

oficina de textos

Richard J. D. Tilley

# CRISTALOGRAFIA

*cristais e estruturas cristalinas*

tradução | Fábio R. D. de Andrade

oficina de textos

Richard J. D. Tilley

# CRISTALOGRAFIA

*cristais e estruturas cristalinas*

tradução | Fábio R. D. de Andrade

Crystal and crystal structures  
Copyright original © 2006 John Wiley & Sons Ltd, Sussex, Inglaterra  
Copyright da tradução em português © 2014 Oficina de Textos

Grafia atualizada conforme o Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa de 1990,  
em vigor no Brasil desde 2009.

CONSELHO EDITORIAL Cylon Gonçalves da Silva; Doris C. C. K. Kowaltowski; José  
Galizia Tundisi; Luis Enrique Sánchez; Paulo Helene;  
Rozely Ferreira dos Santos; Teresa Gallotti Florenzano

CAPA E PROJETO GRÁFICO Malu Vallim  
DIAGRAMAÇÃO E PREPARAÇÃO DE FIGURAS Maria Lúcia Rigon  
PREPARAÇÃO DE TEXTOS Pâmela de Moura Falarara  
REVISÃO DE TEXTOS Hélio Hideki Iraha  
IMPRESSÃO E ACABAMENTO Prol gráfica e editora

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)**

---

Tilley, Richard J. D.  
Cristalografia : cristais e estruturas cristalinas / Richard J.  
D. Tilley; tradução Fábio R. D. de Andrade. -- 1. ed. -- São Paulo :  
Oficina de Textos, 2014.

Crystal and crystal structures  
Bibliografia.  
ISBN 978-85-7975-154-7

1. Cristalografia 2. Estrutura molecular  
I. Título.

14-08256

CDD-541.22

---

Índices para catálogo sistemático:  
1. Estrutura biomolecular : Química 541.22

Todos os direitos reservados . Tradução autorizada da edição em língua inglesa publicada pela John Willey & Sons Limited.  
A responsabilidade pela precisão da tradução é exclusivamente da Oficina de Textos e não é de responsabilidade da John  
Willey & Sons Limited. Nenhuma parte desse livro pode ser reproduzida de nenhuma forma sem a permissão por escrito  
do detentor do copyright original, John Willey & Sons Limited.

Todos os direitos reservados à **Oficina de Textos**  
Rua Cubatão, 959  
CEP 04013-043 – São Paulo – Brasil  
Fone (11) 3085 7933 Fax (11) 3083 0849  
www.ofitexto.com.br e-mail: atend@ofitexto.com.br

# Prefácio

A Cristalografia, que é o estudo dos cristais e de suas estruturas e propriedades, é uma área do conhecimento que antecede a ciência moderna. Apesar de sua longa história, ela é dinâmica e está em constante transformação. A Cristalografia de Proteínas é um bom exemplo desse avanço. O estudo da estrutura cristalina de proteínas extremamente complexas levou à compreensão de diversos processos biológicos em escala molecular e a mudanças fundamentais no tratamento de várias doenças crônicas. Outras áreas de rápido desenvolvimento também se destacam. Os programas de computação revolucionaram a representação das estruturas cristalinas, e a apresentação das estruturas produz imagens de beleza comparável a obras de arte abstrata.

O próprio desenvolvimento de computadores e dispositivos portáteis, com seus microprocessadores e monitores, baseia-se em parte no conhecimento de estruturas cristalinas. Os nanomateriais, fragmentos de matéria pequenos demais para se organizar em cristais, têm propriedades controladas pela sua superfície, que pode ser descrita por meio de planos cristalinos. É vital compreender por que materiais cristalinos e não cristalinos se comportam de modos diferentes, já que o comportamento é fortemente ligado à estrutura cristalina.

A Cristalografia, portanto, tem papel importante em um amplo espectro de disciplinas, incluindo Biologia, Química, Ciência e Tecnologia dos Materiais, Mineralogia, Física e Engenharia. Dois exemplos adicionais irão ajudar a perceber essa abrangência. Os avanços científicos da primeira metade do século XX em áreas como a energia nuclear e a tecnologia de semicondutores foram desenvolvidos, em parte, com base no conhecimento detalhado de estruturas de compostos metálicos e não metálicos. Na segunda metade do século XX, a Biologia Molecular, com uma abordagem voltada à Cristalografia, possibilitou mudanças radicais na medicina, desde o conhecimento de moléculas biologicamente importantes, como a insulina, passando pela determinação da estrutura cristalina do DNA, até os estudos recentes da estrutura complexa de proteínas.

Considerando esses aspectos, este livro foi concebido como um texto introdutório para estudantes que necessitam de conhecimento sobre

cristais e Cristalografia, sem necessariamente se tornarem cristalógrafos. O objetivo é explicar, para alguém que se aproxima desse campo pela primeira vez, como as estruturas cristalinas são descritas. Ao final, o estudante deve ser capaz de ler e compreender artigos científicos com descrições de estruturas cristalinas e usar bancos de dados de Cristalografia. Este livro surgiu com base em notas de aulas de graduação e de pós-graduação para estudantes de várias áreas, em geral em disciplinas de nível introdutório. O foco não é detalhar os procedimentos de determinação experimental de estruturas cristalinas, embora esse tema seja abordado no Cap. 6 e haja referências bibliográficas listadas. Sempre que possível, as descrições matemáticas são feitas de modo leve. Na Bibliografia, há obras com abordagem matemática sofisticada, que permitiram consideráveis avanços e generalizações.

Este livro abrange desde estruturas inorgânicas simples até cristais orgânicos e proteínas complexas, sem enfatizar tipos específicos de cristais. Além disso, é feita uma introdução sobre áreas especiais da Cristalografia, como estruturas modeladas, quasicristais e as próprias proteínas. Em relação a essas duas primeiras áreas, todo o arcabouço tradicional da Cristalografia está sendo redescoberto. Na Cristalografia de Proteínas, não só as técnicas da Cristalografia tradicional são levadas ao extremo, mas seus resultados têm sido aplicados à medicina com impressionante rapidez. Essas e outras linhas de pesquisa em Cristalografia não podem ser desconhecidas por estudantes das áreas de Ciências e Engenharias.

Este livro é organizado em oito capítulos. O Cap. 1 fornece uma introdução e mostra

como as estruturas cristalinas são descritas, por meio de exemplos simples. O Cap. 2 apresenta os conceitos fundamentais de retículo e as fórmulas usadas no cálculo do retículo e da geometria dos cristais. O Cap. 3 aborda a simetria em duas dimensões e introduz a noção de mosaicos, uma analogia com interessantes aplicações em Cristalografia e em outras áreas. O Cap. 4 descreve a simetria em três dimensões e as relações entre simetria cristalina e propriedades físicas. O Cap. 5 discute a representação de cristais com base em informações disponíveis em bancos de dados, como grupo espacial, cela unitária e posições atômicas. O leitor será capaz de percorrer desde a consulta da descrição de uma estrutura em um banco de dados até a construção de um modelo, seguindo instruções passo a passo. As estruturas cristalinas são determinadas por meio da difração de radiações de ondas com diferentes comprimentos de onda. O Cap. 6 descreve a relação entre a difração e as estruturas, incluindo informações sobre técnicas de raios X, elétrons e nêutrons. O *problema das fases* é discutido no âmbito da determinação de estruturas de proteínas. O Cap. 7 descreve as principais formas de representação de estruturas cristalinas, revelando suas relações estruturais, ou, no caso das proteínas, sua reatividade bioquímica. O Cap. 8 aborda os defeitos cristalinos e desenvolvimentos recentes da Cristalografia, como o reconhecimento de cristais incommensuradamente modulados e quasicristais, materiais que exigiram a revisão de conceitos clássicos de Cristalografia para permitir definições mais amplas dessas novas estruturas.

Cada capítulo é aberto com três questões introdutórias. Essas questões são em geral

feitas por estudantes e fornecem um fio condutor no início de cada capítulo, algo para ser ter em mente. As respostas são dadas ao final de cada capítulo. Em cada um deles, novos conceitos cristalográficos são apresentados em itálico quando aparecem pela primeira vez. Para auxiliar na compreensão, todos os capítulos são seguidos por problemas e exercícios, preparados para reforçar os conceitos apresentados. Há dois tipos de questões. As de múltipla escolha (*Teste rápido*) podem ser respondidas rapidamente e visam revelar lacunas no conhecimento dos temas tratados. Os *Cálculos e questões* são problemas tradicionais e exercícios numéricos para reforçar conceitos descritos com base em relações matemáticas ou equações. A Bibliografia fornece fontes importantes para o aprofundamento do leitor nos vários temas.

