Universidade Federal do ABC

Aula 03 – Teoria de grupos, tabelas de caracter e aplicações

Simetria

- Elementos e operações de simetria
- Moléculas podem ter:
  - Plano de reflexão, σ
  - Centro de inversão (ou simetria), i
  - Eixo de rotação, C_n
  - Rotação imprópria, Sn
  - Identidade, E
- Após a operação de simetria, o objeto deve ser indistinguível do inicial.

Grupos de ponto

- Atribuir um grupo de ponto a uma molécula é tanto uma marcação simples da molécula, um auxílio na descrição de como ela é e uma ajuda para provar as suas propriedades.
  - Atribuição por inspeção das moléculas
- Grupos de alta simetria (sólidos platônicos)

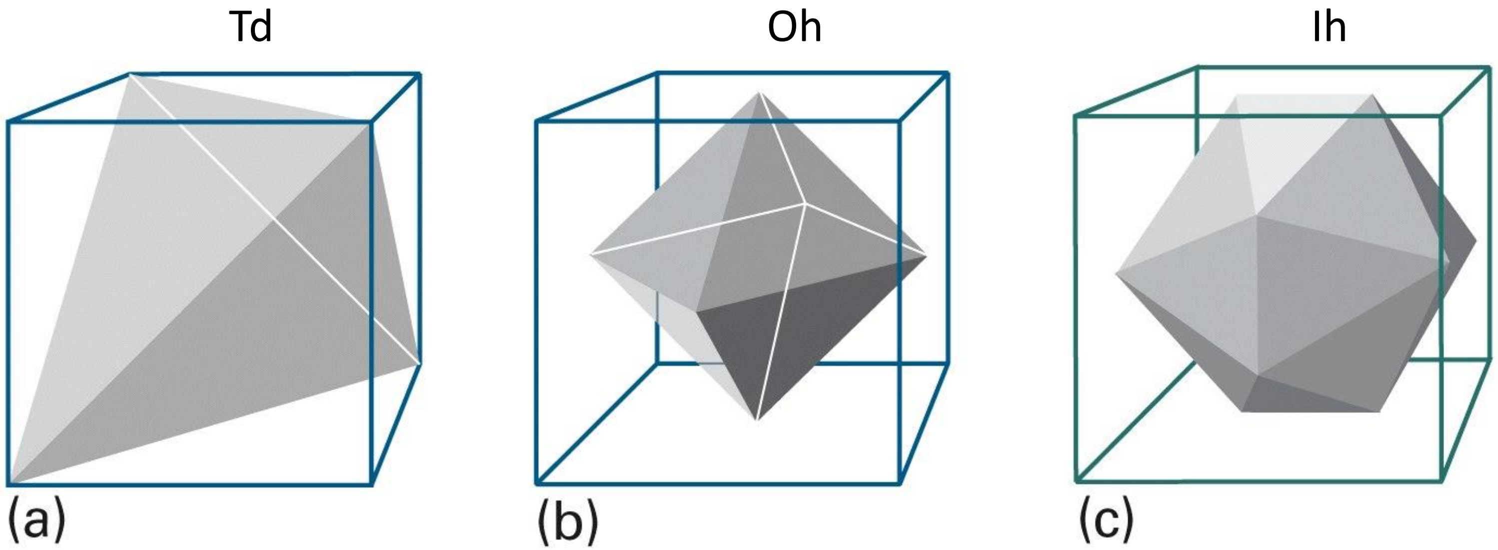
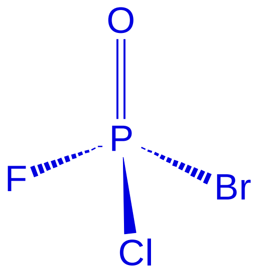


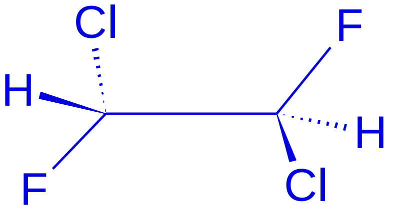
Figure 12-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

Grupos de ponto

- Atribuir um grupo de ponto a uma molécula é tanto uma marcação simples da molécula, um auxílio na descrição de como ela é e uma ajuda para provar as suas propriedades.
  – Atribuição por inspeção das moléculas
- Grupos de alta simetria (sólidos platônicos)
- Grupos com baixa simetria
  – C_1 – Moléculas com esta simetria possuem apenas o elemento identidade



