



Universidade Federal do ABC

Aulas 04 e 05 – Teoria de grupos, tabelas de caracter e aplicações

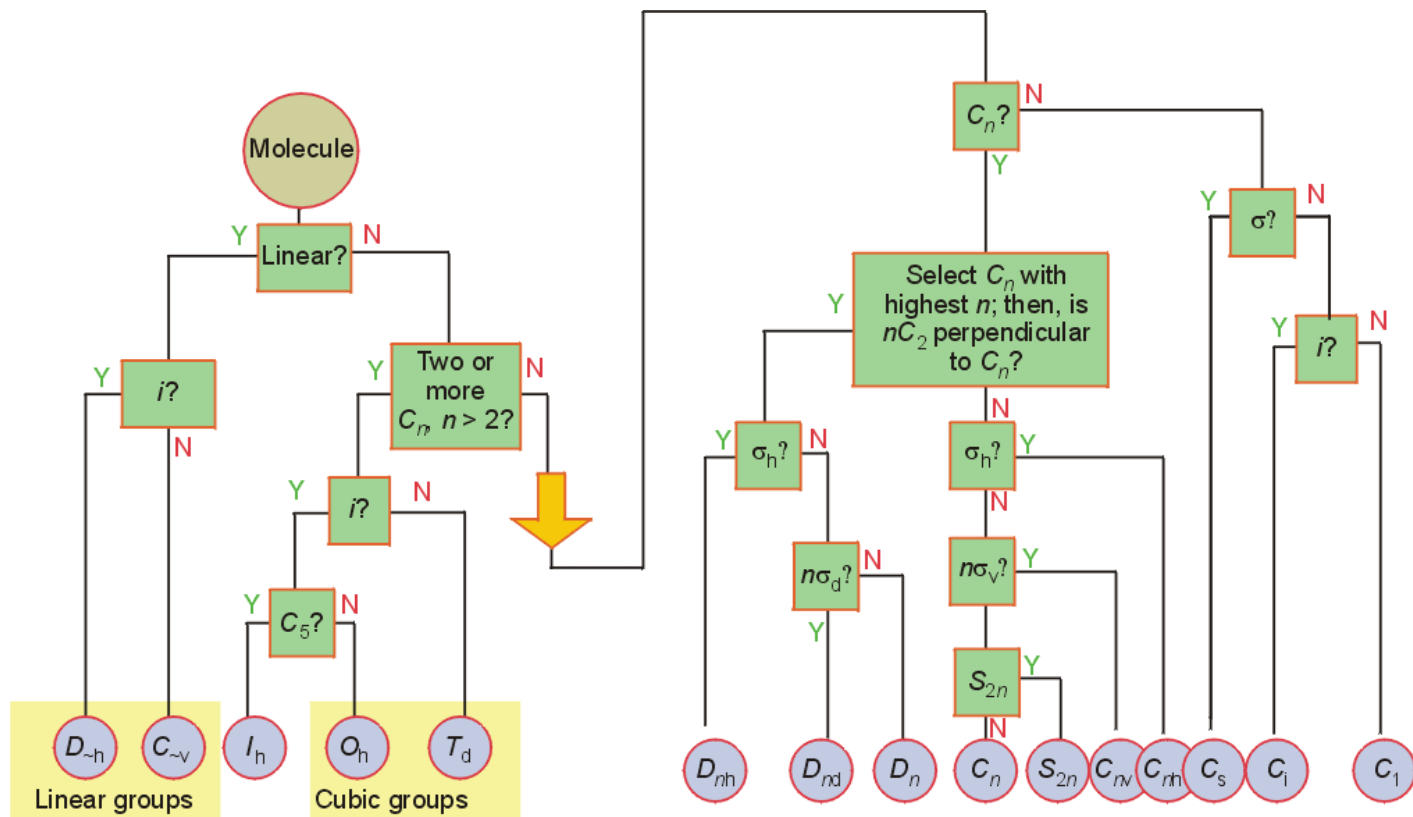
Este conjunto de slides foi usado nas aulas 04 e 05



