradas na Fig. 6.11, na qual o eixo de rotação é perpendicular ao plano da página. Coloque a ponta de um lápis no centro de cada figura e gire a página em torno do lápis.

Quando se considera o fato de que a estrutura interna dos minerais consiste em motivos dispostos em um padrão ordenado, e que esses motivos devem preencher o espaço (veja

também a página 176), o resultado é um pequeno número de possíveis rotações (ver Tabela 6.1). Os tipos de rotações encontrados em cristais ordenados internamente, e também expressos em suas morfologias externas, são repetições de uma face específica 1, 2, 3, 4 ou 6 vezes, durante uma rotação completa de 360°. O número de vezes em que uma face específica se repete durante uma rotação de 360° fornece o

TABELA 6.1 Nomenclatura da simetria por ponto

Elemento de simetria	Operação de simetria	Símbolo de simetria	Notação de Hermann-Mauguin
Eixo de rotação*	Rotação	A_1, A_2, A_3, A_4, A_6	1, 2, 3, 4, 6
Plano espeçular**	Reflexão	m	m
Centro de simetria	Inversão	i	$\bar{1}$
Rotoinversão	Rotação + inversão	$\bar{A}_1 = i, \bar{A}_2, \bar{A}_3, \bar{A}_4, \bar{A}_6$	$\bar{1}, m (= \bar{2}), \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

* N. de R. T.: Também designado como "eixo giro". (BORGES, F.S. *Elementos de cristalografia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.)

** N. de R. T.: Também chamado simplesmente de "espelho". (BORGES, F.S. *Elementos de cristalografia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.)

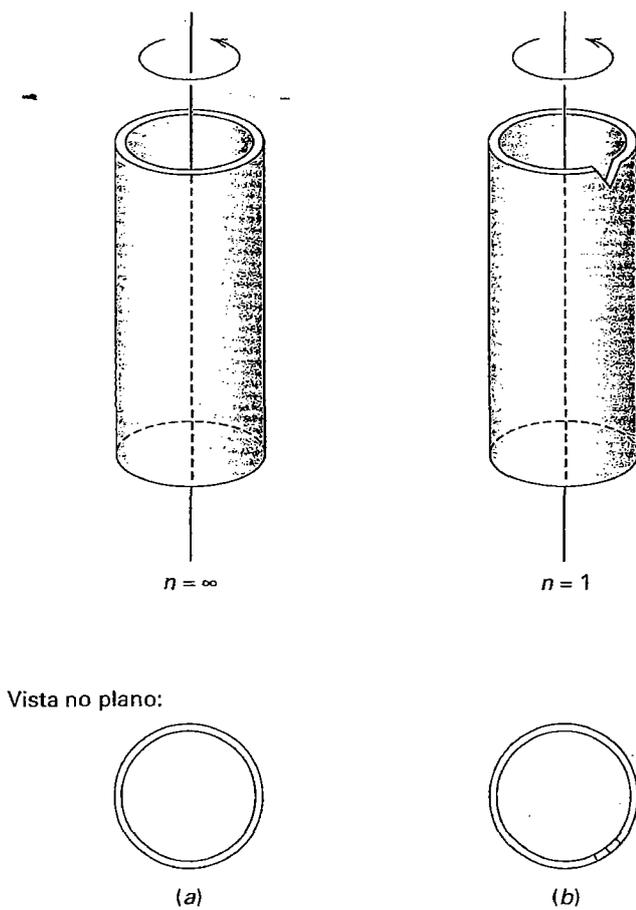


FIGURA 6.10 Os dois extremos da simetria rotacional ($n=\infty$ e $n=1$) mostrados por; (a) um cilindro vazado e (b) um cilindro vazado com uma incisão em forma de "V" no topo.

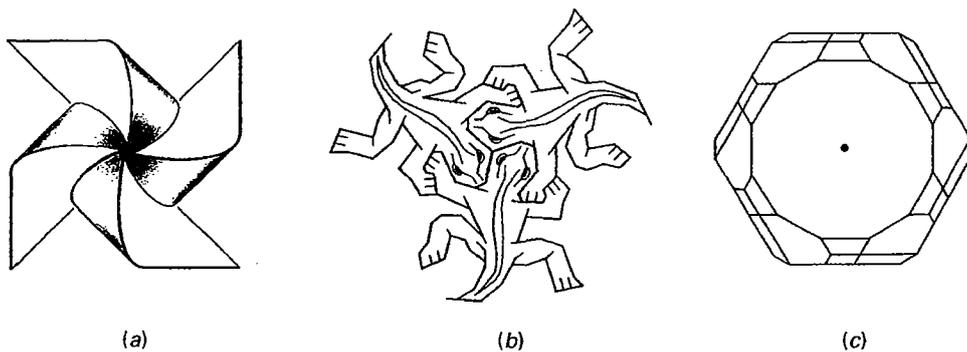


FIGURA 6.11 Objetos que mostram apenas elementos de simetria rotacional. (a) Um cata-vento com um eixo quaternário de simetria (A_4) perpendicular à face do cata-vento. (b) Um padrão de três lagartos relacionados entre si por um eixo de rotação ternário (A_3) perpendicular à página. O eixo ternário intercepta a página em um ponto situado entre as três cabeças ("Desenho Simétrico E25 (Répteis)", de M.C. Escher, copyright © 2006, M. C. Escher Company-Holanda. Todos os direitos reservados www.mcescher.com). (c) Um cristal de apatita visto perpendicularmente ao seu eixo C . O desenho mostra uma grande face basal (com um ponto marcado no centro) e um arranjo de faces em torno desta, modificando-a. A simetria geral deste cristal revela a existência de um eixo de rotação senário (A_6) no local do ponto. Não há planos de simetria especular visíveis nessa orientação de um cristal de apatita.

nome ao eixo de rotação correspondente. Por exemplo, duas faces equivalentes a cada rotação de 360° estão relacionadas entre si por um eixo de rotação binário. Um eixo de rotação unitário* ($\alpha = 360^\circ$) repete a face uma vez, um eixo binário ($\alpha = 180^\circ$) repete a face duas vezes em uma rotação de 360° , um eixo ternário ($\alpha = 120^\circ$) repete três vezes, e um eixo quaternário ($\alpha = 90^\circ$) repete quatro vezes, e um eixo senário ($\alpha = 60^\circ$) repete seis vezes em 360° (Fig. 6.8a, na qual uma face superior é repetida seis vezes em torno do eixo senário vertical imaginário). A rotação de um motivo assimétrico produz padrões nos quais o motivo original e aqueles gerados a partir dele têm orientação idêntica entre si (Fig. 6.12). Em outras palavras, o motivo original e aquele gerado pela sua repetição têm a mesma "mão" (Fig. 6.12).

Eixos de rotação quinários, de grau sete e de graus superiores não são possíveis em materiais cristalinos. Uma dedução geométrica para a inexistência de simetria quinária em padrões ordenados é fornecida na página 176. Intuitivamente, isso fica claro ao tentarmos cobrir completamente uma superfície plana com um motivo de cinco lados, tal como um pentágono, sem deixar porções desemparelhadas e lacunas (Fig. 6.13a). Por outro lado, a Figura 6.13b mostra como os hexágonos podem cobrir completamente uma superfície. As partes desemparelhadas e lacunas, ilustrados na Fig. 6.13a, tendem a não ocorrer nas estruturas cristalinas dos minerais. Na escala atômica, tais lacunas poderiam representar ligações químicas insatisfeitas ou ligações supertensionadas entre íons (ou átomos), ambas ausentes nas estruturas cristalinas ordenadas. Em contraste, estruturas minerais compostas de hexágonos são comuns, pois o padrão preenche o espaço.

* N. de R. T.: Também denominado "monário".

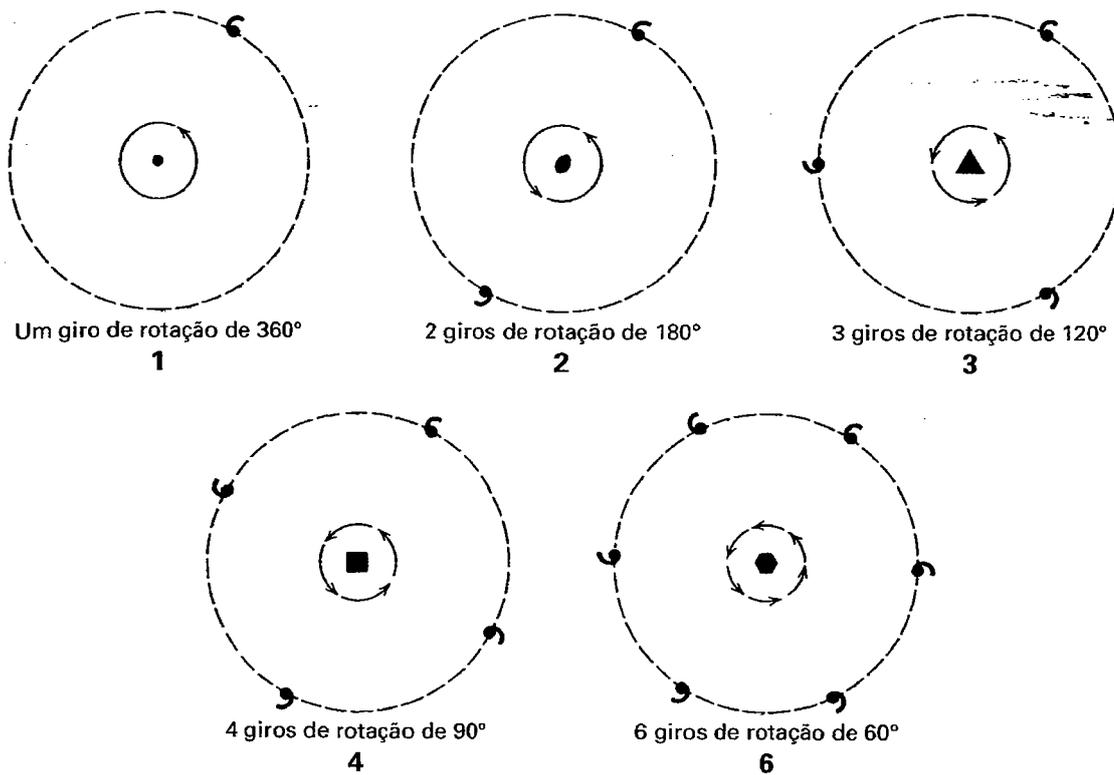


FIGURA 6.12 Ilustração de rotações que permitem que o motivo coincida com uma unidade idêntica para eixos de grau um, dois, três, quatro ou seis. Os símbolos no centro dos círculos são usados para representar esses eixos. O diagrama para 2 representa uma projeção no eixo xy da Fig. 6.9a.

A notação abreviada que se usa para um eixo de simetria rotacional é "A", seguido por um subscrito que descreve o número de vezes que uma face cristalina é repetida durante uma rotação completa, tal como A_2, A_3, A_6 (veja a Tabela 6.1). Em ilustrações, essa notação é resumida simplesmente para os números de rotação 1, 2, 3, 4, 6. A Figura 6.12 mostra não somente esses números de rotação como também os símbolos utilizados para representá-los (por exemplo, binário = ●, ternário = ▲, quaternário = ■, senário = ○).

Reflexão (espelho)



Um **plano especular**, m , é um plano imaginário que divide um cristal em duas metades, sendo que cada uma, em um cristal perfeitamente desenvolvido, é a imagem especular da outra. Uma **reflexão** em um plano de espelho (Figs. 6.8b, 6.9b) produz uma imagem especular. Um plano especular é denotado como m (ver Tabela 6.1). A Figura 6.8b ilustra a posição de um único espelho em um cristal, também chamado

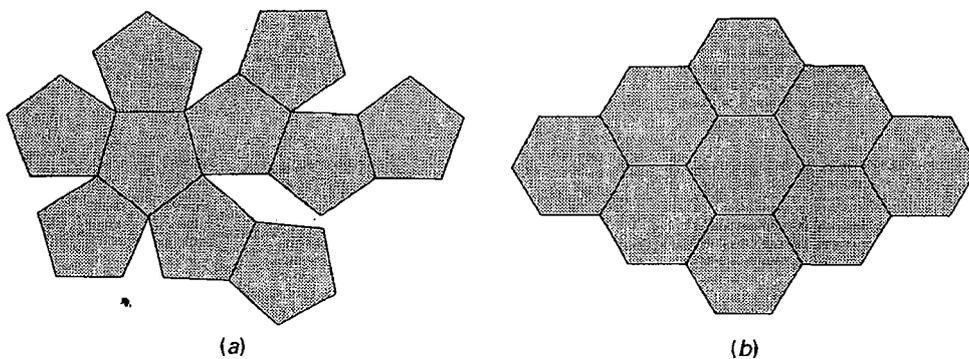


FIGURA 6.13 (a) Um arranjo de pentágonos, que individualmente têm eixos de simetria perpendiculares à página de ordem cinco, cria lacunas no padrão. (b) O arranjo de hexágonos com eixos senários perpendiculares à página, como em favos de mel, preenche completamente o espaço.

de *plano de simetria*. A Figura 6.9b ilustra o caso de um motivo gerado que tem a mesma “mão” do motivo original; os dois motivos formam um *par enantiomórfico* (são relacionados por um espelho, e não podem ser superpostos um ao outro). É a mesma relação existente entre a mão direita e a esquerda.

Centro de simetria

Um **centro de simetria**, i , estará presente em um cristal se, ao traçarmos uma linha imaginária unindo qualquer ponto da sua superfície ao seu centro, encontrarmos no lado oposto dessa linha o mesmo ponto em igual distância a partir do centro (Fig. 6.8c). Um *centro de simetria*, também conhecido como uma **inversão** (i), produz um objeto invertido por meio de um *centro de inversão* (Fig. 6.9c). Uma inversão permite desenhar linhas imaginárias a partir de cada um dos pontos do objeto, passando pelo centro de inversão e projetando-se a partir dele por distâncias iguais àquelas entre o centro e cada um dos pontos. O objeto invertido é então “recriado” ao reconectarmos os pontos (Fig. 6.9c). A presença de um centro de simetria é denotada pelos símbolos i ou 1 (ver Tabela 6.1). A inversão, da mesma forma que a reflexão, produz um par enantiomórfico. Dois motivos enantiomórficos são relacionados por reflexão especular ou por inversão.

Rotação com inversão

Além da simetria gerada por operações de rotação, há rotações de ordem um, dois, três, quatro e seis que podem ser combinadas com inversão para produzir o que é conhecido como operações de rotoinversão (Figs. 6.8d e 6.9d). Para gerar rotoinversão, é preciso rotar o motivo por um ângulo α (que

é o ângulo de rotação) e então inverter o motivo por meio do centro (Figs. 6.14 e 6.15). Um eixo de rotoinversão dentro de um cristal é uma linha imaginária que relaciona a rotação em torno de um eixo com uma inversão (A_2, A_3, A_4, A_6 , etc. – lê-se: “A barra 2”, etc.). A Figura 6.8d ilustra a expressão morfológica de um eixo de inversão quaternário em um cristal.

Um eixo de rotoinversão de ordem 1, cujo símbolo é $\bar{1}$ (lê-se “barra um”) é o mais simples. O motivo original é rotado por 360° , de forma a retornar à posição original, e é então invertido por meio do centro, como é mostrado na Fig. 6.14. Essa combinação de operações produz o mesmo resultado que um *centro de simetria*. A operação é também conhecida como *centro de simetria* ou i (de inversão). A Figura 6.14c ilustra como se parece o arranjo tridimensional das vírgulas, que são os motivos, quando projetados no plano equatorial de um globo, na Fig. 6.14a.

As operações de rotoinversão para $\bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ e $\bar{6}$ são mostradas na Fig. 6.15. A operação $\bar{2}$ é equivalente a um plano especular coincidente com o plano equatorial do globo (Fig. 6.15a). A operação $\bar{3}$ equivale a um eixo de rotação ternário (3) e inversão (i), o mesmo que um eixo de rotação ternário com um centro de simetria (Fig. 6.15b). A operação $\bar{4}$ não pode ser desmembrada em outras operações, pois é única (Fig. 6.15c). A operação $\bar{6}$ é equivalente a um eixo de rotação ternário com um plano especular perpendicular ao eixo de rotação (Fig. 6.15d). A rotoinversão é mais bem visualizada em objetos tridimensionais, tais como modelos cristalinos de madeira.

O motivo unitário original (denotado como A em todas as ilustrações das Figs. 6.14 e 6.15) tem uma relação enantiomórfica com o segundo motivo unitário (denotado como B), devido à inversão. O terceiro motivo unitário (denotado

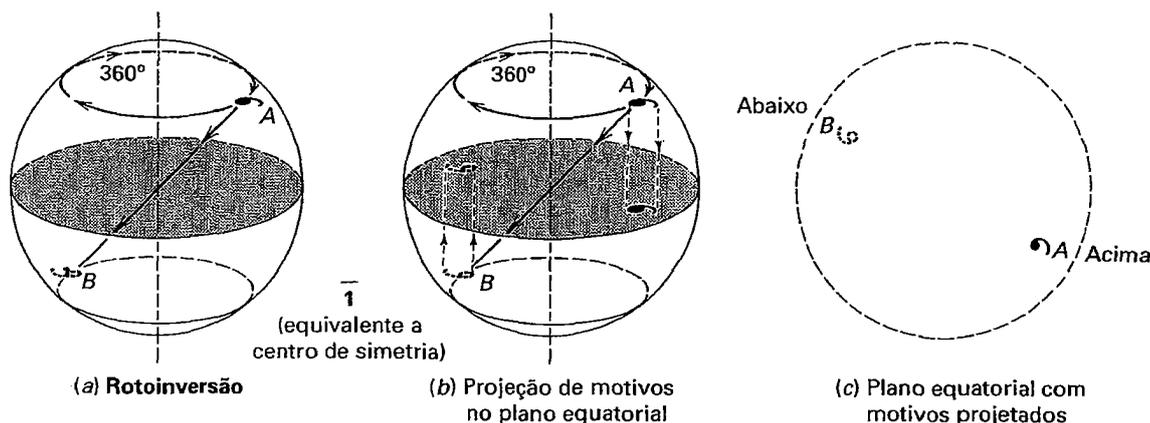


FIGURA 6.14 (a) Ilustração de uma operação de rotoinversão, consistindo numa rotação de 360° e subsequente inversão pelo centro do globo. (b) Projeção de duas unidades de motivos (A e B) a partir da superfície do globo para o plano equatorial. (c) Localização dos motivos projetados no plano equatorial (ver também a Fig. 6.15). Dois motivos enantiomórficos são relacionados por reflexão especular ou por inversão.

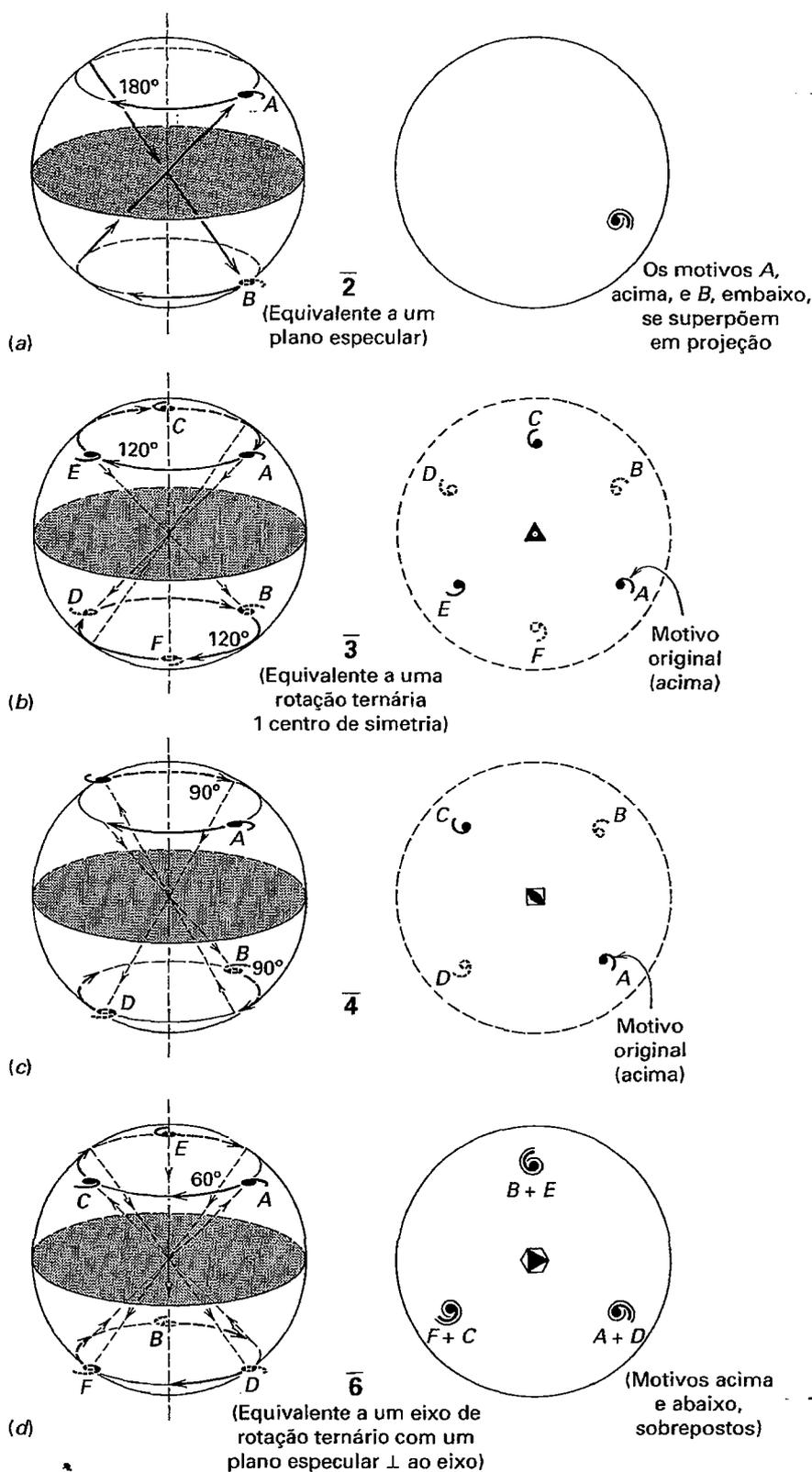


FIGURA 6.15 Ilustração de operações de rotoinversão em motivos unitários, para todos os possíveis eixos de rotoinversão. Para ir da unidade A para B (e para C, etc.), é necessária rotação em um ângulo (180° , 120° , 90° ou 60°) e inversão por meio do centro (ver ilustração do esquema de projeção, na Fig. 6.14).

TABELA 6.2 Os 32 possíveis elementos de simetria e suas combinações

	Aumento da simetria de rotação →				
Sómente eixo de rotação	1	2	3	4	6
Sómente eixo de rotoinversão	$\bar{1} (= i)$	$\bar{2} (= m)$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6} (= 3/m)$
Combinação de eixos de rotação		222	32	422	622
Uma rotação com plano especular perpendicular		2/m	3/m (= $\bar{6}$)	4/m	6/m
Uma rotação com planos espaciais paralelos		2mm	3m	4mm	6mm
Rotoinversão com rotação e plano especular			$\bar{3}2/m$	$\bar{4}2m$	$\bar{6}2m$
Três eixos de rotação com planos espaciais perpendiculares		2/m2m2/m		4/m2m2/m	6/m2m2/m
Combinações adicionais de simetria, presentes em padrões isométricos		23 2/m $\bar{3}$		432 (Ver a Fig. 6.18) $\bar{4}3m$	4/m $\bar{3}2/m$

como C), porém, é similar ao motivo original (A). Todas essas operações de simetria (rotação, reflexão e rotoinversão) geram um número finito de motivos. Por outro lado, a translação e as operações de simetria translacional (Capítulo 7) repetirão um motivo infinitamente. Dessa forma, as operações de rotação, reflexão e rotoinversão são classificadas como *não translacionais*. (Essas operações de simetria são ilustradas, com animações, no módulo II do CD-ROM, na Seção "Crystallography: Symmetry Operations".)

Notações de simetria

As notações de simetria são simplificadas pelo uso de símbolos (ver Tabelas 6.1 e 6.3). Na discussão anterior, diversos símbolos de simetria foram usados para designar elementos de simetria. Por exemplo, a simetria completa de um cristal pode ser expressa como:

$$i, 3A_4, 4A_3, 6A_2, 9m.$$

TABELA 6.3 Os 32 grupos pontuais (classes de cristais) e seus conteúdos de simetria (os que estão em negrito são apresentados em detalhe no Capítulo 9)

Sistema cristalino	Classe cristalina	Conteúdo de simetria	Sistema cristalino	Classe cristalina	Conteúdo de simetria
Triclínico	$\frac{1}{1}$	nenhum	Hexagonal*	$\frac{3}{3}$	$1A_3$ $1A_3 (= i + 1A_3)$
Monoclínico	2	$1A_2$		32	$1A_3, 3A_2$
	m	1m		3m	$1A_3, 3m$
	2/m	$i, 1A_2, 1m$		32/m	$1A_3, 3A_2, 3m$ $(1A_3 = i + 1A_3)$
Ortorrômbico	222	$3A_2$		6	$1A_6$
	mm2	$1A_2, 2m$		$\bar{6}$	$1A_6 (= 1A_3 + m)$
	2/m2/m2/m	$i, 3A_2, 3m$		6/m	$i, 1A_6, 1m$
Tetragonal	$\frac{4}{4}$	$1A_4$		622	$1A_6, 6A_2$
	$\frac{4}{4}$	$1A_4$		6mm	$1A_6, 1m$
	4/m	$i, 1A_4, m$		$\bar{6}m2$	$1A_6, 3A_2, 3m$ $(1A_6 = 1A_3 + m)$
	422	$1A_4, 4A_2$		6/m2/m2/m	$i, 1A_6, 6A_2, 7m$
	4mm	$1A_4, 4m$		23	$3A_2, 4A_3$
	42m	$1A_4, 2A_2, 2m$		2/m3	$3A_2, 3m, 4A_3$ $(1A_3 = 1A_3 + i)$
	4/m2/m2/m	$i, 1A_4, 4A_2, 5m$		432	$3A_4, 4A_3, 6A_2$
			43m	$3A_4, 4A_3, 6m$	
			4/m32/m	$3A_4, 4A_3, 6A_2, 9m$ $(1A_3 = 1A_3 + i)$	

* Nesta tabela, todos os grupos pontuais começando com 6, $\bar{6}$, 3 e $\bar{3}$ estão agrupados no sistema hexagonal. Em edições anteriores do *Manual de Mineralogia*, o sistema hexagonal era desmembrado nas divisões hexagonal e romboédrica. O uso dessas duas subdivisões, baseadas na presença de eixos de 6 ou $\bar{6}$ versus a presença de eixos 3 ou $\bar{3}$ na simetria morfológica de um cristal, causa confusão quando investigações subsequentes por raio X mostram cristais específicos onde, por exemplo, a simetria 32 é baseada numa rede hexagonal. É o caso do quartzo de baixa temperatura, que exibe simetria morfológica 32, mas é baseado numa rede hexagonal primitiva, resultando no grupo espacial $P3_2$ (ou $P3_2$).

Isso indica que o cristal tem um centro de simetria (*i*) três eixos de rotação quaternários ($3A_4$), quatro eixos de rotação ternários ($4A_3$), seis eixos de rotação binários ($6A_2$), e nove planos de simetria especular ($9m$). Nas Tabelas 6.2 e 6.3, os símbolos para o conteúdo geral de simetria de um cristal são conhecidos como *notação de Hermann-Mauguin* (HM), em referência aos seus inventores. Essa notação, aceita internacionalmente, reconhece que certas operações de simetria dão origem a outras (que são portanto implícitas), mas que são omitidas. Por exemplo, a simetria $4/m\ 2/m\ 2/m$ indica a existência de um eixo de rotação quaternário com plano de simetria especular perpendicular e que há dois tipos de eixos de rotação binários, cada um deles contendo um plano de simetria especular perpendicular. A presença de três planos

perpendiculares de simetria especular implica que o mineral tem um centro de simetria, mas esse fato não é declarado explicitamente com o símbolo *i*.

Combinações de rotações

Até o momento só foram considerados os padrões gerados por um *único* eixo de rotação ou de rotoinversão. Se vários eixos de rotação forem combinados, serão gerados padrões tridimensionais regulares. Os eixos de simetria somente poderão ser combinados de formas simetricamente consistentes, de modo que não seja gerado um conjunto infinito de eixos. Por exemplo, se um eixo de simetria quaternário, *A*, for colocado a um ângulo agudo em relação a outro eixo quaternário, *B*,

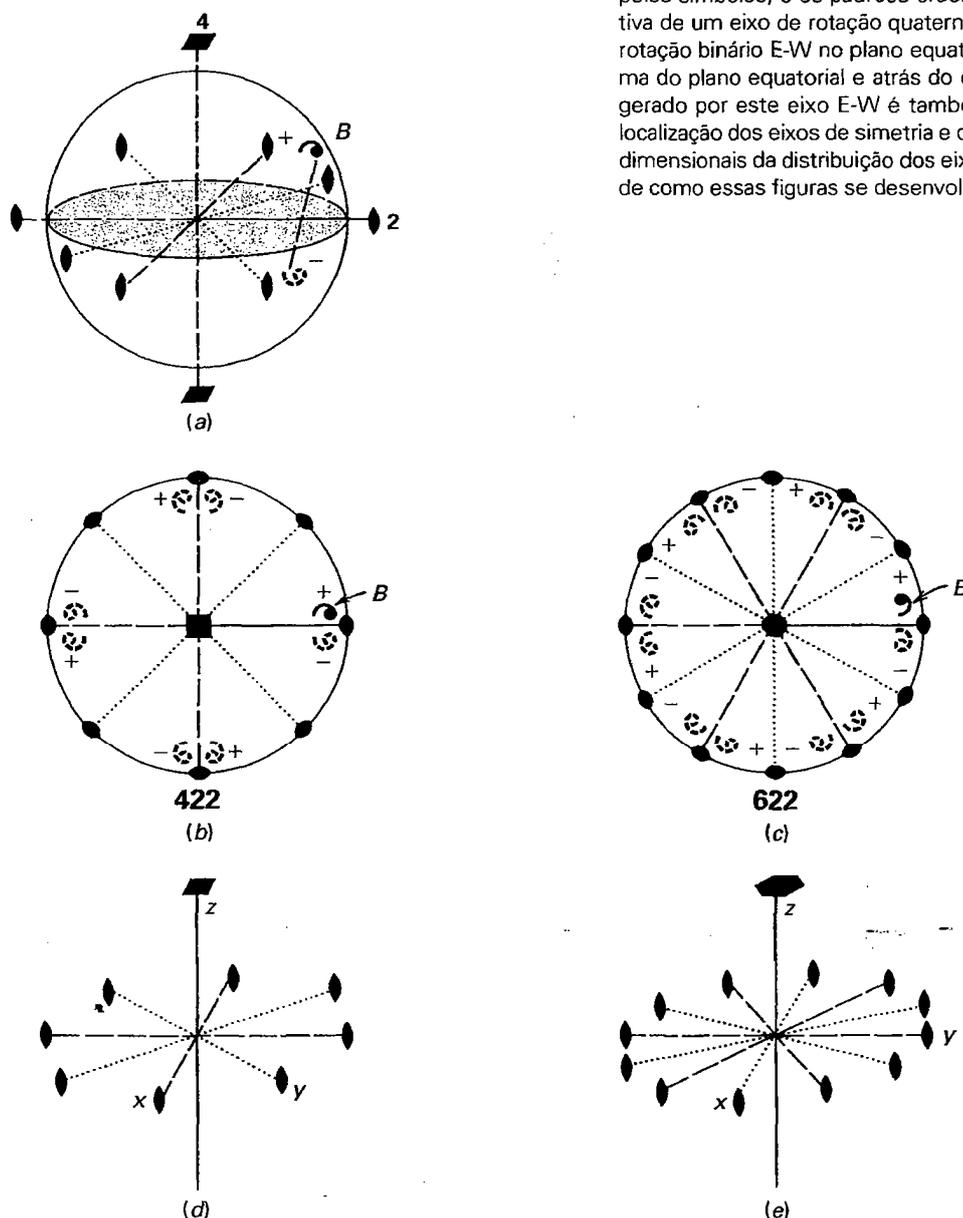


FIGURA 6.16 Combinação de vários eixos de rotação, conforme designado pelos símbolos, e os padrões ordenados resultantes. (a) Vista em perspectiva de um eixo de rotação quaternário vertical combinado com um eixo de rotação binário E-W no plano equatorial. *B* é o motivo original, disposto acima do plano equatorial e atrás do eixo de rotação binário E-W. Um motivo gerado por este eixo E-W é também mostrado. (b) e (c) Vistas planas da localização dos eixos de simetria e das unidades-motivo. (d) e (e) Esboços tridimensionais da distribuição dos eixos de simetria. Ver no texto a explicação de como essas figuras se desenvolvem.

um operará sobre o outro, gerando um conjunto infinito de eixos. Para evitar isso, os eixos têm que ser colocados juntos em ângulos de 90° ou a $54^\circ 44'$. Todos os operadores de simetria devem se interceptar em um único ponto, e esse ponto não deverá ser modificado por operações (como no caso da simetria por ponto).

Por exemplo, um eixo de rotação quaternário (A_4) perpendicular ao plano da página poderia ser combinado com um eixo de rotação binário (A_2) no mesmo plano da página. Outro exemplo seria uma combinação de um eixo de rotação senário (A_6) perpendicular ao plano da página, com um eixo de rotação binário (A_2) no mesmo plano da página. Ambos os exemplos são ilustrados na Fig. 6.16. As localizações de A_2 e A_6 em ambas as operações de simetria estão no ponto A, no centro do círculo, perpendicular à página. O eixo binário está à direita de A, na direção leste-oeste. A presença dos eixos de rotação quaternário e senário originará adicionalmente três e cinco eixos binários, respectivamente, que são mostrados como linhas tracejadas. Embora três e cinco extensões de eixos binários tenham sido geradas, elas constituem apenas duas direções de eixos binários a 90° uma da outra, na Fig. 6.16b, e três direções de eixos binários formando ângulos de 120° entre si, na Figura 6.16c.