A Cristalografia é um assunto tridimensional (de fato, quatro ou mais dimensões podem ser usadas na descrição matemática de estruturas incomensuradas). Por esse motivo, a compreensão será favorecida por técnicas de representação tridimensional. A computação gráfica é muito útil na geração de modelos virtuais de estruturas cristalinas e moleculares em três dimensões. Em alguns casos, esses recursos são indispensáveis na percepção das relações espaciais entre componentes de estruturas complexas. Nas proteínas e outras grandes moléculas complexas, a estrutura e, portanto, a função biológica não podem ser percebidas sem esses recursos. As estruturas de proteínas, por exemplo, são complicadas demais para serem representadas como arranjos atômicos e são em geral representadas por modelos estilizados. Até os modelos mais simples são de grande valor e uma pequena coleção de sólidos geo-

métricos, como esferas, cubos, octaedros e tetraedros, juntamente com massa de modelar e palitos, pode ser útil. Em geral, quanto mais simples for a descrição de uma estrutura cristalina, mais fácil será relacioná-la com outras estruturas e com suas propriedades biológicas, químicas e físicas.

O uso de programas de computação para projeção de estruturas deve ser encorajado. Informações sobre esses programas podem ser encontradas na Bibliografia. Do mesmo modo, o acesso a bancos de dados é necessário aos estudos avançados e à pesquisa. Para a confecção deste livro, foi extensivamente utilizado o Serviço de Banco de Dados de Química do EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council), em Daresbury, Reino Unido. Informações adicionais de acesso a esse recurso também são fornecidas na Bibliografia.

Este livro não poderia ter sido feito sem a ajuda de várias pessoas. Em primeiro lugar, quero expressar meu agradecimento ao Dr. Andrew Slade e a Celia Carden, da editora John Wiley, em Chichester, Inglaterra, pelos sábios conselhos e permanente encorajamento durante a preparação do manuscrito, e a Robert Hambrook, que transformou o manuscrito original neste livro que você tem em mãos. Além disso, vários revisores anônimos fizeram correções em versões iniciais do manuscrito, cujas inúmeras sugestões ajudaram a tornar este livro mais claro. Devo agradecer também a três ex-colegas que me ajudaram a compreender melhor a Cristalografia. Dr. R. Steadman, da Universidade de Bradford, que lecionava Cristalografia com muito entusiasmo e produziu materiais didáticos de grande valor. Drs. G. Harburn e R. P. Williams, da Universidade de Car-

diff, que me explicaram a teoria da difração com habilidade e paciência e esclareceram as transformadas ópticas e a óptica de Fourier. Sou particularmente grato ao Professor A. H. White e ao Dr. B. W. Skelton, do Departamento de Química da Universidade do Oeste da Austrália, por cederem a Fig. 6.16; ao Dr. R. D. Tilley e ao Dr. J. H. Warner, da Universidade de Victoria, em Wellington, Nova Zelândia, por cederem a Fig. 6.24B; ao Dr. D. Whitford, que gentilmente cedeu as belas representações de estruturas de proteínas mostradas nas Figs. 7.25 e 7.27; e ao Dr. K. Saitoh, por ceder o padrão de difração da Fig. 8.24. Allan Coughlin e Rolfe Jones, da Universidade de Cardiff, deram suporte e

informações durante a preparação do manuscrito. A equipe da Biblioteca Trevithick, da Universidade de Cardiff, mostrou-se sempre solícita, especialmente nas consultas a referências bibliográficas obscuras. A equipe do EPSRC, em Daresbury, Reino Unido, em especial o Dr. D. Parkin, sempre esteve disponível com informações e conselhos no uso do banco de dados e dos *softwares* de visualização de estruturas. Por último, mas sem menos importância, agradeço à minha família, que foi muito paciente durante a confecção deste livro, especialmente minha esposa, Anne, pela tolerância com a minha rotina durante os últimos anos.

*Richard Tilley*

## 1

CRISTAIS E ESTRUTURAS CRISTALINAS .....	11
1.1 Famílias de cristais e sistemas cristalinos .....	12
1.2 Morfologia e classes cristalinas .....	13
1.3 Determinação de estruturas cristalinas .....	15
1.4 Descrição de estruturas cristalinas .....	16
1.5 Estrutura de empacotamento cúbico compacto (A1) do cobre..	18
1.6 Estrutura de empacotamento cúbico de corpo centrado (A2) do tungstênio .....	18
1.7 Estrutura hexagonal (A3) do magnésio.....	19
1.8 Estrutura da halita .....	19
1.9 Estrutura do rutilo.....	20
1.10 Estrutura da fluorita.....	20
1.11 Estrutura da ureia.....	21
1.12 Densidade de cristais.....	23
Respostas das questões introdutórias .....	24
Problemas e exercícios.....	25

## 2

RETÍCULOS, PLANOS E DIREÇÕES.....	27
2.1 Retículos bidimensionais .....	27
2.2 Celas unitárias .....	30
2.3 Retículos recíprocos em duas dimensões .....	33
2.4 Retículos tridimensionais .....	34
2.5 Celas unitárias alternativas .....	36
2.6 Retículos recíprocos em três dimensões .....	39
2.7 Planos do retículo e índices de Miller .....	42
2.8 Retículos hexagonais e índices de Miller-Bravais.....	42
2.9 Índices de Miller e planos em cristais .....	43
2.10 Direções .....	46
2.11 Geometria de retículos .....	47
Respostas das questões introdutórias .....	49
Problemas e exercícios.....	49

**3**

PADRÕES BIDIMENSIONAIS E MOSAICOS.....	52
3.1 Simetria de uma forma isolada: simetria pontual.....	52
3.2 Simetria rotacional de um retículo plano.....	55
3.3 Simetria de retículos planos.....	56
3.4 Os dez grupos pontuais de simetria cristalográfica plana.....	57
3.5 A simetria dos padrões: os 17 grupos pontuais .....	59
3.6 Estruturas cristalinas bidimensionais .....	64
3.7 Posições gerais e especiais.....	67
3.8 Padrões de mosaicos .....	69
Respostas das questões introdutórias.....	71
Problemas e exercícios.....	72

**4**

SIMETRIA EM TRÊS DIMENSÕES.....	76
4.1 Simetria de um objeto: simetria pontual .....	76
4.2 Eixos de inversão: rotoinversão .....	78
4.3 Eixos de inversão: rotorreflexão .....	81
4.4 Símbolos de Hermann-Mauguin para grupos pontuais.....	82
4.5 Simetria dos retículos de Bravais.....	83
4.6 Grupos pontuais cristalográficos.....	85
4.7 Grupos pontuais e propriedades físicas .....	89
4.8 Propriedades dielétricas .....	89
4.9 Índice de refração.....	93
4.10 Atividade óptica .....	94
4.11 Moléculas quirais.....	96
4.12 Geração de segundos harmônicos.....	96
4.13 Grupos pontuais magnéticos e simetria de cor .....	97
Respostas das questões introdutórias.....	99
Problemas e exercícios.....	100

**5**

CONSTRUÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS COM BASE EM RETÍCULOS E GRUPOS ESPACIAIS .....	103
5.1 Simetria de padrões tridimensionais: grupos espaciais.....	103
5.2 Cristalografia de grupos espaciais .....	104
5.3 Símbolos de simetria de grupo espacial .....	106
5.4 Representação gráfica de grupos espaciais .....	108
5.5 Construção de uma estrutura a partir de um grupo espacial ..	111
5.6 Estrutura do diopsídio, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .....	113
5.7 Estrutura da alanina, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ .....	115
Respostas das questões introdutórias.....	120
Problemas e exercícios.....	121

## 6

DIFRAÇÃO E ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	124
6.1 Posição dos raios difratados: a Lei de Bragg.....	125
6.2 Geometria dos padrões de difração.....	126
6.3 Tamanho de partícula.....	130
6.4 Intensidade dos raios difratados.....	131
6.5 Fator de espalhamento atômico.....	132
6.6 Fator de estrutura.....	134
6.7 Fatores de estrutura e intensidades.....	136
6.8 Avaliação numérica de fatores de estrutura.....	137
6.9 Simetria e intensidade de reflexão.....	139
6.10 Fator térmico.....	141
6.11 Difração de raios X, método do pó.....	143
6.12 Microscopia eletrônica e imageamento de estruturas.....	147
6.13 Determinação de estrutura por difração de raios X.....	153
6.14 Difração de nêutrons.....	155
6.15 Cristalografia de Proteínas.....	156
6.16 Solução do problema das fases.....	157
6.17 Cristais fotônicos.....	163
Respostas das questões introdutórias.....	165
Problemas e exercícios.....	167

