Cristalografia

A classificação matemática da Natureza

António Marques Fernandes

A cristalografia é um desses campos onde a interacção entre a matemática e o mundo real é grande. Não só (...) a matemática fornece uma ferramenta de classificação, também os exemplos de cristais, não só os naturais como os que se vão gerando artificialmente, geram situações que podem fornecer critérios de classificação dos grupos de isometrias.

Introdução

Charles S. Pierce (1839 — 1914), lógico e filósofo proeminente, considerou a classificação periódica dos elementos químicos (a tabela periódica), da autoria do químico russo Dmitrii I. Mendeleev (1834 — 1907), um dos factos científicos mais relevantes. Essa classificação revela que, não obstante a variedade de elementos químicos (mais de uma centena), as suas propriedades químicas podem ser classificadas de acordo com cerca de uma dezena de *categorias*. Esta relativamente restrita variedade combinatória foi igualmente notada por Poincaré (1854 — 1912), outro grande vulto científico. Para ele, esta característica é absolutamente essencial para que a ciência seja possível e útil. Na sua própria argumentação, se cada substância fosse essencialmente diferente de todos as outras, então o conhecimento científico seria inútil, na medida em que, de cada vez que contemplássemos um determinado objecto, a probabilidade de ele se encontrar já estudado seria ínfima.

Figura 1. C. S. Pierce

De facto várias e úteis classificações tornam possível a ciência e, de algum modo, constituem uma evidência de que afinal a compreensão do Universo pode não estar vedada ao espírito humano.

Uma dessas classificações que, de resto, constitui o tema deste pequeno artigo, levou à fundação de um ramo da ciência conhecido por *Cristalografia*, que deve a sua existência ao reconhecimento de que certas propriedades dos materiais podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura atómica ou molecular interna, mais propriamente de acordo com a *simetria* desse tipo de estrutura.

A noção de "grupo"

O conceito de simetria desempenha pois um papel fundamental na classificação dos sistemas cristalinos. Para descrever matematicamente a simetria de um objecto, ou para decidir se um determinado objecto é *mais simétrico*