Com referência à Fig. 6.16a, note que há uma vírgula (marcada como B nos desenhos) acima da página, em uma posição ligeiramente ao norte dos eixos binários originais. Essa vírgula é marcada com o símbolo (+), indicando que ela se situa acima da página, na posição positiva do eixo z. O eixo binário original (em posição leste-oeste) vai gerar outra vírgula a partir daquela marcada em B, sendo acompanhada pelo sinal (-), que indica sua posição abaixo da página. Os eixos quaternário e senário vão gerar respectivamente três e cinco pares de vírgulas (motivos), conforme representado pelas vírgulas tracejadas nas Figuras 6.16b e c. Quando se observa com cuidado o arranjo de todas as vírgulas, pode-se verificar que mais um conjunto de vírgulas é gerado. Esses eixos são pontilhados e dispostos a 45° dos eixos binários originais na Fig. 6.16b e a 30° dos eixos binários originais na Fig. 6.16c. A simetria total nas Figs. 6.16a e 6.16b, portanto, consiste em um eixo de rotação quaternário perpendicular à página e em dois conjuntos de eixos binários, estando o conjunto original nas direções E-W e N-S, e o segundo a 45° . A simetria total na Fig. 6.16c consiste em um eixo de rotação senário ($1A_6$) perpendicular à página e em dois conjuntos de três A_2 no plano da página. Os dois conjuntos de A_2 estão a 30° um do outro. Em cada caso, cada conjunto de eixos binários é simetricamente equivalente ao outro conjunto. Isto é, se houver um eixo binário, os outros elementos de simetria gerarão outros eixos binários; no exemplo dado, foram gerados dois conjuntos independentes de eixos binários. Esses tipos de combinações de eixos podem ser representados por uma sequência de dígitos para os tipos de eixos de rotação envolvidos (ver a Tabela 6.2). Em tais representações, é listado cada conjunto de elementos dotados de equivalência simétrica. Para os

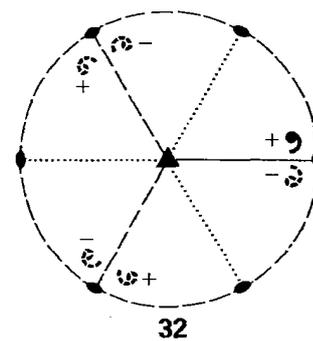


FIGURA 6.17 Combinação de um eixo de rotação ternário perpendicular à página e um eixo de rotação binário na direção E-W da página. Os motivos unitários gerados pela simetria e pelos eixos de simetria são indicados por travessões e pontos. A sequência simétrica resultante é 32, e não 322. Comparar com a Fig. 6.16.

exemplos da Fig. 6.16 os símbolos seriam, respectivamente, 422 e 622. As representações tridimensionais da localização dos eixos de simetria nas combinações 422 e 622 são mostradas nas Figs. 6.16d e 6.16e.

Por outro lado, algumas combinações de simetria não produzem eixos adicionais. A Fig. 6.17 mostra que, ao se combinar um eixo ternário com um eixo binário em um plano perpendicular ao primeiro, não são gerados eixos de simetria adicionais aos três eixos binários.

A combinação de eixos de simetria 432 é uma combinação de alta simetria, com a localização dos eixos em posições especializadas. A Fig. 6.18 mostra a localização de tais eixos em referência a um cubo. Os eixos A_4 são perpendiculares

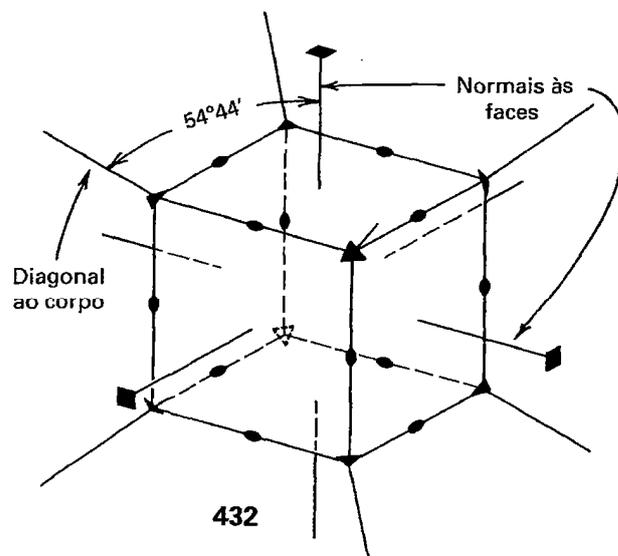


FIGURA 6.18 Localização dos eixos de simetria quaternários, ternários e binários em relação a uma figura geométrica cúbica para 432. Note que os eixos conectam símbolos em lados opostos do cristal, passando pelo centro.

às faces do cubo, os eixos A_3 estão localizados nos ângulos triédros e os eixos A_2 se localizam no meio de cada aresta do cubo. Esses eixos A_3 fazem ângulos de $54^\circ 44'$ com os eixos que são perpendiculares às faces do cubo. Para uma derivação rigorosa dos limites de combinações de operadores rotacionais, ver Boisen e Gibbs (1990; a referência completa é fornecida ao fim deste capítulo).

Combinações de eixos de rotação e espelhos

Muitos cristais exibem simetria especular além das combinações de eixos de rotação já descritas. Como regra geral, planos de simetria especular são perpendiculares ou paralelos aos possíveis eixos de rotação. Na Fig. 6.19a, um eixo de rotação quaternário é combinado com um plano de simetria especular perpendicular ao eixo, e na Fig. 6.19b, um eixo senário é combinado com um plano de simetria especular perpendicular a ele. Na Fig. 6.19a, o arranjo dos motivos é compatível com o eixo A_4 , sendo mostrado como vírgulas acima do plano especular. Elas estão refletidas pelo plano especular, dando origem a outro conjunto de quatro vírgulas abaixo, representadas por vírgulas tracejadas. Normalmente, os elementos de simetria e motivos unitários são mostrados em uma projeção bidimensional, como no lado direito da

Fig. 6.19a. Os motivos unitários acima do espelho, bem como aqueles abaixo dele, são projetados no próprio espelho. Isso faz com que as vírgulas que estão acima e abaixo coincidam. Para distinguir motivos unitários que estejam acima do plano de projeção (o plano especular, neste caso) daqueles que estão abaixo, anotam-se os motivos unitários acima do plano como pontos cheios e, os que se localizam abaixo, como pequenos círculos vazados. Quando essa convenção é usada para o desenho em perspectiva da Fig. 6.19a, o resultado é um eixo de rotação quaternário circundado por quatro motivos unitários (pontos) acima, e quatro motivos unitários idênticos (círculos) abaixo do espelho (como é mostrado à esquerda, na Fig. 6.19a). O plano especular é convencionalmente mostrado como um círculo sólido. Esse tipo de combinação de elementos de simetria é representado como $4/m$ (lê-se: quatro sobre m), pois o plano de simetria é perpendicular ao eixo. A combinação de simetria da Fig. 6.19b é representada por $6/m$. Outras combinações similares são $2/m$ e $3/m$. Há ainda outras combinações de simetria tais como: $6/m2/m2$, $4/m2/m2/m$ e $2/m2/m2/m$. Nas Figs. 6.20a, b e c, estão ilustradas as combinações 422 , $4/m2/m2/m$ e $4mm$ (compare com a Fig. 6.16). Combinações de simetria adicionais são mostradas na Fig. 6.21.

Todos os elementos de simetria não translacional que foram apresentados, bem como suas combinações, são a expres-

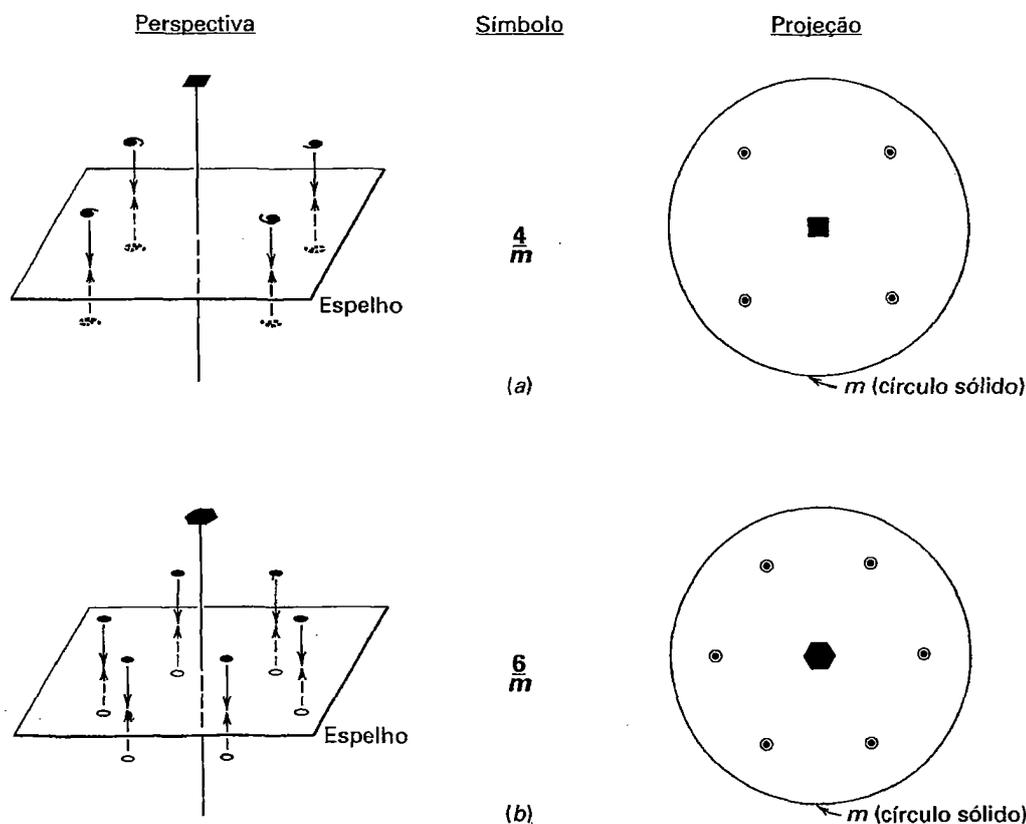


FIGURA 6.19 (a) Combinação de um eixo de simetria quaternário com um plano de simetria especular perpendicular. Os motivos unitários que podem ser representados por vírgulas são mostrados, de forma mais convencional, como pontos sólidos e pequenos círculos vazados para diferenciar motivos unitários respectivamente acima e abaixo do plano especular. Na projeção, o plano especular é mostrado como um círculo sólido. (b) Combinação de um eixo de rotação senário e um plano especular perpendicular a ele.

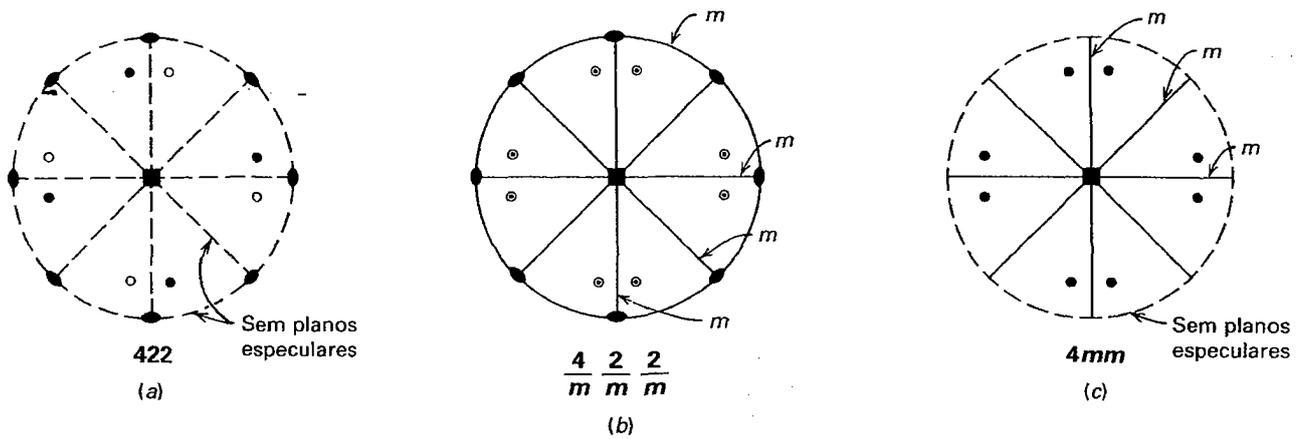


FIGURA 6.20 (a) Combinação de um eixo de rotação quaternário e dois conjuntos de eixos de rotação binários (ver também a Fig. 6.16). Os motivos unitários acima do plano da página são representados como pontos sólidos, os que estão abaixo são representados como círculos vazados. (b) Combinação de um eixo de rotação quaternário, quatro eixos de rotação binários e planos de espelho perpendiculares a cada um dos eixos. (c) Combinação de um eixo de rotação quaternário e dois conjuntos de espelhos paralelos ao eixo de rotação quaternário. A ausência de um plano especular é indicada pelo círculo tracejado.

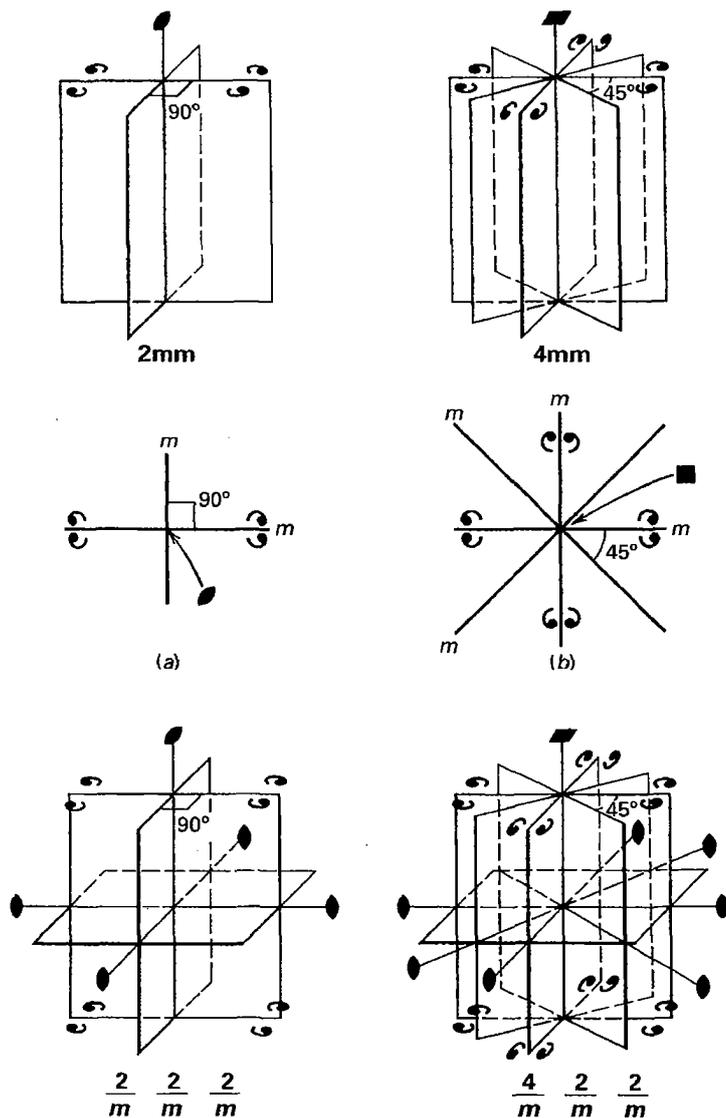


FIGURA 6.21 Ilustrações de intersecções entre planos especulares e as linhas de intersecção resultantes, equivalentes a eixos de rotação. (a) e (b) Vistas em perspectiva e em plano de 2mm e 4mm. Em (a) os espelhos estão dispostos a 90°; em (b) os espelhos verticais estão a 45°. Em (c) e (d) são adicionados espelhos horizontais às ilustrações (a) e (b) respectivamente. As linhas de intersecção horizontais tornam-se rotações binárias em ambas as ilustrações. Compare a Fig. 6.21d com a vista em plano da Fig. 6.20b.

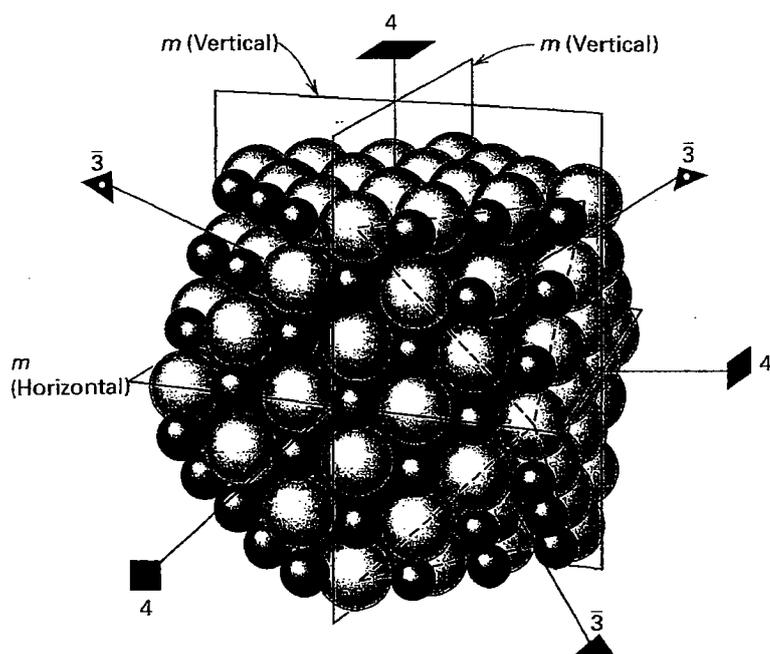


FIGURA 6.22 Um modelo estrutural do empacotamento de Na^+ (esferas pequenas) e Cl^- (esferas grandes) em NaCl, halita. O modelo tem um aspecto cúbico-octaédrico mostrando faces cúbicas quadradas e faces triangulares octaédricas nos vértices do cubo. Essa estrutura contém todos os elementos de simetria que estão também presentes na morfologia de um cubo, ou seja, três eixos quaternários (todos são representados nos vértices do cubo), quatro eixos ternários de rotoinversão (três são representados nos vértices do cubo), seis eixos binários (na aresta do cubo; nenhum é representado) e nove planos especulares em várias orientações (somente três, perpendiculares entre si, são representados).

são facilmente observável (em cristais bem formados ou em modelos de madeira) do arranjo atômico interno da estrutura dos minerais. Isso é mostrado na Fig. 6.22. Essa ilustração representa o empacotamento regular de íons Na^+ e Cl^- na estrutura do NaCl, a halita. Esse esquema de empacotamento iônico é uma função dos tamanhos iônicos relativos (do Na^+ e Cl^-), suas cargas elétricas e os tipos de ligações entre os íons. Essa estrutura também mostra vários dos elementos de simetria que podem ser observados com base na sua morfologia externa (compare com a Fig. 6.18). Embora a estrutura do NaCl (conforme representado na Fig. 6.22) também contenha elementos translacionais, as operações de simetria discutidas até agora são básicas para o entendimento da morfologia e também da estrutura interna dos materiais cristalinos.

Combinações de operações de simetria sem translação



O número de possíveis combinações de simetria de *eixos de rotação*, *planos especulares*, *centro de simetria* e *eixos de rotoinversão* encontrados em cristais não é ilimitado. O número total de elementos de simetria e de combinações de elementos de simetria é somente 32. Essas 32 combinações de elementos de simetria descrevem a simetria de todos os minerais conhecidos e são fornecidas nas Tabelas 6.2 e 6.3. Elas são organizadas em sequência desde a simetria rotacional mais baixa (A_1) até a simetria rotacional mais alta (A_6), e são mostradas graficamente na Fig. 6.23. Os 32 elementos de simetria possíveis e suas combinações são também conhecidos como os **32 grupos pontuais**. O termo *pontual* indica que as operações de simetria

deixam, pelo menos, um ponto particular do padrão (no centro do padrão) imóvel. O termo *grupo* relaciona-se à teoria matemática dos grupos, que permite a derivação sistemática e rigorosa de todas as possíveis e não idênticas combinações de simetria (ver, por exemplo, D.E. Sands 1975, ou Boisen e Gibbs 1990).

Um cristal, sob condições favoráveis de crescimento, desenvolverá planos uniformes, ou “faces”, que podem assumir formas geométricas que expressam seu arranjo atômico regular (ordenado). Um estudo sistemático das formas externas dos cristais leva a 32 possíveis simetrias ou combinações de simetria, que correspondem aos mesmos grupos pontuais mencionados acima. Esses 32 grupos pontuais são idênticos às 32 **classes de cristais** às quais os cristais podem ser enquadrados com base na sua morfologia (Tabela 6.3).

Uma ilustração das 32 simetrias em projeção é fornecida na Fig. 6.24. Essa figura precede uma discussão mais detalhada da forma dos cristais (ver página 160), pois é baseada unicamente na distribuição de motivos unitários, sem referência a cristais ou a suas faces ou eixos cristalinos. Na Fig. 6.24, a presença ou ausência de um centro de simetria (i) não é indicada por um símbolo específico. Entretanto, a inspeção visual dos círculos (no interior dos quais há distribuições únicas de motivos unitários) permite a determinação da presença ou ausência de um centro de simetria. Lembre-se que um centro de simetria inverte o motivo por meio do centro do círculo. Por exemplo, um motivo posicionado em cima e à direita (acima do plano da página) é contrabalançado por um motivo posicionado embaixo e à esquerda (abaixo do plano da página).

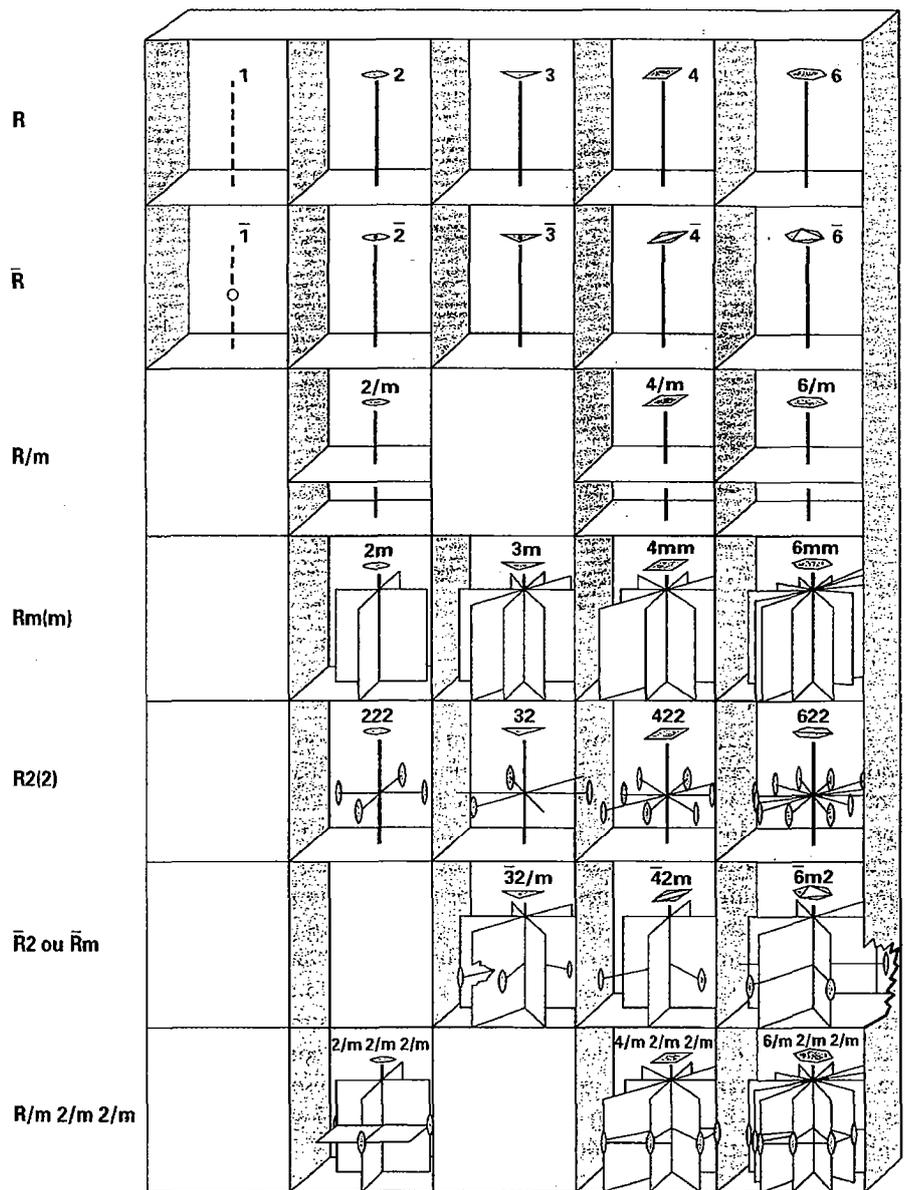
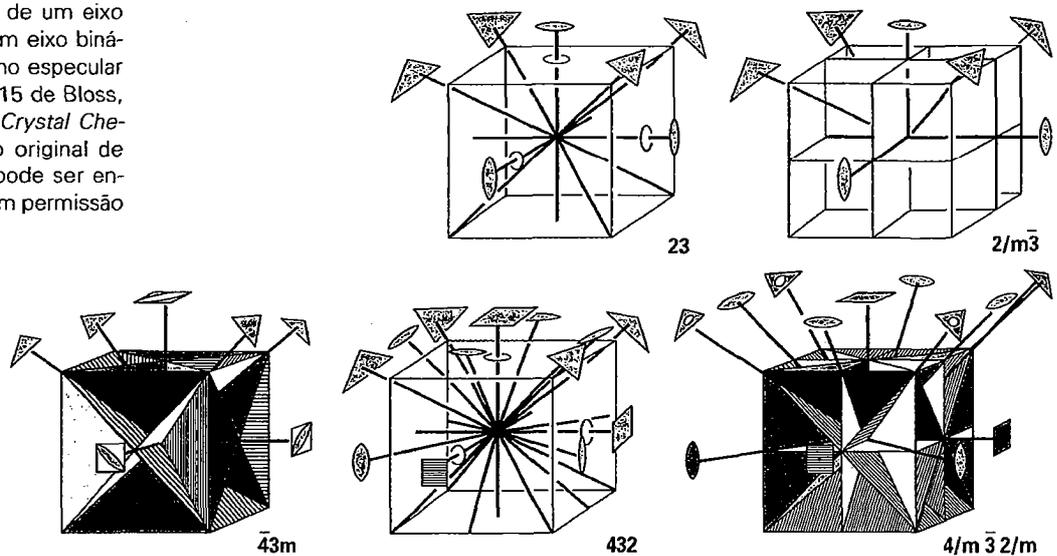
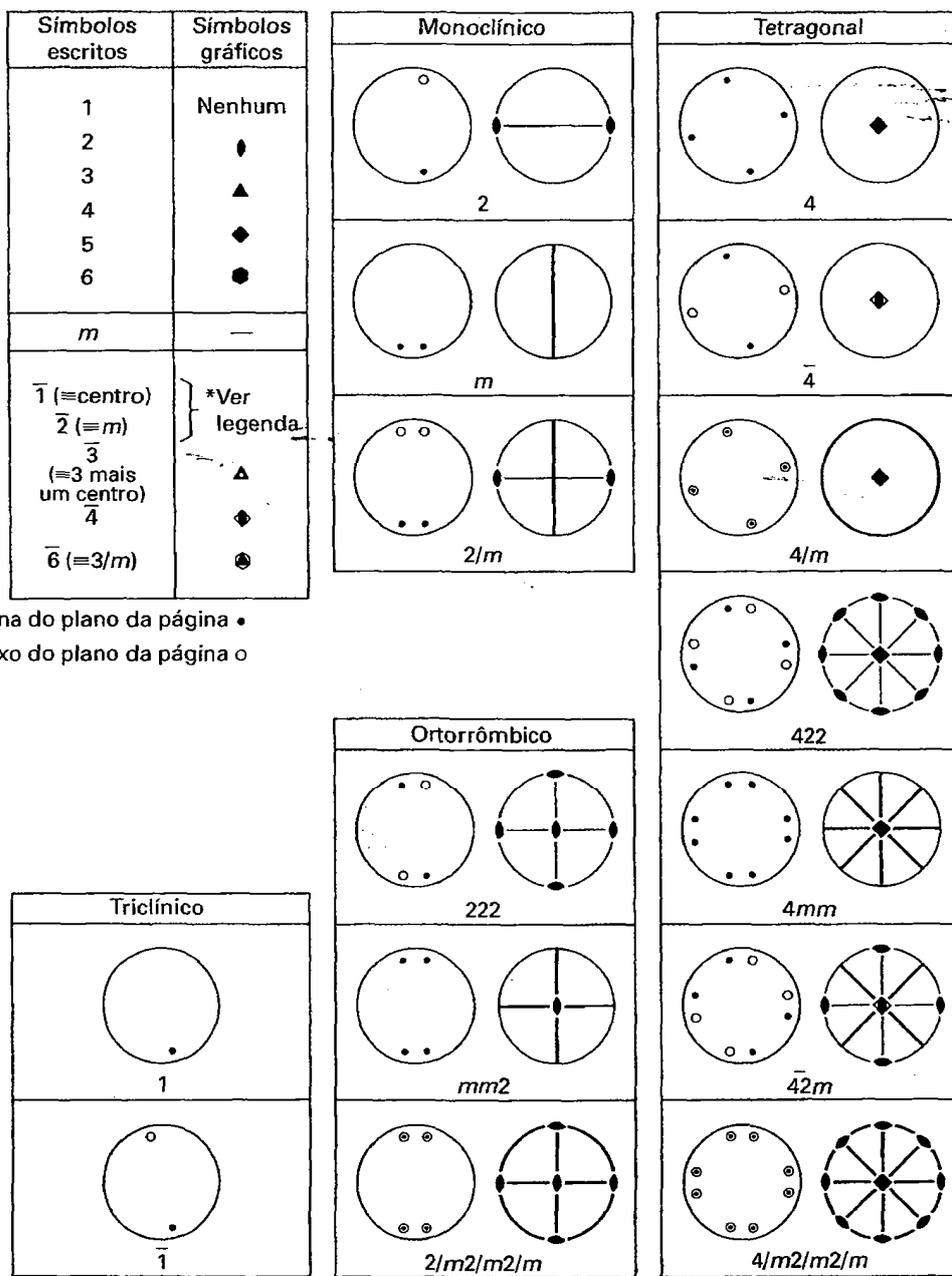


FIGURA 6.23 Representação gráfica das relações geométricas entre elementos de simetria e os 32 grupos pontuais. *R* e \bar{R} representam respectivamente rotação e rotoinversão. *R/m*, *Rm(m)* e *R2(2)* representam a combinação de uma rotação com um plano especular perpendicular, paralelo, ou com um eixo binário perpendicular. $\bar{R}2$ ou $\bar{R}m$ representa a combinação de um eixo de rotoinversão associada a um eixo binário perpendicular, ou a um plano especular paralelo (modificado da Fig. 1.15 de Bloss, F.D.1994. *Cristalography and Crystal Chemistry*, reimpressão do texto original de 1971; a referência completa pode ser encontrada no fim do capítulo; com permissão do autor).





(continua)

FIGURA 6.24 Representação gráfica da distribuição de motivos unitários compatíveis com os elementos de simetria de cada uma das 32 classes de cristais (grupos pontuais). Os símbolos para os elementos de simetria são fornecidos no canto superior esquerdo. Para todas as classes de cristais, com exceção dos triclinicos, há dois diagramas circulares, sendo que o diagrama da esquerda mostra a distribuição dos motivos unitários, e o da direita ilustra os elementos de simetria consistentes com esses. Os motivos unitários acima do plano da página são equivalentes àqueles abaixo do plano da página, mas são diferenciados por pontos (acima da página) e círculos (abaixo do plano da página). Os centros de simetria não são mostrados por meio de símbolos; sua presença pode ser deduzida a partir do arranjo dos motivos unitários. É utilizado o símbolo (m) para representar os planos especulares, em vez do símbolo $\bar{2}$. Os diagramas para o sistema monoclínico são representados na forma que os cristalógrafos denominam de "segunda orientação"*, segundo o qual m é vertical (perpendicular à página) e o eixo binário se dispõe em orientação leste-oeste. A simetria monoclínica também pode ser representada com o eixo de rotação binário perpendicular ao plano da página, orientando o plano especular paralelamente ao plano da página; isto é conhecido como "primeira orientação".

* N. de R. T.: Ou "orientação convencional".

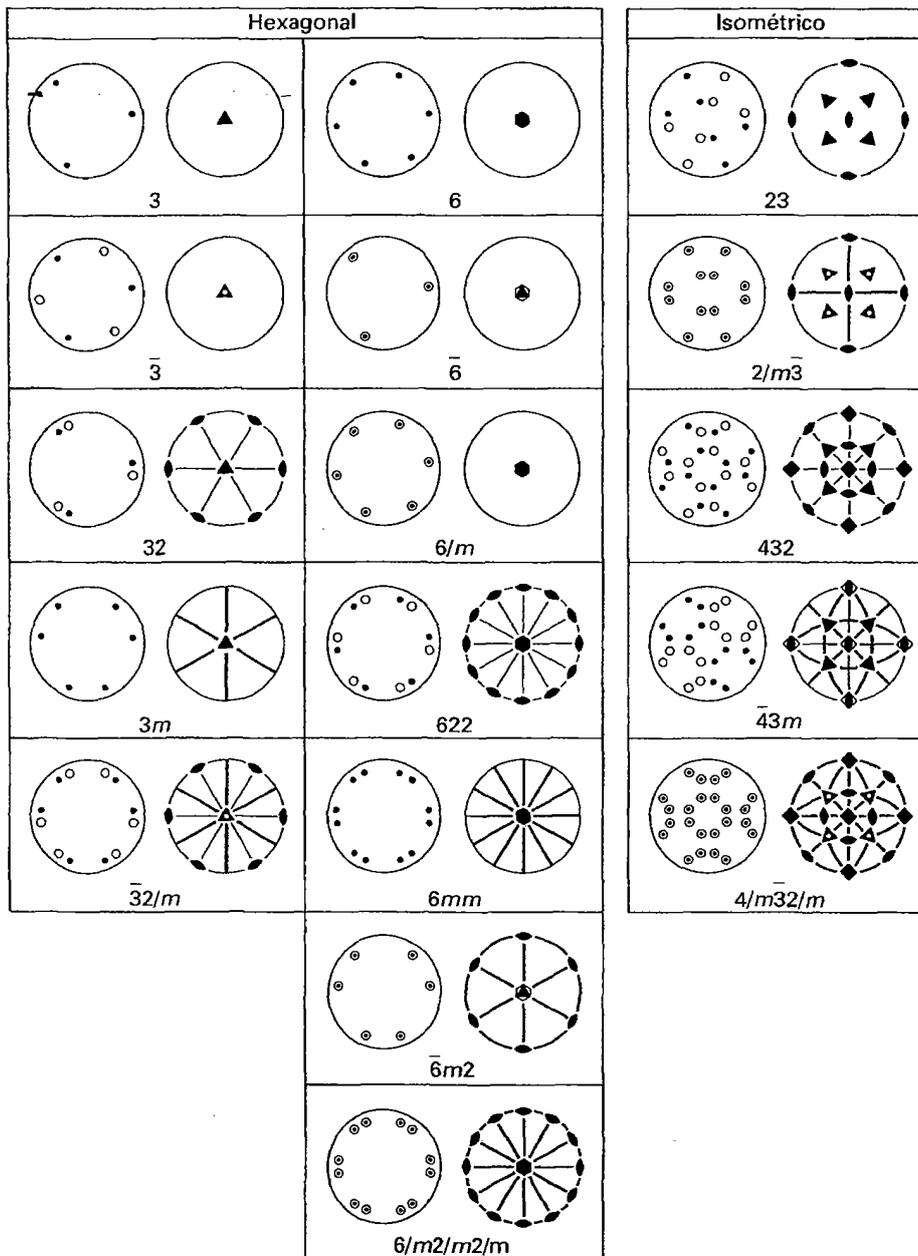


FIGURA 6.24 (continuação).