## 7

REPRESENTAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	170
7.1 Tamanho dos átomos.....	170
7.2 Empacotamento de esferas.....	171
7.3 Raio metálico.....	174
7.4 Raio iônico.....	176
7.5 Raio covalente.....	177
7.6 Raio de Van der Waals.....	178
7.7 Estruturas iônicas e regras de construção de estrutura.....	179
7.8 Modelo de valência de ligação.....	180
7.9 Estruturas em termos do empacotamento de não metais (ânions).....	183
7.10 Estruturas em termos do empacotamento de metais (cátions).....	185
7.11 Representação de cristais com poliedros de coordenação de cátions centrados.....	185
7.12 Representação de cristais com poliedros de coordenação de ânions centrados.....	188
7.13 Estruturas como redes.....	191
7.14 Representação de estruturas orgânicas.....	193

7.15	Representação de estruturas de proteínas.....	194
	Respostas das questões introdutórias.....	199
	Problemas e exercícios.....	200

## 8

	DEFEITOS, ESTRUTURAS MODULADAS E QUASICRISTAIS.....	203
8.1	Defeitos e fatores de ocupação.....	203
8.2	Defeitos e parâmetros de cela unitária.....	205
8.3	Defeitos e densidade.....	206
8.4	Estruturas modulares.....	207
8.5	Polítipos.....	210
8.6	Fases de cisalhamento cristalográfico.....	213
8.7	Intercrescimentos planos e polissomas.....	217
8.8	Estruturas incomensuradamente moduladas.....	220
8.9	Quasicristais.....	226
	Respostas das questões introdutórias.....	228
	Problemas e exercícios.....	230

## APÊNDICES

1	Adição e subtração de vetores.....	233
2	Dados de algumas estruturas inorgânicas.....	234
3	Símbolos de Schoenflies.....	237
4	Os 230 grupos espaciais.....	240
5	Números complexos.....	244
6	Amplitudes complexas.....	246

	RESPOSTAS DOS PROBLEMAS E EXERCÍCIOS.....	248
--	---	-----

	BIBLIOGRAFIA.....	255
--	-------------------	-----

	ÍNDICE REMISSIVO.....	263
--	-----------------------	-----

# Cristais e estruturas cristalinas

1

*O que é um sistema cristalino?*

*O que são celas unitárias?*

*Que informações são necessárias para descrever uma estrutura cristalina?*

Os cristais são sólidos que possuem ordem de longo alcance. O arranjo dos átomos em torno de um ponto qualquer de um cristal é idêntico ao arranjo em outro ponto qualquer equivalente do mesmo cristal (com exceção de possíveis defeitos locais). A Cristalografia descreve os modos pelos quais os átomos que formam os cristais estão organizados e como a ordem de longo alcance é produzida. Muitas propriedades químicas (bem como bioquímicas) e físicas dependem da estrutura cristalina. Portanto, o conhecimento de Cristalografia é essencial para a exploração das propriedades dos materiais.

A Cristalografia se desenvolveu inicialmente como uma ciência de observação, como coadjuvante da Mineralogia. Os minerais eram (e ainda são) descritos pelo seu hábito, que é a forma típica das espécies minerais e que pode variar desde massas indistintas até cristais bem formados. As formas belas e regulares de cristais naturais despertam nossa atenção desde o passado distante. A forma e o arranjo das faces dos cristais foram desde cedo usados como critérios de classificação. Mais tarde, a simetria passou a ser tratada matematicamente e se tornou um quesito importante na descrição de minerais. A determinação de estruturas cristalinas, ou

seja, da posição de todos os átomos em um cristal, foi um desenvolvimento posterior, um refinamento que dependeu da descoberta dos raios X e de suas aplicações.

## 1.1 Famílias de cristais e sistemas cristalinos

As medições detalhadas de espécimes minerais permitiram a definição de seis *famílias cristalinas*, denominadas anórtica, monoclinica, ortorrômbica, tetragonal, hexagonal e isométrica. Essa classificação foi ligeiramente expandida pelos cristalógrafos na definição dos sete *sistemas cristalinos*, que são conjuntos de eixos de referência definidos por sua direção e magnitude e que, portanto, são vetores (grafados em negrito ao longo deste livro). As famílias e classes cristalinas são apresentadas no Quadro 1.1.

Os três eixos de referência são denominados **a**, **b** e **c**, e os ângulos entre as partes positivas desses eixos,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , sendo que  $\alpha$  se situa entre **+b** e **+c**,  $\beta$ , entre **+a** e **+c**, e  $\gamma$ , entre **+a** e **+b** (Fig. 1.1). Os ângulos escolhidos são iguais ou maiores que  $90^\circ$ , exceto no sistema trigonal, como será visto a seguir. Nas figuras, o eixo **a** é representado projetando-se da página em direção ao leitor, enquanto o eixo **b** aponta para a direita, e o eixo **c**, para

QUADRO 1.1 OS SETE SISTEMAS CRISTALINOS

Família cristalina	Sistema cristalino	Relações axiais
Isométrica	Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbica	Ortorrômbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínica	Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma = 90^\circ$
Anórtica	Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
	Trigonal ou romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ ou $a' = b' \neq c', \alpha' = \beta' = 90^\circ, \gamma' = 120^\circ$ (eixos hexagonais)

cima. Esse arranjo é um *sistema de coordenadas destro*.

As medidas diretas dos ângulos interaxiais em minerais são dadas em valores absolutos, enquanto o comprimento dos eixos é relativo. Os comprimentos são indicados por **a**, **b** e **c**.

Os sete sistemas cristalinos são denominados de acordo com relações de comprimento dos eixos e ângulos interaxiais. O sistema mais simétrico é o sistema cúbico ou isométrico, no qual os três eixos estão dispostos em ângulos de  $90^\circ$  entre si e têm comprimentos idênticos, como eixos cartesianos. O sistema tetragonal é similar, com três eixos perpendiculares entre si, dois deles de mesmo comprimento, em geral denominados **a** (=b), e um terceiro eixo, denominado **c**,

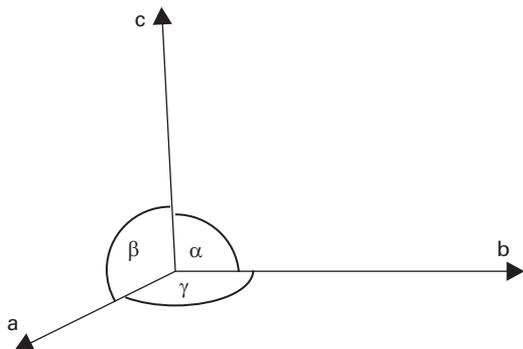


FIG. 1.1 Eixos de referência usados para definir os sete sistemas cristalinos

mais longo ou mais curto que os outros dois. O sistema ortorrômbico tem três eixos perpendiculares entre si e de comprimentos diferentes. O sistema monoclínico também é definido por três eixos de comprimentos diferentes, e dois deles, por convenção definidos como **a** e **c**, estão dispostos em ângulo oblíquo,  $\beta$ , enquanto o terceiro, **b**, é normal ao plano definido por **a** e **c**. O sistema cristalino menos simétrico é o triclínico, com três eixos de comprimentos diferentes dispostos em ângulos oblíquos. O sistema hexagonal tem dois eixos de mesmo comprimento, denominados **a** (=b), dispostos em um ângulo  $\gamma$  de  $120^\circ$ . O eixo **c** é perpendicular ao plano que contém **a** e **b** e paralelo a um eixo de simetria de ordem seis (ver Cap. 4).

O sistema trigonal tem três eixos de igual comprimento, dispostos em ângulos iguais  $\alpha$  (=  $\beta = \gamma$ ), formando um romboedro. Os eixos são denominados eixos romboédricos, enquanto o nome *trigonal* se refere à presença de eixos de simetria de ordem três no cristal (ver Cap. 4). Os cristais romboédricos podem ser convenientemente descritos em um conjunto de eixos hexagonais. Nesse caso, o eixo **c** hexagonal é paralelo à diagonal do corpo romboédrico, que é um eixo de simetria de ordem três (Fig. 1.2). A relação entre esses

# Retículos, planos e direções

## 2

Qual é a diferença entre retículo cristalino e estrutura cristalina?

O que é uma cela unitária primitiva?

Para que servem os índices de Miller-Bravais?

O desenvolvimento do conceito de retículo foi uma das primeiras consequências do uso da Matemática em Cristalografia. Estruturas cristalinas e retículos cristalinos são conceitos distintos, embora sejam usados frequentemente (e de modo incorreto) como sinônimos. Uma *estrutura cristalina* é composta por *átomos*. Um *retículo cristalino* é um padrão infinito de *pontos*, em que a vizinhança de cada ponto é a mesma e com a mesma orientação. O retículo é um conceito matemático.

Todas as estruturas cristalinas podem ser descritas com base em um retículo, considerando-se um átomo ou um grupo de átomos em cada ponto desse retículo. Tanto a estrutura simples de um metal como a estrutura de uma proteína complexa podem ser descritas com base em um mesmo retículo, mas, enquanto o número de átomos alocados em cada ponto do retículo é, em geral, apenas um no caso do metal, pode chegar a milhares de átomos no caso da proteína.