  – C_s – Além de C_1, estas moléculas também possuem um plano de simetria (H_2C_2BrCl)
  – C_i – Além de C_1, também possuem centro de inversão



Grupos de ponto

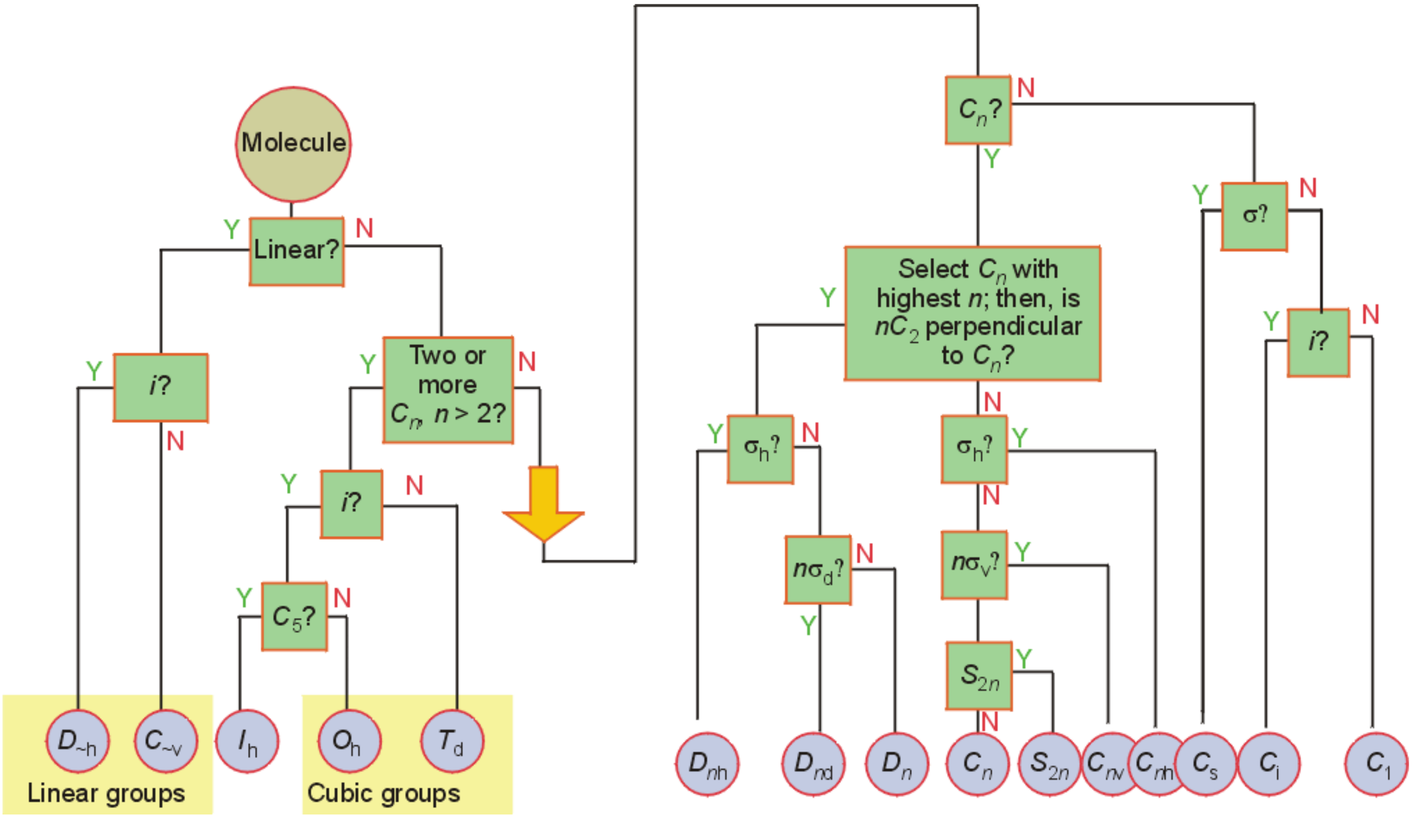
- Atribuir um grupo de ponto a uma molécula é tanto uma marcação simples da molécula, um auxílio na descrição de como ela é e uma ajuda para provar as suas propriedades.
  - Atribuição por inspeção das moléculas
- Grupos de alta simetria (sólidos platônicos)
- Grupos com baixa simetria
- Grupos com um eixo rotacional, C_n
  - Caso a molécula tenha um plano de reflexão horizontal perpendicular a este eixo, diz-se que a molécula tem simetria C_{nh} – Ex.: $C_2H_2Cl_2$
  - Caso existam planos de reflexão que contenham o eixo de rotação, os planos são designados como verticais e a molécula possui simetria C_{nv} Ex.: H_2O, NH_3, $[Co(NH_3)_5Cl]^+$