Dentre as 32 classes de cristais, há 21 desprovidas de centro de simetria e 11 têm centro. A Tabela 6.4 distingue as 32 classes de cristais de acordo com a ausência ou presença de centro de simetria. As 19 classes de cristais (ou grupos pontuais) mais importantes são listadas em negrito na Tabela 6.3. Esses são os grupos pontuais que contêm o maior número de minerais (e compostos sintéticos), como também os minerais que são geologicamente mais comuns. No Capítulo 9, a morfologia cristalina dessas 19 classes de cristais (grupos pontuais), organizada de acordo com os seis sistemas cristalinos, é tratada em detalhe. (Essas mesmas 19 classes de cristais são mostradas em animações no módulo II do CD-ROM, na Seção “Crystallography: Crystal Classes”.)

TABELA 6.4 As 32 classes de cristais agrupadas de acordo com a presença ou ausência de um centro de simetria

Sistema cristalino	Sem centro	Centro presente
Triclínico	1	$\bar{1}$
Monoclínico	$2, 2(= m)$	$2/m$
Ortorrômico	$222, mm2$	$2/m2/m2/m$
Tetragonal	$4, \bar{4}, 422$ $4mm, \bar{4}2m$	$4/m, 4/m2/m2/m$
Hexagonal	$3, 32, 3m$ $6, \bar{6}, 622$ $6mm, \bar{6}m2$	$\bar{3}, \bar{3}2/m$ $6/m, 6/m2/m2/m$
Isométrico	$23, 432, \bar{4}3m$	$2/m\bar{3}, 4/m\bar{3}2/m$

Sistemas cristalinos

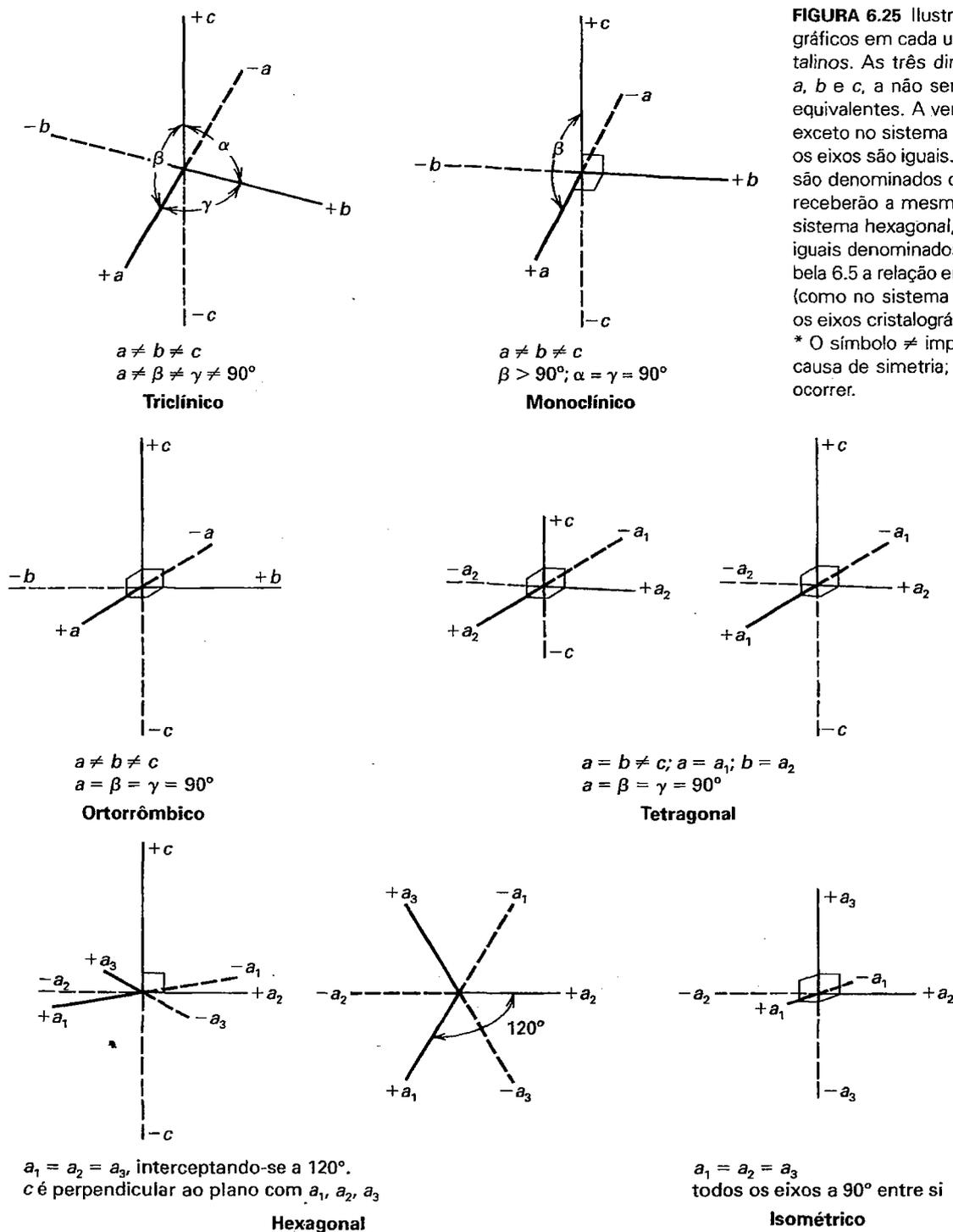
Várias das 32 classes de cristais têm características de simetria comuns, permitindo que sejam agrupadas em um dos seis sistemas cristalinos. (A Tabela 6.3 mostra o arranjo convencional dos sistemas cristalinos e das classes de cristais.) Há seis sistemas cristalinos, mas o sistema hexagonal tem duas subdivisões, hexagonal e romboédrica. Cada um dos sistemas cristalinos é definido por um conjunto de eixos cristalográficos.

Eixos cristalográficos

Ao descrevermos cristais, é conveniente referir as formas externas ou a simetria interna a um conjunto de três (ou quatro) eixos de referência. Essas linhas de referência imaginárias são conhecidas como eixos cristalográficos e são designadas a , b e c , exceto no sistema hexagonal, que tem quatro eixos cristalográficos, a_1 , a_2 , a_3 e c (Figs. 6.25, 6.26). A notação de a , b e c indica que cada eixo tem um comprimento diferente. As

FIGURA 6.25 Ilustrações dos eixos cristalográficos em cada um dos seis sistemas cristalinos. As três direções são denominadas a , b e c , a não ser que a simetria torne-as equivalentes. A vertical é denominada de c , exceto no sistema isométrico, no qual todos os eixos são iguais. Os dois eixos horizontais são denominados de a e b . Se forem iguais, receberão a mesma letra, como a_1 e a_2 . No sistema hexagonal, há três eixos horizontais iguais denominados de a_1 , a_2 e a_3 . Ver na Tabela 6.5 a relação entre a notação de simetria (como no sistema de Hermann-Mauguin) e os eixos cristalográficos.

* O símbolo \neq implica em desigualdade por causa de simetria; igualdade acidental pode ocorrer.



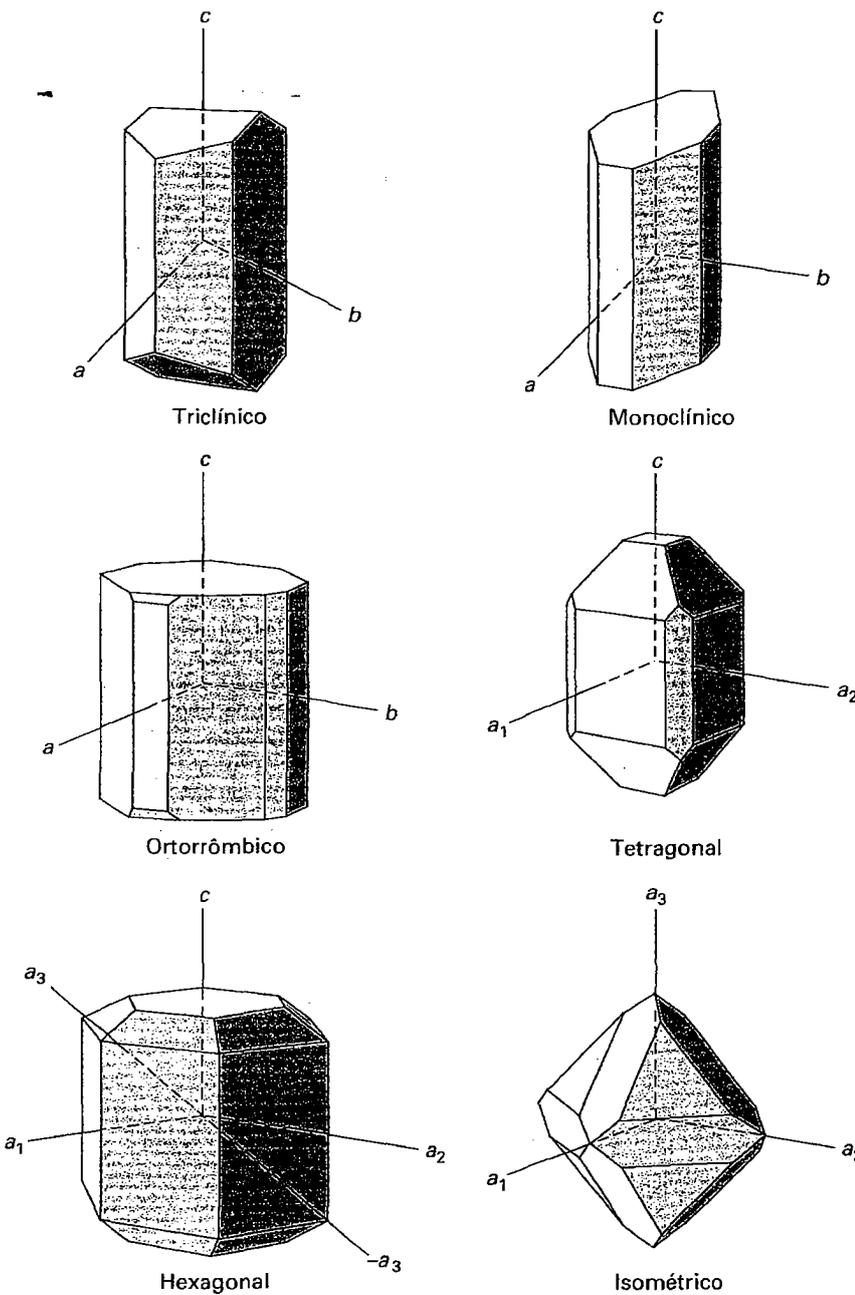


FIGURA 6.26 Representação gráfica da relação entre a morfologia dos cristais e a escolha dos eixos cristalográficos. Estes desenhos em perspectiva fornecem somente uma visualização qualitativa. Na Fig. 6.25 são fornecidos os comprimentos relativos dos eixos e ângulos entre eles.

extremidades desses eixos são designadas (+) ou (-) com a seguinte orientação: a extremidade positiva de *a* está na frente, a extremidade positiva de *b* fica à direita e a extremidade positiva de *c* fica em cima. Os ângulos entre as terminações positivas dos eixos são convencionalmente designados pelas letras gregas α , β e γ . O ângulo α está entre os extremos dos eixos *b* e *c*, β se situa entre *a* e *c*, e γ fica entre *a* e *b*.

Os seis sistemas cristalinos são definidos com base nos comprimentos relativos dos eixos cristalográficos e nos ângulos entre eles (ver também as Figs. 6.25 e 6.26):

Triclínico. Três eixos de comprimento desigual (*a*, *b*, *c*), todos se interceptando em ângulos diferentes (obliquos) ($\beta \neq \alpha \neq \gamma$).

Monoclínico. Três eixos de comprimento desigual (*a*, *b*, *c*), dois dos quais inclinados entre si em ângulo-obliquo, com o terceiro perpendicular ao plano que contém os outros dois ($\beta \neq 90^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$).

Ortorrômico. Três eixos mutuamente perpendiculares, todos com comprimento desigual (*a*, *b*, *c*, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Tetragonal. Três eixos mutuamente perpendiculares, dois dos quais (os eixos horizontais) são de igual comprimento (*a*₁ e *a*₂), mas o eixo vertical (*c*) é menor ou maior que os outros dois ($a_1 = a_2 \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Hexagonal. Esse sistema tem quatro eixos cristalográficos: três eixos horizontais iguais (a_1, a_2 e a_3) que jazem em um plano, com suas extremidades positivas fazendo um ângulo de 120° entre si; o quarto eixo (vertical) tem comprimento diferente (c) e é perpendicular ao plano dos outros três ($a_1 = a_2 = a_3 \neq c; \beta = 90^\circ$).

Isométrico. Três eixos mutuamente perpendiculares com o mesmo comprimento ($a_1 = a_2 = a_3$) ($a_1 = a_2 = a_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

Em geral, os eixos cristalográficos são locados paralelamente às interseções entre as principais faces. Esses eixos são, em muitos casos, fixados pela simetria inerente aos cristais e coincidem com eixos de simetria ou com normais aos planos de simetria (planos especulares). Por exemplo, no sistema monoclinico, o eixo de rotação binário é tomado como o eixo cristalográfico b , sendo b perpendicular ao plano especular. No sistema isométrico, os eixos a são os eixos ternários de simetria na classe cristalina de maior simetria (ver Tabela 6.5 para uma sinopse da inter-relação entre elementos de simetria e a escolha dos eixos cristalográficos). Em alguns cristais, pode haver mais de uma possibilidade de escolha dos eixos cristalográficos quando a seleção é feita com base somente na morfologia. De forma ideal, os eixos devem ser

paralelos às arestas da cela unitária, e seus comprimentos proporcionais a estas. Uma representação gráfica da relação entre os eixos cristalográficos escolhidos e a morfologia é mostrada na Fig. 6.26.

Notação cristalográfica de planos

O sistema de notação que é utilizado em cristalografia para referência a planos e eixos (ou zonas), e que é deduzido a partir das formas externas dos cristais, baseia-se na escolha adequada dos eixos e a partir de algumas medições simples. Essa notação é uma ferramenta poderosa para visualizar cristais e trabalhar com eles.

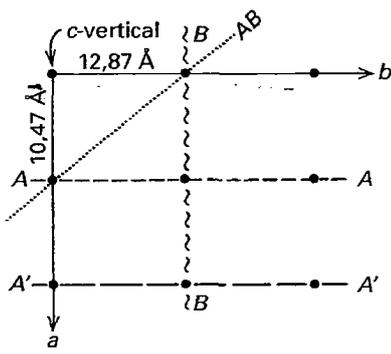
Interseções de faces

Uma face cristalina pode ser definida ao avaliarmos qual eixo (ou eixos) cristalinos ela intercepta. Assim, ao descrever uma face cristalina é necessário determinar o sistema cristalino ao qual o mineral pertence, para orientar adequadamente o cristal, e então determinar se uma face é paralela ou se intercepta os vários planos cristalográficos. Por exemplo, uma face pode ser paralela a dois eixos e interceptar o terceiro, ou ser paralela a um eixo e interceptar os outros dois, como também interceptar os três eixos. Além disso, deve-se determinar a qual

TABELA 6.5 Simetria característica e relações entre eixos de cristais e notações de simetria dos sistemas cristalinos

Classe cristalina	Sistema	Simetria característica	Notação de Hermann-Mauguin
1, $\bar{1}$	Triclinico	Somente simetria unitária (inversão ou identidade)	Como resultado da baixa simetria, não há condicionantes cristalográficas
2, $m, 2/m$	Monoclinico	1 eixo binário de rotação e/ou plano especular	O eixo binário é tomado como o eixo b , e o plano especular (o plano $a-c$) é vertical (segunda orientação)
222, $mm2$ 2/m2/m2/m	Ortorrômbico	3 direções mutuamente perpendiculares em torno da qual há uma simetria binária (2 ou m)	Os símbolos referem-se aos elementos de simetria na ordem a, b, c ; os eixos binários coincidem com os eixos cristalográficos.
4, $\bar{4}, 4/m$ 422, $4mm$ 42m, $4/m2/m2/m$	Tetragonal	1 eixo quaternário	O eixo quaternário coincide com o eixo c ; o segundo símbolo (quando presente) refere-se às direções axiais (a_1 e a_2); o terceiro símbolo (quando presente) corresponde a direções de 45° em relação a a_1 e a_2 .
6, $\bar{6}, 6/m$ 622, $6mm$ $\bar{6}m2, 6/m2/m2/m$ 3, $\bar{3}, 32,$ 3m, $32/m$	Hexagonal*	1 eixo senário 1 eixo ternário	O primeiro número refere-se ao eixo c ; o segundo e terceiro números (quando presentes) referem-se respectivamente a elementos de simetria paralelos e perpendiculares aos eixos cristalográficos a_1, a_2 e a_3 .
23, $2/m\bar{3}$ 432, $\bar{4}3m$ 4/m $\bar{3}2/m$	Isométrico	4 eixos ternários, cada um inclinado a $54^\circ44'$ em relação aos eixos cristalográficos (ver Fig. 6.18)	O primeiro número refere-se aos três eixos cristalográficos a_1, a_2 e a_3 ; o segundo número refere-se às quatro direções diagonais de simetria ternária (entre vértices de um cubo); o terceiro número ou símbolo (quando presente) refere-se às seis direções entre as arestas de um cubo.

* A orientação dos elementos de simetria correntemente utilizada em duas classes cristalinas do sistema hexagonal não é óbvia. São as classes $\bar{6}m2$ e $3m$. Embora a locação dos eixos senário e ternário seja clara, a locação do próximo elemento de simetria não é óbvia. Em $\bar{6}m2$, o terceiro símbolo (correspondente aos eixos de rotação binários) coincide com as perpendiculares a a_1, a_2 e a_3 ; as letras m são coincidentes com essas mesmas direções. Na notação $3m$ os m são locados em direções perpendiculares a a_1, a_2 e a_3 .



Interseções de
 AA - $1a: \infty b: \infty c$
 A'A' - $2a: \infty b: \infty c$
 BB - $\infty a: 1b: \infty c$
 AB - $1a: 1b: \infty c$

(a)

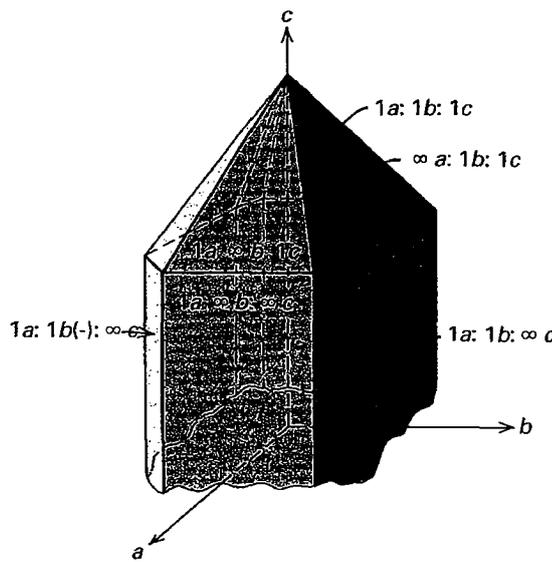


FIGURA 6.27 (a) Interseções de alguns planos (anotados por letras maiúsculas) em um retículo ortorrômbico visto perpendicularmente ao eixo *c*. As letras *a* e *b* representam direções cristalográficas no cristal e são equivalentes aos eixos *a* e *b* na figura da direita. Os quatro pontos na parte superior esquerda delineiam uma cela unitária de quatro faces cristalinas da metade superior de um cristal ortorrômbico. Algumas dessas interseções são mostradas em um plano, em (a).

distância *relativa* a face intercepta os diferentes eixos. A Figura 6.27 ilustra um plano *a-b* (visto a partir de *c*, como num plano) de um cristal ortorrômbico.

O retículo mostrado na Fig. 6.27a representa a repetição de uma unidade retangular com origem no canto superior esquerdo. Um plano *AA* do retículo (linhas curtas tracejadas na Fig. 6.27a) é paralelo aos eixos *b* e *c* e intercepta o eixo *a* a certa distância (considerada como comprimento unitário) a partir da origem, ao longo do eixo *a*. Para indicar que a face intercepta um eixo, o comprimento no qual o eixo interceptado é registrado. Para indicar que a face é paralela a um eixo, e assim nunca intercepta esse eixo, emprega-se o símbolo ∞ . As interseções para o plano *AA*, portanto, são: $1a, \infty b, \infty c$. De forma similar, o plano *A'A'*, que é paralelo a *AA*, mas intercepta o eixo *a* a uma distância correspondente a dois comprimentos unitários (dois nós a partir da origem), teria interseções $2a, \infty b, \infty c$. O plano *BB*, que é paralelo aos eixos *a* e *c* e que intercepta o eixo *b* a uma distância unitária, tem as seguintes interseções: $\infty a, 1b, \infty c$. O plano *AB* intercepta os dois eixos horizontais (*a* e *b*) a um comprimento unitário, mas é paralelo a *c*, levando a interseções $1a, 1b, \infty c$. O plano que intercepta os três eixos em comprimento unitário de distância teria as interseções $1a, 1b$ e $1c$. A Fig. 6.27b mostra, em um cristal ortorrômbico, várias faces cristalinas, algumas das quais são paralelas aos planos do retículo mostrado na Fig. 6.27a. Lembre que todos os eixos cristalográficos interceptam-se mutuamente no centro do cristal. Portanto, para determinar o comprimento relativo no qual uma face intercepta um eixo, o eixo deve começar no centro do cristal. Lembre também que interseções de faces mostradas nas faces cristalinas (na Fig. 6.27b) são valores estritamente *relativos* e não indicam comprimentos reais.

Quando interseções são atribuídas às faces de um cristal, sem nenhum conhecimento das dimensões de sua cela unitária, uma face

que cortar todos os três eixos recebe arbitrariamente as unidades $1a, 1b$ e $1c$. Essa face, que é denominada **face unitária**, é geralmente a maior, caso haja várias faces cortando todos os três eixos. A Fig. 6.28 mostra um cristal ortorrômbico no qual todas as faces cortam todos os três eixos cristalográficos. A maior face (sombreada) interceptando todos os três eixos cristalográficos nas suas extremidades positivas é a face unitária. Suas interseções são $1a, 1b$ e $1c$, conforme mostrado. As interseções da face menor acima dela podem agora ser

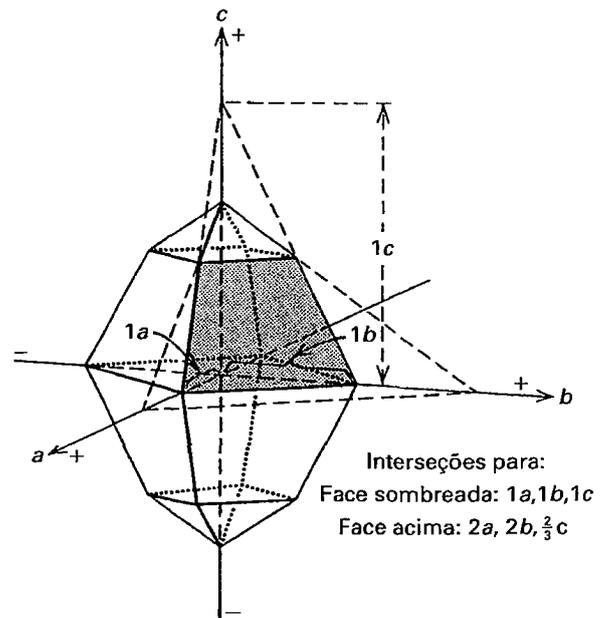


FIGURA 6.28 Interseções relativas das faces de um cristal ortorrômbico, onde todas as faces cortam os três eixos cristalográficos.

estimadas se estendermos as arestas desta face menor nas direções dos eixos *a* e *b*, anotando as distâncias em que os eixos são cortados, relativamente à face unitária. Essa face intercepta os eixos *a* e *b* a uma distância equivalente ao dobro do comprimento da face unitária, mas intercepta o eixo *c* a um comprimento equivalente a 2/3 daquela distância. Portanto, as interseções da face superior, tornam-se 2*a*, 2*b* e 2/3*c* em relação à face unitária. Essas interseções podem ser divididas pelo fator 2, resultando 1*a*, 1*b* e 1/3*c*. Esse exemplo ilustra o fato de que as unidades 1*a* 1*b* não representam distâncias verdadeiras nas quais os eixos cristalográficos são cortados, expressando apenas valores relativos. As interseções de uma face não têm qualquer relação com o seu tamanho, pois uma face pode ser movida paralelamente a si mesma por qualquer distância sem que haja mudança nos valores relativos das suas interseções com os eixos cristalográficos.

Índices de Miller



Vários métodos de notação foram criados para expressar as interseções das faces cristalinas com os eixos dos cristais. O de uso mais universal é o sistema de índices proposto por W.H. Miller, que tem muitas vantagens em relação ao sistema de interseções de faces descrito anteriormente.

Os índices de Miller de uma face consistem em uma série de números inteiros que foram derivados das interseções por meio de inversão e, se necessário, com subseqüente simplificação de frações.

Os índices de uma face são sempre atribuídos para que os três números (quatro no sistema hexagonal) refiram-se respectivamente aos eixos *a*, *b* e *c*, e, portanto, as letras que indicam os eixos são omitidas. Da mesma forma que as interseções, os

índices de Miller expressam uma razão, mas, para abreviar, o sinal da razão é omitido.

Com referência à Fig. 6.28, as duas faces superiores, que cortam os elementos positivos dos eixos cristalográficos, têm interseções 1*a*, 1*b*, 1*c*, e 2*a*, 2*b*, 2/3*c*, respectivamente. A inversão dessas interseções leva a 1/1 1/1 1/1 e 1/2 1/2 3/2, respectivamente. Na face unitária, isso se reduz a um índice de Miller (111). Na face superior, a simplificação das frações, todas multiplicadas por 2, leva a um índice de Miller (113). O índice de Miller (111) é lido como "um-um-um". Os índices de Miller são colocados entre parênteses para que sejam distinguidos dos símbolos similares utilizados para designar formas cristalinas, zonas e direções axiais (ver o texto a seguir). As vírgulas são usadas nos índices de Miller somente quando números de dois dígitos aparecem, como em (1,14,3).

Exemplos adicionais de conversões de interseções em índices de Miller para um retículo isométrico e faces cristalinas são mostrados na Fig. 6.29. Nas faces que interceptam extremidades negativas de eixos cristalinos, é colocada uma barra sobre o número apropriado, como mostra a Fig. 6.30. Por exemplo, (1 $\bar{1}$ 1) é lido como "um, menos um, um", ou "um, barra um, um". Note que, quando $\bar{1}$ ("barra um") é parte de uma representação de índice de Miller, não é o mesmo que um eixo de rotação, que se refere a um elemento de simetria. (Uma animação interativa sobre a derivação de índices de Miller está disponível no módulo II do CD-ROM, na Seção "Crystallography: Miller Indices").

Quando as interseções exatas não são conhecidas, é conveniente em alguns casos utilizar um símbolo geral (*hkl*) para os índices de Miller. Nesse caso, *h*, *k* e *l* são, respectivamente, inversos das interseções racionais, porém indefinidos, ao longo dos eixos *a*, *b* e *c*. O símbolo (*hkl*) indicaria que uma face corta todos os três eixos cristalográficos sem implicar

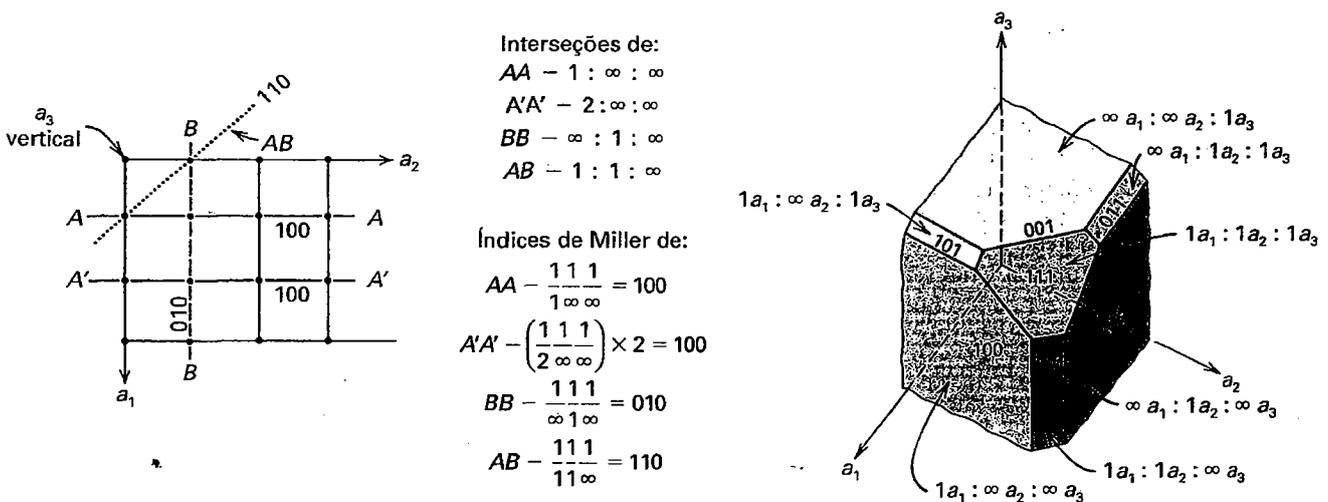


FIGURA 6.29 (a) Vista em plano mostrando interseções e índices de Miller de alguns planos em um retículo isométrico. (b) Interseções e índices de Miller de algumas faces que modificam os vértices e arestas de um cubo.

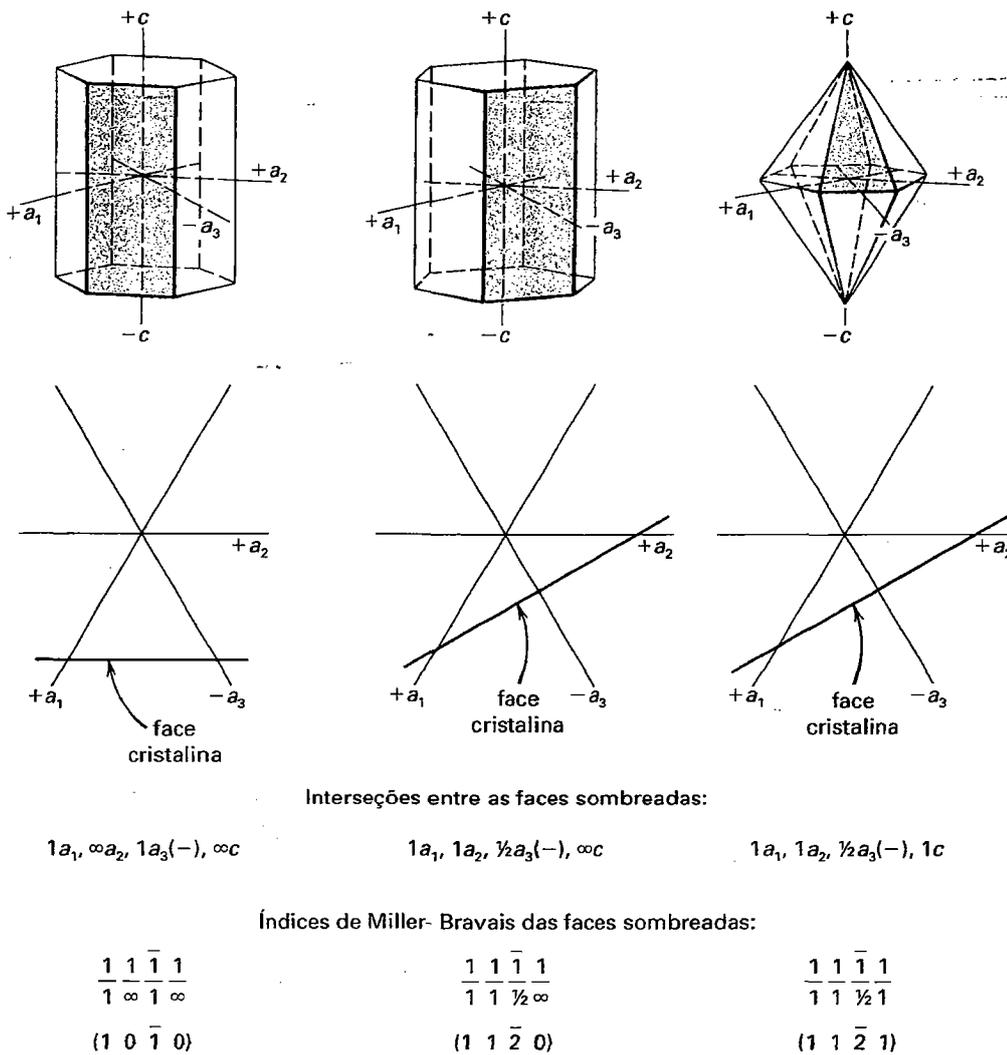


FIGURA 6.31 Derivação do índice de Miller-Bravais de quatro dígitos a partir das interseções entre três diferentes faces cristalinas no sistema hexagonal.