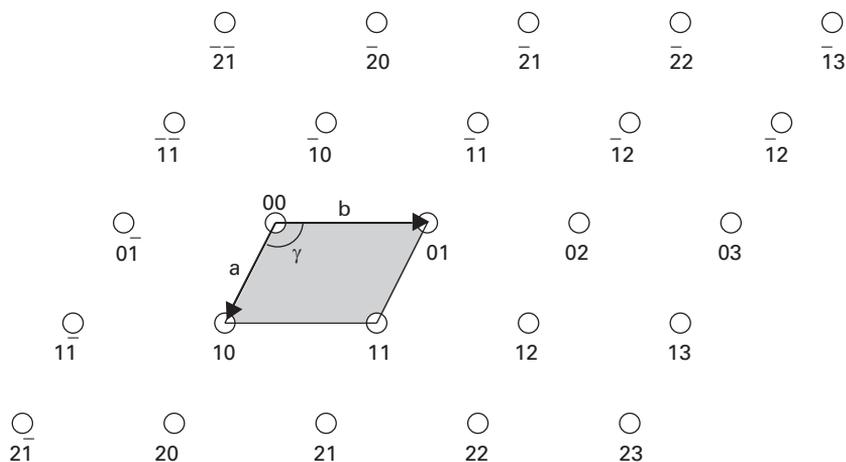
## 2.1 Retículos bidimensionais

Em duas dimensões, se um ponto qualquer do retículo for escolhido como origem, a posição de qualquer outro ponto do retículo pode ser definida pelo vetor  $\mathbf{P}(uv)$ :

$$\mathbf{P}(uv) = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} \quad (2.1)$$

em que os vetores  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  definem um paralelogramo e  $u$  e  $v$  são números inteiros. O paralelogramo é a *cela unitária* do retículo, cujos lados têm comprimento  $a$  e  $b$ . As coordenadas dos pontos do retículo são indexadas como  $u, v$  (Fig. 2.1). Na terminologia cristalográfica padrão, os valores negativos são escritos como  $\bar{u}$  e  $\bar{v}$  (pronunciam-se *u barra* e *v barra*). Para haver concordância com a notação dos sistemas cristalinos (Quadro 1.1), o ângulo entre esses dois vetores é denominado  $\gamma$ . Os parâmetros do retículo são os comprimentos dos vetores axiais e o ângulo entre eles,  $a, b$  e  $\gamma$ . A escolha dos vetores  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ , os *vetores-base* do retículo, é completamente arbitrária e muitos tipos de celas unitárias podem ser construídos. Entretanto, para fins cristalográficos, é mais conveniente optar pela menor cela unitária possível, contanto que ela contenha a simetria do retículo.

Apesar das múltiplas celas unitárias possíveis, existem apenas cinco *retículos planos* ou bidimensionais fundamentais (Fig. 2.2). As celas unitárias que contêm apenas um ponto do retículo são denominadas *celas primitivas* e indicadas pela letra  $p$ . Elas são, em geral, desenhadas com um ponto do retículo em



**FIG. 2.1** Parte de um reticulado infinito: os números são os índices  $u$  e  $v$  de cada ponto do reticulado. A célula unitária é a porção sombreada. Note que os pontos são exagerados em tamanho e não representam átomos

cada vértice, mas é fácil perceber que contém apenas um ponto ao deslocar ligeiramente os contornos da célula unitária. Há quatro retículos planos primitivos: oblíquo ( $mp$ ) (Fig. 2.2A), retangular ( $op$ ) (Fig. 2.2B), quadrado ( $tp$ ) (Fig. 2.2C) e hexagonal ( $hp$ ) (Fig. 2.2D).

O quinto reticulado plano contém um ponto em cada vértice e um no centro da célula unitária. Celas unitárias desse tipo são chamadas de *celas centradas* e indicadas pela letra  $c$ . Nesse caso em particular, como o reticulado é retangular, é designado como  $oc$  (Fig. 2.2E). Essa célula unitária contém dois átomos, como se pode verificar com um pequeno deslocamento de seu contorno. Também é evidente que se pode representar esse reticulado como um reticulado pri-

mitivo (Fig. 2.3). Esse reticulado, denominado romboédrico ( $rp$ ), possui dois vetores-base de mesmo comprimento e um ângulo interaxial,  $\gamma$ , diferente de  $90^\circ$ . Em relação aos vetores-base da célula centrada  $oc$ ,  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ , os vetores-base da célula romboédrica  $rp$ ,  $\mathbf{a}'$  e  $\mathbf{b}'$ , são:

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}); \mathbf{b}' = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b})$$

Note que essa é uma equação vetorial (ver Apêndice 1). Os cinco retículos planos são listados no Quadro 2.1.

Apesar de os pontos de um reticulado em qualquer célula primitiva poderem ser indexados de acordo com a Eq. 2.1, com valores inteiros de  $u$  e  $v$ , isso não é possível no reticulado  $oc$ .

**QUADRO 2.1** OS CINCO RETÍCULOS PLANOS

Sistema cristalino (tipo de reticulado)	Símbolo dos retículos	Parâmetros dos retículos
Oblíquo	$mp$	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$
Retangular primitivo	$op$	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$
Retangular centrado	$oc$ $rp$	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$ $a' = b', \gamma \neq 90^\circ$
Quadrado	$tp$	$a = b, \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$hp$	$a = b, \gamma = 120^\circ$

## 3

# Padrões bidimensionais e mosaicos

O que é um grupo pontual?

O que é um grupo plano?

O que são mosaicos aperiódicos?

Ao final do Cap. 1, um problema foi apresentado: como especificar de modo conveniente uma estrutura cristalina cuja cela unitária contém centenas ou milhares de átomos? Em Cristalografia, usa-se a simetria dos cristais para reduzir a lista de posições atômicas a um número menor. As aplicações da simetria a cristais vão muito além desse aspecto funcional. O objetivo deste capítulo é apresentar noções de simetria, iniciando com padrões bidimensionais.

A descrição matemática do arranjo de objetos arbitrários no espaço é um campo da Cristalografia desenvolvido no final do século XIX. Esse desenvolvimento acompanhou a Cristalografia observacional, abordada resumidamente no Cap. 1. Esses dois tópicos são separados apenas para fins didáticos.

## 3.1 Simetria de uma forma isolada: simetria pontual

Todos têm uma ideia intuitiva de simetria. Parece razoável considerar que as letras A e C são igualmente simétricas e que ambas são mais simétricas que a letra G. De modo análogo, um quadrado parece ser mais simétrico que um retângulo. A simetria pode ser descrita em termos das transformações que, aplicadas a um objeto, fazem com que ele

permaneça aparentemente inalterado. Essas transformações são mediadas por *elementos de simetria* e a ação da transformação executada por um elemento de simetria é uma *operação de simetria*. Os elementos de simetria típicos incluem espelhos e eixos e as operações a eles associadas são a reflexão e a rotação.

A simetria de um objeto isolado, como a letra A, sugere que ela possa ser dividida em duas partes idênticas por um *espelho* ou um *plano de simetria*, indicado pela letra *m* em textos e desenhado como uma linha contínua em diagramas (Fig. 3.1A). O mesmo se aplica à letra C, mas, nesse caso, o plano de simetria é horizontal (Fig. 3.1B). Um triângulo equilátero contém três planos de simetria (Fig. 3.2A). É fácil perceber que esse triângulo também contém um *eixo de simetria*

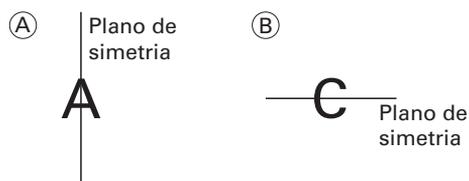


FIG. 3.1 Simetria das letras (A) A e (B) C. O elemento de simetria em ambos os casos é um espelho ou plano de simetria, representado por um linha

situado em seu centro e em posição normal ao plano da página. A operação associada a esse eixo é a rotação do objeto no sentido anti-horário em um ângulo de  $(360/3)^\circ$ , operação que regenera a forma inicial a cada passo. Esse eixo é chamado de *tríade* ou de *eixo de simetria de ordem três* e é representado pelo símbolo ▲ (Fig. 3.2B). Em muitos casos, é irrelevante se a rotação for feita no sentido horário ou anti-horário, mas o sentido anti-horário é adotado por convenção.

Note que um triângulo genérico (não equilátero) não possui essa combinação de elementos de simetria. Um triângulo isósceles, por exemplo, contém apenas um plano de simetria (Fig. 3.2C) e um triângulo escaleno não possui nenhum. Portanto, pode-se afirmar que um triângulo equilátero é mais simétrico que um triângulo isósceles, que, por sua vez, é mais simétrico que um triângulo escaleno. Chega-se à noção de que os objetos mais simétricos contêm mais elementos de simetria que os objetos menos simétricos.

