

Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Química e Física Molecular

Grupos Pontuais

SQM 409 - Cristalografia
Prof. Dr. Maria Teresa do Prado Gambardella

1. Grupos Pontuais ou Classes Cristalinas

Os grupos pontuais ou classes cristalinas representam a simetria ou combinações de simetria que levam a um padrão de repetição distinto. Toda e qualquer molécula pode ser classificada em um dos 32 grupos pontuais possíveis.

Os 32 grupos pontuais possíveis são formados pelos 10 elementos básicos de simetria e mais 22 combinações entre estes. Apenas 22 combinações são possíveis, pois muitas levam a repetições de simetria e outras são incompatíveis com a simetria cristalina, ou seja, os elementos de simetria não podem ser combinados arbitrariamente.

Os 10 elementos básicos:

$$m \quad \bar{1} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 6 \quad \bar{3} \quad \bar{4} \quad \bar{6}$$

As 22 combinações:

$$\begin{array}{ccccccc} 2/m & 4/m & 6/m & & & & \\ 222 & 32 & 422 & 622 & 432 & 23 & \\ mmm & \bar{3}m & 4/mmm & 6/mmm & m\bar{3}m & m\bar{3} & \\ mm2 & 3m & 4mm & \bar{4}m2 & 6mm & \bar{6}m2 & \bar{4}3m \end{array}$$

Veremos a seguir como são obtidas as 22 combinações.

2. Combinação de um eixo de rotação com o centro de simetria

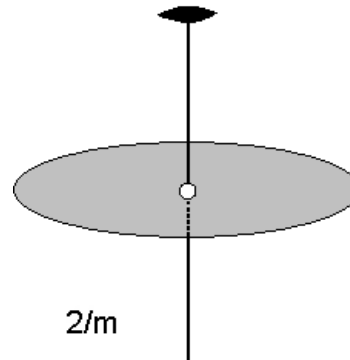
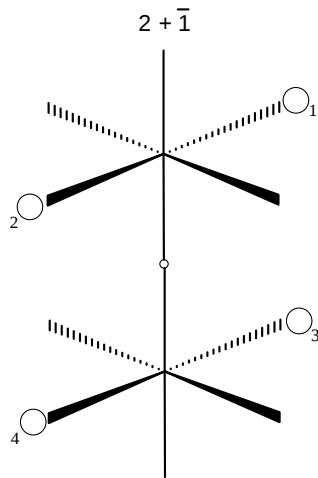
É conveniente ressaltar que sempre se combinam dois elementos de simetria no mínimo surge um terceiro elemento, como veremos a seguir.

Quando um centro de simetria é associado a um eixo de rotação a simetria resultante depende da natureza do eixo:

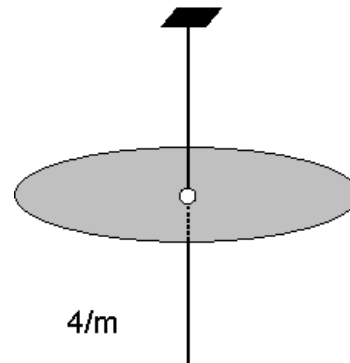
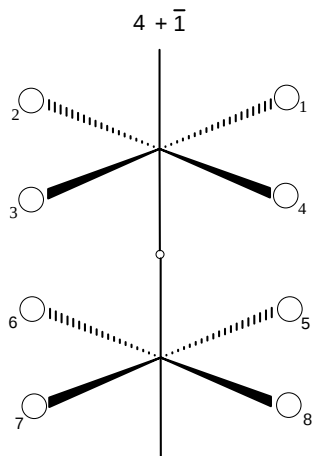
- se o eixo for de ordem par (2, 4, 6, $\bar{2}$, $\bar{4}$ ou $\bar{6}$) aparecerá um plano perpendicular ao eixo original; gerando a simetria n/m .
- se o eixo for de ordem ímpar (1 ou 3) ele se transformará em um eixo de rotoinversão da mesma ordem ($\bar{1}$ ou $\bar{3}$).