Grupos de ponto

- Atribuir um grupo de ponto a uma molécula é tanto uma marcação simples da molécula, um auxílio na descrição de como ela é e uma ajuda para provar as suas propriedades.
  - Atribuição por inspeção das moléculas
- Grupos de alta simetria (sólidos platônicos)
- Grupos com baixa simetria
- Grupos com um eixo rotacional, C_n
- Grupos de diedro, D
  - Moléculas que possuem nC_2 eixos perpendiculares ao eixo principal pertencem aos grupos de diedro
    - Caso 1. Sem planos de reflexão – D_n – Ex.: $[Fe(ox)_3]^{3-}$
    - Caso 2. Plano de reflexão perpendicular ao eixo principal – D_{nh} – Ex.: PF_5
    - Caso 3. Plano de reflexão contém o eixo principal e divide o ângulo formado entre dois eixos C_2 adjacentes, denomina-se planos diédricos – D_{nd} – Ex.: Etano

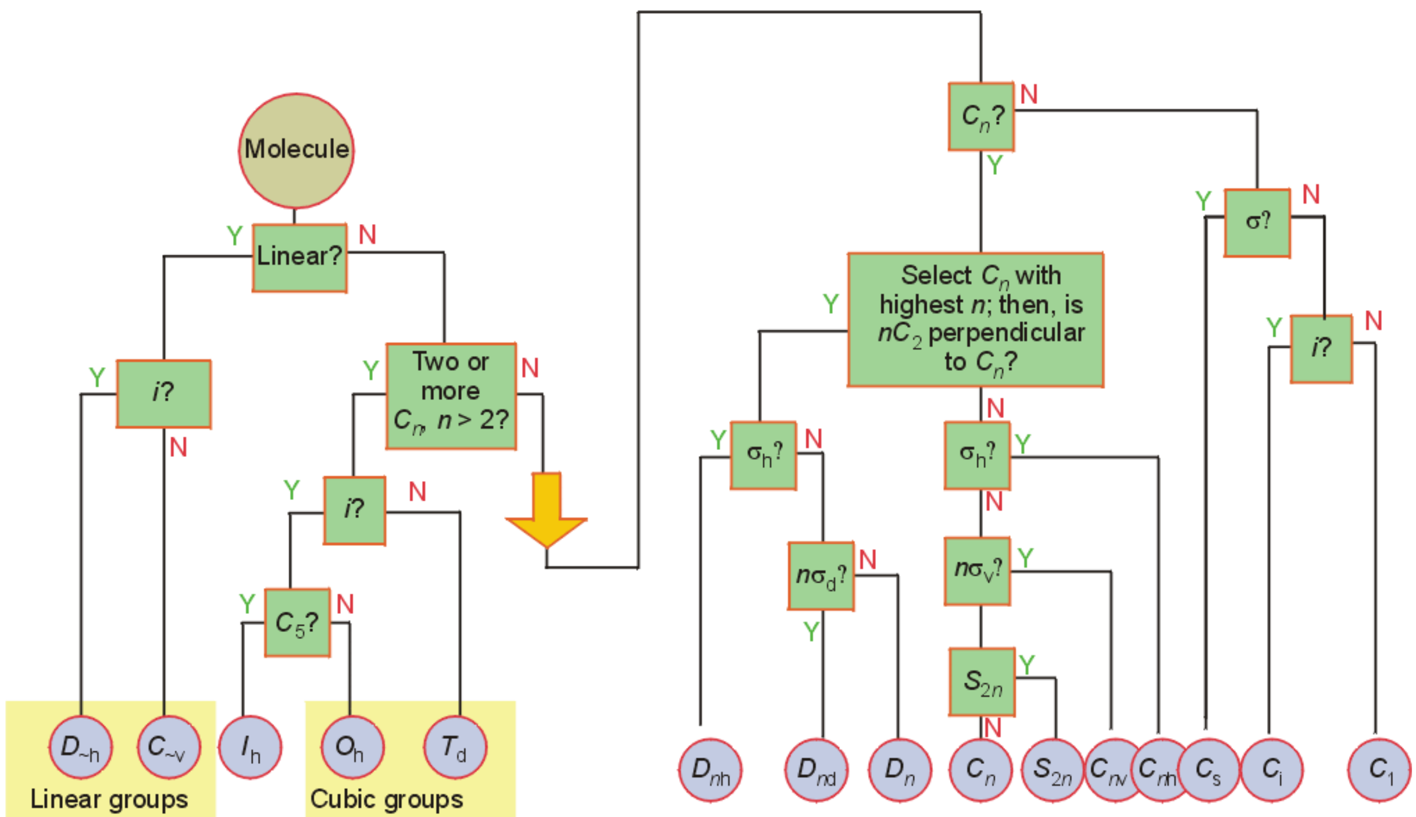
Atribuindo grupos de ponto

- Seguir um fluxograma!



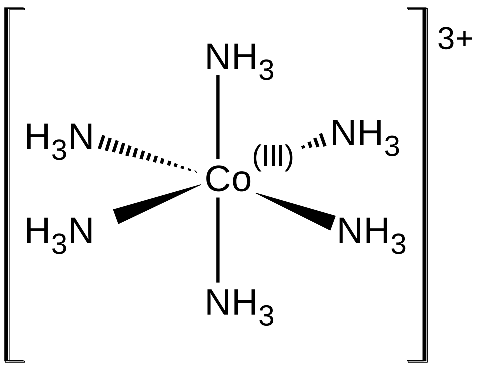
Exemplo

- $Pt(Cl)_4$
- $[Co(en)_3]^{3+}$
- *trans*-$[Co(Cl)_2(NH_3)_4]^+$
- PF_5



Operações de simetria para um determinado grupo de ponto

- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$;



Grupo de ponto =

Operações de simetria =

Tabelas de caracteres

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, \sqrt{3}\,(x^2-y^2))$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

Uso de matrizes para expressar transformações geométricas

- Qualquer ponto no espaço cartesiano (x, y, z) pode ser expresso por uma matriz:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

- Supondo que queremos refletir este ponto através da origem, as coordenadas serão -x, -y, -z. o que pode ser expresso pela seguinte equação de matrizes