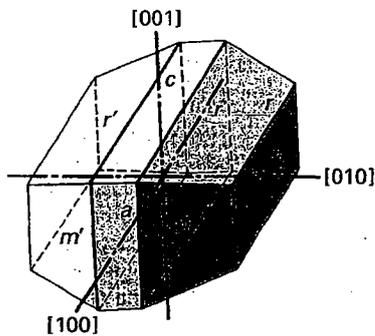


FIGURA 6.32 Zonas do cristal e eixos de zona indicados por índices de Miller entre colchetes. As interseções entre faces m' , a , m e b pertencem à zona [001] e as interseções das faces r' , c , r e b pertencem à zona [100].

As formas têm as mesmas propriedades químicas e físicas, pois são todas compostas por átomos de mesma natureza com o mesmo arranjo geométrico (ver a Fig. 6.22). Nas representações gráficas de cristais, cada face pertencente à mesma forma é nomeada com a mesma letra (Fig. 6.33).

É importante entender a relação entre forma e o conteúdo de simetria de um cristal. Se uma face individual de uma forma for selecionada e forem aplicadas todas as operações de simetria da classe cristalina, podem-se gerar as faces restantes naquela forma. Por exemplo, o desenvolvimento inteiro da forma para a face cristalina (111), com base no conteúdo de simetria de duas classes cristalinas, 1 (no sistema triclinico) e $4/m \bar{3} 2/m$ (no sistema isométrico), é mostrado na Fig. 6.34. No caso da simetria 1 (que é equivalente ao centro de simetria), uma face adicional é gerada pela in-

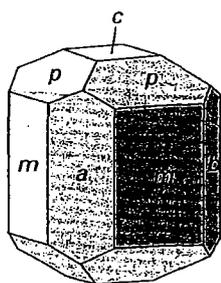


FIGURA 6.33 Utilização de letras para nomear formas em ilustrações de cristais. É utilizada a mesma letra para faces que pertencem à mesma forma.

versão da face original (111) por meio da origem dos três eixos cristalográficos. Essa face adicional terá índices (111). Essa forma consiste em somente duas faces paralelas, e é conhecida como **pinacóide**. Para a face 111 do sistema isométrico, os elementos de simetria para $4/m \bar{3} 2/m$ vão gerar

sete faces adicionais equivalentes a (111), com índices $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (111) (111) (111) (111) (111). Cada uma das faces corta todos os três eixos cristalográficos em comprimentos iguais e, portanto, tem a mesma relação com os elementos de simetria. Essa forma é conhecida como um **octaedro**. Assim, o número de faces que pertence a uma forma é uma função do conteúdo de simetria do cristal (ou grupo pontual). A distribuição de formas nos 32 grupos pontuais é fornecida nas tabelas A2.1 a A3.4, no Apêndice 3.

Embora as faces de uma forma possam ter diferentes tamanhos e aparências devido à distorção do cristal (ver Fig. 2.2), sua similaridade é frequentemente evidenciada por estriações naturais, figuras de corrosão ou crescimentos, conforme mostrado na Fig. 6.35. Um cubo de pirita tem a forma de um cubo, mas, observado em detalhe, pode-se ver que as seis diferentes faces têm estrias em diferentes direções e são relacionadas entre si por rotação ternária. Em alguns cristais, as diferenças entre faces de diferentes formas pode ser notada somente por meio de corrosão com ácido. Nas Figs. 6.35a e b,

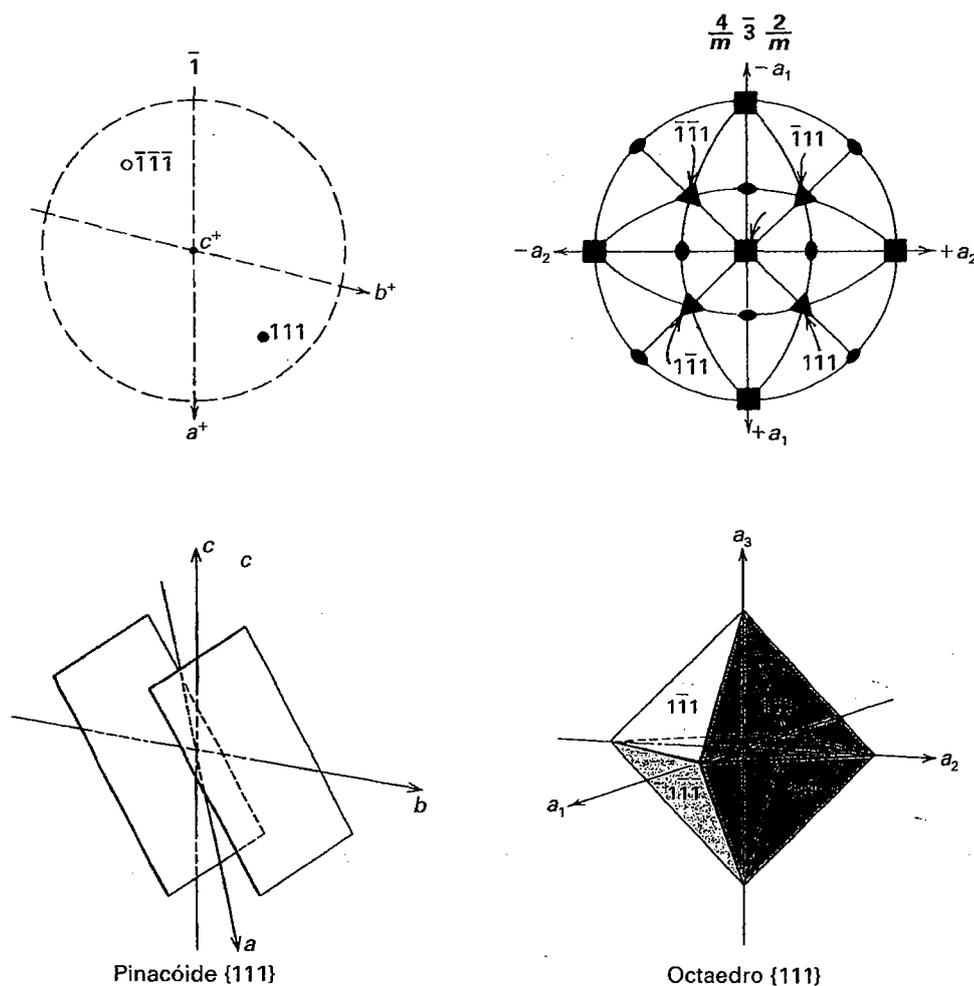


FIGURA 6.34 Desenvolvimento de uma forma a partir de uma face com índice de Miller (111) nas classes cristalinas $\bar{1}$ e $4/m \bar{3} 2/m$. No caso da simetria $\bar{1}$, somente uma forma com duas faces, um pinacóide, se desenvolve. Para a classe $4/m \bar{3} 2/m$, sete outras faces se desenvolvem para formar um octaedro. Na ilustração em cima e à esquerda, o polo para a face (111) coincide com a posição do eixo ternário de rotoinversão. As faces no topo dos cristais são geralmente representadas como pontos, e aquelas na parte inferior, por círculos abertos. No octaedro, somente as posições das quatro faces da frente são mostradas por índices de Miller; há um conjunto similar de quatro faces atrás.

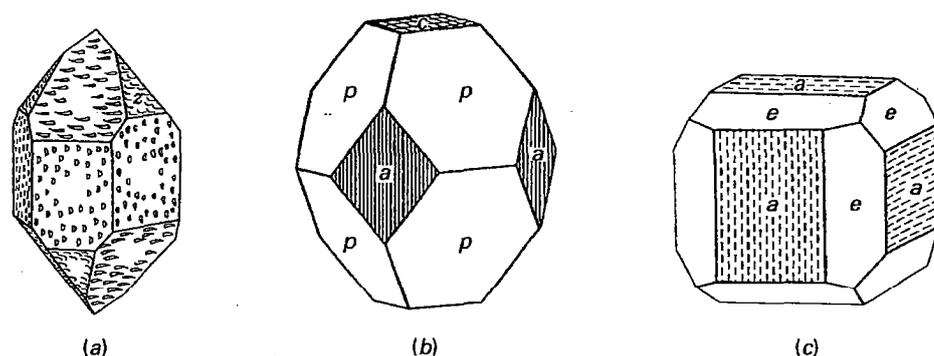


FIGURA 6.35 Formas diferentes comumente se manifestam com aparência diferente, tais como estriações. (a) Quartzo - hexagonal. (b) Apofilita - hexagonal. (c) Pirita - isométrica.

os cristais têm três formas, cada uma das quais com aparência física diferente das outras e marcada com uma letra; na Fig. 6.35c, há duas formas.

Os índices de Miller também podem ser usados como índices de forma e são então colocados entre chaves, como em $\{hkl\}$, ou, por exemplo, $\{010\}$. Assim, na Fig. 6.34, $\{111\}$ se refere a uma face específica, enquanto $\{111\}$ engloba todas as faces daquela forma. Ao escolher um símbolo de forma, é desejável selecionar, se possível, o símbolo de face com dígitos positivos: 111 ao invés de $\{111\}$. Em cada classe de cristais, há uma forma cujas faces interceptam todos os eixos cristalográficos em diferentes comprimentos; essa é a **forma geral**, $\{hkl\}$. Todas as outras formas que possam estar presentes são **formas especiais**. Nos sistemas ortorrômbico, monoclinico e triclinico, $\{111\}$ é uma forma geral, pois as unidades de comprimento ao longo de cada eixo cristalográfico são diferentes ($a \neq b \neq c$). Em sistemas cristalinos de simetria mais alta nos quais as distâncias unitárias ao longo de um ou mais eixos cristalográficos são as mesmas, uma forma geral deve interceptar os eixos semelhantes em diferentes múltiplos do comprimento unitário. Assim, $\{121\}$ é uma forma geral no sistema tetragonal (porque $a_1 = a_2 = a_3$). O conceito de forma geral pode também ser relacionado aos elementos de simetria de uma classe cristalina específica. Uma face (hkl) não será paralela ou perpendicular a um eixo ou plano de simetria, seja qual for a classe cristalina. Uma forma especial, entretanto, consiste em faces que são paralelas ou perpendiculares aos elementos de simetria, em uma dada classe cristalina. Na maior parte das classes de cristais, a forma geral consiste em um número de faces maior que qualquer forma especial da mesma classe (ver também as Tabelas A3.1 a A3.4 no Apêndice 3).

Na Fig. 6.34, uma forma com duas faces e uma forma com oito faces foram desenvolvidas. A forma de duas faces $\{111\}$ da classe cristalina 1 é tida como uma **forma aberta**, por consistir em duas faces paralelas que não encerram o espaço (ver também a Fig. 6.36). A forma de oito faces $\{111\}$ da classe $4/m\bar{3}2/m$ é uma forma fechada, pois as oito faces, juntas, encerram espaço (ver as Figs. 6.30 e 6.34). Um cristal

pode consistir em uma única forma, se a mesma for fechada. Entretanto, como qualquer combinação de formas necessita encerrar espaço, um mínimo de duas formas abertas é necessário. As duas podem coexistir ou estar combinadas com outras formas fechadas ou abertas. As várias combinações de formas compatíveis são dadas nas Tabelas A3.1 a A3.4, no Apêndice 3.

Nomes de formas

Neste texto, é utilizado um esquema de nomenclatura de formas originalmente proposto por Groth em 1895 e modificado por A.F. Rogers em 1935. Esse esquema reconhece 48 tipos de formas cristalinas com base nas relações angulares das faces cristalinas. Dessas 48 formas, 32 são as formas gerais nas 32 classes de cristais (ou grupos pontuais); 10 são formas especiais, fechadas, do sistema isométrico; e 6 são formas abertas especiais (prismas) dos sistemas hexagonal e tetragonal. Nesse esquema de nomenclatura, o nome de cada uma das 32 formas gerais, $\{hkl\}$ (ou $\{hk\bar{l}\}$ no sistema hexagonal) vem a ser também o nome descritivo de cada uma das 32 classes de cristais. Por exemplo, em $\bar{1}$ a forma geral $\{hkl\}$ é uma face de duas faces conhecida como um **pinacoide**, e o nome descritivo para $\bar{1}$ é **classe pinacoidal**. Da mesma forma, o nome da forma geral $\{hkl\}$ em $4/m\bar{2}/m\bar{2}/m$ (do sistema tetragonal) é **bipirâmide ditetragonal**; correspondentemente, a classe $4/m\bar{2}/m\bar{2}/m$ é comumente denominada de **classe bipiramidal-ditetragonal**. Uma discussão mais aprofundada a respeito das classes cristalinas e de suas formas pode ser encontrada no Capítulo 9.

Outro sistema similar de nomenclatura das formas foi desenvolvido pelos cristalógrafos do Instituto Fedorov, de Moscou, Rússia. Entretanto, devido à simplicidade, o esquema de Groth-Rogers é usado no presente texto. Embora os nomes de formas sejam frequentemente úteis, tais nomes não são absolutamente necessários, pois uma forma é definida unicamente por uma combinação dos seus índices de Miller e pela notação de Hermann-Mauguin da simetria do seu grupo pontual.

Ilustração e descrição das formas

As formas listadas nas Tabelas 6.6 e 6.7 são ilustradas na Fig. 6.36. No caso dos prismas, pirâmides e bipirâmides (números 5 a 25 na Fig. 6.36), as representações tridimensionais não conseguem ilustrar adequadamente as formas das seções transversais. Por esse motivo, os vários prismas numerados de 5 a 11 são acompanhados de uma seção transversal perpendicular ao eixo longo do prisma; as formas de outras seções transversais representam seções perpendiculares aos eixos mais longos das pirâmides (números 12 a 18) e bipirâmides (números 19 a 25). O conteúdo total de simetria de cada uma dessas formas é discutido detalhadamente em "Dezenove dos trinta e dois grupos pontuais", no Capítulo 9. A seguir, temos uma breve discussão das 48 formas, sendo que os números se referem à

TABELA 6.6 Os nomes dos 33 diferentes tipos de formas cristalinas não isométricas*

Nome de acordo com o sistema de Groth-Rogers	Número de faces
1. Pédio	1
2. Pinacoide	2
3. Domo	2
4. Esfenoide	2
5. Prisma rômbo	4
6. Prisma trigonal	3
7. Prisma ditrigonal	6
8. Prisma tetragonal	4
9. Prisma ditetragonal	8
10. Prisma hexagonal	6
11. Prisma dihexagonal	12
12. Pirâmide rômbo	4
13. Pirâmide trigonal	3
14. Pirâmide ditrigonal	6
15. Pirâmide tetragonal	4
16. Pirâmide ditetragonal	8
17. Pirâmide hexagonal	6
18. Pirâmide dihexagonal	12
19. Bipirâmide rômbo	8
20. Bipirâmide trigonal	6
21. Bipirâmide ditrigonal	12
22. Bipirâmide tetragonal	8
23. Bipirâmide ditetragonal	16
24. Bipirâmide hexagonal	12
25. Bipirâmide dihexagonal	24
26. Trapezoedro trigonal	6
27. Trapezoedro tetragonal	8
28. Trapezoedro hexagonal	12
29. Escalenoedro tetragonal	8
30. Escalenoedro hexagonal	12
31. Romboedro	6
32. Disfenoide rômbo	4
33. Disfenoide tetragonal	4

Número total de formas = 33

* É fornecido o número de faces em cada forma. Os números à esquerda referem-se à Fig. 6.36.

TABELA 6.7 Os nomes dos 15 diferentes tipos de formas do sistema isométrico*

Nome de acordo com o sistema de Groth-Rogers	Número de faces
34. Cubo	6
35. Octaedro	8
36. Dodecaedro (rômbo)	12
37. Tetrahexaedro	24
38. Trapezoedro	24
39. Tris octaedro	24
40. Hexa octaedro	48
41. Tetraedro	4
42. Tristetraedro	12
43. Dodecaedro deltoide	12
44. Hextetraedro	24
45. Giroide	24
46. Piritoadro	12
47. Diploide	24
48. Tetartoide	12

* É fornecido o número de faces em cada forma. Os números à esquerda referem-se à Fig. 6.36.

Fig. 6.36. Para a distribuição dessas formas em função das 22 classes cristalinas, veja as Tabelas A3.1 a A3.4, no Apêndice 3.

Péδιο. Uma forma composta de uma única face (1).

Pinacoide. Uma forma aberta composta de duas faces paralelas (2).

Domo. Uma forma consistindo em duas faces simétricas não paralelas em relação a um plano especular (m) (3).

Esfenoide. Duas faces simétricas não paralelas em relação a um eixo de rotação binário (4).

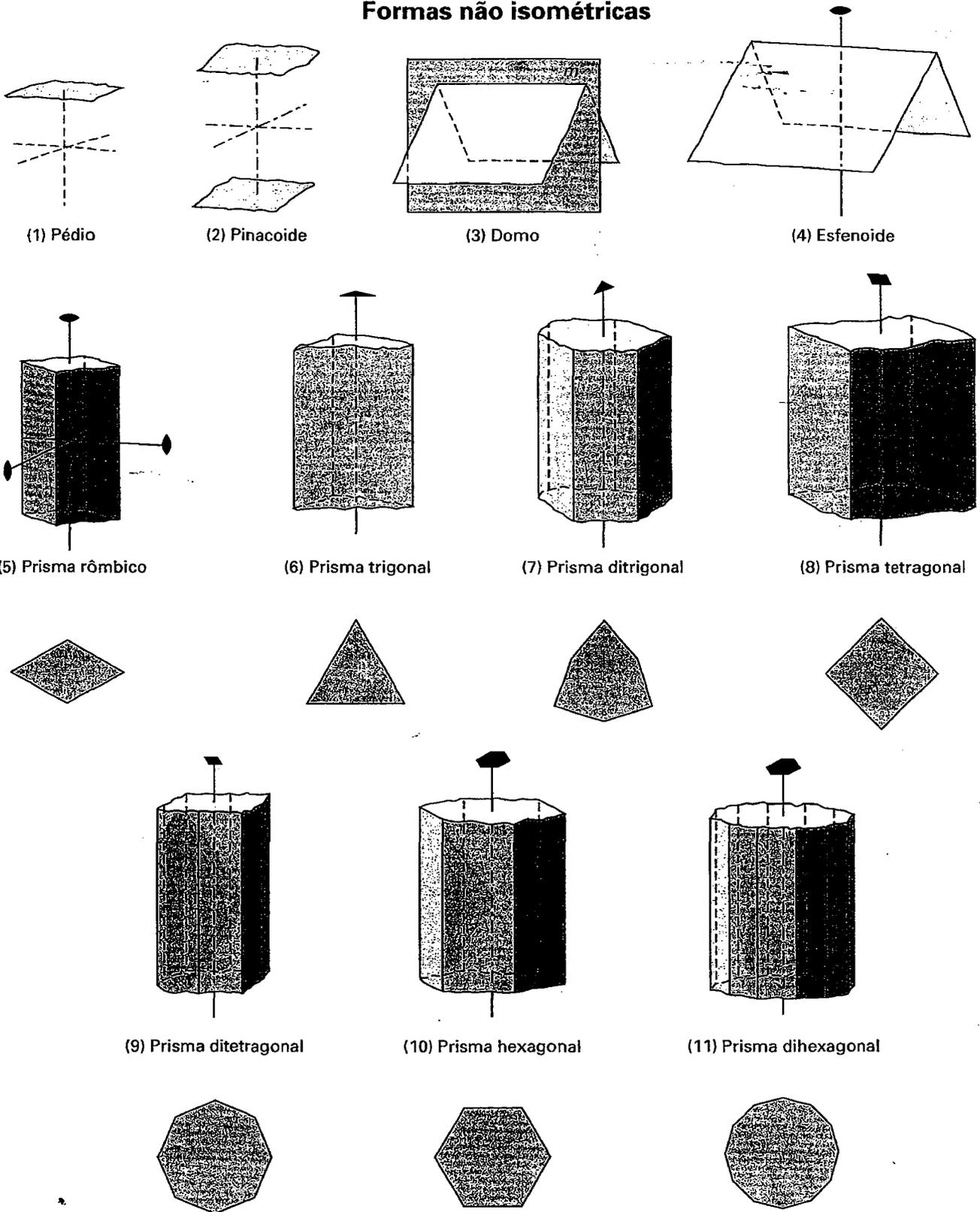
Prisma. Uma forma aberta composta de 3, 4, 6, 8 ou 12 faces, todas paralelas ao mesmo eixo. Com exceção para alguns prismas do sistema monoclinico, o eixo é um dos planos cristalográficos (5-11).

Pirâmide. Uma forma aberta composta de 3, 4, 6, 8 ou 12 formas que se encontram em um ponto (12-18).

Bipirâmide. Uma forma fechada tendo 6, 8, 12, 16 ou 24 faces (19-25). Uma bipirâmide pode ser considerada como a junção de duas pirâmides, por reflexão de uma delas na outra, por meio de um plano especular horizontal. As faces encontram-se em dois pontos.

Trapezoedro. Uma forma fechada que tem 6, 8 ou 12 faces no total, sendo que 3, 4 ou 6 faces superiores são deslocadas em relação a 3, 4 ou 6 faces inferiores (26-28). Essas formas são resultados da combinação de um eixo ternário, quaternário ou senário combinado com eixos binários perpendiculares. Além disso, há um *trapezoedro* isométrico (38), que é uma forma com 24 faces. Em um trapezoedro individual bem formado, cada face é um trapézio.

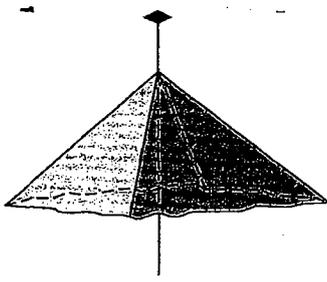
Formas não isométricas



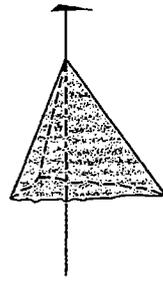
(continua)

FIGURA 6.36 As 48 diferentes formas de cristais e alguns dos seus elementos de simetria.

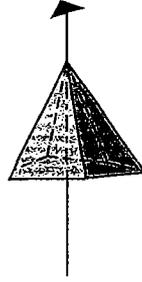
Formas não isométricas (continuação)



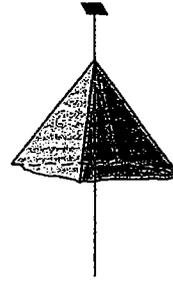
(12) Pirâmide rômica



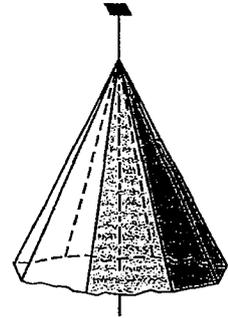
(13) Pirâmide trigonal



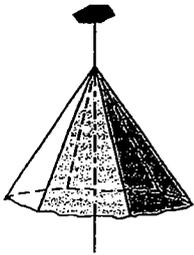
(14) Pirâmide ditrigonal



(15) Pirâmide tetragonal



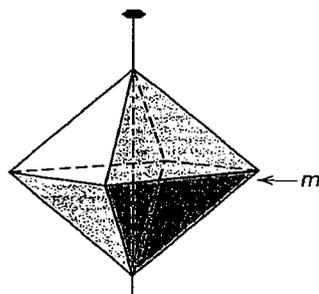
(16) Pirâmide ditetragonal



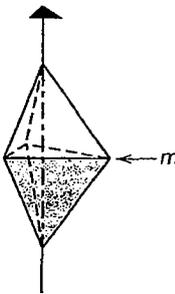
(17) Pirâmide hexagonal



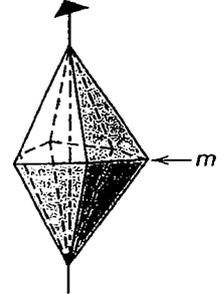
(18) Pirâmide dihexagonal



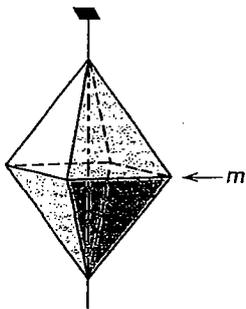
(19) Bipirâmide rômica



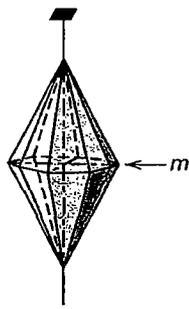
(20) Bipirâmide trigonal



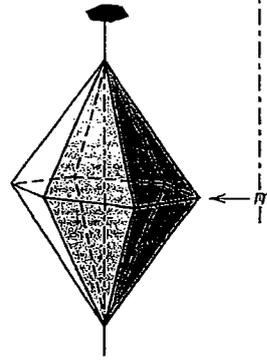
(21) Bipirâmide ditrigonal



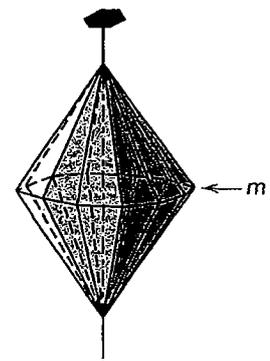
(22) Bipirâmide tetragonal



(23) Bipirâmide ditetragonal



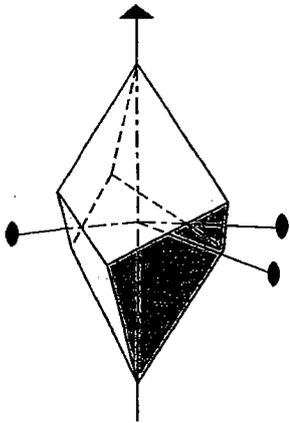
(24) Bipirâmide hexagonal



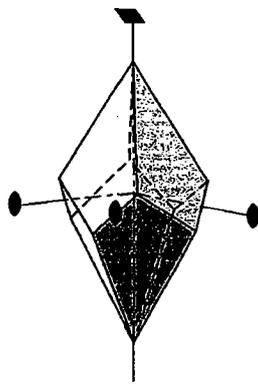
(25) Bipirâmide dihexagonal

(continuação da Fig. 6.36)

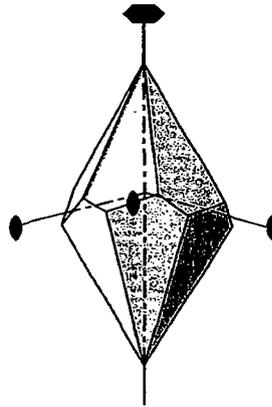
Formas não isométricas (continuação)



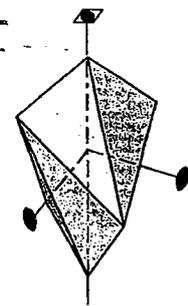
(26) Trapezoedro trigonal



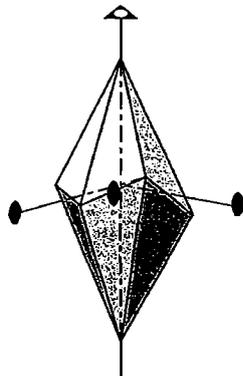
(27) Trapezoedro trigonal



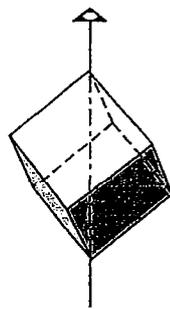
(28) Trapezoedro hexagonal



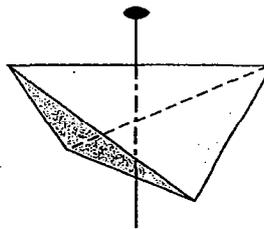
(29) Trapezoedro tetragonal



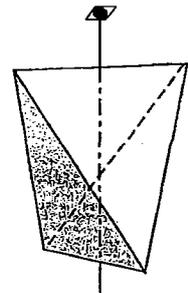
(30) Escalenoedro hexagonal



(31) Romboedro

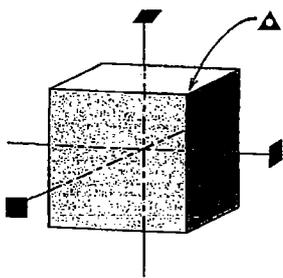


(32) Disfenoide rômboico

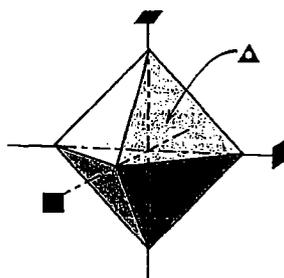


(33) Disfenoide tetragonal

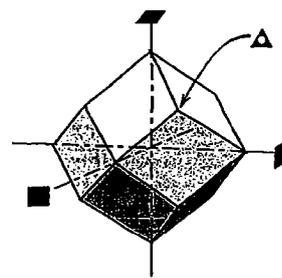
Formas isométricas



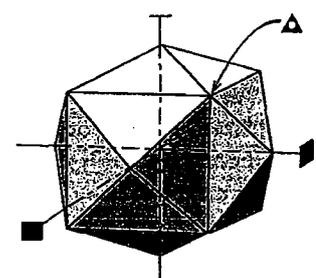
(34) Cubo (hexaedro)



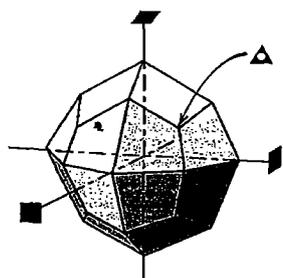
(35) Octaedro



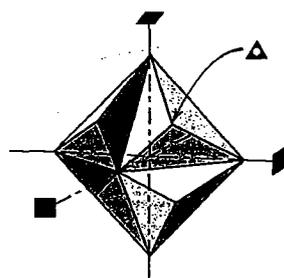
(36) Dodecaedro



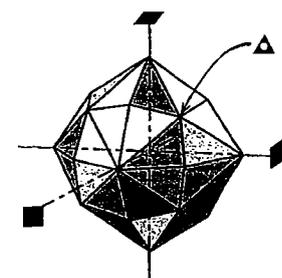
(37) Tetrahexaedro



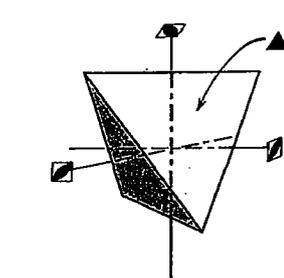
(38) Trapezoedro



(39) Trisoctaedro



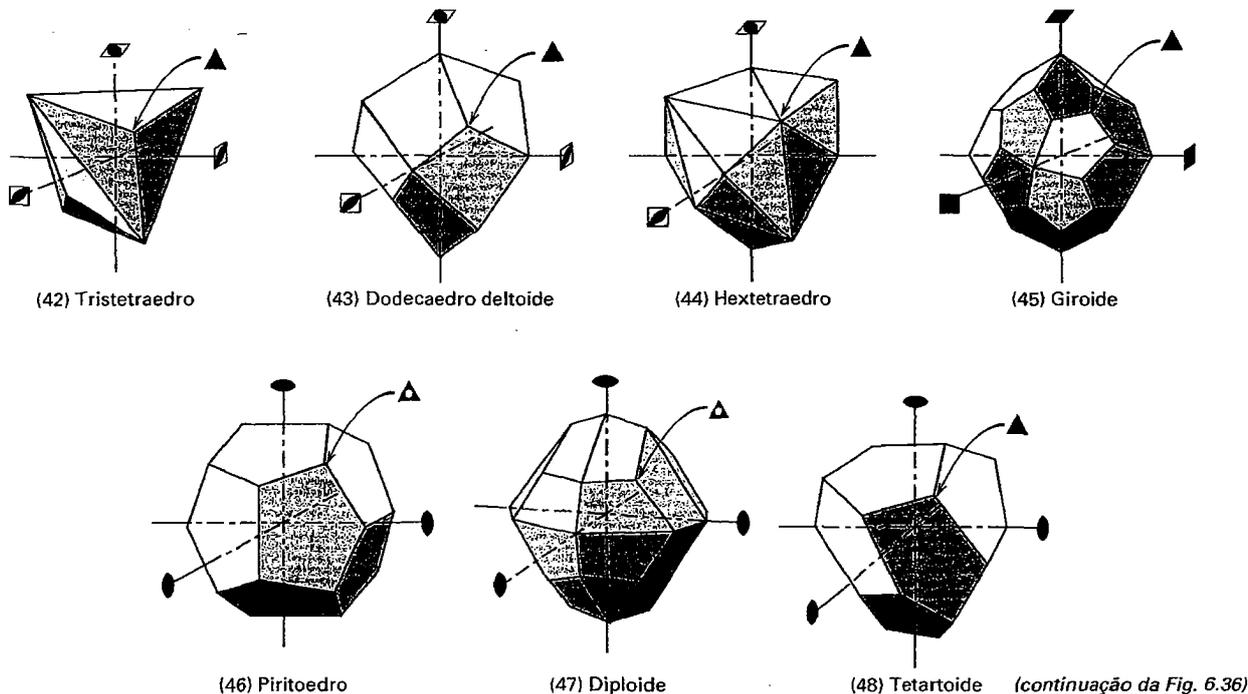
(40) Hexaoctaedro



(41) Tetraedro

(continuação da Fig. 6.36)

Formas isométricas (continuação)



Escalenoedro. Uma forma fechada com 8 ou 12 faces (29 e 30) agrupadas em pares simétricos. No *escalenoedro tetragonal*, pares de faces superiores são relacionadas às faces inferiores por meio de um eixo quaternário de rotoinversão. As 12 faces do *escalenoedro hexagonal* mostram três pares de faces superiores e três pares de faces inferiores, em posições alternadas. Os pares se relacionam por meio de um centro de simetria, que faz parte de uma rotoinversão ternária, $\bar{3}$. Em um escalenoedro desenvolvido de forma ideal, cada face é um triângulo escaleno.

Romboedro. Uma forma fechada composta de seis faces, das quais três, situadas em cima, alternam-se com três faces na parte de baixo, sendo os dois conjuntos de faces deslocados de 60° entre si (31). Os romboedros são encontrados somente nos grupos pontuais $\bar{3}2/m, 32$ e $\bar{3}$.