Figura 2. D. Mendeleev

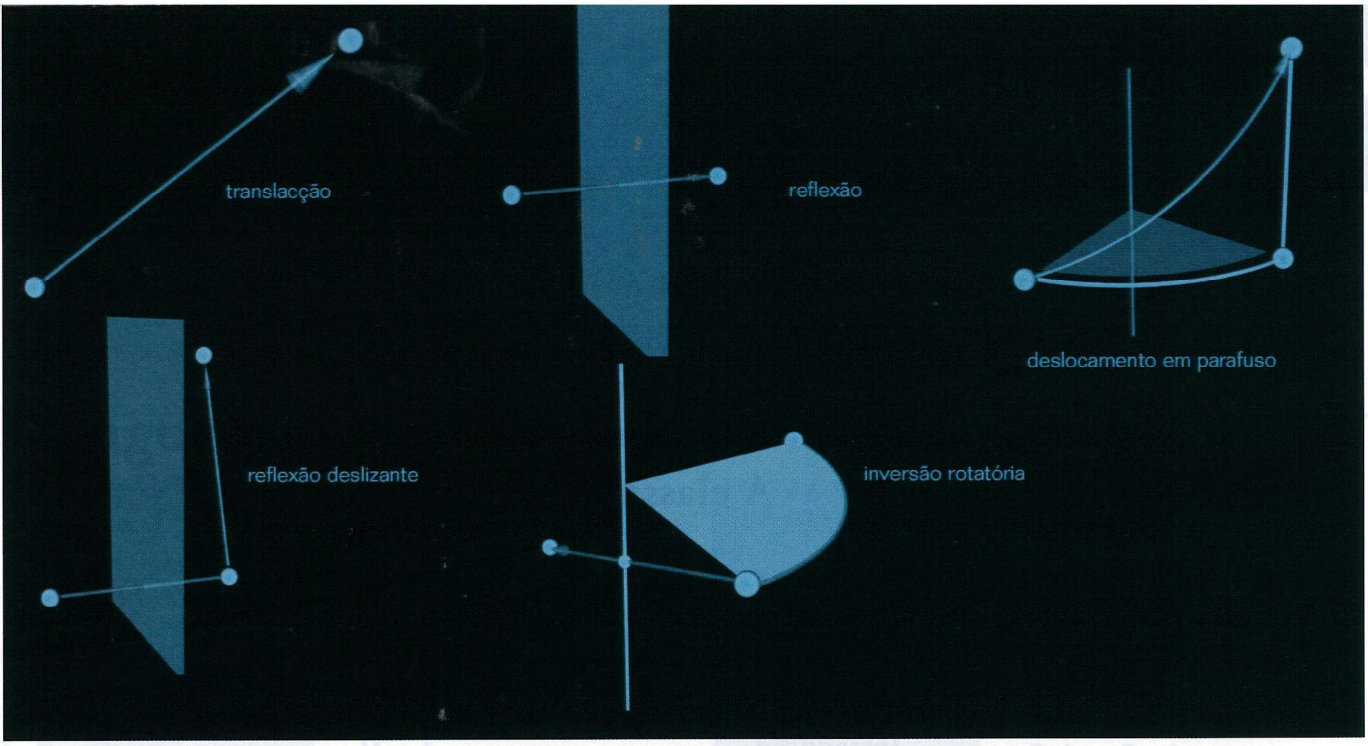


Figura 3. Os diferentes tipos de isometrias do espaço

que outro, ou se ambos ***têm a mesma simetria***, devemos considerar um outro conceito matemático fundamental — o de *grupo*. Muito sucintamente um grupo consiste de um conjunto G equipado com uma operação binária "$*$", de tal modo que a operação é associativa, *i.e.*, dados quaisquer $x, y, z \in G$, tem-se $(x * y) * z = x * (y * z)$; existe $e \in G$ tal que $g * e = e * g = g$, para qualquer $g \in G$ (este e diz-se o *elemento neutro* do grupo) e, dado $g \in G$ existe $g' \in G$, tal que $g * g' = g' * g = e$ (este elemento g' diz-se o *inverso* de g). Como exemplo refira-se o conjunto dos inteiros relativos $\mathbb{Z} = \{\ldots, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \ldots\}$ equipado com a operação usual de adição. Neste exemplo "0" é o elemento neutro e o inverso de cada inteiro $n \in \mathbb{Z}$ é o respectivo simétrico "$-n$". Outros exemplos notáveis, e muito mais interessantes para nós, obtém-se considerando as transformações do espaço que preservam a forma e o tamanho – as *isometrias*. Matematicamente, uma isometria do espaço, é uma aplicação T que leva pontos do espaço X noutros, $T(X)$, de tal modo que a distância entre X e Y é igual à distância entre $T(X)$ e $T(Y)$. Pode verificar-se que o conjunto de todas as isometrias com a operação de composição constitui um grupo. Outros grupos (mais pequenos) obtém-se quando consideramos as isometrias que deixam globalmente invariante uma determinada figura regular.

Um resultado notável estabelece que existem apenas cinco tipos de isometrias do espaço: as *translações*, as *rotações*, os *deslocamentos em parafuso*, as *reflexões rotatórias* e as *reflexões deslizantes*. A figura 3 ilustra cada um destes tipos. A cristalografia, pretende pois classificar os diferentes grupos de isometrias que deixam globalmente invariante as diferentes estruturas de cristais. Uma vez que existem certos condicionalismos físicos em torno de uma estrutura deste tipo é de esperar que nem todo o grupo de isometrias do espaço corresponda ao grupo de simetria de um sistema cristalino.

Como veremos neste artigo, a matemática conseguiu responder à questão de saber que tipos de grupos de isometrias correspondem a isometrias de estruturas cristalinas.

A estrutura cristalina

De modo muito abreviado, pode dizer-se que o *estado cristalino* se caracteriza pelo facto de uma determinada unidade estrutural, a *base da estrutura cristalina*, se repetir num arranjo tridimensional que preenche o espaço. Além disso, essa repetição determina uma malha que se designa por *reticulado da estrutura cristalina*. Observe-se a figura 4. Sobre o padrão representado foi colocado (de modo arbitrário) um ponto X. A partir desse ponto é possível definir uma malha que é determinada pelos pontos do plano que são *equivalentes* a X. Não querendo entrar em especificações que não teriam aqui cabimento, dir-se-á que dois pontos são equivalentes se ocupam a mesma posição relativamente ao padrão representado. Continuando a observar a figura 4, pode observar-se que partindo de um ponto desse reticulado, se pode chegar a qualquer outro justapondo um certo número de vectores (as "setas" na figura). Cada um desses vectores determina, do ponto de vista das isometrias do plano aquilo que se denomina uma *translação*. Deste novo ponto de vista, se denotarmos por $T_{\vec{a}}$ e $T_{\vec{b}}$ as translações determinadas pelos vectores $\vec{a}$ e $\vec{b}$, então, qualquer ponto