Portanto esta combinação gera três novos grupos pontuais:

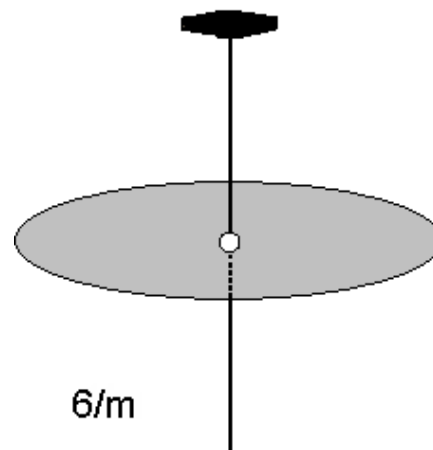
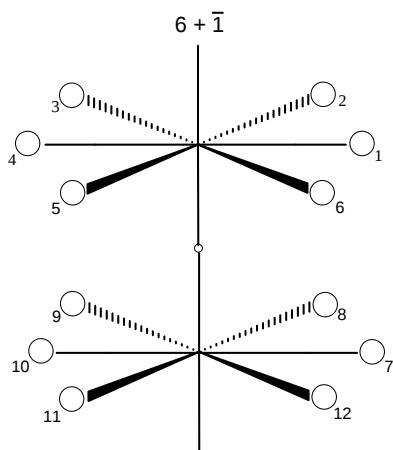
2/m - combinação de eixo de rotação de ordem 2 com centro de inversão



4/m - combinação de eixo de rotação de ordem 4 com centro de inversão



6/m - Combinação de eixo de rotação de ordem 6 com centro de inversão



3. Combinação de eixos de rotação

A combinação de apenas 2 eixos de simetria é impossível, pois se dois eixos se combinam pelo menos um terceiro eixo passará pelo ponto comum entre eles.

Em outras palavras, se um ponto a_1 for equivalente a um ponto a_2 através de um eixo X e o ponto a_2 for equivalente a um ponto a_3 através de um eixo Y deverá existir um eixo Z que faça a equivalência entre os pontos a_3 e a_1 .

Na Figura 1 podemos ver que a combinação destes três eixos de rotação (X, Y e Z) gera um triângulo esférico na superfície de uma esfera, cujos lados são iguais aos ângulos interaxiais: $X \wedge Y$, $Y \wedge Z$ e $X \wedge Z$. Os ângulos do triângulo esférico equivalem à metade dos ângulos de giro dos respectivos eixos ($\theta_x/2$, $\theta_y/2$ e $\theta_z/2$).

Como a soma dos ângulos do triângulo esférico devem ser maior que 180° e menor que 540° temos:

$$180^\circ < \frac{\theta_x}{2} + \frac{\theta_y}{2} + \frac{\theta_z}{2} < 540^\circ$$

Como $\theta_n = 360^\circ/n$, podemos substituir os valores dos ângulos de giro dos eixos e simplificar dividindo por 180° , obtendo:

$$1 < \frac{1}{X} + \frac{1}{Y} + \frac{1}{Z} < 3$$

A resolução desta inequação nos mostra que só existem seis possibilidades para a combinação de três eixos: 2 2 2, 3 2 2, 4 2 2, 6 2 2, 4 3 2 e 2 3 3.

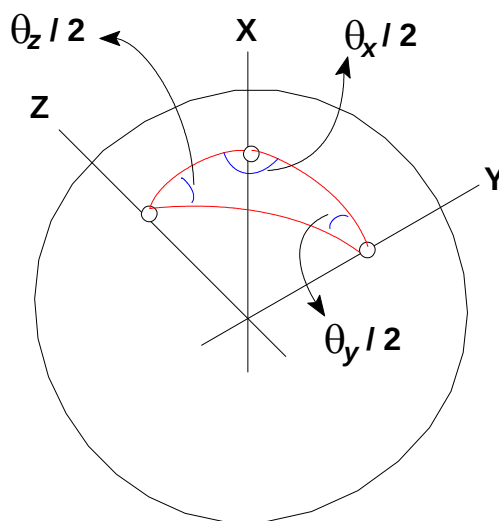


Figura 1. Representação do triângulo esférico formado pela combinação de três eixos de rotação.