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix}$$

Notação das matrizes para transformações geométricas

- Identidade $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

- Reflexões

$$\sigma(xy):\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad \sigma(xz):\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \sigma(yz):\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- Inversão $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

Representação de grupos

- Representação do grupo C_{2v}
  - Consiste nos elementos: E; C_2; σ_v; σ'_v

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \quad \sigma_v^{'} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E		
σ_v	σ_v		E	
σ'_v	σ'_v			E

$$C_2 \cdot \sigma_v = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma_v^{'}$$

Quantas representações podem ser encontradas para um dado grupo?

Representação de grupos

- A multiplicação das matrizes pode levar a um grande número de representações para um grupo particular.

- Porém, apenas um número limitado de representação são de significado fundamental.

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Representação de grupos

$$\underbrace{\begin{bmatrix} A_1 & & \\ & A_2 & \\ & & A_3 \end{bmatrix}}_{A'} \bullet \underbrace{\begin{bmatrix} B_1 & & \\ & B_2 & \\ & & B_3 \end{bmatrix}}_{B'} = \underbrace{\begin{bmatrix} C_1 & & \\ & C_2 & \\ & & C_3 \end{bmatrix}}_{C'}$$

- Significa que cada pequeno bloco de cada grande matriz é uma nova representação da operação

- Quando existir um conjunto de matrizes 1x1 ou um conjunto que não podem ser mais reduzidas por transformações de similaridade, cada membro deste conjunto é chamado de **representação irredutível**