Disfenoide. Uma forma fechada consistindo em duas faces superiores que se alternam com duas faces inferiores, deslocadas entre si segundo um ângulo de 90° (32 e 33).

As formas especializadas do sistema isométrico são numeradas de 34 a 48. Cada uma dessas formas contém eixos de rotação quaternários ou eixos de rotoinversão. Uma dessas direções (no canto superior direito, quadrante positivo) é indicada nas ilustrações.

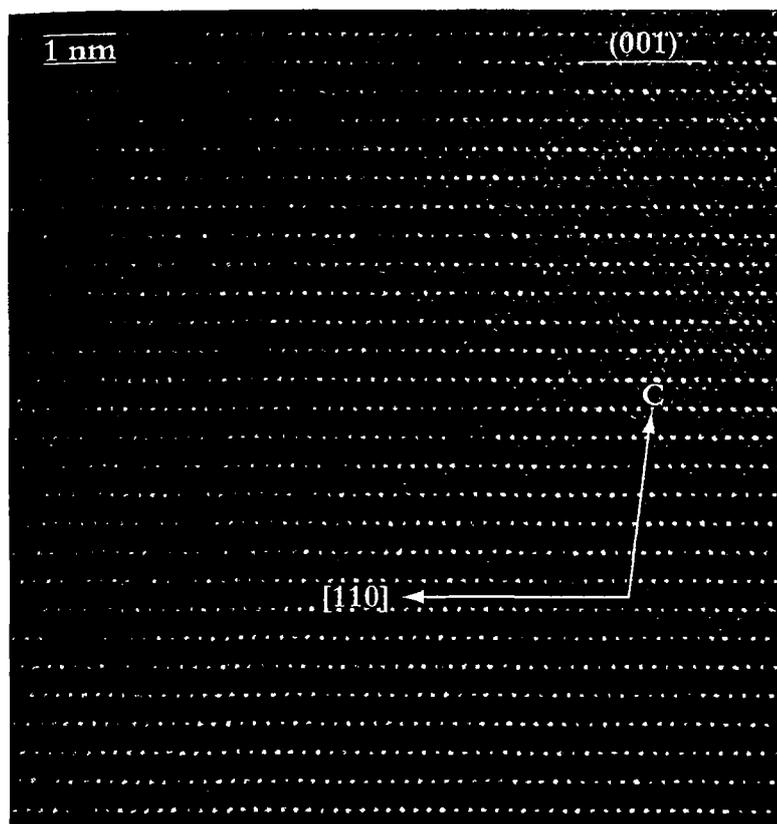
Como visto acima, as faces de uma forma são identificadas pela mesma letra em representações de cristais. A escolha da letra a ser atribuída a uma dada forma permanece a critério da pessoa que vai descrever o cristal. Entretanto, há certas for-

mas simples que, por convenção, geralmente recebem a mesma letra. Assim, os três pinacoides que cortam os eixos a , b e c são nomeados como a , b e c ; a letra m é geralmente atribuída a $\{110\}$ e a letra p a $\{111\}$ (ver a Fig. 6.33). Esse esquema de atribuição de letras é usado nos demais capítulos deste texto.

Referências e leituras adicionais

- Bernal, I., W.C. Hamilton and J. Ricci. 1972. *Symmetry: A stereoscopic guide for chemists*. W.H. Freeman & Company, San Francisco.
- Bloss, F.D. 1994. *Crystallography and crystal chemistry: An introduction*. Reimpressão do texto de 1971 da Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Boldyrev, A.K. 1936. Are there 47 or 48 forms possible in crystals? *American Mineralogist* 21: 731-34
- Bragg, W.L. and G.F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals*. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Buerger, M.J. 1978. *Elementary Crystallography: An Introduction to the fundamental geometric structures of crystals*. Edição revisada, MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- _____. 1971. *Introduction to crystal chemistry*. McGraw Hill, New York.
- Cotteril, R. 1985. *The Cambridge guide to the material world*. Cambridge University Press, New York.
- Goldschmidt, V. 1913-23. *Atlas der Kristallformen* (9 volumes e 9 atlas). Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.
- Hargittai, I., Hargittai, M. 1994. *Symmetry: A unifying concept*. Shelter Publications, Bolinas, Califórnia.
- Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, x-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*. 3rd ed. Wiley, New York.
- Phillips, F.C. 1971. *An introduction to crystallography*. Wiley, New York.

Ordem Interna e Simetria nos Minerais



Regularidade perfeita no espaçamento (também conhecida como periodicidade) ao nível atômico, na biotita, um filossilicato monoclinico. Imagem vista em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR). Esse cristal é conhecido como um polítipo 1M. O espaçamento entre camadas que aparecem como linhas horizontais com pontos brancos é de 1nm (1nm = 10 Å), conforme indicado. Essas camadas são paralelas a (001). O eixo c e a direção cristalográfica zonal [110] estão superpostos (Cortesia de Huifang Xu, University of Wisconsin, Madison.)

A morfologia de monocristais de quase todos os minerais frequentemente é caracterizada por um grande número de faces. Para gerar uma imagem da forma externa de um desses

cristais bem formados, é feita uma interação entre todas as operações de simetria (do grupo pontual) com uma face em cada uma das suas formas. Uma vez obtida, a morfologia completa do cristal é replicada. Entretanto, para avaliar por inteiro uma estrutura cristalina ao nível atômico, é necessária outra operação, que é a translação. Este capítulo descreve a operação de translação, os novos elementos e a simetria produzidos pela utilização da translação, o desenvolvimento de padrões ordenados e os motivos, incluindo estruturas cristalinas ordenadas ao nível atômico. Essas feições de escala atômica são passíveis de observação somente por meio de microscópicos eletrônicos de grande potência e são invisíveis a olho nu.

A estrutura interna dos minerais contém muito mais elementos de simetria do que se possa avaliar externamente. Isso é resultado das translações internas. Uma das características inerentes a um mineral é sua natureza de sólido homogêneo contendo uma extensiva *ordem interna tridimensional* (Capítulo 1). A ordem, que é o contrário de aleatoriedade (também denominada de desordem, ou, mais especificamente, desordem total), resulta da repetição de motivos (unidades químicas, no caso dos minerais) em um arranjo ordenado infinito. Os ma-

teriais cristalinos são formados por padrões cujo estado de energia é mais baixo do que os padrões aleatórios, sendo o padrão de mais baixa energia o mais estável. Intuitivamente, uma parede construída com tijolos cuidadosamente empilhados segundo um arranjo ordenado produz uma configuração mais estável e menos energética do que uma parede de tijolos feita com um arranjo menos ordenado de tijolos idênticos (Fig. 7.1a). O tijolo, nessas paredes, pode ser considerado o bloco construtivo básico e, conseqüentemente, o motivo. Se

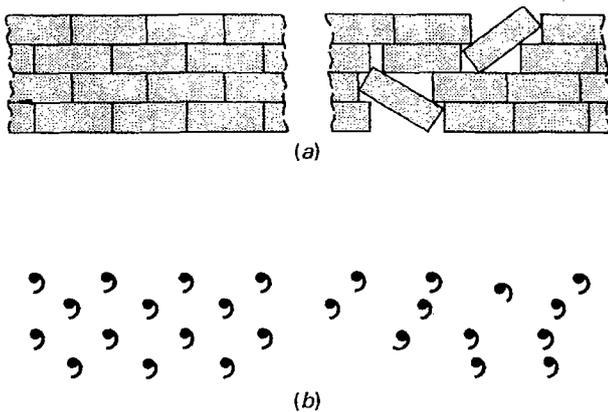


FIGURA 7.1 (a) Arranjos bidimensionais de tijolos em uma parede, sendo um deles ordenado e o outro mais aleatório (menos ordenado). (b) Os padrões de tijolos são representados por vírgulas, como motivos.

esse motivo foi simplificado substituindo o centro de cada tijolo por uma vírgula, esta representará, então, o motivo, como na Fig. 7.1b. Esse exemplo mostra como um padrão ordenado é gerado por um motivo repetido, em uma sequência regular de novas localizações. Essa repetição é o resultado da translação regular. Como exemplo, muitos desenhos de papéis de parede são baseados em um padrão bidimensional no qual o motivo (por exemplo, ramalhetes de flores, pontos) é disposto em um padrão geométrico regular. Da mesma forma, padrões ordenados resultam da repetição regular de uma cela unitária em um mineral.

Direções e intervalos das translações



Um padrão ordenado pode ser gerado tomando um motivo (por exemplo, uma vírgula) e repetindo-o ou fazendo uma translação a uma distância específica, t_1 . Disso resultará uma fileira linear, mostrada como exemplo no topo da Fig. 7.2a. Um arranjo bidimensional é criado se causarmos a translação de tal fileira por uma distância específica, t_2 , também mostrada na Fig. 7.2a. A ordem nesse arranjo pode ser expressa por duas translações (t_1 e t_2), com um ângulo de 90° entre as direções de translação. Um padrão de motivos diferente resulta (Fig. 7.2b) quando t_1 for o mesmo da Fig. 7.2a, mas a direção de translação estiver a um ângulo $< 90^\circ$ com a direção de translação t_1 . Ambas as ilustrações podem ser pensadas como infinitas fileiras de unidades ao longo da direção t_1 que foram repetidas por infinitas fileiras de unidades ao longo de outra direção de translação, t_2 . As translações, marcadas como t_1 e t_2 , são vetores (ambas têm direção e magnitude).

Um padrão ordenado tridimensional é obtido por adição de outro componente de translação, t_3 , que não se situa no plano de t_1 e t_2 (Fig. 7.2c). Isso resulta em um padrão de

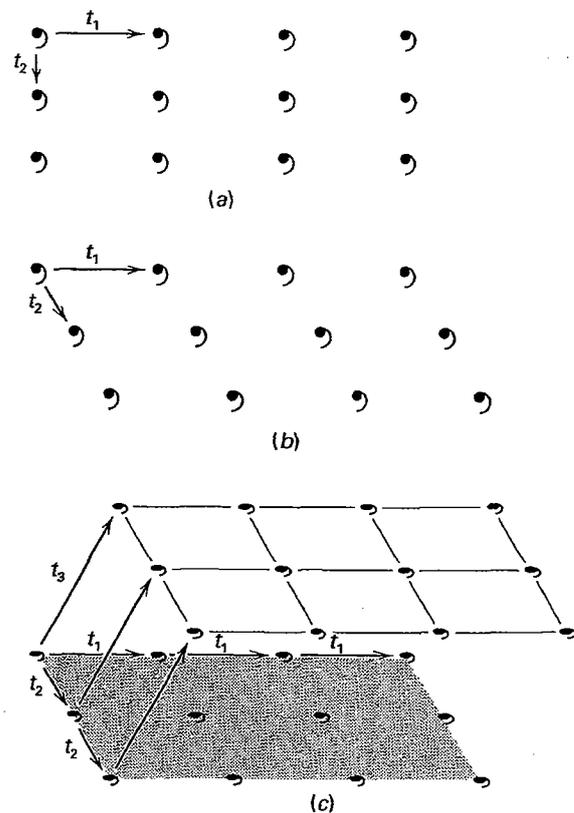


FIGURA 7.2 (a) Padrão bidimensional com componentes de translação t_1 e t_2 a 90° entre si. (b) Um padrão bidimensional com os componentes de translação t_1 e t_2 formando ângulo $< 90^\circ$. (c) Um padrão tridimensional com componentes de translação t_1 , t_2 e t_3 . Nenhum dos componentes de translação está a 90° de outro.

motivos que é infinito em três dimensões, como em uma estrutura cristalina. Pode-se considerar que uma estrutura cristalina tridimensional contém três translações tridimensionais não coincidentes, que repetem motivos unitários (tais como unidades químicas) no arranjo intracristalino. Essas translações são extremamente pequenas, da ordem de 1 a 10 angstroms ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$ ou 10^{-10} m), refletindo as dimensões dos raios iônicos nos minerais (ver a Tabela 3.8). Nos cristais, tal padrão não é verdadeiramente infinito, embora seja geralmente considerado assim, devido ao grande número de repetições. Um cristal contém 100 milhões de translações a cada centímetro, o que pode ser considerado infinito.

O único meio de obter uma imagem dessas distâncias (repetições) extremamente pequenas é por meio de microscópios eletrônicos de alta potência (como pode ser visto na imagem que abre este capítulo e na Fig. 7.18). Consequentemente, é muito importante compreender que a forma externa de um cristal, embora seja uma expressão de sua estrutura interna, não expressa nenhuma translação. Os elementos de simetria, que podem ser observados na forma externa dos cristais, são, portanto, livres de translação (conforme discutido no Capítulo 6).

Ao avaliar a geometria dos motivos repetidos em uma estrutura, é geralmente conveniente ignorar a *forma* real dos motivos unitários no padrão. Se os motivos (vírgulas na Fig. 7.2) forem substituídos por pontos (também chamados de nós), resulta em um padrão regular de pontos conhecido como **retículo**.

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

Um retículo não tem uma origem específica, já que pode ser deslocado paralelamente a si mesmo. Começando com filas unidimensionais, os retículos podem então ser desenvolvidos sistematicamente. (Animações desses conceitos podem ser encontradas no módulo III do CD-ROM, na Seção “Crystallography – Internal Order and Structure”.)

Ordem em uma dimensão – filas



O arranjo de motivos mais simples, que podem representar agrupamentos químicos em uma estrutura, é uma sequência de motivos (ou pontos) igualmente espaçados ao longo de uma linha (Fig. 7.3). Essa *fileira* representa ordem em uma dimensão. Em uma fileira, a magnitude da *translação unitária* (nesse caso, b , o intervalo de repetição) determina o espaçamento entre motivos. O motivo, que é a unidade do padrão que representa uma unidade química em cada ponto do retículo, determina o padrão definitivo. Exemplos de objetos com diferentes motivos e diferentes distâncias e repetição, b , ao longo de uma direção definida como y , são ilustrados na Fig. 7.3. Tais fileiras são comuns em bordas de ilustrações, em papéis de parede, ao longo de frisos, mas não são comuns nas estruturas da maior parte dos materiais cristalinos. (Animações interativas da ordem unidimensional são apresentadas no módulo III do CD-ROM, na Seção “1-Dimensional Order”.)

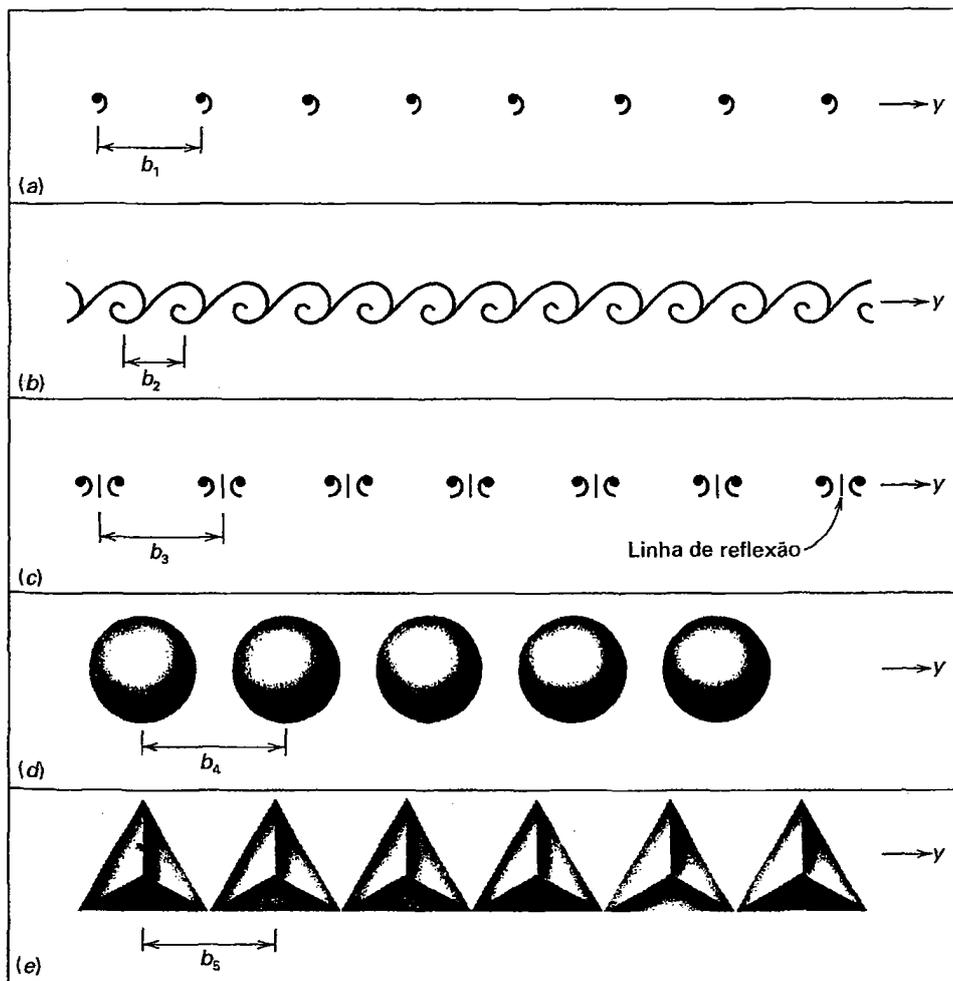


FIGURA 7.3 Fileiras de objetos (motivos) com vários espaçamentos, b , ao longo da direção de translação, y . (a) Vírgulas regularmente espaçadas (intervalo de repetição b_1), representando um motivo assimétrico. (b) Desenho de um ornamento com motivos assimétricos, repetidos a uma distância b_2 . (c) Uma fileira de motivos igualmente espaçados, repetidos em b_3 , na qual cada parte do motivo é relacionada à outra por uma linha especular (marcada por uma linha de reflexão curta entre pares de motivos). (d) Uma fileira de esferas, repetida em b_4 , que pode representar átomos em uma estrutura. (e) Uma fileira de tetraedros, repetidos em b_5 , que representa complexos aniônicos, tais como grupos tetraédricos SiO_4 .

III Ordem em duas dimensões – retículos planos

A ordem em duas dimensões é resultante de translações em duas diferentes direções, designadas x e y . Em um padrão, há várias maneiras de gerar o arranjo pela combinação de diferentes distâncias e direções de translação. Isso é mostrado na Fig. 7.4a, onde várias combinações de letras a e b foram sobrepostas aos eixos coordenados ao longo dos quais as translações acontecem, x (x_1, x_2, x_3) e y (y_1, y_2). Os intervalos de translação são denominados a (ou a_1, a_2 , etc., ao longo de x) e b (ou b_1, b_2 , etc., ao longo de y). Esses padrões translacionais podem ser descritos por vetores de translação: \mathbf{a} e \mathbf{b} , suas magnitudes (translações) recebem a notação a e b , e suas direções (eixos coordenados ao longo dos quais a translação é repetida) são denominadas x e y . O ângulo entre os eixos x e y recebe a denotação γ .

Quando o ângulo γ entre as direções x e y não é de 90° , nem de 60° ou de 120° , o resultado é um arranjo oblíquo de motivos (conforme a Fig. 7.4b). Esse padrão bidimensional regular é produzido com dois diferentes espaçamentos (unidade de translação ao longo da fileira = b ; unidade de translação entre as fileiras = a). Para visualizar melhor o padrão do arranjo criado pelos motivos (vírgulas), cada motivo é substituído por um ponto, e os pontos são conectados por linhas. Isso cria uma *rede* ou *retículo plano* (conforme a Fig. 7.4c). Os pontos regularmente espaçados (ou nós) representam as locações dos motivos que, nas estruturas dos minerais, podem ser átomos, íons, moléculas ou complexos iônicos. A menor unidade construtiva do padrão bidimensional da Fig. 7.4c, representada pelo paralelogramo sombreado, é a **cela unitária**. Se essa *cela unitária* for repetida infinitamente pelas translações a e b ao longo das direções x e y , o resultado será o arranjo (na Fig. 7.4b) e o retículo (Fig. 7.4c).

Existem apenas **cinco possibilidades de retículos planos distintos** (também conhecidos como *redes*). As cinco possibilidades são o resultado da repetição de uma fileira (com intervalo de translação b ao longo da direção y) ao longo da direção x , com intervalo de repetição a . Os tipos de retículos resultantes dependem do ângulo λ escolhido (isso é, se $\lambda = 90^\circ, 60^\circ$, ou algum outro ângulo) e do comprimento de a em relação a b (isso é, se $a = b$ ou não). Esses cinco retículos planos (*redes*), ilustrados na Fig. 7.5, representam as únicas maneiras possíveis de arranjar pontos *periodicamente* em duas dimensões. (Animações interativas da construção desses cinco tipos de redes são encontradas no módulo III do CD-ROM sob o título “2-Dimensional Order”.)

Um **retículo oblíquo** resulta quando a fileira número 1 (Fig. 7.5a) é repetida infinitamente pelo intervalo de translação a , ao longo da direção de translação x , com $\gamma \neq 90^\circ$. Nesse caso, $a \neq b$.

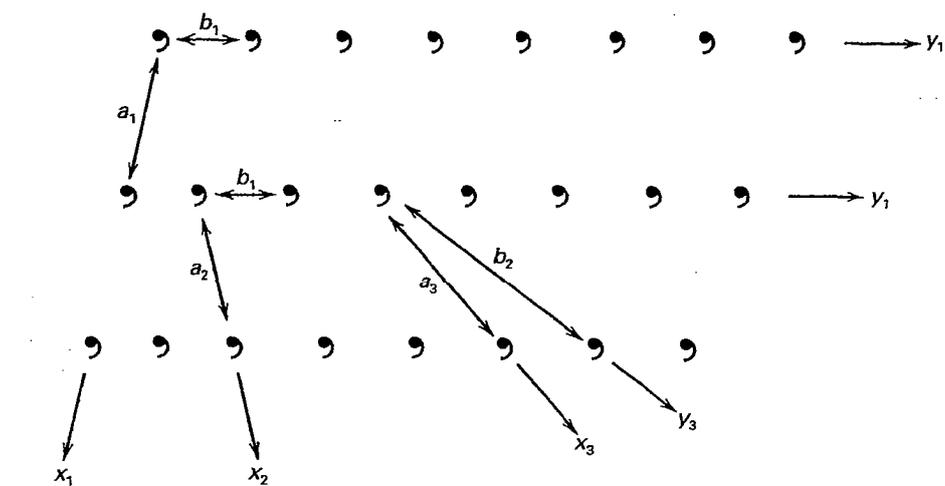
Um **retículo retangular primitivo** resulta quando a fileira número 1 é repetida indefinidamente por um intervalo de translação a , ao longo da direção de translação x , com $a \neq b$ e com $\gamma \neq 90^\circ$ (Fig. 7.5b). Esse tipo de retículo é denominado **retículo primitivo**, pois *primitivo* implica que os nós ocorrem somente nos vértices da cela unitária escolhida. Isso pode ser comparado a um retículo retangular centrado, como segue.

Outro retículo retangular é possível, mas esse retículo também contém um nó no centro da cela unitária, sendo denominado de **retículo retangular centrado**. A fileira número 1 é repetida infinitamente por translações ao longo da direção x , com intervalo de translação a e com γ tendo um valor que satisfaça a condição $\cos \gamma = a/2b$. O retículo resultante é descrito convencionalmente em termos de duas direções ortogonais (x e y'), com um nó centrado no interior da cela unitária retangular. O mesmo arranjo de nós pode ser descrito por meio de dois vetores (\mathbf{a}' e \mathbf{b}' , com $\mathbf{a}' = \mathbf{b}'$ e $\gamma' \neq 90^\circ, 60^\circ$ ou 120°); disso resulta uma *cela primitiva* com forma de losango. Essa cela particular, alternativa e primitiva é denominada de **retículo em losango**. Qualquer uma das opções de celas escolhidas (primitiva ou não primitiva [= centrada]) produzirá o padrão de nós da Fig. 7.5c, ao ser repetida infinitamente ao longo de duas direções.

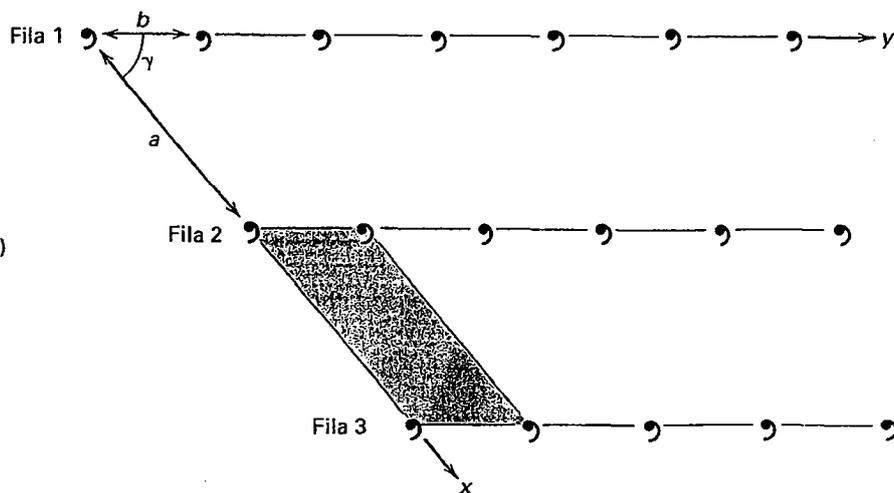
Um **retículo hexagonal** resulta quando a fileira número 1 é repetida infinitamente por translações na direção x , com um intervalo de translação a , de forma que $a = b$ (ou $a_1 = a_2$) e $\gamma = 60^\circ$ (como na Fig. 7.5d).

Um **retículo quadrado** resulta quando a fileira número 1 é repetida infinitamente por translações na direção x , com um intervalo de translação a , de forma que $a = b$ (ou $a_1 = a_2$) e $\gamma = 90^\circ$ (Fig. 7.5e). Entre as várias opções de cela unitária na Fig. 7.5, somente uma, o *retículo retangular centrado*, contém um nó central. Todas as outras opções contêm somente nós nos vértices e são *retículos primitivos* (por exemplo, retículo oblíquo primitivo, etc.).

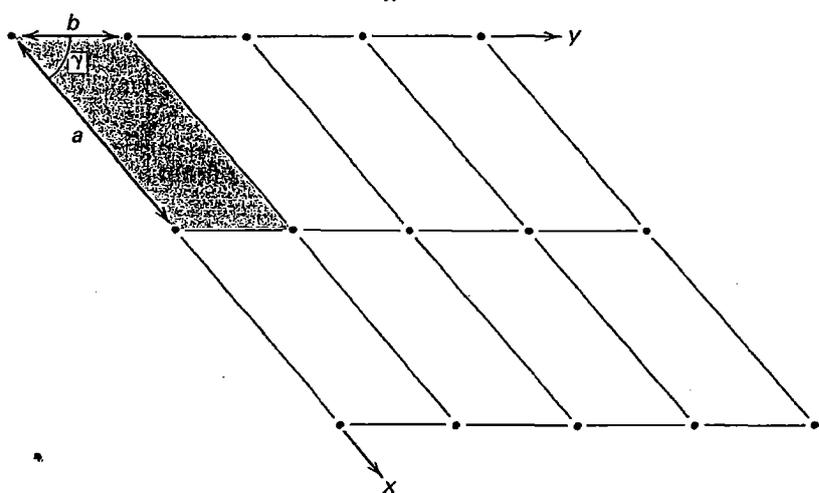
Pretende-se que os cinco diferentes retículos planos (ou *redes*) na Fig. 7.5 representem padrões ordenados que se estendem infinitamente. As menores unidades de repetição desses retículos são as *celas unitárias* (sombreadas na Fig. 7.5). A sua forma varia desde o *paralelogramo* (Fig. 7.5a) o *losango* (Fig. 7.5c), o *rombo* (Fig. 7.5d) até o *quadrado* (Fig. 7.5e). Ao selecionar uma cela unitária em um padrão bidimensional, geralmente a menor cela unitária possível deve ser escolhida. Na Fig. 7.5c há a possibilidade de escolha entre duas celas com diferentes formas e tamanhos. Entretanto, a melhor escolha, nesse caso, é a cela unitária retangular (centrada e maior) por causa da sua forma ortogonal e porque os planos especulares inerentes à simetria do padrão são paralelos às direções axiais da cela unitária.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 7.4 (a) Arranjo bidimensional ordenado de motivos mostrando vários modos de gerar o arranjo, pela combinação de direções de translação (x_1, x_2, x_3, y_1, y_2) e distâncias (a_1, a_2, a_3, b_1, b_2). Todas essas diferentes possibilidades geram o mesmo padrão. (b) Outra opção de direções e distâncias de translação. O ângulo entre as duas direções de x e y é γ . Esse arranjo representa um arranjo de motivos oblíquo ($\neq 90^\circ$) e bidimensional (plano). (c) Um retículo plano baseado no arranjo de motivos de (b). Um retículo, por definição, estende-se infinitamente, mas somente porções finitas são representadas nas ilustrações. O paralelogramo sombreado em (b) representa a menor unidade do padrão e uma cela unitária no retículo mostrado em (c).

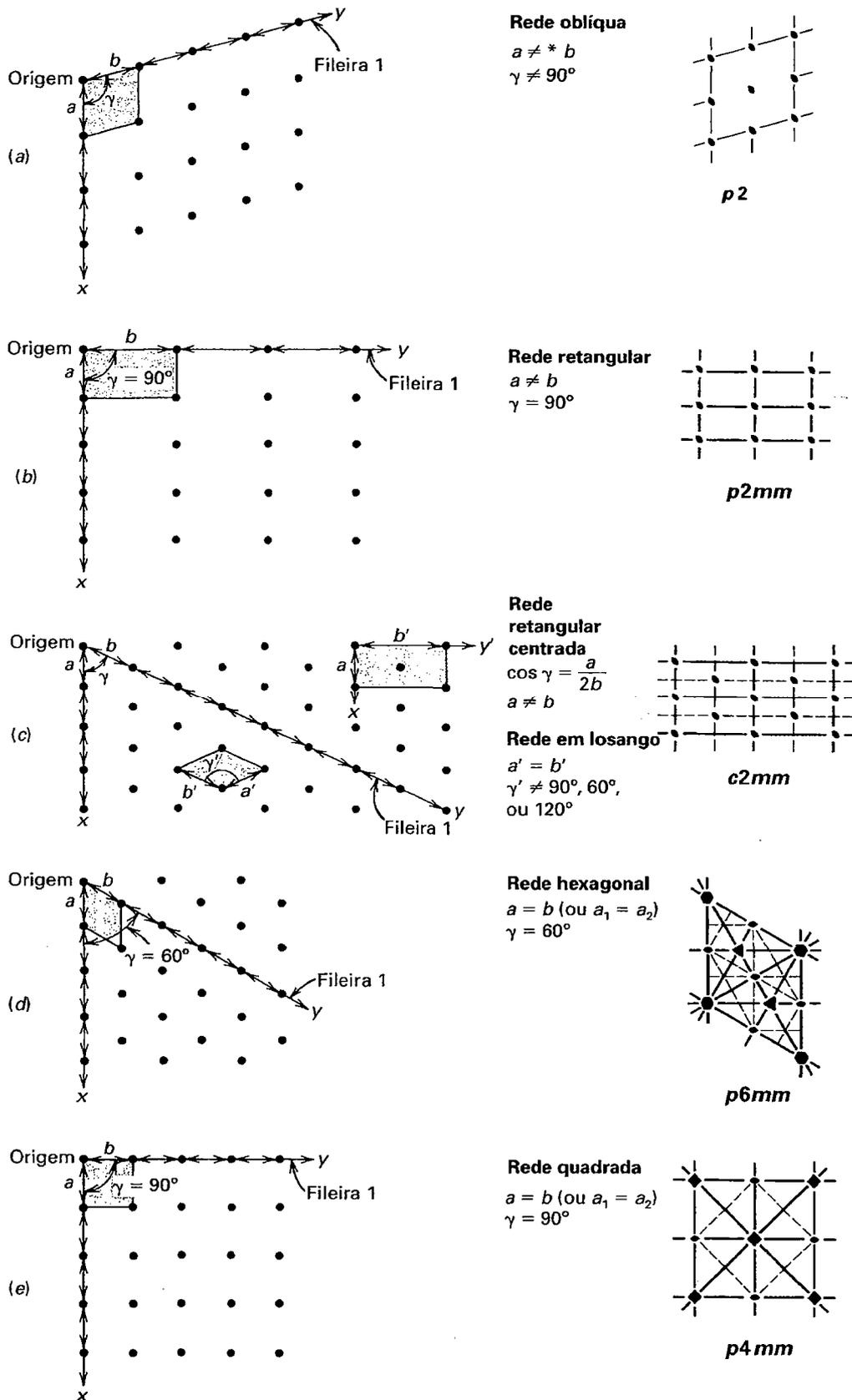


FIGURA 7.5 Desenvolvimento de cinco retículos planos distintos pela repetição infinita de uma fileira (ao longo de uma direção *y*, com distância de translação *b* especificada), ao longo da direção *x*, com repetição *a*; γ é o ângulo entre *x* e *y*. O conteúdo total de simetria de cada uma das opções de cela unitária é fornecido na coluna da direita. Eixos rotacionais são mostrados por meio dos símbolos-padrão nos nós; os planos de espelho por meio de linhas contínuas, e os planos de deslizamento por linhas tracejadas.

*O símbolo \neq implica em desigualdade por razões de simetria; igualdade acidental pode ocorrer.

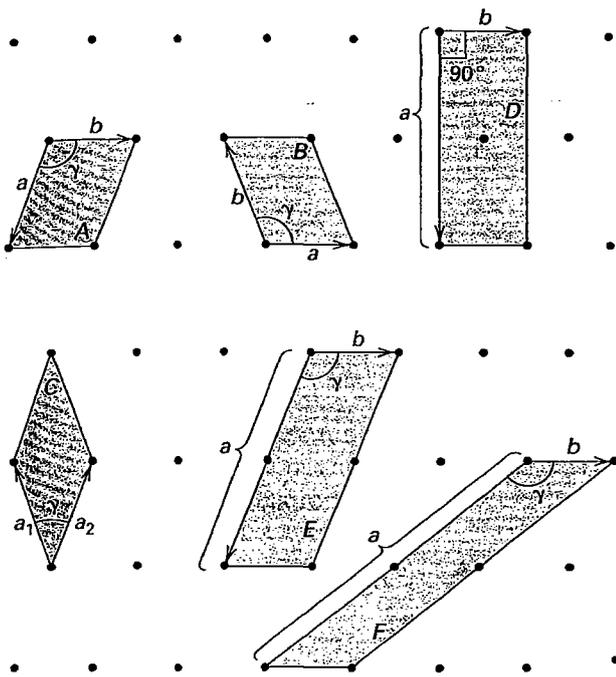


FIGURA 7.6 Um arranjo regular de nós que pode ser gerado pela repetição infinita de várias opções de células unitárias (designadas como A, B, C, D, E ou F) ao longo de dois vetores a e b .