Os ângulos interaxiais $X \wedge Y$, $Y \wedge Z$ e $X \wedge Z$ podem ser calculados aplicando-se a lei dos cossenos para o triângulo esférico da Figura 1, ou seja, resolvendo as equações:

$$\cos X \wedge Y = \frac{\cos \theta_z / 2 + (\cos \theta_x / 2)(\cos \theta_y / 2)}{(\sin \theta_z / 2)(\sin \theta_y / 2)}$$

$$\cos Y \wedge Z = \frac{\cos \theta_x / 2 + (\cos \theta_y / 2)(\cos \theta_z / 2)}{(\sin \theta_y / 2)(\sin \theta_z / 2)}$$

$$\cos X \wedge Z = \frac{\cos \theta_y / 2 + (\cos \theta_x / 2)(\cos \theta_z / 2)}{(\sin \theta_x / 2)(\sin \theta_z / 2)}$$

A Tabela 1 mostra as combinações compatíveis para três eixos de rotação e os ângulos interaxiais.

Tabela 1. Combinações compatíveis para três eixos de rotação e ângulos interaxiais requeridos

X	Y	Z	$X \wedge Y$	$X \wedge Z$	$Y \wedge Z$
2	2	2	90°	90°	90°
3	2	2	90°	90°	60°
4	2	2	90°	90°	45°
6	2	2	90°	90°	30°
4	3	2	54°44'	45°	35°16'
2	3	3	54°44'	54°44'	70°32'

Na Figura 2 podemos ver as combinações dos eixos de rotação.

A combinação 322 é representada apenas por 32 porque as direções dos eixos de ordem 2 é a mesma.

Os grupos 432 e 23 correspondem a simetrias compatíveis com o sistema cúbico, onde o primeiro algarismo representa a simetria perpendicular às faces, o segundo a simetria da diagonal de corpo e o terceiro a simetria que passa pelo meio de arestas opostas. A combinação 233 é representada, portanto, apenas por 23, neste caso não temos simetria passando pelas arestas.