Os operadores de simetria mais importantes em formas planas são os planos de simetria e um número infinito de eixos de rotação. Note que um plano de simetria pode mudar a *quiralidade* de um objeto, ou seja, uma mão esquerda é transformada em uma mão direita por reflexão. Duas imagens

refletidas não podem ser sobrepostas por rotação simples no plano, assim como a luva da mão direita não pode ser calçada na mão esquerda. A única forma de fazê-las coincidir é levantando-as da página (ou seja, usando a terceira dimensão) e deitando-as sobre seu outro lado. A quiralidade introduzida pela simetria especular tem consideráveis implicações nas propriedades físicas de moléculas e de cristais. Esse aspecto será tratado em detalhe em capítulos posteriores.

O operador de rotação 1, ou eixo de simetria *mônade*, implica ausência de simetria, porque a forma deve fazer um giro completo,  $(360/1)^\circ$ , para coincidir com a forma original (Fig. 3.3A). Não há símbolo gráfico para eixo mônade. Uma *díade*, ou eixo de simetria de ordem dois, é representada no texto pelo número 2 e em desenhos pelo símbolo ◊. A rotação no sentido anti-horário em ângulo de  $(360/2)^\circ$ , ou seja,  $180^\circ$ , em torno de um eixo de ordem dois faz com que o objeto coincida com sua forma original (Fig. 3.3B). Uma *tríade*, ou eixo de simetria de ordem três, é representada no texto pelo número 3 e pelo símbolo ▲. A rotação no sentido anti-horário em ângulo de  $(360/3)^\circ$ , ou seja,  $120^\circ$ , em torno de um eixo de ordem três faz com que o objeto retorne a sua configuração original (Fig. 3.3C). Uma *tétrade*, ou eixo de

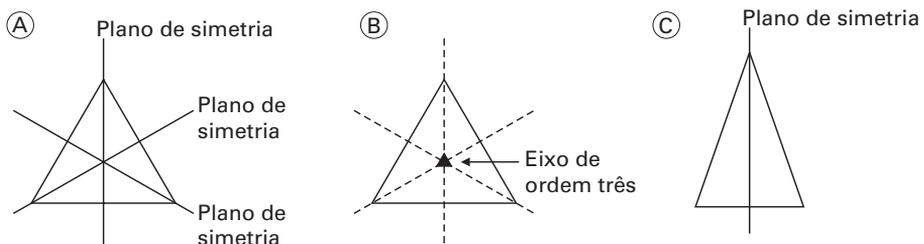


FIG. 3.2 Simetria de triângulos: (A) planos de simetria em triângulo equilátero; (B) eixo de simetria de ordem três em triângulo equilátero; (C) plano de simetria em triângulo isósceles

## 4

# Simetria em três dimensões

O que é um eixo de rotoinversão?

Como uma classe cristalina se relaciona com um grupo pontual cristalográfico?

O que são pares enantiomórficos?

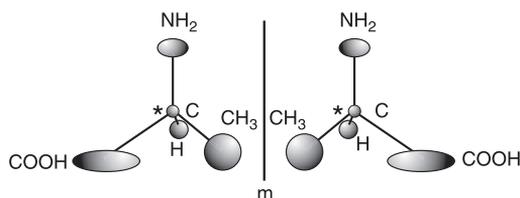
Este capítulo segue, em traços gerais, a mesma estrutura do anterior. A seguir, será visto como se formam os cristais tridimensionais, e para isso os conceitos apresentados no espaço bidimensional serão revisados e ampliados.

## 4.1 Simetria de um objeto: simetria pontual

Qualquer sólido pode ser classificado em termos do conjunto dos elementos de simetria que podem ser atribuídos à sua forma. A combinação dos elementos de simetria possíveis produz os *grupos pontuais gerais tridimensionais* ou *grupos pontuais não cristalográficos tridimensionais*. Os operadores de simetria são descritos a seguir usando os símbolos internacionais ou símbolos de Hermann-Mauguin. A notação alternativa, com símbolos de Schoenflies, em geral usada pelos químicos, é apresentada no Apêndice 3.

Alguns dos elementos de simetria descritos em relação a grupos planos também se aplicam a sólidos tridimensionais. Por exemplo, os eixos de rotação são os mesmos e os espelhos ou planos de simetria passam a ter um efeito tridimensional. Como mencionado no Cap. 3, um plano de simetria é um operador que altera a quiralidade do objeto.

Uma *espécie quiral* é aquela que não pode ser sobreposta à sua imagem especular. Uma mão esquerda é transformada em uma mão direita por reflexão. Objetos como moléculas ou cristais, que apresentam quiralidade, são denominados *enantiomorfos* e formam *pares enantiomórficos*. Esses objetos não podem ser sobrepostos uns aos outros, da mesma forma que uma mão direita e uma mão esquerda não coincidem por simples sobreposição. O aminoácido alanina,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , é um exemplo de molécula quiral, que pode existir na forma *destral* ou *sinistral* (Fig. 4.1) (a estrutura da alanina é descrita em mais detalhe no Cap. 5). Objetos enantiomórficos são estruturalmente idênticos em todos os sentidos, exceto quanto à sua quiralidade.



**FIG. 4.1** Formas enantiomórficas (imagem especular) de molécula de alanina,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ : (A) forma de ocorrência natural, (S)-(+)-alanina; (B) forma sintética (R)-(-)-alanina. Uma molécula enantiomórfica não se sobrepõe à sua imagem especular

# Construção de estruturas cristalinas com base em retículos e grupos espaciais

## 5

*Que simetria está relacionada a um eixo helicoidal?*

*O que é um grupo espacial cristalográfico?*

*O que representam os símbolos de Wyckoff?*

### 5.1 Simetria de padrões tridimensionais: grupos espaciais

Os 17 grupos planos, derivados da combinação das translações dos cinco retículos planos com os elementos de simetria presentes nos dez grupos pontuais planos, juntamente com o operador de deslizamento, representam, de modo compacto, todos os padrões possíveis de repetição em duas dimensões. De modo análogo, a combinação das translações inerentes aos 14 retículos de Bravais com os elementos de simetria presentes nos 32 grupos pontuais cristalográficos, juntamente com um novo elemento de simetria, o eixo helicoidal, descrito a seguir, permite classificar todos os padrões cristalográficos repetitivos tridimensionais. As 230 combinações resultantes são denominadas *grupos espaciais cristalográficos*.

Há semelhanças entre a simetria em duas e em três dimensões. Naturalmente, as operações de *planos de simetria* e de *planos deslizantes* passam a ocorrer em três dimensões. O vetor de translação com deslizamento,  $\mathbf{t}$ , tem valor limitado à metade do respectivo vetor do retículo,  $\mathbf{T}$ , pela mesma razão discutida em um padrão de translação de um retículo bidimensional (Cap. 3).

Além desses, com a combinação dos elementos de simetria tridimensionais, surge um novo operador de simetria, o *eixo helicoidal*. Eixos helicoidais são elementos de *simetria rototranslacional*, constituídos pela combinação de rotação e translação. Um eixo helicoidal de ordem  $n$  opera um objeto por uma rotação  $2\pi/n$  no sentido anti-horário, seguida de uma translação segundo o vetor  $\mathbf{t}$ , paralelo ao eixo, em uma direção positiva. O valor de  $n$  indica a ordem do eixo helicoidal. Por exemplo, um eixo helicoidal paralelo ao eixo  $c$  em um cristal ortorrômbico causa uma rotação no sentido anti-horário no plano  $\mathbf{a} - \mathbf{b}$  (001), seguida por uma translação paralela a  $+\mathbf{c}$ . Nesse caso, a rotação helicoidal se dá para a direita. Se o componente de rotação do operador for aplicado  $n$  vezes, a rotação total será igual a  $2\pi$ . Ao mesmo tempo, o deslocamento total é representado por um vetor  $n\mathbf{t}$ , paralelo ao eixo de rotação. Para manter o padrão de repetição do retículo, é necessário que:

$$n\mathbf{t} = p\mathbf{T}$$

em que  $p$  é um número inteiro e  $\mathbf{T}$  é a unidade de repetição do retículo na direção paralela ao eixo de simetria. Portanto:

$$\mathbf{t} = (p/n)\mathbf{T}$$

Por exemplo, as translações repetidas por um eixo helicoidal de ordem três são:

$$\left(\frac{0}{3}\right)\mathbf{T}, \left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{T}, \left(\frac{2}{3}\right)\mathbf{T}, \left(\frac{3}{3}\right)\mathbf{T}, \left(\frac{4}{3}\right)\mathbf{T}, \dots$$

Desses, apenas  $\left(\frac{1}{3}\right)\mathbf{T}$  e  $\left(\frac{2}{3}\right)\mathbf{T}$  têm valores únicos. Os valores correspondentes de  $p$  são usados para descrever o eixo helicoidal de ordem três como  $3_1$  (pronuncia-se *três sobre um*) ou  $3_2$  (pronuncia-se *três sobre dois*). De modo similar, um eixo de simetria de ordem dois, 2, apenas pode produzir um eixo helicoidal  $2_1$  (pronuncia-se *dois sobre um*). Os eixos helicoidais são listados no Quadro 5.1.