Isso salienta o fato de que, em um padrão ordenado, podemos ser confrontados com várias opções de célula unitária. Por exemplo, a Fig. 7.6 mostra um arranjo regular de nós que foi originalmente gerado pelas duas direções vetoriais a e b e um ângulo, γ , como mostrado na célula unitária primitiva e oblíqua marcada como A. Outra opção de célula unitária que poderia gerar o mesmo padrão por meio de infinitas repetições ao longo de dois vetores no plano da página é a célula unitária B. Os espaçamentos e o ângulo são os mesmos que em A, e ela é uma célula unitária primitiva e oblíqua equivalente. Uma terceira opção, designada como C, é também primitiva e oblíqua, porém com $a_1 = a_2$ e com um diferente ângulo, γ . As outras opções, D, E e F, são células unitárias não primitivas ou múltiplas. Isso ocorre pelo fato de que cada uma contém, além de partes de cada um dos nós em cada vértice (num total de um nó), um ou mais nós por célula unitária. Em D, o nó adicional é centrado (uma célula unitária centrada). Em E e F, é constituído de duas metades de nós no centro de dois dos lados. Geralmente, a menor célula unitária (por exemplo, A, B ou C) ou uma célula unitária ortogonal e centrada (por exemplo, D) é a opção mais apropriada.

Cada célula unitária, em cada um dos cinco diferentes retículos planos (redes), também contém simetria. A distribuição dos elementos de simetria em uma célula unitária de cada padrão (sombreado na coluna da esquerda) é mostrada à direita na Fig. 7.5. As localizações dos vários eixos de simetria (2, 3, 4 e 6), perpendiculares ao plano da página, são mostradas pelos símbolos padrões. As localizações dos planos espaciais

perpendiculares ao plano da página são mostradas por meio de linhas pretas grossas. Mas lembre-se de que não há planos espaciais ou eixos de simetria no plano da página (isto é, paralelo à página). Nos retículos das Figs. 7.5d e 7.5e, as linhas tracejadas representam as linhas de deslizamento, que são uma combinação de translação e de reflexão (e que serão discutidas mais adiante, neste capítulo). A notação dos conteúdos de simetria é similar àquela usada anteriormente (por exemplo, 2, para A_2 , m para espelho). Entretanto, cada notação é precedida de uma pequena letra: p (para primitiva) ou c (para centrada), para indicar o retículo escolhido.

Os conceitos de simetria e de translação na repetição de um motivo são frequentemente vistos nos desenhos dos papéis de parede (Fig. 7.7). Cada motivo deste desenho contém um eixo de rotação binário perpendicular ao plano da página e duas linhas de reflexão (m) perpendiculares entre si (grupo pontual de simetria plana $2mm$). O padrão de motivos pode ser descrito por meio de uma célula unitária primitiva e oblíqua com arestas a_1 e b , mas a opção mais apropriada, em vista do conteúdo de simetria $2mm$ dos motivos, seria uma célula unitária centrada retangular com arestas a_2 e b . Isso está de acordo com as simetrias do retículo e do motivo. Para padrões tridimensionais, várias regras foram criadas para restringir as possíveis opções de células unitárias (ver a página 185).

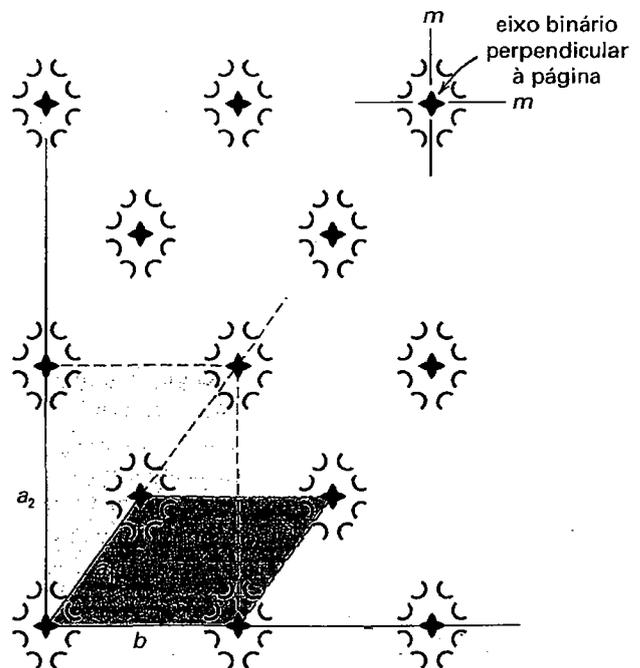


FIGURA 7.7 Opções alternativas de células unitárias em um papel de parede. As arestas são mostradas como linhas sólidas (a_1 , a_2 , b); as linhas tracejadas indicam outras arestas para opções de célula unitária. O motivo do papel de parede contém simetria $2mm$. É melhor escolher uma célula unitária consistente com essa simetria, o que resulta na célula unitária retangular (centrada).

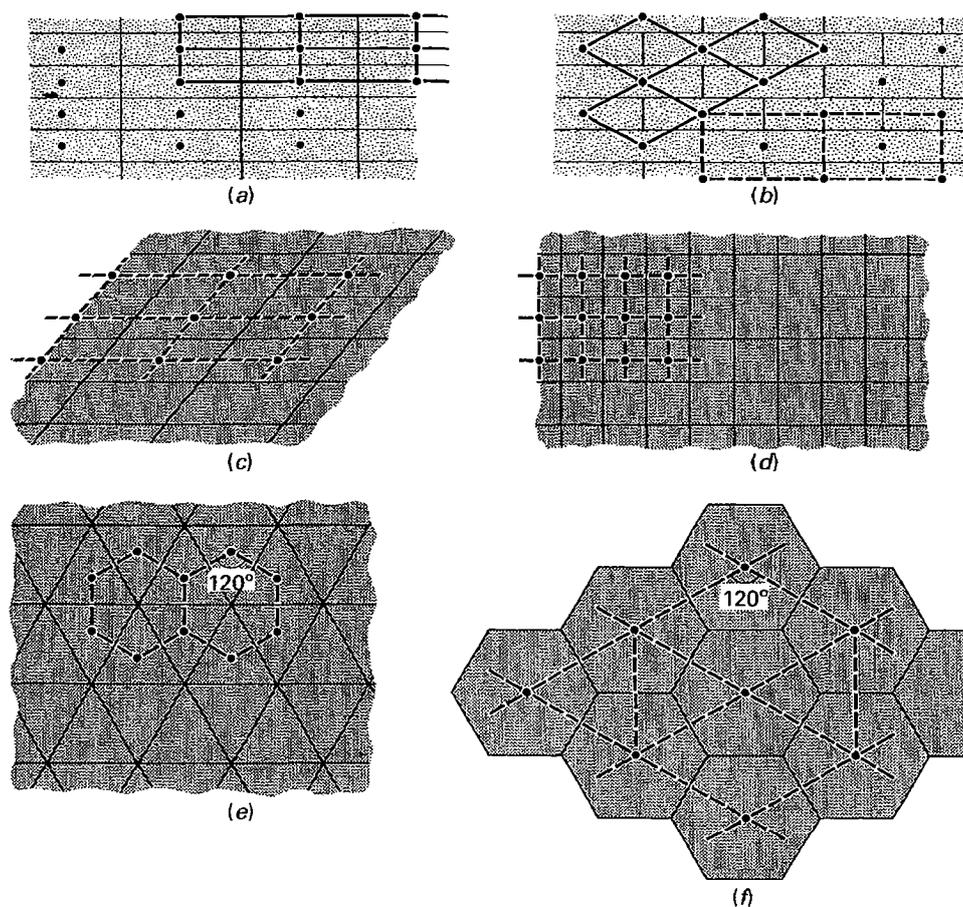


FIGURA 7.8 (a) e (b) representam paredes de tijolos; (c) a (f) são possíveis arranjos de ladrilhos. Em cada caso, os motivos originais (tijolos ou ladrilhos) são, em parte, substituídos por pontos reticulares (nós). Quando esses pontos são conectados, a forma do retículo torna-se óbvia. (a) Um retículo retangular; (b) um retículo centrado retangular, ou retículo em losango; (c) um retículo oblíquo; (d) um retículo quadrado; (e) um retículo hexagonal; e (f) um retículo hexagonal (com um nó centrado) ou um retículo de losango não centrado.

Os locais por onde andamos diariamente são repletos de vários tipos de padrões bidimensionais ordenados (ver o Quadro 7.1). Por exemplo, paredes de tijolos ou ladrilhadas podem ser consideradas como o resultado da repetição de um motivo (como um tijolo ou ladrilho cerâmico) ao longo de duas diferentes direções de translação (t_1 e t_2) paralelas à parede. Esse aspecto da cristalografia é facilmente apreendido quando se olham os pisos ladrilhados ou as paredes de construções. A Fig. 7.8 ilustra alguns exemplos comuns, bem como seus tipos de retículos e opções de celas unitárias. A figura enfatiza mais uma vez o fato de que os cinco retículos planos (redes) da Fig. 7.5 são as únicas maneiras possíveis de arranjar motivos (pontos) periodicamente em duas dimensões. Essas cinco redes bidimensionais representam as únicas formas capazes de “ladrilhar” uma superfície plana sem lacunas.

Restrições ao ângulo de rotação

A simetria rotacional quinária não é possível nos minerais (como foi discutido no Capítulo 6, página 142). As restrições geométricas a eixos de rotação em arranjos ordenados que também contém translação são descritos com utilização da Fig. 7.9. Se os motivos unitários, representados por nós grandes na Fig. 7.9, forem parte de um arranjo ordenado, então as distâncias AB e BC devem ser iguais. Se o motivo em B contém

um eixo de rotação \perp ao plano da figura, então as translações requerem eixos similares em A e C . Além disso, se os pontos D, E, F e G são relacionados a B por uma rotação, então $BC = BD = BE = BF = BG = t$. Isso significa também que

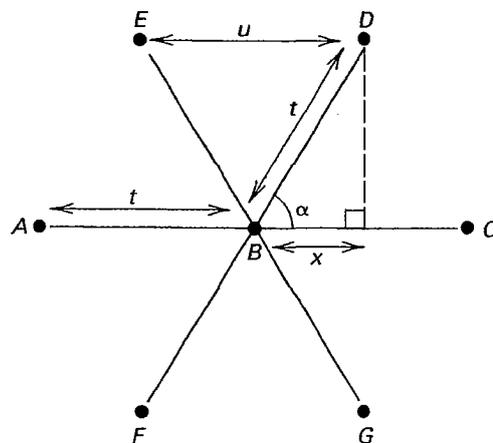


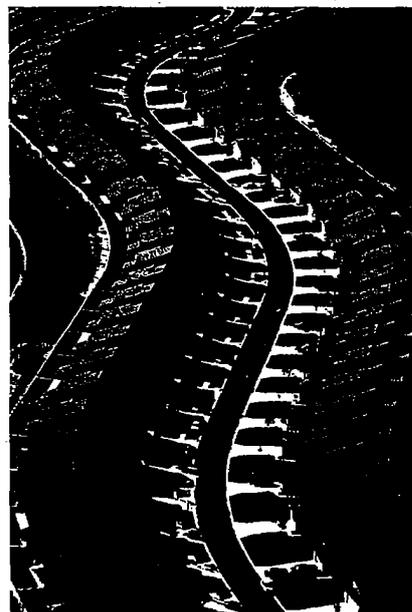
FIGURA 7.9 Motivos (pontos) separados por translação (t) e um possível eixo de rotação, perpendicular ao plano da página, em cada um dos motivos unitários. Um eixo de rotação no motivo B é mostrado. Ver texto para uma explicação das distâncias e operações consistentes com o arranjo ordenado de pontos (nós) mostrados aqui.

QUADRO 7.1 Padrões em nosso ambiente

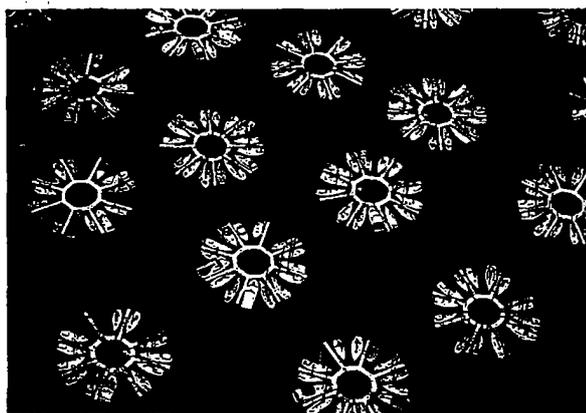
Padrões regulares e planos, podem ser encontrados ao nosso redor: nas estampas, nos desenhos de vestidos e gravatas, nos padrões de tijolos das calçadas, nos arranjos de ladrilhos das paredes e nos assoalhos. Todos esses desenhos são resultantes da infinita repetição de um motivo ao longo de duas direções (não coincidentes). Padrões regulares muito interessantes podem ser observados também nas plantações e superfícies aradas pelos fazendeiros nos campos, especialmente quando vistos de uma aeronave em altitude relativamente baixa.

Exemplos de padrões notáveis, fotografados por Alex MacLean, estão disponíveis nas belas ilustrações do li-

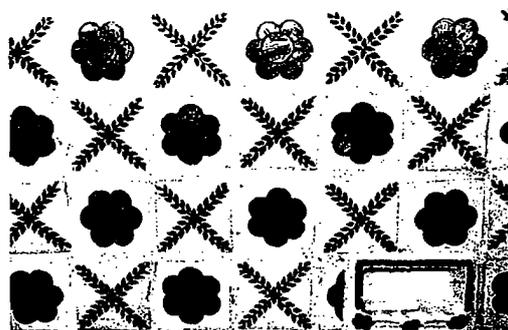
vro *Look at the Land: Aerial Reflections on America*, 1993, de Alex MacLean, com texto de Bill McKibben, Rizzoli International Publications, Inc, Nova York, Nova York. Na orelha desse livro pode-se ler: "O fotógrafo e aviador Alex MacLean passou 20 anos viajando exaustivamente de avião pelos Estados Unidos. Com uma das mãos pilotando seu avião e com a outra operando sua câmera, ele capturou com muita habilidade, em fotografias intensamente coloridas e únicas, o que somente pode ser visto de cima: a interconectividade e os extraordinários padrões de nossos ambientes naturais e construídos". São reproduzidas aqui, em preto-e-branco, duas dessas imagens notáveis.



Filas sinuosas de casas em novos condomínios de Palm Beach, Flórida.



Botes e docas fundeados no litoral do parque Lincoln, em Chicago, criando um padrão em margaridas no Lago Michigan (ambas as imagens aéreas de Alex MacLean / Landslides, usadas sob permissão).



Ladrilhos mexicanos, Santa Fé, Novo México (fotografia de C. Klein).

a distância ED , contida em uma linha paralela a AC , deve ser igual a AB ou a um múltiplo de AB . Em outras palavras, $ED = u = mt$, onde m é um número inteiro. Se a rotação por meio da qual A, F, G, C, D e E são relacionadas for feita segundo um ângulo α , as seguintes relações geométricas são válidas:

$$\cos \alpha = x/t \text{ e também } x = \frac{1}{2} ED = \frac{1}{2} u$$

$$\therefore \cos \alpha = \frac{1}{2} u/t = u/2t$$

$$\therefore 2t \cos \alpha = u$$

Combinando $u = mt$ e $u = 2t \cos \alpha$, tem-se

$$mt = 2t \cos \alpha \text{ ou } \cos \alpha = m/2,$$

sendo m um inteiro. Isso leva a restrições nas possíveis soluções para o ângulo de rotação α .

Para $m = 2$

$$m/2 = 1, \alpha = 0^\circ \text{ ou } 360^\circ (= A_1)$$

Para $m = 1$

$$m/2 = 1/2, \alpha = 60^\circ (= A_6)$$

Para $m = 0$

$$m/2 = 0^\circ, \alpha = 90^\circ (= A_4)$$

Para $m = -1$

$$m/2 = -1/2, \alpha = 120^\circ (= A_3)$$

Para $m = -2$

$$m/2 = -1, \alpha = 180^\circ (= A_2)$$

Quaisquer outros valores integrais de m produzem valores de $\cos \alpha$ maiores ou menores que ± 1 , o que é possível, porém sem significado matemático. Outros ângulos de rotação produzem valores não inteiros de m . Por exemplo,

um eixo de rotação quinário requereria um ângulo de rotação de 72° . Isso leva a um valor de $\cos 72^\circ = 0,30902$. Um número como esse não pode cumprir a igualdade a $m/2$, na qual m deve ser um inteiro. Portanto, um eixo de rotação quinário não é possível em uma estrutura cristalina e ordenada. A simetria quinária é, entretanto, comum em objetos do mundo biológico (por exemplo, a distribuição de pétalas em uma flor de gerânio).

Conteúdo de simetria de motivos planos



Motivos bidimensionais, como os de tecido estampado, ladrilhos cerâmicos e em outros lugares, também podem mostrar conteúdos de simetria variáveis. Entretanto, como tais motivos são estampados em apenas um lado do papel (com o outro geralmente vazio), não há elementos de simetria no plano do papel. Isto é, não há planos especulares paralelos ao papel, nem eixos de simetria rotacional paralelos ao plano do papel. Ainda assim, pode haver elementos de simetria perpendiculares ao plano do desenho. Eles são as linhas de espelho (m) (em padrões tridimensionais, as letras m referem-se a planos especulares; em padrões bidimensionais, elas são conhecidas como linhas especulares; suas operações de reflexão são equivalentes) e os eixos de rotação (1, 2, 3, 4 e 6). Embora seja possível criar

um motivo unitário independente, com eixos de rotação de ordem 5, 11, ou maior, o conteúdo de simetria dos motivos unitários que tomam parte de um arranjo cristalino repetitivo e ordenado não pode conter tais eixos.

Existem somente 10 conteúdos de simetria possíveis para motivos bidimensionais que, por meio de translação regular, podem ser parte de padrões ordenados bidimensionais. Eles podem conter linhas especulares (m) e eixos de rotação (1, 2, 3, 4 e 6) perpendiculares ao plano do padrão ou da ilustração. Os conteúdos de simetria desses 10 motivos são mostrados na Fig. 7.10. Todos os seus elementos de simetria relacionam-se a um ponto central (estacionário) e são conhecidos como os 10 grupos pontuais planos.

Existem 10 grupos pelo fato de que cada um dos 6 elementos de simetria, 1, 2, 3, 4, 6 e m , podem ocorrer individualmente, e os outros 4 consistem em combinações de simetria rotacional e especular, como em $2mm$, $3m$, $4mm$ e $6mm$.

A notação usada é a mesma que aquela discutida anteriormente para a notação internacional de grupos pontuais ou classes cristalinas de Hermann-Mauguin (Capítulo 6). Os numerais referem-se a rotações ao redor de um ponto. As letras m , em $2mm$ e em $3m$, e as primeiras letras m , em $4mm$ e $6mm$, referem-se a linhas de reflexão que coincidem com as direções axiais. Essas linhas estão a ângulos retos em arranjos

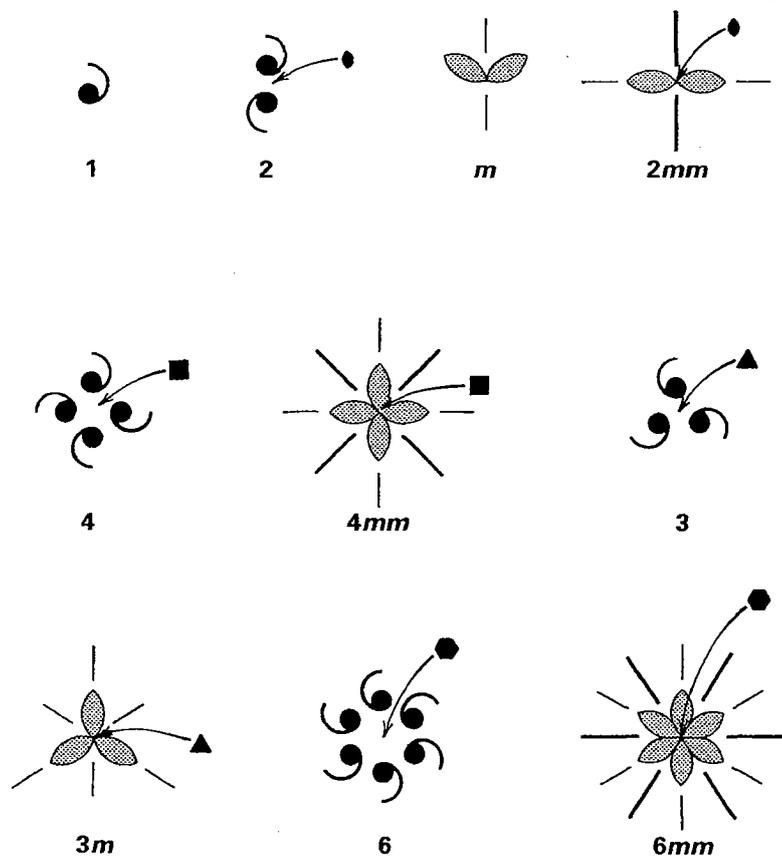


FIGURA 7.10 O conteúdo de simetria de motivos bidimensionais, designados por símbolos de Hermann-Mauguin. As locações das linhas especulares (m) são mostradas por meio de linhas sólidas e os eixos rotacionais pelos símbolos padrões.

ortogonais, mas a 120° entre si nos arranjos senários e ternários. Assim, em $4mm$ há dois tipos de linhas especulares: o primeiro m refere-se a duas linhas de reflexão em ângulos retos entre si (Fig. 7.10). O segundo m , em $4mm$ e $6mm$, refere-se a linhas de reflexão intermediárias, que em $4mm$ estão a 45° em relação ao primeiro conjunto de linhas, e que em $6mm$ estão a 30° . Os 10 grupos pontuais planos são os análogos bidimensionais dos 32 grupos pontuais tridimensionais (classes de cristais) discutidos no Capítulo 6 (esses conceitos são extensamente ilustrados no módulo III do CD-ROM).

Conteúdo de simetria de retículos planos III

Os arranjos ordenados bidimensionais podem ser avaliados levando em conta o tipo de retículo (Fig. 7.5) e a simetria do motivo (Fig. 7.10). A Figura 7.11 mostra alguns exemplos de interação entre tipo de retículo e distribuição de motivos. A Figura 7.11a mostra uma cela unitária oblíqua primitiva baseada em uma distribuição regular de vírgulas. Somente um eixo unitário (1) é compatível com esse padrão. Como a cela é primitiva (p) e contém somente simetria rotacional unitária (1),

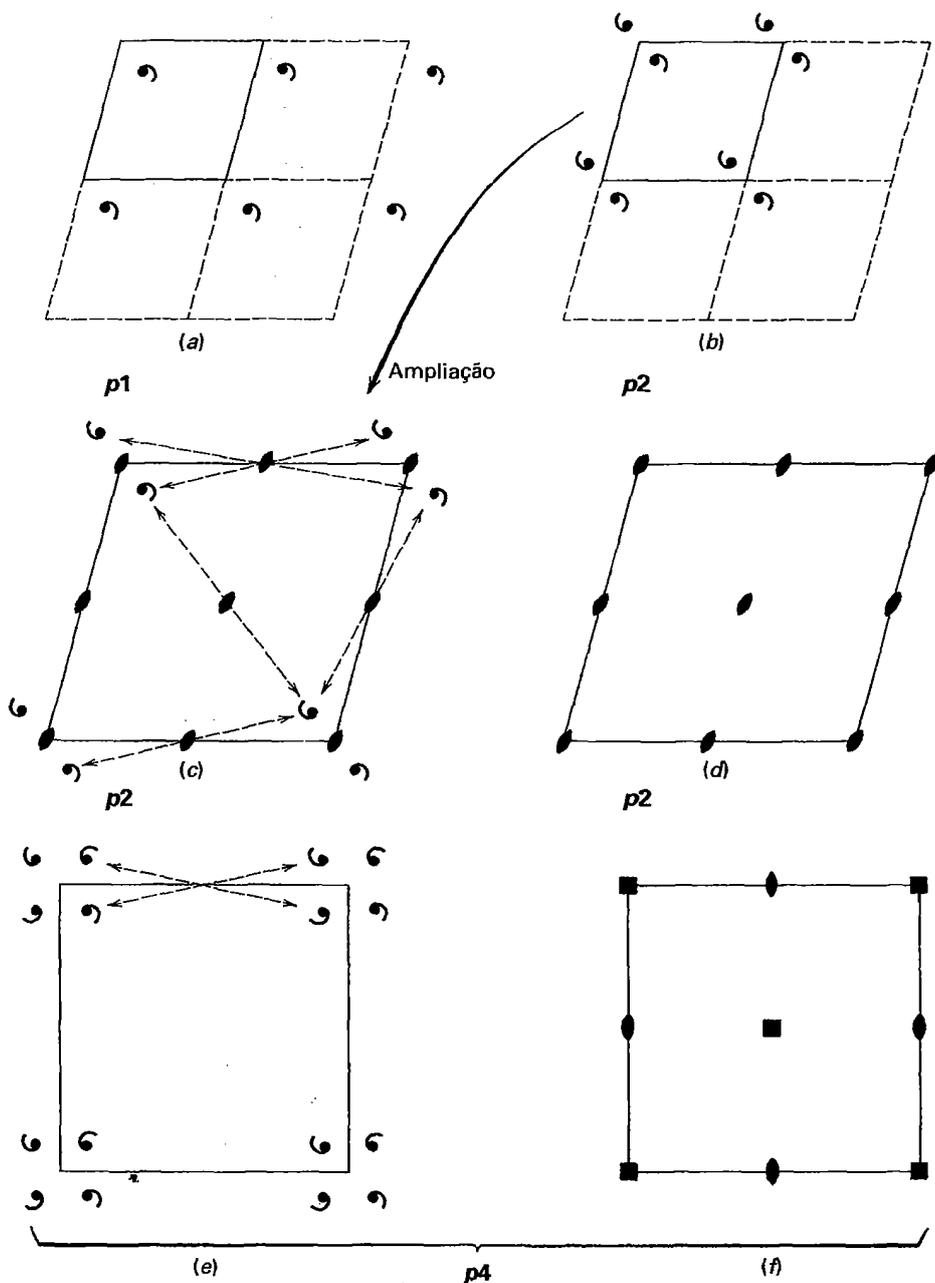


FIGURA 7.11 Exemplos de elementos de simetria rotacional compatíveis com um retículo primitivo oblíquo de (a) a (d) e de um retículo quadrado primitivo, em (e) e (f). Ver texto para explicação.

a combinação é um grupo plano $p1$. Uma repetição de duas vírgulas relacionadas por rotação binária, no mesmo retículo de a , é mostrada na Fig. 7.11b. Essa repetição é mostrada como $p2$, um retículo primitivo com simetria binária. Quando as locações de todas as possíveis rotações binárias são mostradas, o resultado é aquele representado na Fig. 7.11c (uma ampliação da Fig. 7.11b). As rotações binárias ocorrem nos mesmos nós dos vértices, no meio das arestas da cela, como também em uma localização no centro da mesma. As linhas tracejadas indicam a relação existente entre vírgulas selecionadas, relacionadas entre si por meio dessas rotações binárias. Para representar o conteúdo total de simetria de $p2$, por exemplo, o procedimento-padrão seria eliminar os motivos unitários (conforme *International Tables for Crystallography*, vol. A) e simplesmente mostrar o conteúdo de simetria (como na Fig. 7.11d).

Outro exemplo é uma opção de retículo quadrado, como na Fig. 7.11e. Esse retículo contém pontos de rotação quaternária nos nós dos vértices e no centro, se a distribuição de vírgulas (representando motivos) for avaliada com cuidado. Além disso, há rotações binárias no meio das arestas dos quadrados. O conteúdo total de simetria de $p4$ é mostrado na Fig. 7.11f.

Um retículo plano é o resultado de translações em duas direções diferentes e, portanto, combinações de reflexões de espelho (m) e translações (t) devem ser consideradas. Tal combinação de reflexão com translação ($n + t$) é conhecida como **operação de deslizamento**, na qual o elemento de simetria é a **reflexão de deslizamento** (g). A Fig. 7.12a é uma ilustração do modo como uma linha de reflexão atua sobre uma fileira regular de nós. Isso é bastante diferente do que ocorre quando uma linha de deslizamento (ou reflexão de deslizamento) está presente. Uma reflexão de deslizamento faz com que um motivo seja refletido por um espelho e sofra translação por uma distância de $\frac{1}{2} t$, paralelamente à linha de reflexão (Figs. 7.12b, c e d). Os motivos unitários são relacionados por uma linha de deslizamento (ou plano de deslizamento) que tem um componente translacional de $t/2$, sendo t a translação mais curta paralela à linha de deslizamento.

Levando em conta a existência dos dez grupos pontuais bidimensionais (planos) (Fig. 7.10) conjuntamente com os cinco retículos planos (Fig. 7.5) e a possibilidade de reflexões de deslizamento (g) adicionadas a (ou no lugar de) possíveis reflexões especulares (m), chega-se aos assim denominados **grupos planos bidimensionais**.

Grupos planos bidimensionais



A infinita e regular repetição de motivos em um plano é descrita por **grupos planos** bidimensionais. Para se avaliar o grupo bidimensional, é necessário que se determine a forma (obliqua, retangular, hexagonal ou quadrada) e a possível multiplicidade (p ou c) do tipo de retículo plano (Fig. 7.5); bem como a compatibilidade entre os grupos pontuais livres de translação (1, 2, 3, 4, 6, m , $2mm$, $3m$, $4mm$ e $6mm$) com esses tipos de retículos (Fig. 7.10). Além disso, deve ser avaliada a possível presença de reflexões de deslizamento (g) no lugar de possíveis reflexões de espelho (ou adicionalmente a estas); também devem ser levadas em consideração todas as possí-

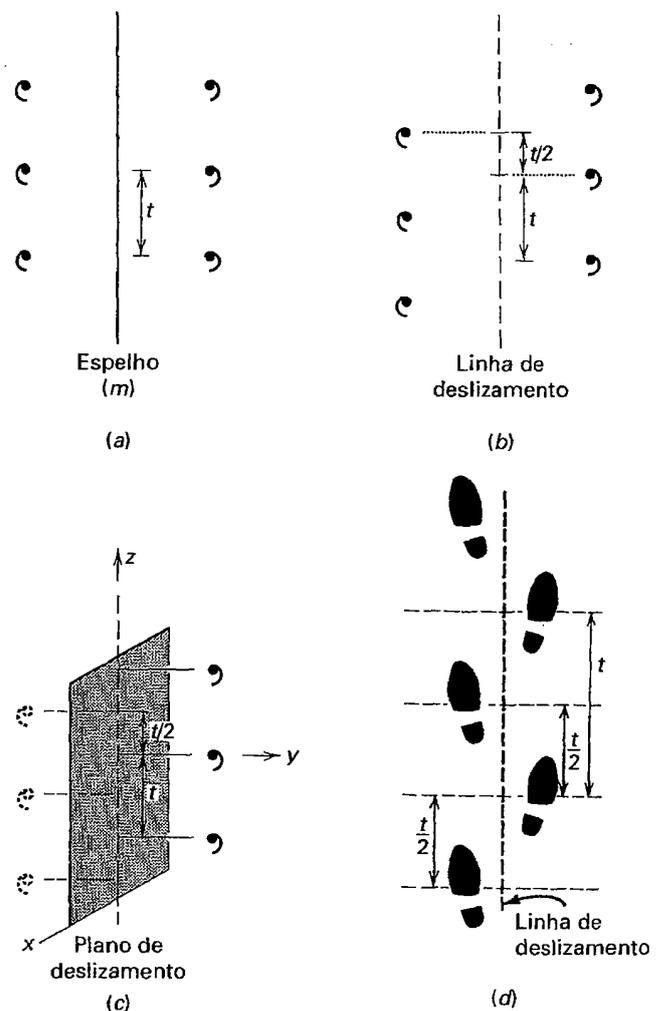


FIGURA 7.12 Simetria especular e linhas e planos de deslizamento. (a) Um arranjo bidimensional de um motivo assimétrico com espaçamento t relacionado por uma linha de reflexão, ou um espelho (m) perpendicular à página. (b) Um arranjo bidimensional de motivos que estão relacionados, por meio de uma linha de deslizamento, por um componente de deslizamento $t/2$. (c) Uma ilustração tridimensional de um plano de deslizamento com um componente de deslizamento $t/2$. (Em ilustrações gráficas, as linhas de reflexão e os traços dos espelhos perpendiculares à página são mostrados como linhas sólidas; linhas de deslizamento e os traços de planos de deslizamento são mostrados por linhas tracejadas.) (d) Pegadas humanas mostrando a relação de motivos (pegadas) por uma linha de deslizamento. Componente de deslizamento: $t/2$.

veis combinações de tipos de retículos com elementos de simetria permitidos. Em uma cela retangular, os elementos de simetria m e g são possíveis, bem como a opção por uma cela primitiva (p) ou centrada (c). Como exemplo, o grupo pontual m pode resultar em pm , pg , cm e cg como grupos planos bidimensionais possíveis (Fig. 7.13). Da mesma forma, para $2mm$ pode-se considerar $p2mm$, $c2mm$, $p2mg$, $p2gg$, $c2mg$ e $c2gg$ como opções permitidas de grupos planos bidimensionais. Entretanto, nem todas as combinações supracitadas são grupos planos válidos.