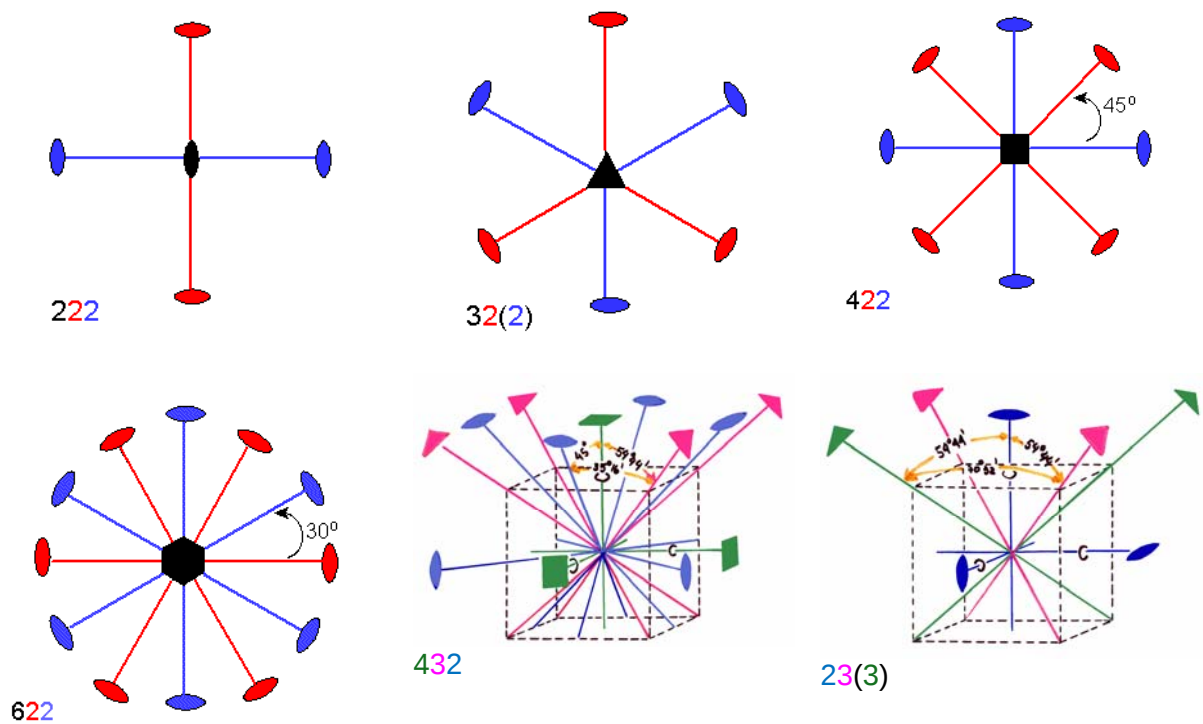


Figura 2. Representações das combinações de 3 eixos.

Na Figura 3 temos alguns exemplos de simetria que envolve a combinação de 3 eixos de rotação.