A operação do eixo helicoidal  $4_2$  é representada na Fig. 5.1. A primeira ação é uma rotação no sentido anti-horário segundo  $2\pi/4$ , ou seja,  $90^\circ$  (Fig. 5.1A). O átomo rotacionado é então transladado segundo o vetor  $\mathbf{t} = \mathbf{T}/2$ , igual à metade do vetor de repetição do retículo na direção paralela ao eixo helicoidal (Fig. 5.1B). Essa operação gera a posição atômica B com base na posição A. A repetição desse par de operações gera a posição atômica C com base na posição B (Fig. 5.1C). A distância total de deslocamento nessas operações é igual a  $2\mathbf{t} = 2 \cdot \mathbf{T}/2 = \mathbf{T}$ , fazendo com que a posição atômica C seja repetida na origem do vetor helicoidal (Fig. 5.1D). A operação do eixo helicoidal sobre a posição atômica C gera a posição D (Fig. 5.1E). O resultado da operação de um eixo  $4_2$  é a geração de quatro posições atômicas com base na posição de referência. Essa operação de simetria é em geral representada em projeção segundo o eixo (Fig. 5.1F). Nessa representação, o motivo é retratado por um círculo (ver seção 3.6), o símbolo + significa

que o motivo está situado acima do plano da página, e  $\frac{1}{2} +$  indica a posição de um motivo gerada pela operação de um eixo helicoidal. Se o eixo helicoidal for paralelo ao eixo  $c$ , as alturas podem ser indicadas por  $+z$  e  $+z + \frac{1}{2}c$ , em que  $c$  é o parâmetro do retículo.

**QUADRO 5.1** EIXOS DE ROTAÇÃO, INVERSÃO E HELICOIDAL POSSÍVEIS EM CRISTAIS

Eixo de rotação, $n$	Eixo de inversão, $\bar{n}$	Eixo helicoidal, $n_p$
1	$\bar{1}$ (centro de simetria)	
2	$\bar{2}$ (m)	$2_1$
3	$\bar{3}$	$3_1$ $3_2$
4	$\bar{4}$	$4_1$ $4_2$ $4_3$

## 5.2 Cristalografia de grupos espaciais

Os 230 grupos espaciais cristalográficos abrangem todos os padrões tridimensionais resultantes da combinação dos 32 grupos pontuais com os 14 retículos de Bravais, incluindo o eixo helicoidal. Cada grupo espacial é designado por um símbolo único e por um número (Apêndice 4). Assim como os 17 grupos planos podem gerar um número infinito de desenhos simplesmente por variações no motivo, os 230 grupos espaciais podem produzir um número infinito de estruturas cristalinas apenas pela variação dos tipos de átomos e de suas posições relativas nos motivos tridimensionais. Entretanto, cada estrutura resultante possui uma cela unitária que pertence a um dos 230 grupos espaciais.

Cada grupo espacial tem um símbolo que resume seus principais elementos de simetria. Assim como nos capítulos anteriores, serão usados aqui os símbolos internacionais ou de Hermann-Mauguin. Os símbolos alternati-

# 6

## Difração e estruturas cristalinas

*Que informações cristalográficas são fornecidas pela lei de Bragg?*

*O que é o fator de espalhamento atômico?*

*Quais são as vantagens da difração de nêutrons em relação à difração de raios X?*

A radiação incidente em um cristal é espalhada de vários modos. Se o comprimento de onda da radiação for similar ao espaçamento entre os átomos do cristal, o espalhamento, denominado *difração*, dá origem a um conjunto bem definido de feixes difratados, com arranjo geométrico característico conhecido como *padrão de difração*. Os feixes difratados também são denominados *reflexões*, *pontos* ou *linhas*. O uso do termo *reflexão* tem origem na geometria da difração (ver seção 6.1, que trata da lei de Bragg). O uso dos termos *pontos* e *linhas* surgiu porque os padrões de difração de raios X eram inicialmente registrados em filmes fotográficos. Monocristais produzem pontos, enquanto amostras policristalinas produzem uma série de anéis ou linhas no filme. Os termos *reflexões*, *pontos* e *linhas* são usados neste livro como sinônimos de feixe.

As posições e intensidades dos feixes difratados são função do arranjo espacial dos átomos e de algumas outras propriedades atômicas, como, no caso dos raios X, o número atômico dos elementos presentes. Portanto, se as posições e intensidades dos feixes difratados são registradas, é possível deduzir o arranjo dos átomos no cristal e sua natureza química.

Essa afirmação simplista não faz jus aos muitos anos de árduo trabalho experimental e teórico que estão por trás da determinação de estruturas cristalinas, um campo conhecido como *Cristalografia Estrutural*. A primeira estrutura cristalina descrita foi a do NaCl, por W. H. e W. L. Bragg, em 1913. Em 1957, a técnica já estava apurada a ponto de ser publicada a estrutura da penicilina e, em 1958, foi feito o primeiro modelo tridimensional de uma proteína, a mioglobina. Atualmente, as estruturas de diversas proteínas complexas são conhecidas, permitindo grandes avanços na compreensão das funções biológicas dessas moléculas vitais. As estruturas cristalinas foram principalmente determinadas por difração de raios X, com dados complementares de difração de nêutrons e elétrons, que fornecem informações que não podem ser obtidas por difração de raios X. O tema pode ser dividido em três partes facilmente individualizáveis. Inicialmente, pode-se usar as posições dos feixes difratados para obter informações sobre o tamanho da cela unitária de um material. Um segundo estágio é o cálculo das intensidades dos feixes difratados e a definição de sua relação com a estrutura cristalina. Finalmente, é necessário recriar uma imagem da

estrutura do cristal, com base nas informações contidas nos padrões de difração. Essas etapas são discutidas neste capítulo, mas uma abordagem detalhada dos modos de determinação de estruturas cristalinas está além dos objetivos deste livro.

## 6.1 Posição dos raios difratados: a lei de Bragg

Um feixe de radiação será difratado ao incidir sobre um conjunto de planos em um cristal, definidos por índices de Miller ( $hkl$ ), apenas se o arranjo geométrico satisfizer condições específicas, definidas pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (6.1)$$

em que  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar (separação perpendicular) dos planos ( $hkl$ ) e  $\theta$  é o ângulo de difração ou *ângulo de Bragg* (Fig. 6.1). Note que o ângulo entre os feixes incidente e difratado é igual a  $2\theta$ . A lei de Bragg define as condições nas quais ocorre a difração e indica a *posição* do feixe difratado, sem qualquer referência à sua intensidade.

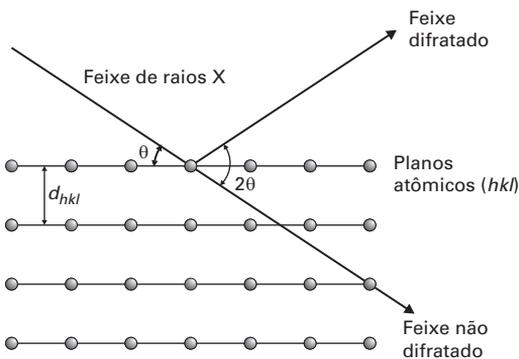


FIG. 6.1 Configuração geométrica da lei de Bragg em relação à difração de raios X por planos atômicos, ( $hkl$ ), em cristal com espaçamento interplanar  $d_{hkl}$

Alguns aspectos da lei de Bragg devem ser enfatizados. Embora a geometria representada na Fig. 6.1 seja idêntica à da reflexão, o processo físico envolvido é a difração e os ângulos de incidência e reflexão convencionalmente usados para descrever a reflexão da luz não são os mesmos usados na equação de Bragg. Além disso, não há limitações no ângulo de reflexão da luz em um espelho, porém os planos atômicos causam a difração apenas quando irradiados em ângulo igual a  $\sin^{-1}(n\lambda/2d_{hkl})$ .

