

## EIXO QUINÁRIO: UM ELEMENTO DE SIMETRIA PRESENTE EM MOLÉCULAS E QUASI-CRISTAIS - UM EXPERIMENTO DIDÁTICO EM CRISTALOGRAFIA

Paulo Cesar Pereira das Neves\*, Darcson Vieira de Freitas e Luis Andre Baptista

Curso de Química Industrial, Universidade Luterana do Brasil, Av. Farroupilha, 8001, 92425-900 Canoas - RS, Brasil

Recebido em 19/9/09; aceito em 18/5/10; publicado na web em 22/9/10

QUINARY AXIS: AN ELEMENT OF SYMMETRY THAT OCCURS IN MOLECULES AND QUASICRYSTALS – A DIDACTIC EXPERIMENT OF CRYSTALLOGRAPHY. Axis of quinary symmetry occur in molecular symmetry, as in the case of fullerenes, and in crystalline symmetry, in the quasicrystals. Minerals with pentagonal faces do not have this element of symmetry, as the pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) which shows a ridge that is different from the other ones, in any face of the crystal. The purpose of this paper is to demonstrate conceptual differences between pyritohedron and regular pentagonal dodecahedron symmetries, discussing students' difficulties to identify them. Also is proposed a didactic experiment with spatial models of the above-mentioned forms and the demonstration of its symmetries in clinographic projections.

Keywords: quinary axis; molecular symmetry; quasicrystals.

### INTRODUÇÃO

O termo simetria é proveniente do Grego:  $\sigma\upsilon\mu\mu\epsilon\tau\rho\acute{\iota}\alpha = [\text{sin}(\text{com}) + \text{métron}(\text{medida})]$ . Refere-se ao conjunto de propriedades que se relacionam com a forma de determinado objeto e que descrevem a sua aparência, sendo considerado um dos princípios basilares das ciências naturais. Por definição é a propriedade pela qual um ente exibe partes correspondentes ou congruentes quando submetido a uma determinada operação, mantendo a sua forma sem variação.<sup>1,2</sup>

A rede cristalina de um cristal é tratada pela simetria translacional (simetria aberta), originando os grupos espaciais de cristais, cuja notação é feita pela simbologia de Hermann-Mauguin. Já as moléculas livres são tratadas pela simetria pontual (simetria fechada), originando os grupos pontuais de moléculas, cuja notação é feita pela simbologia de Schoenflies.<sup>2</sup>

Os elementos de simetria considerados nos estudos cristalográficos são planos, centro de inversão e eixos. Planos de simetria de um cristal são planos imaginários que dividem o sólido em duas porções equivalentes, em que uma é a imagem especular da outra (espelhamento ou reflexão). Centro de inversão é um ponto imaginário no interior dos cristais, segundo o qual a iguais distâncias se encontram elementos geométricos equivalentes na superfície. Eixos de simetria são linhas imaginárias no interior dos cristais, segundo as quais os mesmos, girando  $360^\circ$ , repetirão “n” posições equivalentes no espaço, sendo “n” a ordem do eixo em questão. Os eixos de simetria se manifestam nas operações de rotação (simetria cíclica ou rotatória e helicoidal) e por roto-inversão.

A notação taquigráfica para planos, centro e eixos de simetria, utilizada pela escola cristalográfica norte americana, é feita pelas letras P (*plane*), C (*center*) e A (*axis*).<sup>3,4</sup>

Nos sólidos cristalinos naturais foram definidos, até o momento, os seguintes eixos de simetria: unitário ( $n=1$ ), binário ( $n=2$ ), ternário ( $n=3$ ), quaternário ( $n=4$ ), e senário ( $n=6$ ). Estes eixos se repetem nas operações de simetria respectivamente a  $360^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $60^\circ$  a partir da origem. Nos eixos quinários ( $n=5$ ), a operação de simetria se faz pela rotação do sólido em  $72^\circ$ . Recentemente, aventou-se a possibilidade da ocorrência de tais eixos em quasi-cristais de uma liga metálica natural, encontrada na Rússia.<sup>5</sup> Em modelos cristalográficos

de pentágono-dodecaedros regulares (Figura 1), que representam fulerenos, construídos nas aulas de cristalografia geométrica do curso de Química Industrial da ULBRA, a partir dos modelos planificados pelo MEC,<sup>6</sup> eixos quinários ( $n=5$ ) se fazem presentes.



Figura 1. Modelo em acrílico do pentágono-dodecaedro regular

Os fulerenos são moléculas de carbono sintetizadas em 1985 pelos químicos W. H. Kroto (Universidade de Sussex, Inglaterra), R. F. Curl e R. F. Smalley (Universidade de Rice, Estados Unidos da América), que ganharam o Prêmio Nobel de Química de 1996 pela síntese.<sup>7</sup> Quando na forma do buckminsterfulereno ( $\text{C}_{60}$ ), uma forma combinada pelas 12 faces de um pentágono-dodecaedro regular, com as 20 faces de um icosaedro regular, essas moléculas cristalizam na forma da fullerita,<sup>8</sup> a quinta forma polimórfica estável do carbono, após o diamante, a grafita, a lonsdaleíta e a chaoíta.<sup>9-13</sup>

Esses compostos também se estruturam em outras formas moleculares, como no fullereno ( $\text{C}_{20}$ ), que apresenta a forma de um pentágono-dodecaedro regular.