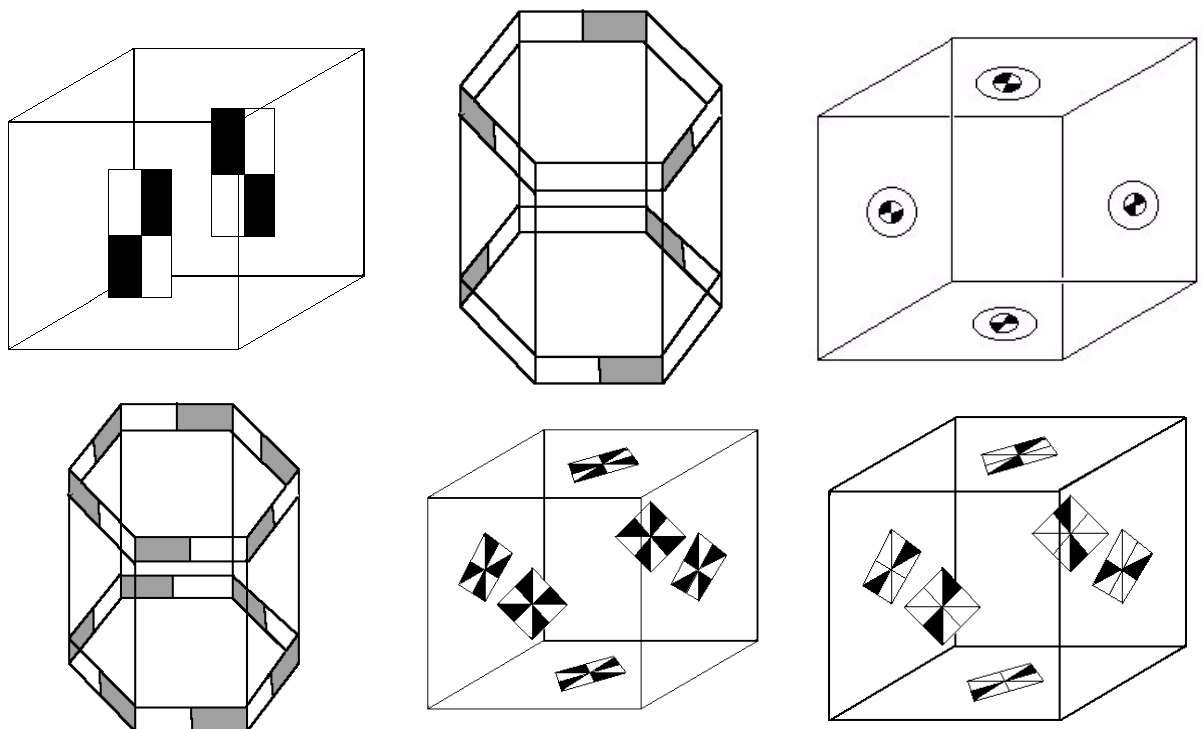
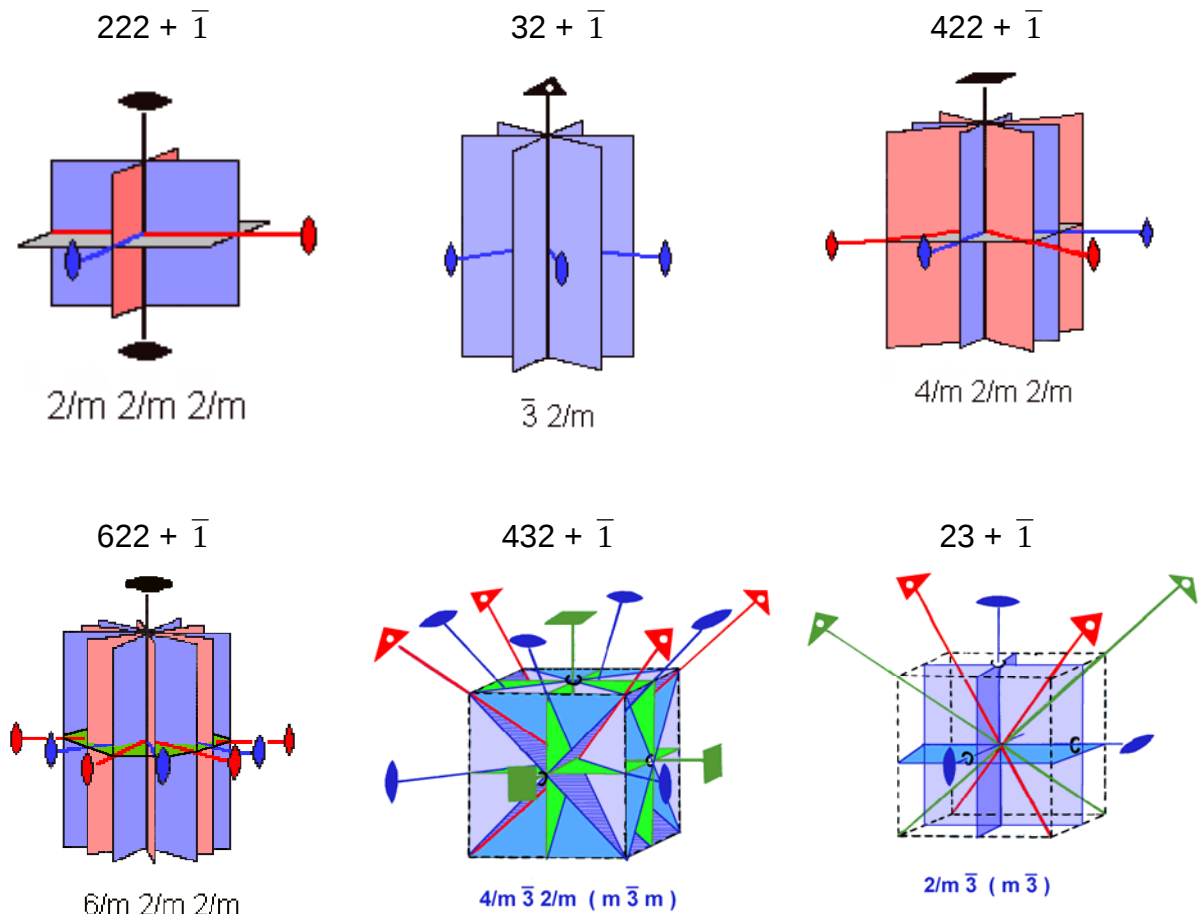


Figura 3. Exemplos de simetria que envolve a combinação de 3 eixos de rotação.