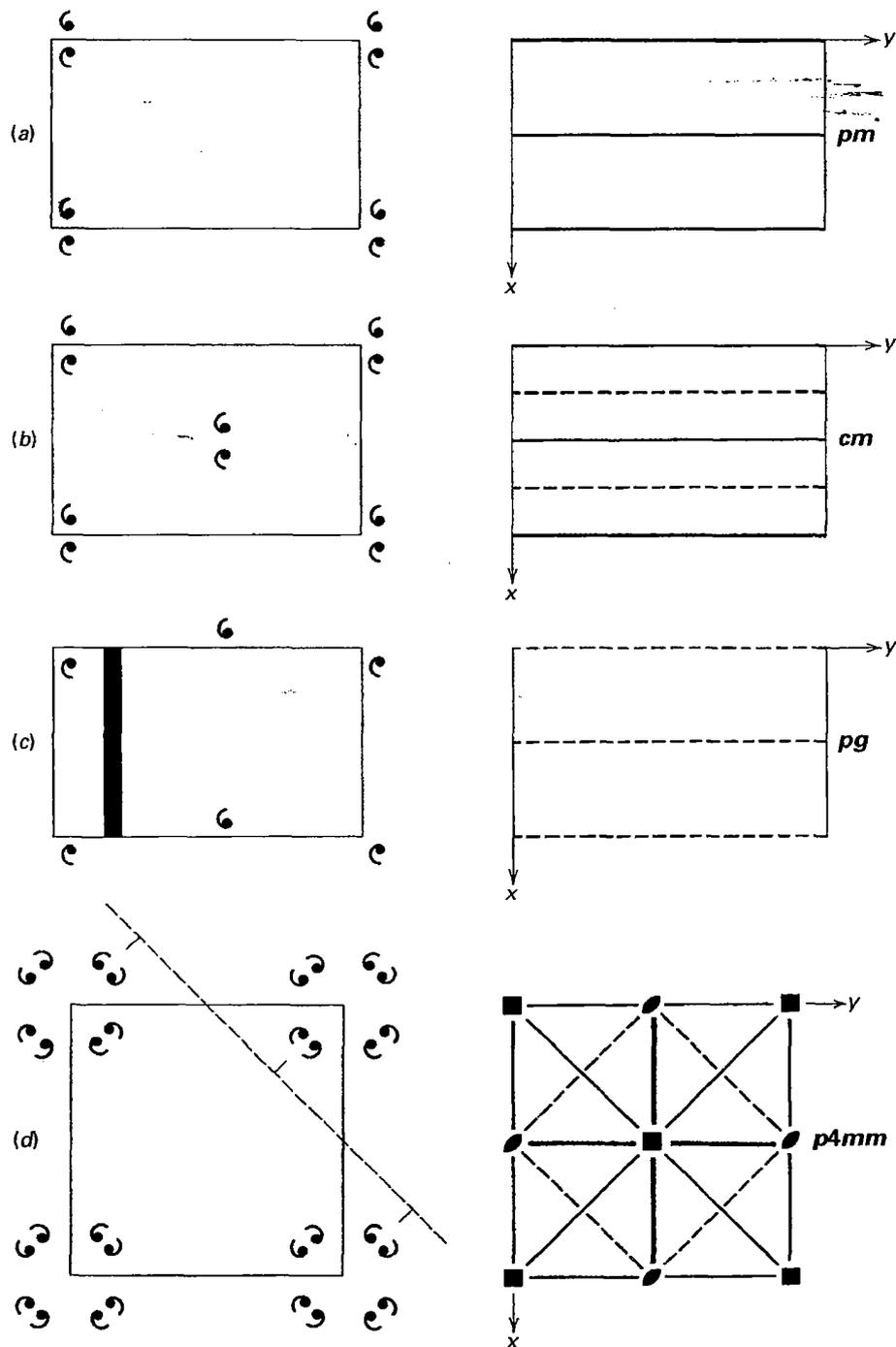


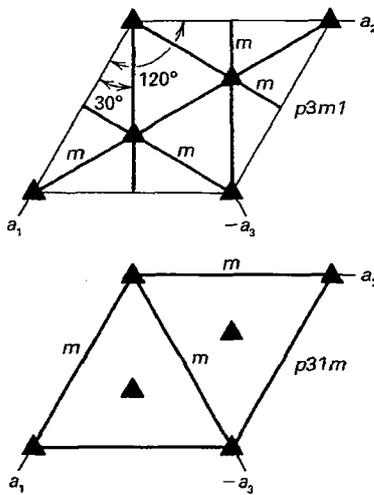
FIGURA 7.13 Exemplos de simetria especular e de deslizamento compatíveis com um retículo retangular (de *a* a *c*) e com retículo quadrado *d*. A coluna da esquerda mostra a forma da cela unitária e a distribuição dos motivos com respeito à configuração da cela unitária. Na coluna da direita, é fornecida somente a distribuição dos elementos de simetria no que diz respeito à configuração da cela unitária. As direções cristalográficas são indicadas pelos eixos *x* e *y*. Os planos de espelho (*m*) são representados por linhas grossas contínuas e os planos de deslizamento (*g*) por linhas tracejadas. Os eixos de rotação são representados pelos símbolos padrões (ver Figs. 6.12 e 6.24).

- (a) Uma cela retangular primitiva com planos especulares paralelos ao eixo *y*.
- (b) Uma cela retangular centrada. A combinação da centragem com linhas especulares produz linhas de deslizamento paralelas e intercaladas com os espelhos.
- (c) Uma cela retangular primitiva com deslizamentos paralelos ao eixo *y*.
- (d) Na ilustração da esquerda, é mostrada a localização de uma das quatro possíveis linhas de deslizamento diagonais, tendo como base a distribuição de agrupamentos de motivos. Na coluna da direita, a simetria total desse arranjo plano quadrado consiste em eixos de rotação quaternários nos vértices e no centro da cela; eixos de rotação binários no meio das arestas; linhas especulares paralelas aos eixos *x* e *y*, linhas especulares em duas posições diagonais e linhas de deslizamento intercaladas com as linhas especulares diagonais.

TABELA 7.1 Grupos pontuais bidimensionais e grupos espaciais*

Retículo	Grupo pontual	Grupo plano
Obliquo p	1	$p1$
	2	$p2$
Retangular p e c	m	$p m$ $p g$ $c m$
	$2mm$	$p2 mm$ $p2 mg$ $p2 gg$ $c2 mm$
Quadrado p	4	$p4$
	$4m m$	$p4 mm$ $p4 gm$
Hexagonal p	3	$p3$
	$3m$	$p3 m1^\dagger$ $p3 1m^\dagger$
	6	$p6$
	$6 m m$	$p6 mm$

*A partir de *International Tables for X-ray crystallography*, 1969, v.1, N.F.M. Henry e K. Lonsdale (eds.): *Symmetry Groups*, International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England.



†Há dois grupos distintos para $3m-p3m1$ e $p31m$. Eles têm a mesma forma e o mesmo conteúdo de simetria total. Entretanto, a localização convencional das arestas da cela (definida por três eixos, a_1 , a_2 e a_3) difere em 30° em relação às arestas da cela; em $p31m$ as linhas de reflexão coincidem com as arestas da cela.

Como consequência, há somente 17 grupos planos bidimensionais possíveis (ver Tabela 7.1, Fig. 7.14). A tabela de todos os grupos pontuais bidimensionais possíveis, incluindo aqueles compatíveis com as simetrias dos grupos pontuais m e $2mm$ (Tabela 7.1) mostra que somente 7 das 10 possibilidades mencionadas acima realmente ocorrem para aqueles grupos. A razão para isso é que nem todas as combinações levam a grupos planos novos ou diferentes. Além disso, a interação entre a simetria do motivo (grupo pontual plano) e a simetria das várias redes planas afeta o conteúdo geral de simetria resultante do padrão plano. O padrão final mostra a simetria do retículo quando os elementos de simetria do motivo são alinhados com os correspondentes elementos de simetria do retículo. Se o motivo tiver menos simetria do que o retículo, o padrão expressará o menor grau de simetria do motivo, e os elementos de simetria do motivo estarão alinhados com os correspondentes elementos de simetria do retículo. Esses 17 padrões planos possíveis são conhecidos como *grupos planos* e são mostrados na Fig. 7.14. Ilustrações representando quatro desses grupos planos são mostradas no Quadro 7.2. (Desenvolvimentos gráficos interativos de 7 dos 17 grupos planos possíveis são mostradas no módulo III do CD-ROM, sob o título "2-Dimensional Order: Generation of Seven Plane Groups".) Ilustrações mais detalhadas de cada um desses grupos planos bidimensionais podem ser encontradas em *International Tables for X-ray Crystallography* 1:57-72 (ver referência ao fim deste capítulo).

Ordem tridimensional



Acabamos de construir o embasamento para entender a regularidade da matéria cristalina tridimensional. Na ordem tridimensional, é necessária uma terceira direção (vetor) para descrever a distribuição dos nós em um retículo tridimensional (espacial).

Retículos tridimensionais

Para a compreensão das estruturas atômicas dos cristais, é necessário o conceito de cela tridimensional (3D). Isso pode ser construído por meio da adição de uma translação adicional (vetor) aos retículos planos (2D) da Fig. 7.5. Esse terceiro vetor não deve estar contido no plano das redes bidimensionais. Em 3D, o espaço vetorial é definido por três eixos não coplano, x , y e z , que se interceptam na origem. Os vetores da cela unitária são denotados como a , b e c , e as translações da cela unitária ao longo de x , y e z , respectivamente, são denominadas de a , b e c (Fig. 7.15). Os eixos coordenados x , y e z são comumente designados de eixos a , b e c (Fig. 7.15). As dimensões da cela unitária nas descrições de minerais (ver Capítulos 15-19) são expressas como a , b e c , em unidades de angstrom (Å) ou de nanômetros (nm).

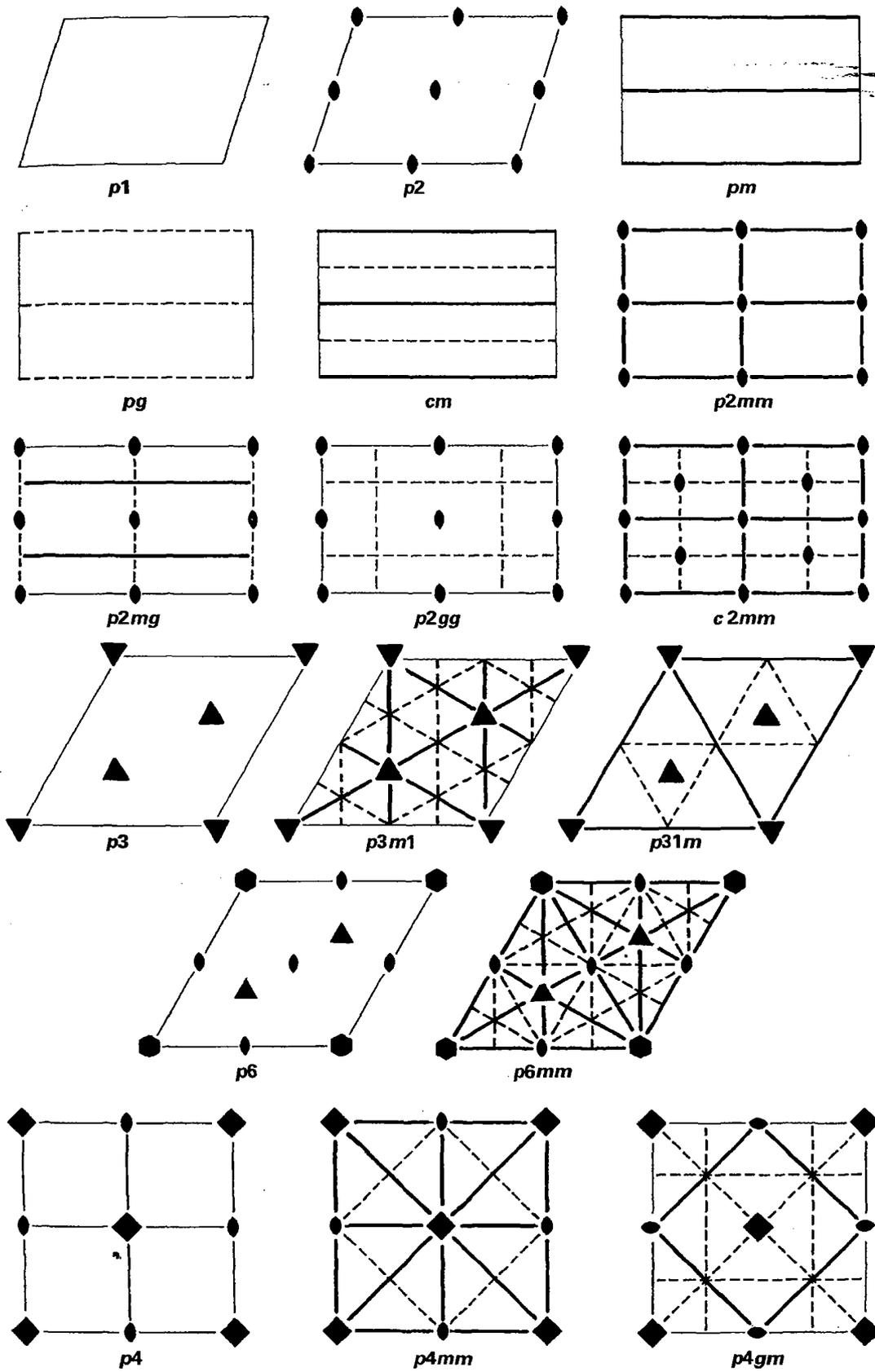


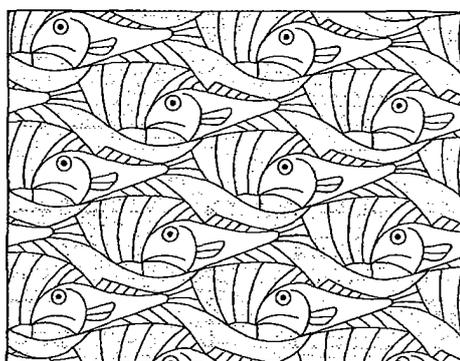
FIGURA 7.14 Representações gráficas do conteúdo de simetria dos 17 grupos planos. Linhas grossas contínuas (m), linhas tracejadas (g) e eixos de simetria rotacional são perpendiculares à página.

QUADRO 7.2 Desenhos periódicos

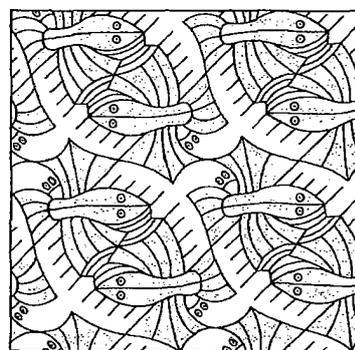
Ciência e arte frequentemente se encontram. Talvez o exemplo mais óbvio de simetria na arte seja mostrado pelos intrincados desenhos do artista plástico holandês M.C. Escher, cujos desenhos de peixes, pássaros, centauros e outros objetos cobrem o espaço como ladrilhos bidimensionais. A simetria inerente a esses desenhos bidimensionais representa vários padrões dos 17 grupos planos bidimensionais. Muitos desses desenhos foram compilados por Caroline H. MacGillavry em um livro intitulado *Fantasy and Symmetry: The Periodic Drawings of M.C. Escher* (ver as referências bibliográficas). Dois desenhos de Escher reproduzidos nesse livro são mostrados aqui. Segue-se uma breve passagem da introdução (página IX) desse livro:

Ocorreu a vários cientistas presentes nesse encontro (Quinto Congresso Internacional da União Internacional de Cristalografia, ocorrido em Cambridge, Inglaterra, em 1960) que os desenhos periódicos de Escher (em uma exposição organizada para o mesmo encontro pelos cristalógrafos J.D.H e Gabrielle Donnay) constituiriam um excelente material para o ensino dos princípios da simetria. Esses padrões são suficientemente complexos para ilustrar claramente os conceitos básicos da translação e de outras operações de simetria que frequentemente tornam-se obscuros pelos desajeitados arranjos de pequenos círculos que os professores de cristalografia desenhavam nos quadros negros para simular átomos.

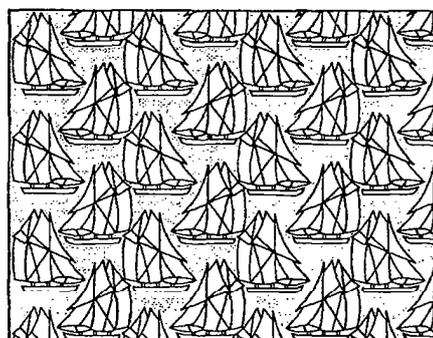
Qualquer um dos livros sobre a obra de Escher é maravilhoso para explorar a simetria bidimensional em ladrilhos e na natureza e para determinar muitos aspectos das estruturas cristalinas. Os arranjos de motivos nas quatro ilustrações representam 4 dos 17 grupos planos bidimensionais possíveis (listados na Tabela 7.1 e ilustrados



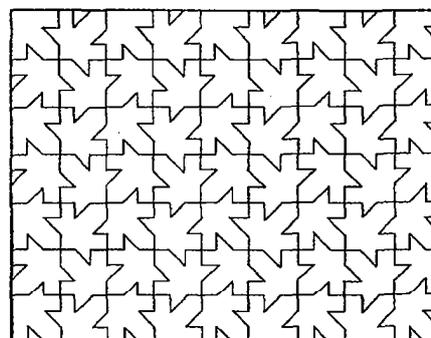
(a) Peixes e barcos



(b) Pássaros e peixes



(c) O barco a vela *Bluenose*



(d) Folha de bordo canadense

na Fig. 7.14). Quando é adicionada cor a esses padrões planos bidimensionais, resultam padrões bidimensionais que podem ser interpretados como a projeção de um padrão tridimensional no plano da página (ver, por exemplo, Buseck; 1997).

As figuras (a) e (b) são reproduzidas de ilustrações (estampas 1a e 2, respectivamente) de M.C. Escher, publicadas por Caroline H. MacGillavry (ver lista de referências); copyright© 2006 por The M.C. Escher Company – Holland. Todos os direitos reservados. As figuras (c) e (d) são reproduzidas de François Brisse da sua publicação intitulada "La Symétrie bidimensionnelle et le Canada" (ver lista de referências ao fim do capítulo), que ele preparou para o Décimo segundo Congresso da União Internacional de Cristalografia, ocorrido em Ottawa, Canadá, 1981. Os grupos planos bidimensionais representados por essas ilustrações são em (a), $p1$, em (b), $p2$, em (c), pg , e em (d), $p4gm$.

A melhor forma de avaliar a forma e o tamanho da cela unitária, bem como o conteúdo de simetria de um desenho periódico que se estende infinitamente, é sobrepondo uma folha de papel transparente a ele. Nesse papel transparente, substitua o menor motivo, ou uma parte do motivo (um motivo-unitário) por círculos opacos (nós). Se houver simetria, o melhor é colocar esses nós na locação de tais elementos de simetria (rotações, m ou g). Uma vez que os nós tenham sido locados, o retículo do desenho pode ser visto se forem desenhadas linhas entre os nós. Certifique-se de usar os símbolos padrões para rotações perpendiculares à página (●, ▲, ■, ●) e para espelhos (linhas contínuas) e deslizamentos (linhas tracejadas). Isso revelará a similaridade do grupo plano (como deduzido dessas quatro ilustrações artísticas) com as representações da Fig. 7.14 (ver também Klein, 2008; Buseck, 1997, com referências completas ao fim do capítulo, e <http://marie.epfe.ch/escher/>).

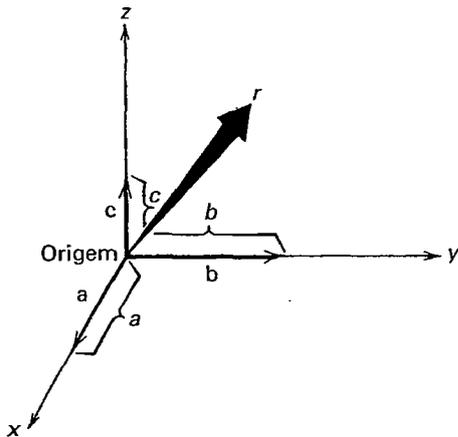


FIGURA 7.15 (a) Representação esquemática dos vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , ao longo de direções de eixos coordenados x , y e z , respectivamente. Um vetor geral, \mathbf{r} , nesse espaço tridimensional, pode ser expresso como uma combinação linear de \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , de modo que $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$, onde x , y e z são números reais. Os eixos coordenados x , y e z (associados às arestas de cela a , b e c respectivamente) são geralmente designados eixos a , b e c .

Quando as cinco redes planas (mostradas na Fig. 7.5) são dispostas de várias maneiras ao longo de uma terceira dimensão (z), formam-se arranjos periódicos em três dimensões. Eles são denominados **retículos espaciais** e podem ser primitivos ou não primitivos (Fig. 7.16). Um **retículo espacial primitivo** é um paralelepípedo contendo pontos de retículo somente nos vértices. Se a cela unitária for não primitiva, nós adicionais ocorrerão em várias localizações. (1) Os nós podem ser centrados em duas faces opostas da cela unitária*. Quando estiverem centrados ao longo da direção axial a (x), são denominados de *A*-centrados, quando ao longo de b (y), a denominação é *B*-centrado, e em c (z), *C*-centrado. Se os nós estiverem centrados em *todas* as faces da cela unitária, ela será designada como *F* (indicando que é centrada em todas as faces). (2) Se os nós ocuparem o centro da cela, ela é denominada *cela de corpo centrado* ou *I*, (do alemão *innenzentriert*). Esses vários tipos de celas unitárias são mostrados na Fig. 7.16 e os tipos de cela unitária são designados por meio das letras que os descrevem: *P*, *A*, *B*, *C*, *F* ou *I*.

Existem, em retículos espaciais, duas opções de cela unitária derivadas do empilhamento de uma rede hexagonal (ver a Fig. 7.5d e a Fig. 7.16, números 10, 11). Uma rede com duas translações iguais (a_1 e a_2) formando um ângulo de 120° entre si produz um retículo espacial hexagonal (Fig. 7.16, número 10) quando empilhada ao longo da terceira dimensão. Uma cela unitária romboédrica (*R*) é produzida quando uma rede hexagonal é empilhada ao longo das direções da aresta de um romboedro de forma que as direções de translação

sejam a_R e que os ângulos entre as três arestas equivalentes da cela unitária sejam α_R (Fig. 7.16, número 11).

Em arranjos tridimensionais, um número considerável de opções de celas unitárias é possível. Para reduzir o número de opções, os cristalógrafos determinaram as seguintes diretrizes para a escolha da cela unitária:

1. As arestas da cela unitária devem coincidir, se possível, com a simetria dos eixos da cela.
2. As arestas devem ser relacionadas entre si pela simetria do seu retículo.
3. A cela com o menor tamanho possível deve ser escolhida de acordo com (1) e (2).

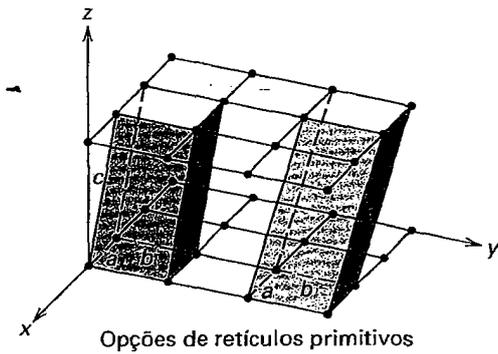
Qualquer arranjo tridimensional de nós pode ser formado por uma cela primitiva. No entanto, na maioria dos casos é desejável e apropriado escolher uma cela unitária não primitiva.

Os retículos espaciais devem também ser compatíveis com os 32 elementos de simetria não idênticos e com as combinações de elementos de simetria (sem translação, como foi discutido no Capítulo 6) que definem as classes cristalinas (grupos pontuais) e os sistemas cristalinos. *Existem 14 retículos compatíveis com esses 32 grupos pontuais*. Eles são denominados **retículos de Bravais**** e são ilustrados na Fig. 7.16. Como mostrou Auguste Bravais (1811 – 1863), esses tipos de retículos, nomeados em sua homenagem, são únicos. *Eles representam as únicas formas possíveis de formar arranjos de nós periodicamente em três dimensões* (dez dos quatorze tipos de retículos de Bravais estão desenvolvidos por meio de animações no módulo III do CD-ROM, na Seção “3-Dimensional Order: Generation of 10 Bravais Lattices”).

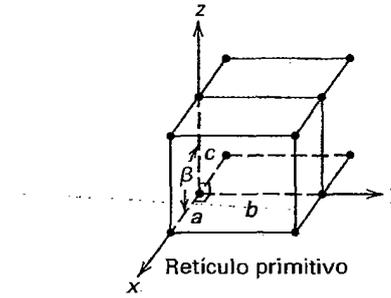
Os vários retículos mostrados na Fig. 7.17 podem ser arranjos nos seis sistemas cristalinos (ver o Capítulo 6). Há uma opção de retículo primitivo (*P*) para cada um dos seis sistemas cristalinos, sendo que celas centradas ocorrem em cinco destes. Por exemplo, no sistema triclinico, que inclui as simetrias 1 e 1 , a cela unitária compatível com essas simetrias não tem restrições, e sua forma é de baixa simetria. De forma distinta, o sistema isométrico contém simetria muito alta ($4/m\bar{3}2/m, 432, 43m, 2/3m$ e 23), a qual se reflete na cela unitária que contém os condicionantes de simetria mais altos. Deve-se levar em consideração que somente uma cela de face centrada (isto é, *C*, no sistema ortorrômbico) é mostrada na Fig. 7.17. Se a cela tivesse sido escolhida de tal forma que fosse *A*-centrada ou *B*-centrada em vez de *C*-centrada, esse fato não traria a necessidade de uma nova categoria de tipo de retículo. As celas *A*-centradas, *B*-centradas e *C*-centradas são simetricamente idênticas e podem ser convertidas mutuamente entre si se forem feitas trocas apropriadas nos eixos cristalográficos. A Tabela 7.2 resume essa discussão.

* N. de R. T.: Esse arranjo geométrico tridimensional é denominado, por muitos autores, de face centrada.

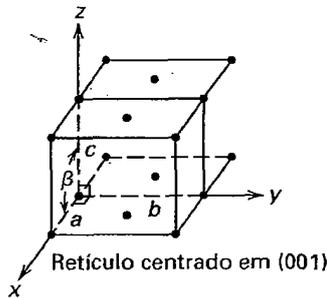
** N. de R. T.: Pronuncia-se [bravê].



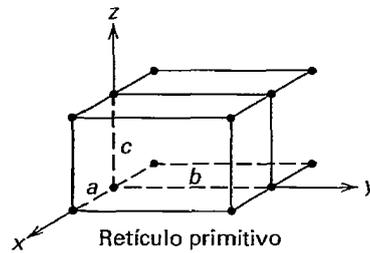
(1) A repetição de uma rede oblíqua (ou retículo plano) segundo um ângulo arbitrário produz *retículos triclinicos primitivos*.



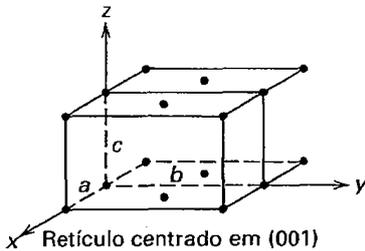
(2) A repetição de uma rede retangular primitiva em uma direção vertical (z) com um ângulo $x \wedge z (\beta) \neq 90^\circ$ leva a um *reticulo monoclinico primitivo*.



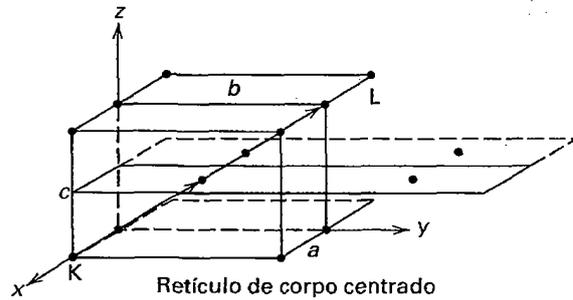
(3) A repetição de uma rede retangular centrada em uma direção vertical (z) com ângulo $x \wedge z (\beta) \neq 90^\circ$ leva a um *reticulo monoclinico centrado*.



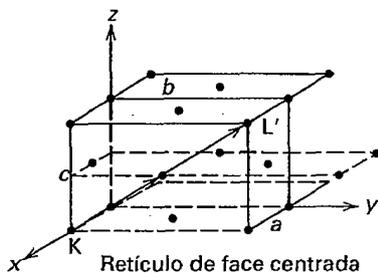
(4) A repetição de uma rede retangular primitiva em uma direção vertical (z) com ângulo $x \wedge z = 90^\circ$ leva a um *reticulo ortorrômbico primitivo*.



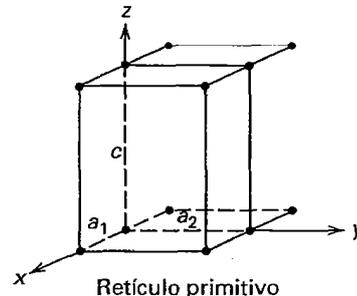
(5) A repetição de uma rede retangular centrada em uma direção vertical (z) com ângulo $x \wedge z = 90^\circ$ leva a um *reticulo ortorrômbico centrado*.



(6) A repetição de uma rede retangular primitiva na direção entre os nós K e L resulta em reticulo ortorrômbico com um nó central. Esse é um *reticulo ortorrômbico de corpo centrado*.



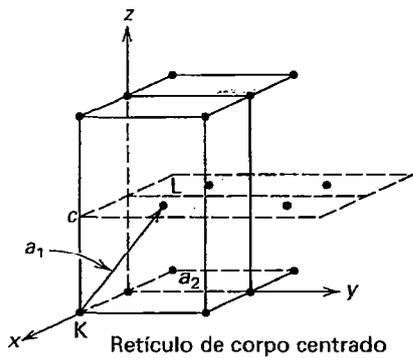
(7) A repetição de uma rede retangular centrada numa direção entre os nós K e L' (na face frontal) faz com que todas as faces da rede tridimensional sejam centradas. Esse é um *reticulo ortorrômbico de face centrada*.



(8) A repetição de uma rede quadrada na direção z, com um ângulo $x \wedge z = 90^\circ$, e com a translação $c \neq a_1$ ou de a_2 , resulta em um *reticulo tetragonal primitivo*.

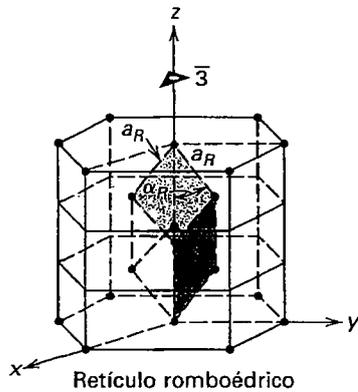
FIGURA 7.16 A repetição das cinco redes (retículos planos; Fig. 7.5) de várias formas, em três dimensões, (conforme especificado abaixo de cada ilustração) produz os 14 retículos espaciais possíveis. As letras a, b e c representam as dimensões da cela unitária ao longo dos eixos x, y e z, respectivamente. Esses 14 tipos de retículos são também conhecidos como os 14 retículos de Bravais (ver também a Fig. 7.17).

(continua)



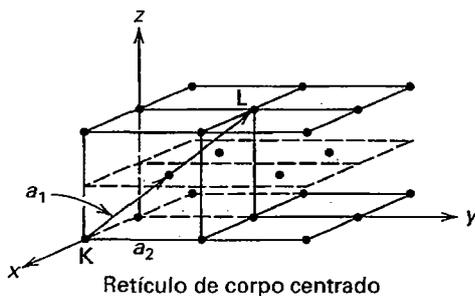
Reticulo de corpo centrado

(9) A repetição da mesma rede que em (8), mas agora, em uma direção entre os nós K e L produz um *retículo tetragonal de corpo centrado*.



Reticulo romboédrico

(11) Uma rede ortogonal pode também ser repetida paralelamente às direções das arestas de um romboedro (a_R). Isso produz um *retículo romboédrico*, cujas arestas têm direções simétricas em relação ao eixo $\bar{3}$, paralelamente à direção de z.

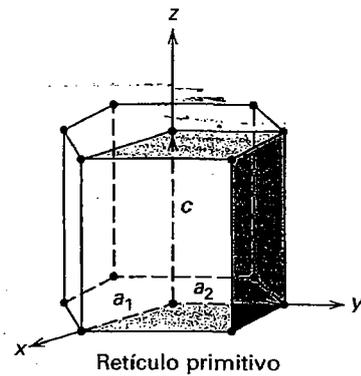


Reticulo de corpo centrado

(13) A repetição de uma rede quadrada em uma direção entre os nós K e L (uma diagonal ao corpo) produz um *retículo isométrico de corpo centrado*.

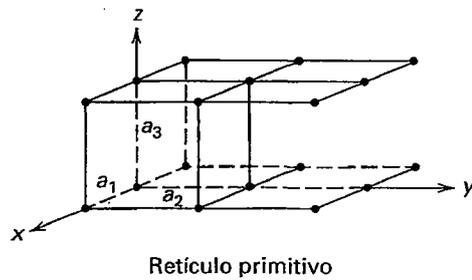
FIGURA 7.16 (continuação)

A multiplicidade da cela (Tabela 7.2) diferencia as opções de retículos *primitivos* e *não primitivos*. Lembre que um retículo primitivo somente tem nós nos vértices. Em três dimensões, cada nó de vértice é compartilhado com oito celas adjacentes. Num retículo primitivo como esse, há oito nós nos vértices, sendo que cada 1/8 de cada nó contribui para a cela. Ou seja, a cela unitária tem uma multiplicidade de $8 \times 1/8 = 1$. Em uma cela de face centrada, cada nó na face é compartilhado entre duas celas adjacentes. Portanto, o conteúdo total de nós



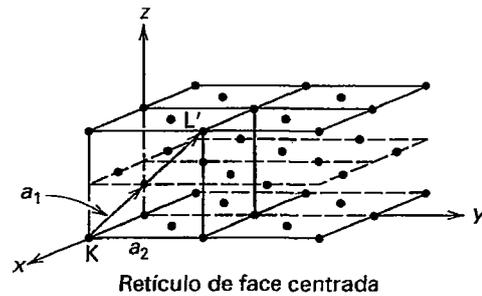
Reticulo primitivo

(10) Repetição de uma rede hexagonal na direção z, de tal forma que o ângulo $x \wedge z = 90^\circ$ leva a um retículo hexagonal primitivo. Se esta escolha de retículo for rotada três vezes em torno do eixo z, resultará em um *retículo hexagonal C-centrado*.



Reticulo primitivo

(12) A repetição de uma rede quadrada na direção z, sendo o ângulo $x \wedge z = 90^\circ$ e com translação $c = a_1$ e a_2 , produz um *retículo isométrico primitivo*.