Este trabalho tem por objetivo demonstrar a presença do eixo quinário ( $n=5$ ) em modelos didáticos do pentágono-dodecaedro regular e sua não existência nos modelos do pentágono-dodecaedro irregular. Um problema conceitual geralmente presente em aulas de cristalografia

\*e-mail: nevespc@yahoo.com.br

grafia geométrica é a confusão do modelo regular com o modelo do piritoedro, forma em que cristaliza o mineral pirita ( $\text{FeS}_2$  – Figura 2). Isto decorre do fato da literatura cristalográfica trazer, por vezes, a informação de ser o pentágono-dodecaedro regular sinônimo do piritoedro ou dar margem para dúvidas.<sup>4,14</sup>



Figura 2. Cristais de pirita (Huancavelica, Peru – CMULBRA)

## PARTE EXPERIMENTAL

Foi produzido em material acrílico, para o Laboratório de Geologia e Mineralogia da Universidade Luterana do Brasil, a estrutura de um pentágono-dodecaedro regular, baseando-se nos modelos planejados de Gonçalves.<sup>6</sup> Esta forma e a de um piritoedro foram projetadas clinicograficamente no software Corel Draw X4<sup>®15</sup>, para posterior demonstração de suas respectivas operações de simetria, pelos discentes em aulas práticas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pentágono-dodecaedro regular, forma da molécula de fullereno ( $\text{C}_{20}$ ), consiste em uma forma geométrica composta por 12 faces em formato de pentágonos regulares idênticos entre si, dispostos em grupos de quatro faces, segundo três eixos cartesianos. Esta molécula apresenta em sua notação de simetria: 15 eixos binários ( $C_2$ ), que unem o centro de arestas opostas; 10 eixos ternários ( $C_3$ ), que unem os vértices opostos e 6 eixos quinários ( $C_5$ ), que unem o centro das faces opostas. Perpendicularmente aos eixos binários dispõem-se 15 planos especulares ( $\sigma$ ), sendo que onde todos os eixos se cruzam se tem o centro inversão da molécula (Figura 3a,b,c).

O piritoedro, forma cristalográfica na qual cristaliza a pirita, corresponde a um pentágono-dodecaedro irregular. Geometricamente, apresenta 12 faces em forma de pentágonos irregulares idênticas entre si e simetricamente dispostas em conjuntos de quatro faces, segundo cada um dos eixos cristalográficos do cristal ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Cada face apresenta quatro arestas iguais entre si e uma quinta diferente. As 30 arestas que compõem o sólido se dispõem segundo duas classes (6 longas e iguais entre si e 24 curtas e também iguais entre si). Comporta ainda 20 vértices triédricos, também distribuídos em duas classes, 8 formados por arestas curtas e 12 por uma aresta longa e duas curtas.<sup>16</sup>

Em relação à simetria, o modelo cristalino do piritoedro apresenta apenas três eixos binários (unindo o centro das arestas opostas, segundo os eixos cristalográficos “ $x$ ,  $y$ ,  $z$ ”) e quatro eixos ternários (unindo os vértices triédricos opostos). Em posição de perpendicularidade aos três eixos binários têm-se três planos de simetria, com o centro de inversão ocupando a posição referente ao cruzamento de todos os eixos do cristal (Figura 3d,e). Nesta forma cristalina, portanto não há a presença de eixos de simetria de ordem 5.

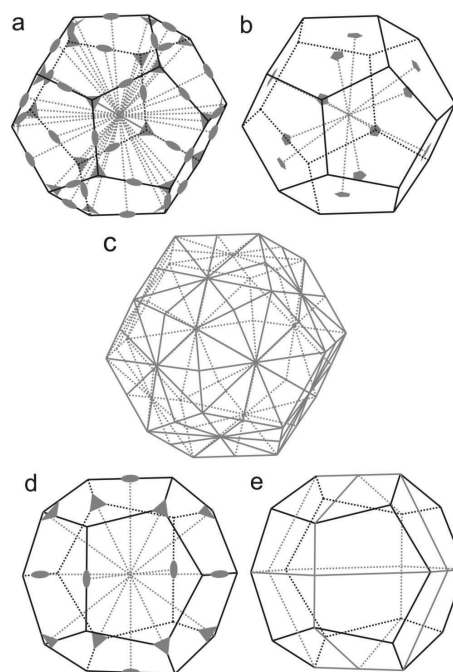


Figura 3. Projeções clinicográficas do pentágono-dodecaedro regular, representando seus eixos binários e ternários (a), quinários (b) e planos de simetria (c), e do piritoedro, representando seus eixos binários e ternários (d) e planos de simetria (e)

A notação de simetria taquigráfica do piritoedro é  $3A_24A_3C_3P$ , que corresponde a  $2/m\bar{3}$ , na notação de Hermann-Mauguin.