4. Combinação de três eixos de rotação com o centro de inversão

Lembrando que a combinação de um eixo de rotação com o centro de inversão para eixo de ordem par (2, 4, 6, $\bar{2}$, $\bar{4}$ ou $\bar{6}$) aparecerá um plano perpendicular ao eixo original e para eixo de ordem ímpar (1 ou 3) ele se transformará em um eixo de rotoinversão, podemos obter seis novas simetrias combinando as seis possibilidades de três eixos com o centro de inversão:



Na Figura 4 temos alguns exemplos de simetria que envolvem a combinação de 3 eixos de rotação com o centro de inversão.

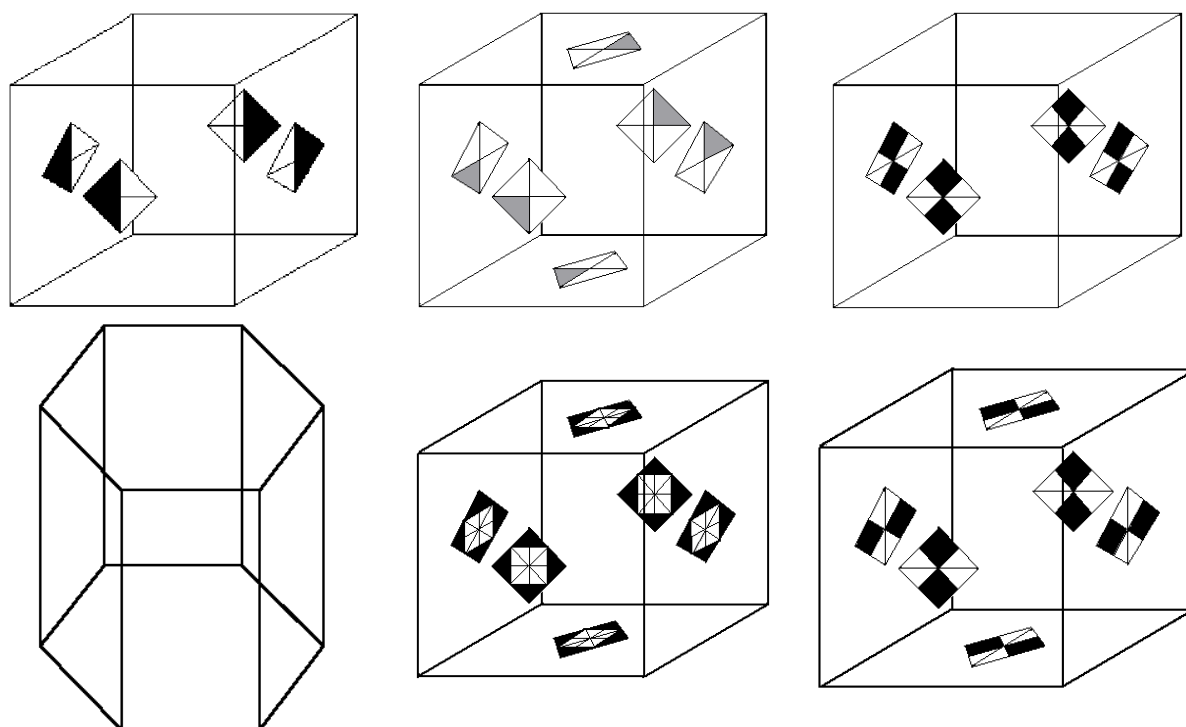


Figura 4. Exemplos de simetria que envolvem a combinação de 3 eixos de rotação com o centro de inversão.