Reticulo de face centrada

(14) A repetição de uma rede quadrada ao longo da linha que une os nós K e L' (na face frontal) produz um *retículo isométrico de face centrada*.

de uma cela de lado centrado é $8 \times 1/8 = 1$ (contabilizando os nós dos vértices) + $2 \times 1/2 = 1$ (dos nós nos centros), resultando numa multiplicidade de $1 + 1 = 2$. Qualquer nó interior a uma cela, como no caso de uma opção de corpo centrado, pertence somente à própria cela (ver também a ilustração na abertura do Capítulo 4).

Em minerais, a forma e tamanho das celas unitárias são mais comumente determinadas por técnicas de difração de raios X (ver o Capítulo 14). A microscopia eletrônica de

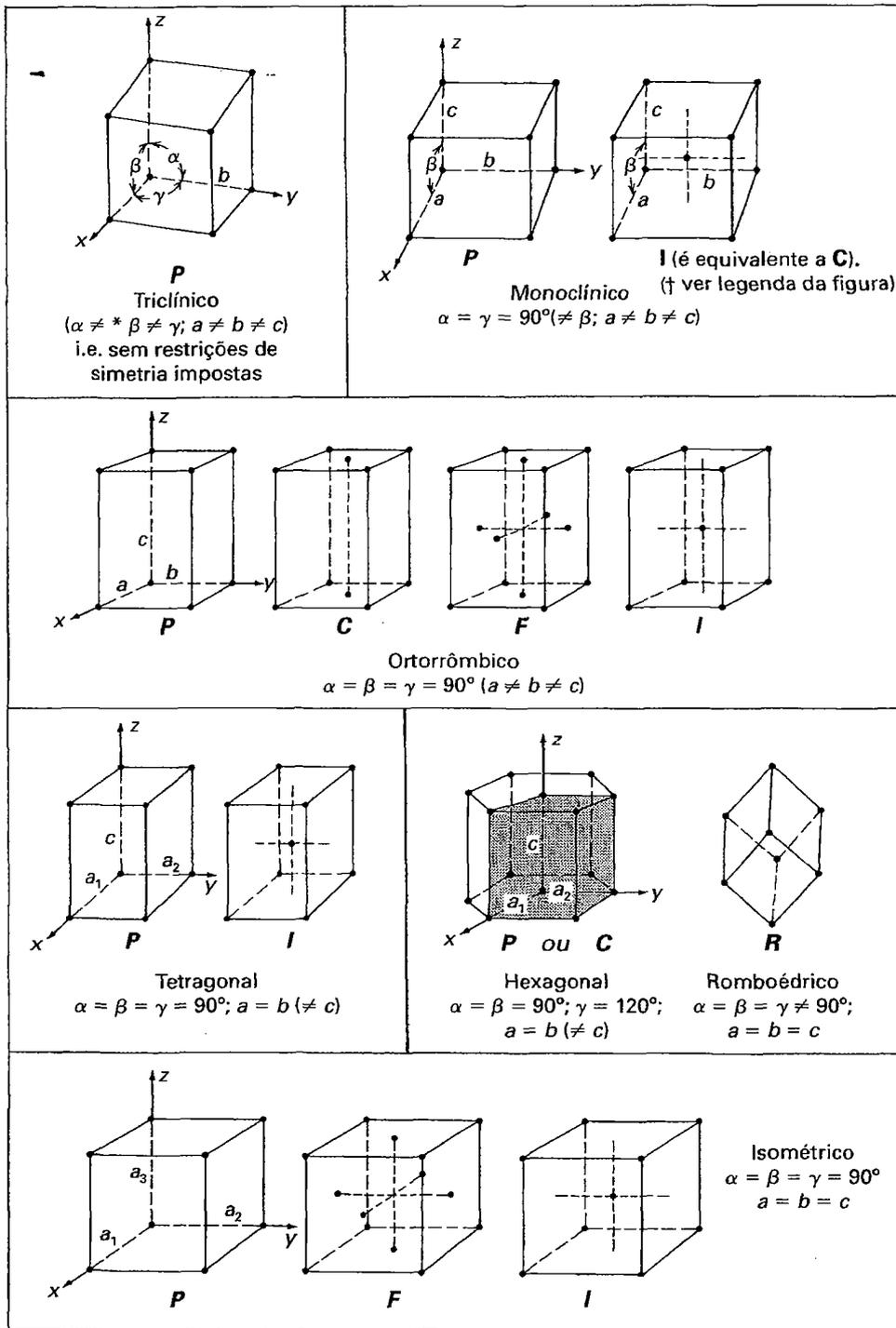


FIGURA 7.17 Os 14 únicos tipos de retículos cristalinos, conhecidos como retículos de Bravais, dispostos de acordo com o sistema cristalino. Os comprimentos axiais são indicados por a , b e c e os ângulos axiais por α , β e γ . Cada tipo de retículo tem seus próprios condicionantes de simetria nos comprimentos a , b e c e nos ângulos α , β e γ entre as arestas. Nas notações, a não equivalência entre os ângulos ou arestas que existem normalmente, mas que não é obrigatória, é colocada entre parênteses.

* O símbolo \neq implica desigualdade por razões de simetria; igualdade pode acidentalmente ocorrer.

† No sistema monoclinico, a cela unitária pode ser descrita por uma cela de corpo centrado (I) ou por uma cela de face centrada (C) por meio de mudança na opção de comprimento do eixo a e do ângulo β . Vetorialmente, essas relações são: $a_1 = c_c + a_c$; $b_1 = b_c$; $c_1 = -c_c$; e $\text{sen } \beta_1 = a_c \text{ sen } \beta_c$. Os subscritos I e C referem-se aos tipos de celas unitárias.

TABELA 7.2 Descrição dos tipos de retículos espaciais e distribuição dos 14 retículos de Bravais entre os seis sistemas cristalinos

Nome e símbolo	Localização dos nós não originais	Multiplicidade da cela
Primitivo (P)	1
Centrado lateralmente (A)	Centrados na face A (100)	2
	Centrados na face B (010)	2
	Centrados na face C (001)	2
Face centrada (F)	Centrados em todas as faces	4
Corpo centrado (I)	Um ponto de retículo extra no centro da cela	2
Romboédrico (R)	Uma cela romboédrica primitiva	1
Primitiva (P) em cada um dos seis sistemas cristalinos		= 6
De corpo centrado (I) nos sistemas monoclinico, ortorrômbico, tetragonal e isométrico		= 4
Centrado lateralmente (A = B = C) no sistema ortorrômbico		= 1
De face centrada (F) nos sistema ortorrômbico e isométrico		= 2
Romboédrico (R) no sistema hexagonal		= 1
		Total = 14

transmissão de alta resolução (METAR) é um método que permite a *observação direta* de imagens projetadas de estruturas de cristais em filmes fotográficos. Uma dessas imagens, do mineral cordierita, é mostrada na Fig. 7.18. As porções escuras

da fotografia são áreas de alta densidade de elétrons que delineiam a imagem projetada da estrutura e mostram sua periodicidade. O retângulo superposto mostra as dimensões *a* e *b* da cela unitária da cordierita.

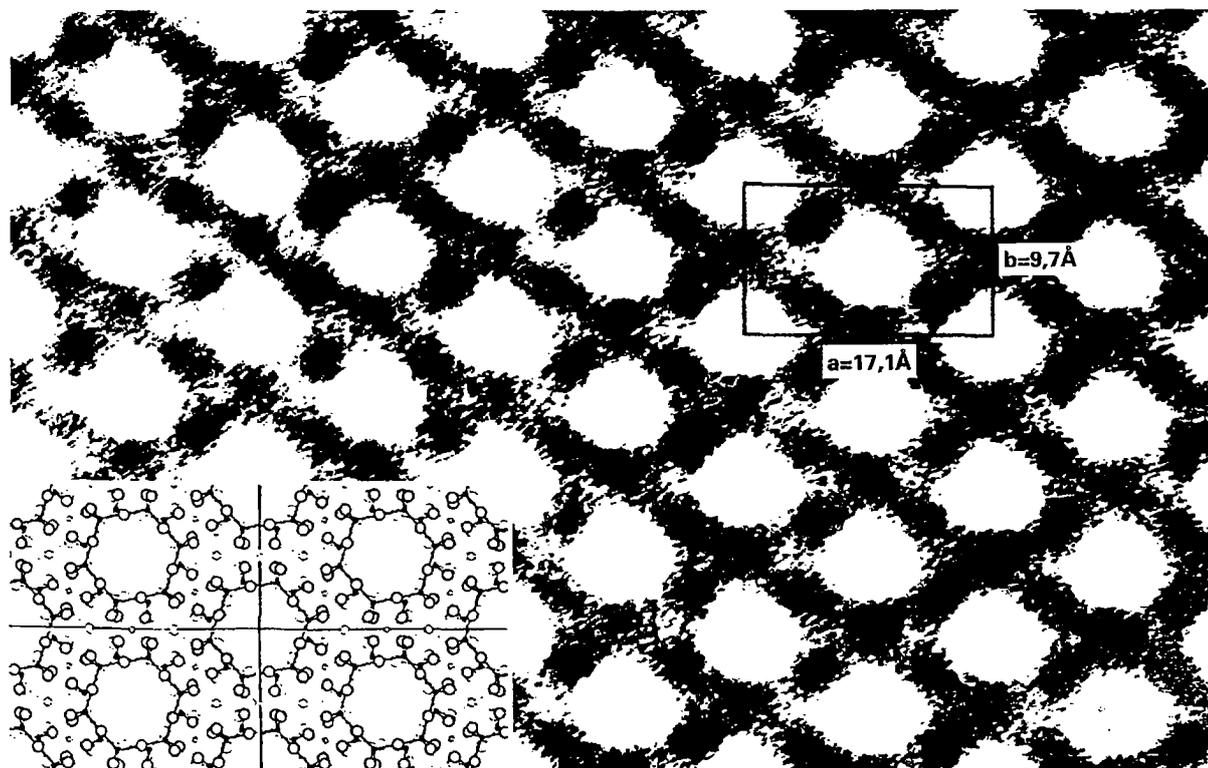


FIGURA 7.18 Imagem bastante ampliada da estrutura de uma seção *a-b* através de um cristal de cordierita, $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$. A base retangular *a-b* de uma cela unitária ortorrômbica é delineada e as distâncias são dadas em angstroms. O desenho inserido no canto inferior esquerdo mostra a estrutura idealizada da cordierita, determinada por meio de técnicas de difração de raios X. Os anéis que aparecem em ambas as imagens têm a composição $(Si,Al)_6O_{18}$. As escalas da estrutura idealizada e a imagem de transmissão eletrônica são idênticas. (De Buseck and Iijima, 1974, *American Mineralogist* 59:1-22.)

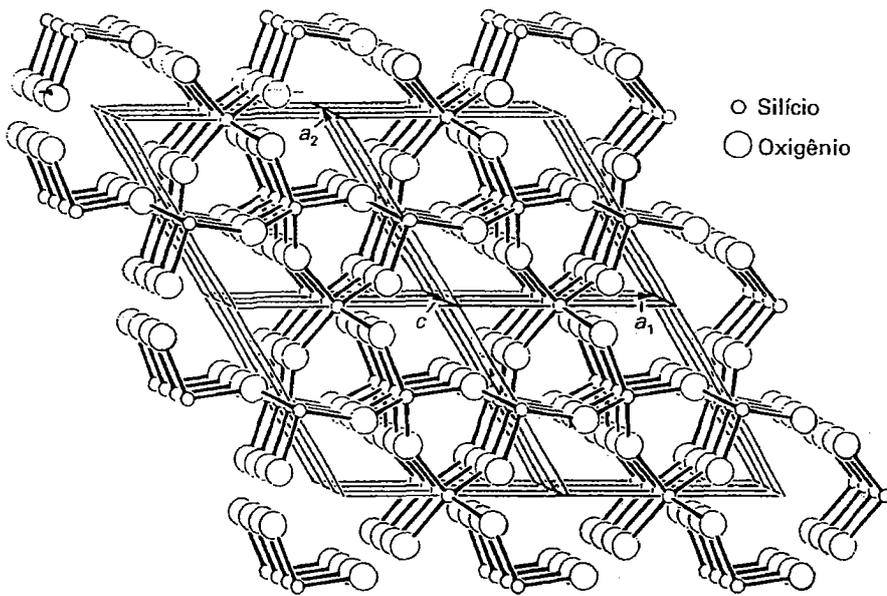


FIGURA 7.19 Representação da estrutura do quartzo (SiO_2) de baixa temperatura (α), com o eixo c , normalmente vertical, inclinado a um ângulo pequeno, para mostrar melhor o intervalo de repetição c (da cela unitária) nessa direção. O retículo espacial hexagonal, delineado pelos vários paralelepípedos, mostra que cada cela unitária (com arestas a_1 , a_2 e c) contém uma unidade completa e representativa do padrão repetitivo da estrutura. (De Boisen, M.G. e G.V. Gibbs, 1990, *Mathematical Crystallography*, Rev. Ed. *Reviews in mineralogy* 14. Mineralogical Society of America, D.C.)

Uma reconstrução tridimensional quantitativa da locação de átomos (ou íons), os tipos de ligações químicas e suas orientações e a simetria geral interna da estrutura são geralmente adquiridos por meio de uma combinação de técnicas de difração de raios X, nêutrons e elétrons, e pode ser suplementada por uma combinação de métodos espectroscópicos (ver Capítulo 14). Esses métodos, usados individualmente ou combinados, fornecem a informação estrutural a partir da qual o retículo tridimensional (espacial) pode ser deduzido. A Figura 7.19 ilustra o tipo de retículo e a cela unitária apropriados para a estrutura do quartzo (SiO_2) de baixa temperatura (α). Essa ilustração também mostra que os pontos equivalentes em um retículo geralmente não são posições atômicas. Em vez disso, como representado na Fig. 7.19, são pontos geométricos na estrutura que têm as mesmas relações angulares e de distância aos átomos de Si e de O (e desses aos eixos ternários e binários da estrutura).

Elementos de simetria tridimensional com translação: eixos helicoidais e planos de deslizamento

III

Em nossa discussão anterior sobre os arranjos tridimensionais ordenados, como aqueles das estruturas ordenadas dos minerais, enfatizamos as três direções vetoriais não coplano do retículo contendo espaçamento específico entre si (que são comumente designadas de *periodicidade* da estrutura). Agora, vamos considerar aqueles elementos de simetria que combinam uma operação de simetria com uma translação.

A combinação de uma operação rotacional com uma translação (t) paralela ao eixo de rotação produz uma **operação de rotação helicoidal***. A combinação de uma reflexão

de espelho com um componente translacional ($t/2$ ou $t/4$) paralelo ao espelho resulta em uma **operação de deslizamento**. Os elementos de simetria correspondentes são **eixos helicoidais** e **planos de deslizamento**. (Animações de operações de eixos helicoidais e de deslizamento são fornecidas no módulo III do CD-ROM na Seção “3-Dimensional Order: Screw Axes and Glide Planes”.)

Vários eixos helicoidais são possíveis, já que as operações de rotacionais binárias, ternárias, quaternárias e senárias podem todas ser combinadas com uma translação (um eixo de rotação unitário combinado com uma translação é equivalente a uma translação somente). Por si só, uma rotação por um ângulo (α) em torno de um eixo imaginário gera uma sequência de motivos em redor de um círculo. Com um ângulo de rotação de 90° , um padrão com quatro motivos é gerado, como mostra a Fig. 7.20. Numa operação de eixo helicoidal quaternário, os três motivos por meio são gerados a partir do motivo original em uma trajetória tridimensional helicoidal (como no movimento de um parafuso; Fig. 7.20b). Isso significa que as operações quaternárias de rotação helicoidal causam a rotação do motivo por meio de ângulos de 90° ao mesmo tempo em que causam a translação dele paralelamente ao eixo de rotação. Diz-se que os eixos de rotação helicoidal são isogônicos (do grego, significando “mesmo ângulo”) com os eixos de rotação. Todos os possíveis eixos de rotação helicoidal isogônicos com eixos de rotação são ilustrados na Fig. 7.21.

Os símbolos de eixos de rotação helicoidal são os mesmos dos eixos de rotação seguidos de um subscrito que, ao ser invertido, representa a fração da translação (t) inerente à operação (Tabela 7.3). Por exemplo, 2_1 significa que $\frac{1}{2} t$ é a distância da translação envolvida (onde $\frac{1}{2}$ é obtido ao colocar-se o subscrito sobre o símbolo principal do eixo, para se deduzir a fração). Para uma rotação ternária, há dois eixos possíveis, 3_1 e 3_2 . O componente translacional em ambos os eixos helicoidais é $1/3t$, mas uma convenção permite a distinção entre as

* N. de R. T.: Também denominada rotação em parafuso; *screw operation*, em inglês.

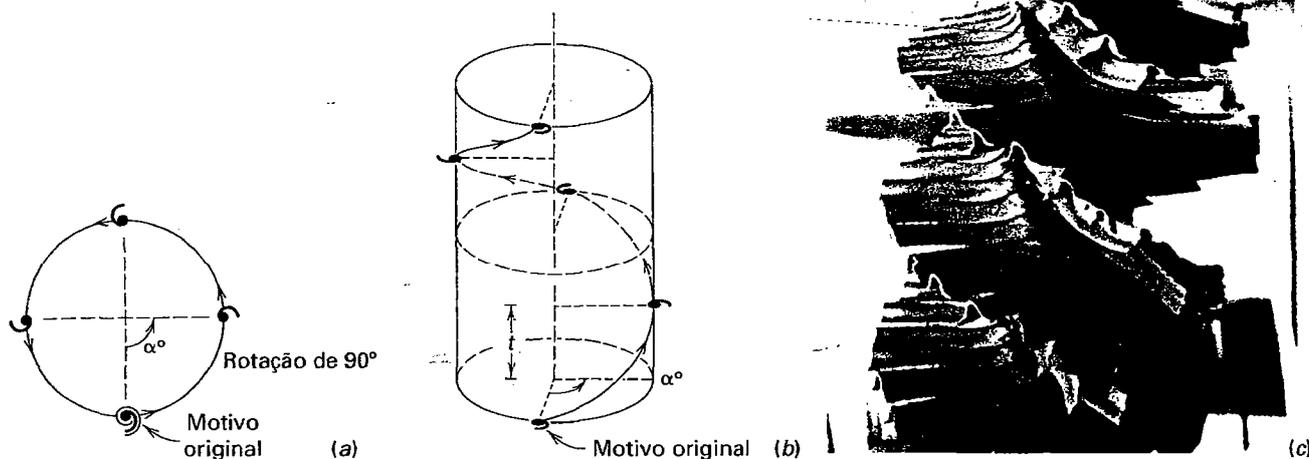


FIGURA 7.20 Geração de padrões por rotação quaternária (a) e uma combinação de translação e rotação (b) resultando em um movimento helicoidal (4_1). (c) Exemplo de eixo helicoidal de ordem múltipla na direção vertical de uma palmeira. A operação de rotação helicoidal é mostrada pelos remanescentes das folhas podadas. A simetria rotacional é aproximadamente 30. (Fotografada por C. Klein em Darwin, Northern Territory, Austrália.) Como foi discutido nas páginas 140-141, objetos independentes podem ter simetria rotacional ilimitada, enquanto tal simetria é limitada a 1, 2, 3, 4 e 6 em arranjos ordenados.

direções de rotação helicoidal. Quando a razão do subscrito ao número do eixo de rotação é menor do que $\frac{1}{2}$ (como $\frac{1}{3}$, para 3_1), a rotação helicoidal é considerada *dextrógiro*. Uma rotação helicoidal dextrógiro é aquela que se afasta do observador por uma rotação em sentido horário. Quando essa razão é maior que $\frac{1}{2}$, é *sinistrógiro* (como em 3_2), e quando a razão é de $\frac{1}{2}$, a rotação helicoidal é considerada de direção *neutra* (o motivo para no mesmo local independentemente da direção em que a rotação acontece; Fig. 7.21). Em outras palavras, 3_1 e 3_2 são um *par enantiomórfico de eixos helicoidais*, sendo 3_1 dextrógiro e 3_2 sinistrógiro. Da mesma forma, os seguintes pares são também enantiomórficos: 4_1 e 4_2 , 6_1 e 6_5 , e 6_2 e 6_4 (Tabela 7.3). Ver o Capítulo 9 para uma discussão mais aprofundada da representação dos eixos helicoidais.

Um padrão regular pode também ser gerado por uma combinação de uma reflexão em espelho com uma translação ($m + t$). Isso é conhecido como uma **operação de deslizamento** ou *reflexão de deslizamento* (conforme mostrado na Figura 7.12c). Em padrões planos (Figs. 7.13b e c), uma linha de deslizamento relaciona motivos em ambos os lados da linha com uma periodicidade igual à metade da transla-

ção do retículo. Em padrões tridimensionais, uma variedade maior de movimentos de deslizamento pode ocorrer e esses são representados por **planos de deslizamento**. Lembre-se que a ordem interna, bem como a morfologia externa dos cristais, é referenciada a três eixos: a , b e c (Capítulo 6). O eixo c é vertical e os eixos a e b dispõem-se em um plano que não contém c . Direções específicas de deslizamento podem ser identificadas em padrões bidimensionais e tridimensionais e expressas em relação a esses eixos. Se o componente de deslizamento ($t/2$) em um arranjo tridimensional ordenado for paralelo ao eixo a , será denominado *deslizamento a* e representado pelo símbolo a . Da mesma forma, se o componente de deslizamento ($t/2$) for paralelo aos eixos b ou c , o deslizamento será denominado *deslizamento b* ou c , respectivamente. Se o componente de deslizamento for representado por $a/2 + b/2$, $a/2 + c/2$, $b/2 + c/2$ ou $a/2 + b/2 + c/2$ será referido como um *deslizamento diagonal* e representado pelo símbolo n . Se o componente de deslizamento for representado por $a/4 + b/4$, $b/4 + c/4$, $a/4 + c/4$ ou por $a/4 + b/4 + c/4$ será conhecido como um *deslizamento do diamante* e simbolizado pela letra d (ver a Tabela 7.3). No *deslizamento do diamante* (d), as translações simultâneas representam um quarto das arestas da cela, em um *deslizamento diagonal* (n), os componentes translacionais são iguais à metade das arestas da cela. Ver o Capítulo 9 para uma discussão mais aprofundada da representação das várias operações de deslizamento.

TABELA 7.3 Nomenclatura de operações de simetria envolvendo translação

Nome	Operações de simetria translacional	Notação de Hermann-Mauguin
Eixo de rotação helicoidal	Rotação + Translação	2_1 ; 3_1 ; 3_2^* ; 4_1 ; 4_2 ; 6_1 ; 6_5 ; 6_2 ; 6_4 ; 6_3
Plano de deslizamento	Reflexão + Translação	a , b , c , d , n

* Pares enantiomórficos estão agrupados conjuntamente.

Grupos espaciais



Todas as operações de simetria e de translação que podem estar presentes no arranjo interno ordenado de um cristal já foram apresentadas. Quando os 14 tipos de retículos espaciais possíveis (retículos de Bravais) são combinados com a simetria inerente às 32 classes cristalinas (os grupos pontuais

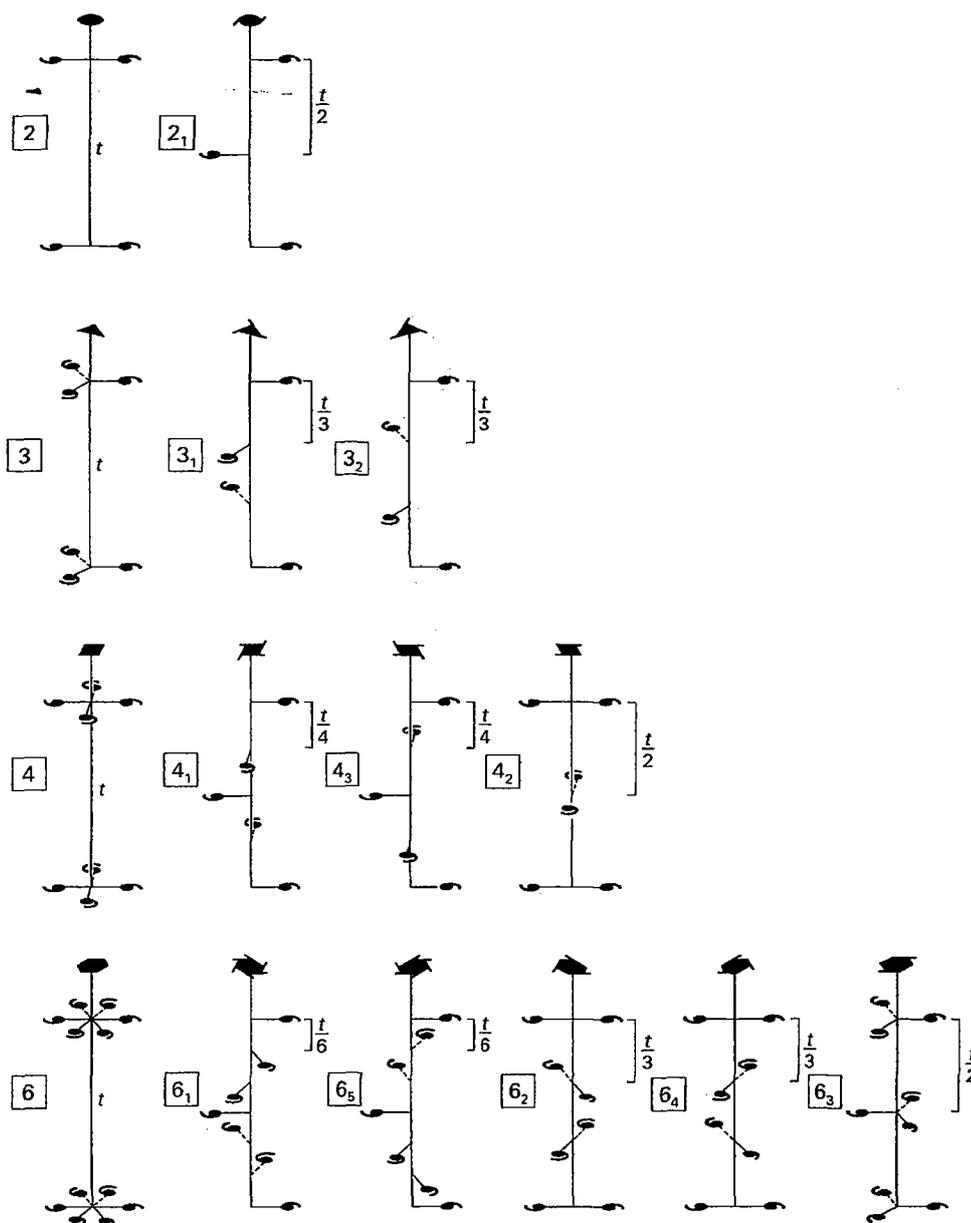


FIGURA 7.21 Repetição de motivos-unitários por eixos helicoidais para quatro diferentes simetrias rotacionais. A coluna da esquerda representa os eixos de rotação e as da direita representam eixos helicoidais diagonais. Os símbolos no topo dos eixos de rotação e helicoidais são aceitos internacionalmente. Para as projeções dessas operações helicoidais, ver a Fig. 9.40.

sem translação) e com as operações de simetria que envolvem translação (rotações helicoidais e planos de deslizamento), origina-se o conceito de **grupos espaciais**. Os grupos espaciais representam os vários modos pelos quais motivos (tais como átomos em cristais) podem ser ordenados no espaço em um arranjo homogêneo (isto é, cada motivo é equivalente a todos os outros motivos no padrão). Surpreendentemente, existem apenas 230 grupos espaciais (Tabela 7.4). As combinações de simetria sem translação são os grupos pontuais, enquanto os grupos espaciais definem simetria e translações no espaço. Se os componentes de translação nos 230 grupos espaciais forem ignorados, resultam os 32 grupos pontuais (conforme mostra a Tabela 7.4).

No final do século XIX, três estudiosos de diferentes nacionalidades e com distintos interesses deduziram o número de padrões únicos que poderiam ocorrer em arranjos tridimensionais periódicos. Foram eles: E. von Federov, um

cristalógrafo russo, Arthur Schoenflies, matemático alemão, e William Barlow, um mineralogista amador inglês. A conclusão unânime dos três é que existem unicamente 230 arranjos tridimensionais, conhecidos como os 230 grupos espaciais.

Os grupos espaciais têm as seguintes características: (1) são baseados em 1 dos 14 retículos de Bravais que seja compatível com um grupo pontual específico; e (2) são isogônicos com um dos 32 grupos pontuais. Ou seja, o eixo de rotação (p.ex. 6) e o eixo helicoidal (p. ex., 6₁, 6₂) têm o mesmo ângulo rotacional (isto é, 60° em uma rotação senária ou eixo helicoidal senário). Isso significa que os eixos helicoidais 6₁, 6₂, 6₃, 6₄ e 6₅ são isogônicos com o eixo de rotação 6. Em outras palavras, o grupo pontual é o resíduo sem translação de uma família de grupos espaciais isogônicos possíveis.

Os símbolos usados para grupos espaciais específicos são similares àqueles usados nos grupos pontuais (discutidos no

do grupo espacial, o grupo pontual tornar-se-á óbvio. Elementos translacionais estão presentes tanto no tipo de retículo quanto nos eixos helicoidais e nos planos de deslizamento. Se esses elementos translacionais forem removidos e substituídos pelas equivalentes operações desprovidas de translação, o resultado será o grupo pontual, que é isogônico com o grupo espacial. Por exemplo, o último grupo espacial da Tabela 7.4 é listado como $I4_1/a32/d$. Como os tipos de retículos não são refletidos nos símbolos sem translação das classes cristalinas (grupos pontuais), o tipo de retículo deve ser retirado. Os símbolos remanescentes devem tornar-se também livres de translação. Isso quer dizer que os planos de deslizamento a e d devem ser substituídos pelos planos especulares sem translação, m . Se os eixos helicoidais estiverem presentes, um processo similar permite fácil conversão de um grupo espacial para um grupo pontual. No caso do grupo supracitado, o eixo helicoidal (4) é substituído pelo eixo de rotação quaternário isogônico (4). Isso leva a uma notação de grupo pontual $4/m32/m$ do sistema isométrico. A relação entre as simetrias dos grupos pontuais e espaciais é um dos mais notáveis aspectos da notação de Hermann-Mauguin (ou internacional). Ela permite facilmente a substituição da notação de grupo espacial pela notação do grupo pontual isogônico, que é muito mais simples. Deve-se ter em mente que a presença de translações (como em retículos, planos de deslizamento ou eixos helicoidais) não pode ser detectada morfologicamente, pois as translações envolvidas são da ordem de 1 a 10 Å. (Vários aspectos dos grupos espaciais estão ilustrados no módulo III do CD-ROM, na Seção "3-Dimensional Order: Space Group Elements in Structures".)

Em alguns casos, os cristalógrafos utilizam os assim chamados *símbolos abreviados*. Em nossa discussão sobre grupos pontuais, foram utilizados símbolos completos, como $2/m2/m2/m$ ou $4/m2/m2/m$. O simbolismo abreviado para esses dois grupos pontuais seriam mmm e $4/mmm$, respectivamente (ver também a Tabela 9.1). A razão para abreviar $2/m2/m2/m$ é o entendimento de que os três planos especulares mutuamente perpendiculares intersectam-se segundo eixos binários (ver o Capítulo 6). Argumentação semelhante explica a abreviatura $4/mmm$. Por clareza, somente *símbolos completos de grupos pontuais* são utilizados. Os símbolos abreviados são geralmente utilizados na literatura. Por exemplo, um mineral com grupo pontual $4/m32/m$ pode ter seu grupo espacial descrito como $Fm3m$, pois a presença de eixos de rotação quaternários e binários está implícita. Esses símbolos abreviados são usados para a notação de grupo espacial nos cinco capítulos de mineralogia sistemática.

Outro sistema de notação de grupos espaciais pode ser encontrado na literatura, especialmente em textos mais antigos, sendo conhecido como *notação de Schoenflies*. Como essa notação não segue a lógica dos símbolos de Hermann-Mauguin, não será desenvolvida aqui. As referências ao fim do capítulo irão auxiliar o leitor a encontrar o sistema de Schoenflies.

Referências e leituras adicionais

- Bloss, F.D. 1994. *Crystallography and crystal chemistry: An introduction*. Reimpressão do texto original de 1971 pela Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Boisen, M.B., Jr, and G.V. Gibbs. 1990. *Mathematical crystallography*. *Reviews in Mineralogy* 15, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Bragg, W.L. and G.F. Claringbull. 1965. *Crystal structures of minerals*. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Brissé, F. 1981. La symétrie bidimensionnelle et le Canada. *Canadian Mineralogist* 19: 217-24 (todas as ilustrações são coloridas).
- Buseck, P.R. 1997. From 2D to 3D: I. Escher drawings, crystallography, crystal chemistry and crystal "defects". In *Teaching mineralogy*. Ed. J. Brady, D. Mogk, and D. Perkins, 213 – 228. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Escher, M.C. 1968. *The graphic works of M. C. Escher*. Hawthorn Books, New York.
- Grunbaum, B. and G.C. Shephard, 1987. *Tilings and patterns*. W.H. Freeman and Company, New York, N.Y.
- International Tables for Crystallography*, 1983, Vol. A. Space group Symmetry. Editado por T. Hahn, International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Boston.
- International Tables for X-ray Crystallography*, 1969, Vol. 1, Symmetry Groups. Editado por N.F.M. Henry and K. Lonsdale. International Union of Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England.
- Klein, C. 2008. *Minerals and rocks: Exercises in crystal and mineral chemistry, crystallography, X-ray powder diffraction, mineral and rock identification, and ore mineralogy*. 3rd ed. Wiley, New York.
- MacGillavry, C.H. 1976. *Fantasy and Symmetry: The Periodic Drawings of M. C. Escher*. Harry N. Abrams, New York.
- Phillips, F.C. 1971. *An introduction to crystallography*. Wiley, New York.
- Schattschneider, D. 2004. *M. C. Escher: Visions of symmetry*. 2nd ed. W.H. Freeman, New York.
- Shubnikov, A.V. and V.A. Kopstik. 1974. *Symmetry in science and art*. Plenum Press, New York.
- Stevens, P.S. 1991. *Handbook of regular patterns: An introduction to symmetry in two dimensions*. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.

Recursos selecionados na web

<http://marie.epfl.ch/escher>

<http://www.kaagaard.dk/illusion/escher/wscher.htm>