Algumas moléculas, além dos fullerenos, apresentam eixos de simetria quinários, tais como o  $\text{IF}_7$  e o  $\text{ReF}_7$  (bipirâmides pentagonais), nido- $\text{B}_5\text{H}_5$  (pirâmide pentagonal) e closo- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  (icosaedro regular), bem como íons complexos, como  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$  e  $[\text{HfF}_7]^{3-}$  (quando os contra-íons forem átomos de sódio),  $[\text{V}(\text{CN})_7]^{2-}$  e  $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  (bipirâmides pentagonais). Porém, este elemento de simetria não ocorre nos seus respectivos cristais.<sup>17-19</sup>

Nos quasi-cristais, descobertos em 1984 por D. Schechtman, em uma liga sintética de alumínio e manganês,<sup>20</sup> o eixo de simetria 5 se fez presente, sendo que os mesmos são considerados cristais desde 1992, de acordo com a *International Union of Crystallography*.<sup>20</sup>

De fato, o eixo quinário, com rotação de  $72^\circ$  (notação  $C_5$  de Schoenflies), não foi observado na simetria cristalina dos minerais até o momento determinados.<sup>13</sup> Porém, já existem indícios da ocorrência desse elemento de simetria em quasi-cristais de uma liga metálica, cuja fórmula ideal é  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ , ainda não nominados nem validados pela *International Mineralogical Association* (IMA), associados a khatyrkita ((Cu,Zn)Al<sub>2</sub>) e cupalita ((Cu,Zn)Al), em depósitos metálicos da região das montanhas Koryak, na Rússia.<sup>5</sup> Havendo a confirmação desta liga como uma espécie mineral válida, será aberto um novo cenário nos estudos de simetria cristalina, com a inserção do conceito de eixo quinário em cristais naturais.

## CONCLUSÕES

Foram demonstrados os eixos de simetria quinários no fullereno ( $\text{C}_{20}$ ), cujas moléculas são representadas pela forma simples de um pentágono-dodecaedro regular.

Em termos didáticos, abordaram-se dúvidas com relação às simetrias das estruturas do piritoedro e do pentágono-dodecaedro regular, bem como as diferenças entre simetria molecular e cristalina.

O piritoedro, forma na qual cristaliza a pirita, tem fórmula de simetria  $2/m\bar{3}$ , pela notação de Hermann-Mauguin. O pentágono-

dodecaedro regular, forma da molécula do fulereno ( $C_{20}$ ), tem notação de simetria  $C_{2h}S_{10}S_6$ , segundo Schonflies. Erros conceituais nestas definições são agravados quando ocorre, nos cursos de química e de geologia, indução de ministrar-se cristalografia pensando-se apenas nos minerais, e não nos compostos químicos como um todo.

## REFERÊNCIAS

1. Rohde, G. M.; *Simetria*, Hemus: São Paulo, 1982.
2. Oliveira, G. M. de; *Simetria de Moléculas e Cristais: Fundamentos da Espectroscopia Vibracional*, Bookman: Porto Alegre, 2009.
3. Wolf, K. L.; Wolf, R.; *Symmetry*, Tafelband: Köln, 1956.
4. Klein, C.; Dutrow, B.; *The Manual of Mineral Science*, 23<sup>th</sup> ed., Wiley: New York, 2007.
5. Bindi, L.; Steinhardt, P. J.; Yao, N.; Lu, P. J.; *Science* **2009**, *234*, 1306.
6. Gonçalves, M. de F.; *Modelos Cristalográficos Planificados*, MEC: Brasília, 1982.
7. Rocha-Filho, R. C.; *Química Nova na Escola* **1996**, n° 4, 7.
8. <http://www.mindat.org/min-6959.html>, acessada em Setembro 2010.
9. Williams, A. F.; *The genesis of the diamond*, Ernest Benn: London, 1932.
10. Palache, C.; Berman, H.; Frondel, C.; *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbur Dana, Yale University 1837-1892: Elements, Sulfides, Sulfosalts, Oxides*, Wiley: New York, 1944.
11. Fleischer, M.; *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1579.
12. Fleischer, M.; *Am. Mineral.* **1969**, *54*, 326.
13. Back, M. E.; Mandarino, J. A.; *Fleischer's Glossary of Mineral Species*, The Mineralogical Record: Tucson, 2008.
14. de Jong, W. F.; *Cristalografía General*, Aguilar: Madrid, 1967.
15. *Corel Draw X4*; Corel Corporation, Ottawa, Canadá, 2008.
16. Muedra, V.; Melendez, B.; *Manual de Cristalografía Elemental*, Paraninfo: Madrid, 1957.
17. Neves, P. C. P. das; Freitas, D. V. de; Pereira, V. P.; *Fundamentos de Cristalografía*, ULBRA: Canoas, 2009.
18. Lee, J. D.; *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
19. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*, Bookman: Porto Alegre, 2003.
20. Kuo, O. H.; *Acta Crystallogr., Sect. A* (1992), doi: 10.1107/S0108767301018633.