A Eq. 6.1 inclui um número inteiro  $n$ , que indica a *ordem* do feixe difratado. Em Cristalografia, as diferentes ordens de difração são consideradas alterando-se os valores de ( $hkl$ ) para ( $nh nk nl$ ). Considere, por exemplo, que a reflexão de primeira ordem ocorra nos planos (111), em ângulo dado pela relação:

$$\sin\theta \text{ (1ª ordem 111)} = 1\lambda/2d_{111}$$

A reflexão de segunda ordem do mesmo conjunto de planos ocorrerá no ângulo:

$$\sin\theta \text{ (2ª ordem 111)} = 2\lambda/2d_{111}$$

mas convencionou-se indicá-la como a reflexão de primeira ordem dos planos (222), ou seja:

$$\sin\theta \text{ (1ª ordem 222)} = 1\lambda/2d_{222}$$

ou, simplesmente, a reflexão (222):

$$\sin\theta \text{ (222)} = 1\lambda/2d_{222}$$

De modo similar, a reflexão de terceira ordem dos planos (111) ocorre no ângulo:

$$\sin\theta \text{ (3ª ordem 111)} = 3\lambda/2d_{111}$$

# 7

## Representação de estruturas cristalinas

*Qual é o tamanho de um átomo?*

*Como o conceito de valência de ligação pode auxiliar na determinação de estruturas?*

*O que é a estrutura secundária de uma proteína?*

Listas de posições atômicas não são muito práticas quando se precisa comparar diversas estruturas cristalinas. Este capítulo procura explicar e sistematizar a enorme quantidade de dados estruturais disponíveis. O objetivo original da comparação de estruturas similares era fornecer um conjunto de regras empíricas que pudessem ser aplicadas na determinação de novas estruturas cristalinas. Com os métodos computacionais hoje disponíveis, esses procedimentos são raramente aplicados, mas uma das regras empíricas, o método da valência de ligação (ver seção 7.8), ainda é amplamente usada em estudos estruturais.

A maior parte dos dados disponíveis se refere a sólidos inorgânicos, que são estudados há mais tempo e em maior detalhe. As formas mais comuns de representação dessas estruturas são os modelos de empacotamento de esferas e os de poliedros ligados por vértices e arestas. A descrição de estruturas por redes ou por mosaicos também é útil em alguns tipos de estrutura. O estudo de grandes moléculas orgânicas, em particular as proteínas, tem tido importância crescente. Os modelos dessas estruturas são estilizados, com partes da estrutura sendo representadas por fitas dobradas ou espirais.

### 7.1 Tamanho dos átomos

A Mecânica Quântica tornou clara a noção de que um átomo não tem tamanho fixo. Os orbitais eletrônicos se estendem a partir do núcleo por distâncias maiores ou menores, dependendo do ambiente químico e físico no entorno do núcleo atômico. Pesquisas recentes baseadas nas condensações de Bose-Einstein e de Fermi revelam que um conjunto de milhões de átomos pode assumir um estado quântico idêntico a temperaturas pouco superiores a 0 K e se comportar como um único átomo, com uma única função de onda que se propaga por todo o conjunto.

É mais difícil definir o conceito de tamanho de átomo quando se consideram átomos em compostos. As interações entre átomos vizinhos perturbam significativamente as nuvens eletrônicas, e as ligações químicas têm influência importante nas distâncias entre átomos ligados. O espalhamento de raios X e elétrons não permite definir valores absolutos de tamanho de átomos em cristais. O espalhamento desses dois tipos de radiação se dá nas interações com as nuvens eletrônicas dos átomos. Um experimento de difração fornece informações detalhadas sobre as variações na densidade eletrônica ao longo da cela unitária. A densidade eletrô-

nica  $\rho(x,y,z)$  em um ponto  $(x,y,z)$  da cela unitária é dada por:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \mathbf{F}(hkl) \times \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

em que  $\mathbf{F}(hkl)$  é o fator de estrutura de cada reflexão  $(hkl)$  e  $V$  é o volume da cela unitária (ver Cap. 6). Na Cristalografia de Raios X, a densidade eletrônica é computada matematicamente, enquanto, em microscopia eletrônica, essa operação é feita por meio de lentes. A densidade eletrônica é maior na proximidade dos núcleos atômicos e diminui com o distanciamento destes. Portanto, os experimentos de difração permitem definir com razoável precisão a posição dos núcleos atômicos em vez dos tamanhos dos átomos – estritamente, o que se determina com essas técnicas são distâncias interatômicas, e não raios atômicos.

Apesar de ser correto pensar no conteúdo de uma cela unitária em termos de variações na densidade de elétrons, a noção de um átomo com tamanho fixo e definido é atraente e constitui um ponto de partida interessante para a discussão de várias propriedades físicas, químicas e, principalmente, cristalográficas. Uma primeira utilidade dos raios atômicos é permitir a derivação de detalhes estruturais, como comprimento e ângulo de ligação, número de coordenação e geometria molecular, antes de qualquer determinação de estrutura. A Cristalografia Estrutural pode auxiliar nessa abordagem, ao fornecer um conjunto de distâncias interatômicas em um cristal que podem ser usadas para derivar os valores de tamanho dos átomos. Entretanto, é importante enfatizar que a determinação de estrutura fornece distân-

cias interatômicas e que a divisão dessas distâncias nas partes que pertencem a cada átomo é um procedimento até certo ponto arbitrário. Por exemplo, os raios de átomos similares e que são vizinhos diretos, ligados por ligações químicas fortes, são diferentes dos raios desses mesmos elementos quando eles não são vizinhos diretos. Considerações desse tipo fazem com que haja diversas escalas de tamanho de átomos.

Em Química Inorgânica, usa-se rotineiramente o conceito de raio iônico, com base na noção de que os ânions são esféricos e estão em contato entre si em um cristal inorgânico. Em Química Orgânica, na tentativa de modelar moléculas complexas, usa-se o termo *raio covalente* em relação a átomos vizinhos, também considerados esféricos, e *raio de Van der Waals* para átomos localizados na periferia de moléculas. Os físicos aplicam a teoria das bandas para calcular as propriedades físicas de metais e demonstram que a extensão dos orbitais internos fornece uma boa aproximação do tamanho dos átomos. Fontes que contêm detalhes das derivações desses e de outros tipos de raios atômicos, bem como discussões críticas sobre a lógica e a consistência interna dos valores obtidos, estão indicadas na Bibliografia.

## 7.2 Empacotamento de esferas

A estrutura de diversos cristais pode ser convenientemente descrita em termos de um empacotamento ordenado de esferas, representando átomos ou íons esféricos – os primeiros conjuntos de raios atômicos foram derivados através desse tipo de modelo. Apesar de haver um número infinito de modos de empacotar esferas, apenas dois arranjos principais, denominados empaco-

## 8

# Defeitos, estruturas moduladas e quasicristais

*O que são estruturas modulares?*

*O que são estruturas incomensuradamente moduladas?*

*O que são quasicristais?*

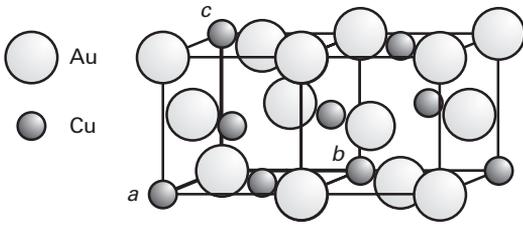
Neste capítulo, os conceitos da Cristalografia clássica são gradualmente atenuados. Inicialmente, é considerada a presença de pequenos defeitos na estrutura cristalina, que praticamente não requerem alterações nos conceitos até aqui apresentados. Entretanto, estruturas com celas unitárias enormes apresentam restrições mais severas e há estruturas incomensuradas cujo padrão de difração é mais bem quantificado recorrendo-se a um espaço dimensional mais alto. Por fim, os conceitos clássicos de Cristalografia são rompidos quando se trata de quasicristais. Essas estruturas, relacionadas aos mosaicos de Penrose descritos no Cap. 2, não podem ser descritas com base em retículos de Bravais, apresentados anteriormente.

## 8.1 Defeitos e fatores de ocupação

Nas discussões anteriores sobre estruturas cristalinas, considerou-se que cada átomo ocupa completamente uma posição cristalográfica. Por exemplo, na estrutura cristalina do  $\text{Cs}_3\text{P}_7$ , descrita no Cap. 5, os átomos Cs1 ocupam completamente todas as posições com símbolo de Wyckoff 4a. Há quatro átomos Cs1 equivalentes na cela unitária. Nesses casos (normais), a ocupação das posições é igual a 1,0.

Nem todos os materiais têm essa distribuição simples. Por exemplo, várias ligas metálicas apresentam variações composicionais consideráveis, e um cálculo correto das intensidades dos feixes difratados deve incluir o *fator de ocupação* dos sítios. A estrutura desordenada da liga ouro-cobre  $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$  pode ter composições com  $x$  variando entre 1, ouro puro, e 0, cobre puro. A estrutura da liga é a estrutura do cobre (A1) (ver Cap. 1), mas, na liga, os sítios correspondentes aos metais contêm uma mistura de Cu e Au (Fig. 8.1). Essa situação pode ser descrita atribuindo-se um fator de ocupação para cada elemento. Por exemplo, em uma liga  $\text{Au}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}$ , cada elemento tem fator de ocupação igual a 0,5. O fator de ocupação de uma liga  $x$  Au e  $(1-x)$  Cu é, simplesmente,  $x$  e  $(1-x)$ .