5. Combinação entre eixos de rotação e eixos de roto-inversão

Nas combinações de três eixos de rotação podemos substituir os eixos de rotação pelos correspondentes eixos de roto-inversão, com algumas restrições.

Lembrando que, se um ponto a_1 for equivalente a um ponto a_2 através de um eixo X e o ponto a_2 for equivalente a um ponto a_3 através de um eixo Y deverá existir um eixo Z que faça a equivalência entre os pontos a_3 e a_1 , sempre que um eixo for substituído por um eixo de rotoinversão teremos a necessidade de substituir outro também por rotoinversão para que a relação de enantiômeros seja respeitada, ou seja:

$$a_1 \xrightarrow{\bar{X}} a_2 \xrightarrow{Y} a_3 \xrightarrow{\bar{Z}} a_1$$

ou

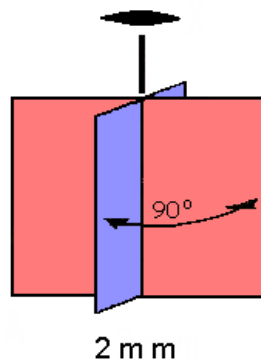
$$a_1 \xrightarrow{\bar{X}} a_2 \xrightarrow{\bar{Y}} a_3 \xrightarrow{Z} a_1$$

Temos também que lembrar que no eixo de rotoinversão de ordem 3 a inversão aparece como uma operação de simetria real, portanto a troca de um eixo

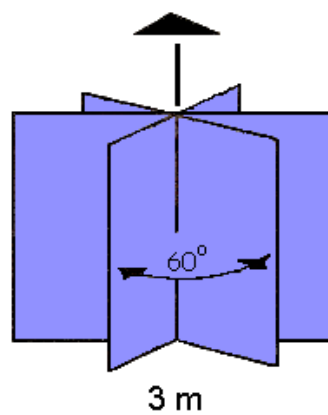
de rotação de ordem 3 por um rotoinversão de ordem 3 resulta na mesma simetria vista no item anterior.

Levando em consideração estas restrições teremos como resultado sete grupos de simetria distintos:

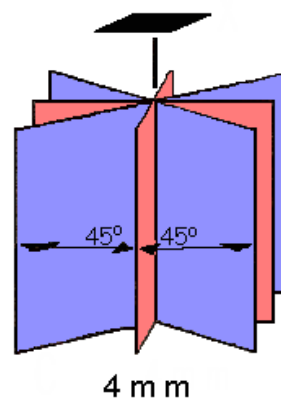
222



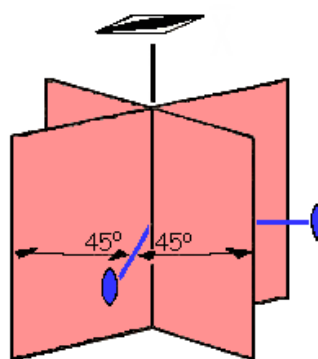
32



422

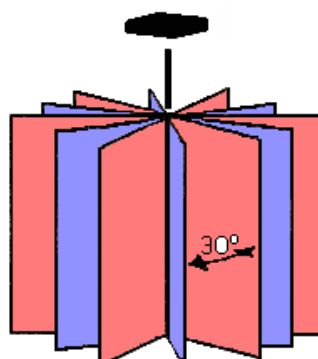


422



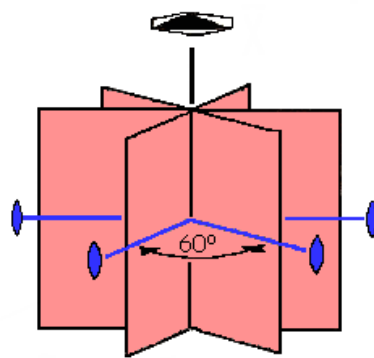
$\bar{4} m 2$

622



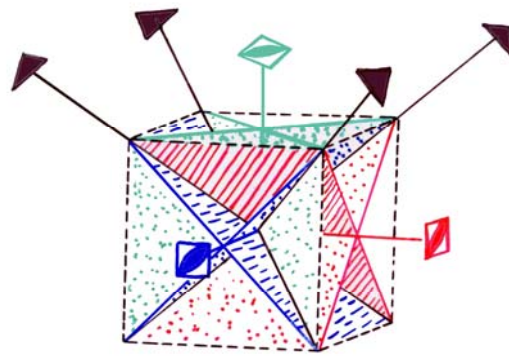
$6 m m$

622



$\bar{6} m 2$

432



$\bar{4} 3 m$

Na Figura 5 temos alguns exemplos de simetria que envolve a combinação de 3 eixos de rotação e rotoinversão.

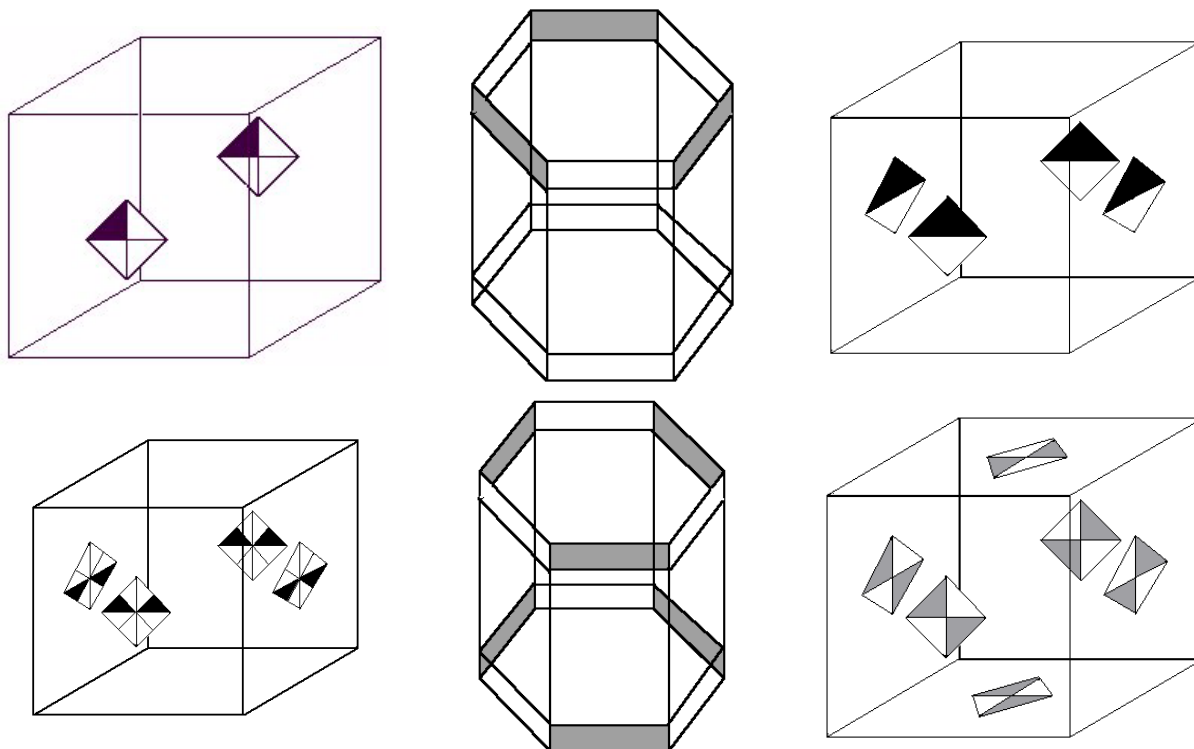


Figura 5. Exemplos de simetria que envolve a combinação de 1 eixo de rotação e 2 eixos de rotoinversão.