Caracteres

- Em vez de trabalharmos com representações irredutíveis (matrizes), utilizaremos seus **caracteres.**
- **Caracteres é a soma dos elementos da diagonal da matriz**

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 3 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 2 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

6

Tabela de Caracteres

- Exemplo C_{3v}

Grupo

Operações de simetria

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
Γ_1						
Γ_2						
Γ_3						

Representação irredutível

Tabela de Caracteres

- Exemplo C_{3v}

Grupo

Operações de simetria

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0

Representação irredutível

Grupo

Operações de simetria

C_{3v}	E	2 C_3	3 σ_v
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

Soma das operações de simetria = ordem do grupo (h)

Representação irredutível

Tabela de Caracteres

- Exemplo C_{3v}

Grupo

Operações de simetria

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0

Representação irredutível

Caracteres

Tabela de Caracteres

- Exemplo C_{3v}

Grupo

Operações de simetria

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	-1
E	2	-1	-1	0	0	0

Representação irredutível
Notação de Mulliken

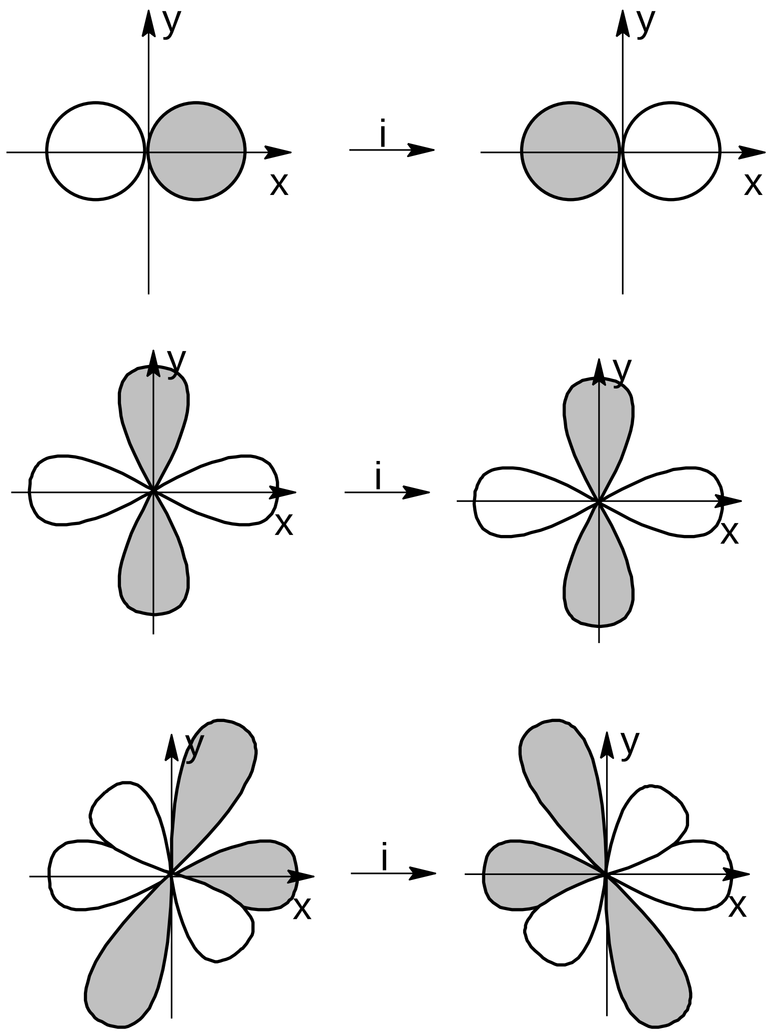
Caracteres

Notação de Mulliken para representações irredutíveis

- A ou B = Representações irredutíveis de uma dimensão
  - A = representação simétrica a respeito de rotação de $2\pi/n$ sobre C_n
  - B = representação antisimétrica a respeito de rotação de $2\pi/n$ sobre C_n
    - A_1 ou B_1 = índice 1 indica simetria em relação a C_2 perpendicular ao eixo prinicipal ou a um plano de simetria vertical.
    - A_2 ou B_2 = índice 2 indica anti-simetria em relação a C_2 perpendicular ao eixo prinicipal ou a um plano de simetria vertical.