O mesmo é válido para compostos que formam *soluções sólidas*. Uma solução sólida, como o nome sugere, é um cristal no qual há diferentes elementos distribuídos entre os vários sítios disponíveis, de modo similar a moléculas distribuídas em um solvente. Várias ligas são soluções sólidas metálicas. Há exemplos de soluções sólidas nos óxidos, como na combinação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em alta temperatura. Como os dois óxidos adotam a estrutura cristalina do *corindon* ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o



**FIG. 8.1** Estrutura da liga desordenada CuAu. Os átomos de Cu e Au estão distribuídos aleatoriamente nos sítios disponíveis

produto final dessa combinação é um óxido em que os átomos de Al e Cr são distribuídos na estrutura, ocupando o mesmo sítio catiônico (com símbolo de Wyckoff  $12c$ ), enquanto a distribuição do oxigênio permanece inalterada, produzindo um material de fórmula  $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ . O fator de ocupação do sítio dos metais em um material com  $x$  Cr e  $(2 - x)$  Al seria  $x/2$  e  $(1 - x/2)$ , já que o fator de ocupação total do sítio é igual a 1, e não 2.

Há compostos nos quais as soluções sólidas ou ligas não são simples, em que alguns sítios são ocupados normalmente, com fator de ocupação igual a 1, e outros sítios podem acomodar misturas de elementos. A estrutura do espinélio, descrita anteriormente (seção 7.8), é um exemplo dessa situação. Os espinélios normais têm fórmula  $(A)[B_2]O_4$ , e os espinélios invertidos, fórmula  $(B)[AB]O_4$ , em que  $( )$  representa cátions metálicos em sítios tetraédricos e  $[ ]$  representa cátions metálicos em sítios octaédricos. As forças que controlam essa ordenação são de baixa intensidade e, em muitos espinélios, a distribuição catiônica não é simples, sendo o sítio tetraédrico ocupado por misturas de elementos. Nesses casos, uma determinação satisfatória da estrutura requer fatores de ocupação adequados. Os átomos de oxigênio, entretanto, não estão sujeitos a misturas e seu fator de ocupação permanece igual a 1.

O fator de espalhamento atômico aplicável a essas soluções sólidas e ligas é um valor médio, denominado *fator de espalhamento do sítio*,  $f_{\text{sítio}}$ . Em geral, se dois átomos, A e B, com fatores de espalhamento atômico  $f_A$  e  $f_B$  ocupam completamente o mesmo sítio estrutural, o fator de espalhamento do sítio é:

$$f_{\text{sítio}} = xf_A + (1 - x)f_B$$

em que  $x$  é a ocupação de A e  $(1 - x)$  é a ocupação de B.

Em algumas estruturas, todas as posições têm fatores de ocupação diferentes de 1, que devem ser consideradas no cálculo da intensidade dos feixes difratados. Isso ocorre quando as estruturas contêm defeitos denominados *defeitos pontuais* em todos os seus sítios. Um exemplo disso é a zircônia cúbica estabilizada com cal, que se cristaliza com estrutura da fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). A estrutura parental é a da zircônia,  $\text{ZrO}_2$ . A fase estabilizada contém cátions  $\text{Ca}^{2+}$  em algumas posições que normalmente são preenchidas por  $\text{Zr}^{4+}$ , ou seja, há uma substituição catiônica. Como a carga de  $\text{Ca}^{2+}$  é menor que a de  $\text{Zr}^{4+}$ , o cristal terá um excesso de carga negativa se a fórmula for escrita como  $\text{Ca}_x^{2+}\text{Zr}_{1-x}^{4+}\text{O}_2$ . O cristal compensa o excesso de cargas negativas mantendo alguns sítios aniônicos vazios. Para garantir a neutralidade da estrutura, o número de vacâncias na subestrutura aniônica deve ser idêntico ao número de cátions de cálcio presentes, e a fórmula passa a ser escrita como  $\text{Ca}_x^{2+}\text{Zr}_{1-x}^{4+}\text{O}_{2-x}$ . Para modelar corretamente as intensidades dos feixes difratados, é necessário considerar o fator de ocupação do sítio como menor que 1 para o sítio do oxigênio, assim como fatores de ocupação fracionais para os cátions Ca e Zr.

# Apêndice 1

## Adição e subtração de vetores

1

Os vetores são usados para especificar quantidades com direção e magnitude. As arestas das celas unitárias são indicadas pelos vetores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$ , que têm magnitude escalar (número ordinário)  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e direção específica.

Um vetor é, em geral, representado por uma seta (Fig. A1.1A).

Um vetor  $\mathbf{a}$  multiplicado por uma grandeza escalar  $+a$  resulta em um vetor com a mesma direção e  $a$  vezes mais longo (Fig. A1.1B).

Um vetor  $\mathbf{a}$  multiplicado por uma grandeza escalar  $-a$  resulta em um vetor apontado para a direção oposta a  $\mathbf{a}$  e  $a$  vezes mais longo (Fig. A1.1C).

Dois vetores,  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ , podem ser somados,  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$ , unindo-se a cauda do segundo vetor,  $\mathbf{b}$ , à ponta do primeiro vetor,  $\mathbf{a}$ . O vetor que une a cauda de  $\mathbf{a}$  com a ponta de  $\mathbf{b}$  é a soma vetorial ou a resultante,  $\mathbf{r}$ , que também é um vetor (Fig. A1.1D). A resultante,  $\mathbf{r}$ , de um grande número de vetores somados é determinada pela aplicação sucessiva desse procedimento (Fig. A1.1E).

Dois vetores,  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$ , podem ser subtraídos,  $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ , por meio da soma do vetor negativo,  $-\mathbf{b}$ , com  $\mathbf{a}$  (Fig. A1.1F). A resultante,  $\mathbf{r}$ , de um grande número de vetores somados é determinada pela aplicação sucessiva desse procedimento.

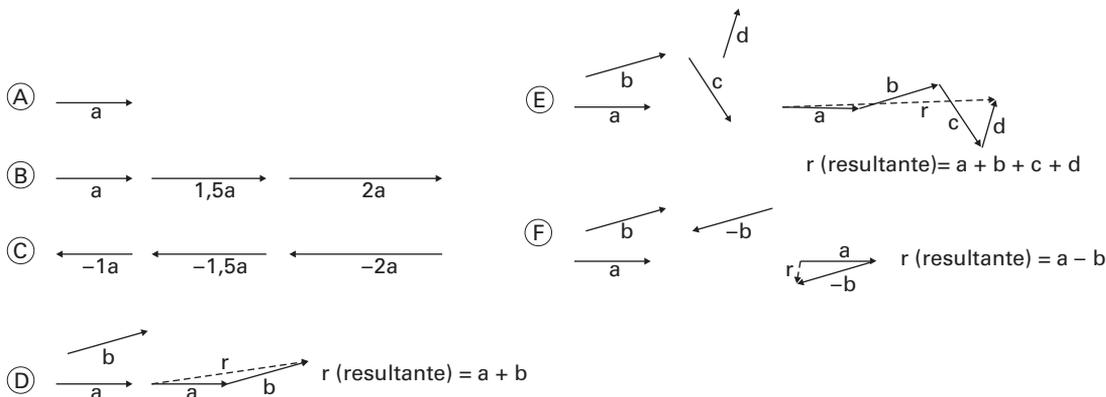


FIG. A1.1 Notação vetorial

A Cristalografia tem papel relevante em áreas tão diversas quanto Biologia Molecular, Tecnologia de Materiais, Mineralogia e Engenharia, na medida em que o conhecimento sobre cristais e suas estruturas tem sido fundamental para inúmeros avanços científicos – da descoberta da estrutura do DNA e do desenvolvimento de semicondutores até o estudo de nanomateriais e o tratamento de doenças crônicas.

Com abordagem atualíssima, a obra apresenta os conceitos básicos no estudo de cristais e estruturas cristalinas, como simetria em duas e três dimensões, retículo, mosaicos, construção de estruturas, difração, representação de estruturas cristalinas e defeitos cristalinos, além de introduzir temas especializados, como estruturas modeladas, quasicristais e proteínas.

Com explicações passo a passo para a construção de modelos estruturais, sem excesso de formulação matemática, e questões introdutórias para cada tópico, além de problemas e exercícios, *Cristalografia* é um livro-texto inestimável para estudantes de graduação e pós-graduação em Química, Física e Ciências Biomédicas, além de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Geologia, que têm Cristalografia como disciplina obrigatória.

**Richard D. Tilley** é professor e pesquisador na Victoria University de Wellington e chefe do grupo de pesquisa com nanomateriais. É ainda diretor do MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology.

ISBN 978-85-7975-154-7



9 788579 751547