Figura 4

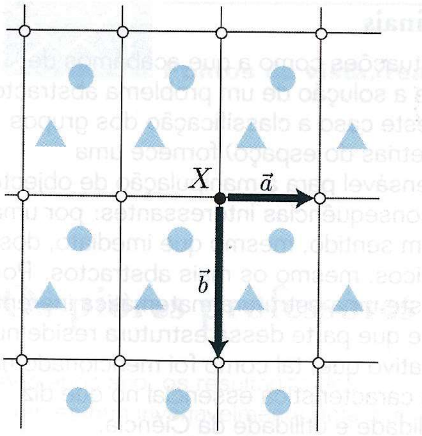
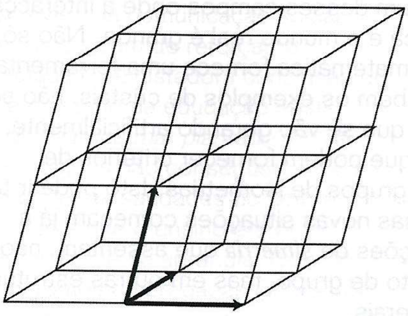


Figura 5



do reticulado é imagem de qualquer outro através de uma composição de translações do tipo:

$$T = \underbrace{T_{\vec{a}} \circ \cdots \circ T_{\vec{a}}}_{n \text{ vezes}} \circ \underbrace{T_{\vec{b}} \circ \cdots \circ T_{\vec{b}}}_{m \text{ vezes}}.$$

Acrescente-se a estes factos que o reticulado fica determinado pelos comprimentos de $\vec{a}$ e $\vec{b}$ e pelo ângulo α entre $\vec{a}$ e $\vec{b}$.

No espaço, em três dimensões, a situação é análoga. Nesse caso, o reticulado tridimensional, associado a um determinado padrão no espaço, fica caracterizado pelos comprimentos de três vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, e pelos ângulos α, β e γ que fazem entre si, tomados dois-a-dois (veja-se a figura 5). Dado um destes reticulados tridimensionais podemos considerar aquilo que se designa por *célula unitária* desse reticulado. Uma célula unitária, pode dizer-se, é uma parte representativa desse reticulado. Usando cópias dessa célula, podemos preencher todo o espaço, obtendo o reticulado referido. Em geral, é possível escolher células unitárias diferentes. Um dos critérios possíveis consiste em escolher uma célula unitária contendo um único ponto do reticulado, neste caso obtém-se aquilo que se designa por uma *célula unitária primitiva*. Outra possibilidade reside na escolha de uma célula unitária cuja simetria seja a simetria da própria malha. De modo a poderem preencher o espaço sem deixar espaços vazios e sem que ocorram sobreposições, não existem muitas hipóteses para as células unitárias. De facto, existem exactamente 14 possibilidades, que são descritas na figura 6.

Embora uma componente essencial na descrição das estruturas cristalinas, os reticulados e as células unitárias não são suficientes para classificar a estrutura cristalina. Muitas substâncias com este tipo de estrutura, com propriedades físicas completamente diferentes, determinam o mesmo reticulado e as mesmas células unitárias. A chave para essa distinção e, consequentemente, para a obtenção de uma classificação útil, em termos práticos, reside na descrição da simetria interna da própria célula unitária. A ferramenta para produzir essa descrição é fornecida por um tipo especial de grupos de isometrias os chamados *grupos cristalográficos pontuais.*

Um *grupo cristalográfico pontual* é, por definição um grupo de isometrias do espaço que deixa globalmente invariante uma determinada malha tridimensional e um dos seus pontos. O simples facto de um destes grupos ter que fixar um ponto do espaço permite estabelecer que é necessariamente finito. Um facto bastante mais simples de estabelecer é que um tal grupo não pode conter translações, nem reflexões deslizantes ou deslocamentos em parafuso, já que estas não têm pontos fixos. Mais difícil, mas não menos interessante é o resultado conhecido pela designação de *restrição cristalográfica*:

Restrição cristalográfica. *Se R é uma rotação num grupo cristalográfico pontual, então a ordem de R só pode ser 2, 3, 4 ou 6.*

Para podermos apreciar a *força* deste resultado importa esclarecer o que se entende por *ordem* de uma rotação. Dizemos que uma rotação tem ordem $n \in \mathbb{N}$ se o ângulo que lhe está associado é da forma $2\pi/n$. Claro que existem rotações de todas as ordens e até rotações em que os ângulos não são da forma $2\pi/n$ assim, o que a *restrição cristalográfica* estabelece é que apenas um tipo muito restrito de rotações pode integrar um grupo cristalográfico pontual. Atendendo a estas restições severas, não espanta que seja possível *classificar* estes grupos. De facto, existem 32 grupos cristalográficos, que determinam as propriedades macroscópicas dos cristais, como por exemplo o posicionamento relativo dos planos de clivagem e as propriedades ópticas de cada cristal.