- E= Representações irredutíveis de duas dimensões
- T= Representações irredutíveis de três dimensões
  - Em grupos com centro de inversão, o subscrito "g" significa que a representação é simétrica em relação à inversão. Caso a representação seja anti-simétrica, é colocado o subscrito "u"

Simetria da inversão



u

g

u

Tabela de Caracteres

Universidade Federal do ABC

- Exemplo C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$

Representam as coordenadas e rotações

Lista todos os quadrados e produtos binários das coordenadas de acordo com suas propriedades de transformação

Aplicação da teoria de grupo
Atividade óptica

Quiral	Aquiral
C_1 (assimétrico)	C_s (Plano de simetria)
C_n (dissimétrico)	C_i (Centro de simetria)
D_n (dissimétrico)	D_{nh} (Plano de simetria)
	D_{nd} (Plano de simetria)
	S_n (eixo impróprio)
	Td (Plano de simetria)
	Oh (Centro e plano de simetria)
	I_h (Centro e plano de simetria)
	C_{nv} (Plano de simetria)

Assimétrico = sem simetria
dissimétrico = mesmo tendo simetria, ainda tem atividade óptica

Aplicação da teoria de grupo
Momento de dipolo

- Momento de dipolo existe quando a soma dos vetores de momento de cada ligação individual não é zero.
- A existência de um centro de simetria implica que o momento de dipolo é zero!
- A existência dos seguintes elementos de simetria implicam que o momento de dipolo é zero!
  - Dois ou mais eixos $C_{n;}$
  - Plano de reflexão horizontal;

Permitido por simetria	Proibido por simetria
C_1	C_i (Centro de simetria)
C_s	S_n (eixo impróprio)
C_n	D_{nh} (C_n+ nC_2 e σ_h)
C_{nv}	D_{nd} (C_n+nC_2)
	Td ($4C_3$+$3C_2$)
	Oh (i, C_n+nC_2 e σ_h)
	I_h (i, C_n+nC_2 e σ_h)

MOs para ligação σ em moléculas AB_4 - Td

- Determinar as simetrias do MOs σ
  - Considerar cada orbital s como um vetor apontando de A para B. Aplicando a operação identidade:

$$r_1 \to r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
$$r_2 \to 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
$$r_3 \to 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4$$
$$r_4 \to 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4$$

  - Se rotacionar o conjunto de vetores por 2π/3, sobre o eixo C_3, coincidente com r_1, têm-se:

$$r_1 \to r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
$$r_2 \to 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4$$
$$r_3 \to 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4$$
$$r_4 \to 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$

  - Repetindo para C_2, S_4 e σ_d, obtém-se:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0	0	2

MOs para ligação σ em moléculas AB_4 - Td

- Comparando com a TC do arranjo Td:

$$n_\Gamma = \frac{1}{h}\sum_g n_g \chi_R \chi_\Gamma$$

h = ordem do grupo
n_g = nº de operações
χ_R = representação redutível
χ_Γ = representação irredutível

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	4	1	0	0	2

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, \sqrt{3}(x^2-y^2))$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

$\Gamma_1 = A_1 + T_2$

Orbital s

Compostos AB_6 – Oh?

O_h $(m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ $(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	–1	–1	1	1	–1	1	1	–1
E_g	2	–1	0	0	2	2	0	–1	2	0
T_{1g}	3	0	–1	1	–1	3	1	0	–1	–1
T_{2g}	3	0	1	–1	–1	3	–1	0	–1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1	–1
A_{2u}	1	1	–1	–1	1	–1	1	–1	–1	1
E_u	2	–1	0	0	2	–2	0	1	–2	0
T_{1u}	3	0	–1	1	–1	–3	–1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	–1	–1	–3	1	0	1	–1

O_h ($m3m$)	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$ ($=C_4^2$)	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	–1	–1	1	1	–1	1	1	–1		
E_g	2	–1	0	0	2	2	0	–1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, \sqrt{3}(x^2-y^2))$
T_{1g}	3	0	–1	1	–1	3	1	0	–1	–1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	–1	–1	3	–1	0	–1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1	–1		
A_{2u}	1	1	–1	–1	1	–1	1	–1	–1	1		
E_u	2	–1	0	0	2	–2	0	1	–2	0		
T_{1u}	3	0	–1	1	–1	–3	–1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	–1	–1	–3	1	0	1	–1		