Figura 6

Como se referiu, existem 32 grupos de isometrias que preservam globalmente uma determinada malha tridimensional e deixam fixo um dos seus pontos. Mas, se considerararmos cada uma das malhas tridimensionais possíveis, observamos que mais do que um desses grupos cristalográficos pontuais a preserva. Assim, obtém-se uma outra classificação interessante se considerarmos para cada malha tridimensional, o maior (no sentido da inclusão) grupo cristalográfico pontual que a preserva globalmente. Obtém-se sete classes ou *sistemas cristalinos*, que se designam de sistemas *cúbico, tetragonal, trigonal, ortorrômbico, monoclínico* e *triclínico*.

Antes de concluir esta descrição dos grupos cristalográficos, importa fazer um esclarecimento para aqueles que se interessam mais por estas questões algebrico-geométricas. Ao longo deste artigo utilizou-se frequentemente uma afirmação do tipo *existem apenas n grupos do tipo*..., essas frases podem levar o leitor a pensar que estamos a referir-nos à existência de n grupos a menos de um isomorfismo (ou seja que qualquer grupo daquele tipo terá a mesma estrutura algébrica de um dos n referidos). Não é assim! O que se pretende dizer é que cada grupo daquele tipo é *semelhante* a um dos n mencionados. Dois grupos semelhantes são isomorfos, consequentemente têm a mesma estrutura algébrica, mas a noção de semelhança é mais rica em conteúdo geométrico que a de isomorfismo (dois grupos podem ser isomorfos e um deles conter isometrias que não preservam a orientação e isso não acontecer com o outro).

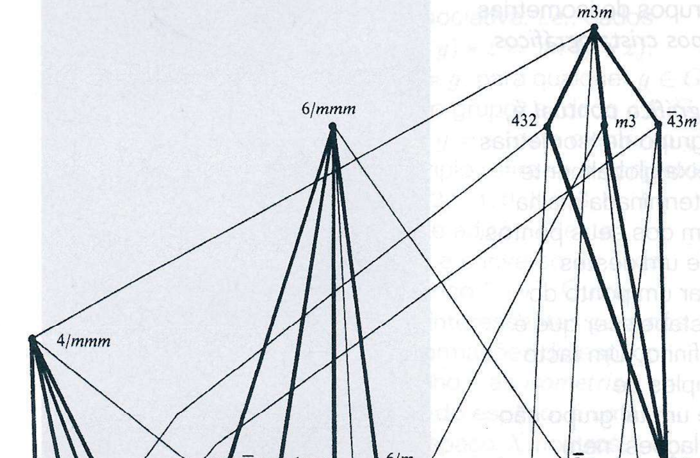


Figura 7. Relações entre os 32 grupos cristalográficos pontuais. A cheio encontram-se os sete sistemas cristalinos.

Considerações finais

A ocorrência de situações como a que acabámos de descrever, em que a solução de um problema abstracto de matemática (neste caso a classificação dos grupos discretos de isometrias do espaço) fornece uma ferramenta indispensável para a manipulação de objectos físicos tem duas consequências interessantes: por uma lado a utilidade num sentido, mesmo que imediato, dos objectos matemáticos, mesmo os mais abstractos. Por outro lado que existe uma estrutura matemática inerente ao mundo natural e que parte dessa estrutura reside num processo classificativo que, tal como foi mencionado na introdução, é uma característica essencial no que diz respeito à possibilidade e utilidade da Ciência.

A cristalografia é um desses campos onde a interacção entre a matemática e o mundo real é grande. Não só, como já se viu, a matemática fornece uma ferramenta de classificação, também os exemplos de cristais, não só os naturais como os que se vão gerando artificialmente, geram situações que podem fornecer critérios de classificação dos grupos de isometrias. Isto pode ir tão longe quanto, essas novas situações começam já a motivar novas noções de *simetria* que assentam, não no tradicional conceito de grupo, mas em outras estruturas algébricas mais gerais.

Finalmente, para dar apenas uma ideia da importância deste problema da classificação das isometrias, deve dizer-se que este mesmo problema generalizado a n dimensões aparece na famosa lista de problemas (problema 18), proposta por David Hilbert, em 1900.

Referências

Yale, P. B.; *Geometry and Symmetry*, Dover, 1968

Hilbert, D.; *Mathematical problems*, Bull. Am. Math. Soc., 50, Jan 1953.

Weyl, H.; *Symmetry*, Princeton University Press, 1952

António Marques Fernandes
Instituto Superior Técnico