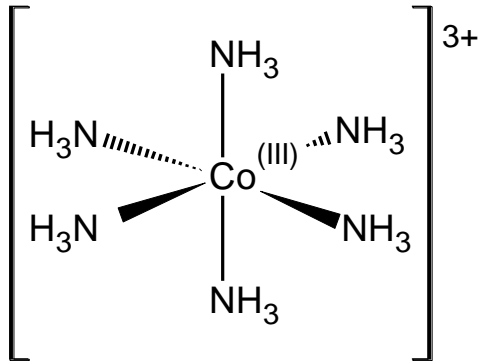
Universidade Federal do ABC

Atribuindo grupos de ponto

- Seguir um fluxograma!



- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;



Grupo de ponto =

Operações de simetria =

Tabelas de caracteres

O_h ($m\bar{3}m$)	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	



Universidade Federal do ABC

Notação de Mulliken para representações irreduzíveis

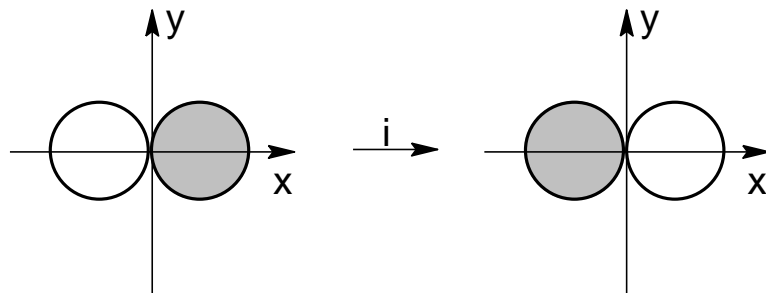
- A ou B = Representações irreduzíveis de uma dimensão
 - A = representação simétrica a respeito de rotação de $2\pi/n$ sobre C_n
 - B = representação antisimétrica a respeito de rotação de $2\pi/n$ sobre C_n
 - A_1 ou B_1 = índice 1 indica simetria em relação a C_2 perpendicular ao eixo principal ou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



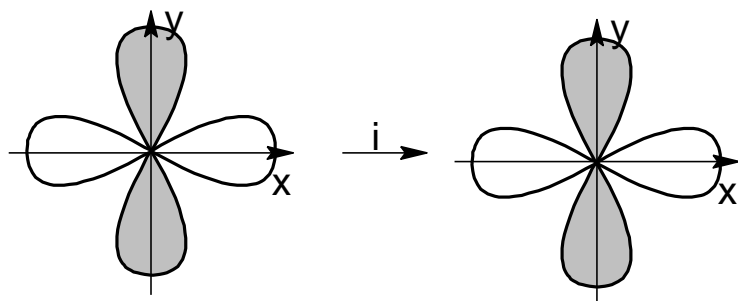
Universidade Federal do ABC



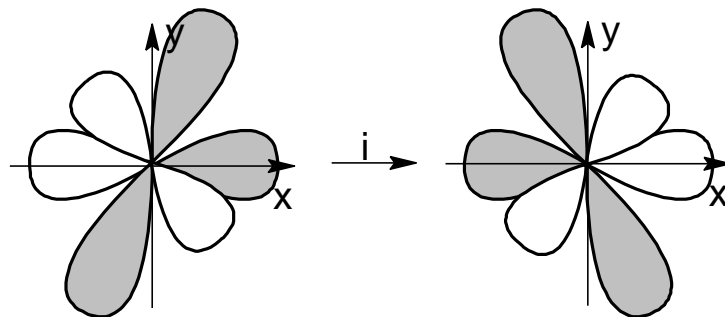
Simetria da inversão



u



gg



u



Universidade Federal do ABC

Aplicação da teoria de grupo

Atividade óptica

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

Assimétrico = sem simetria

dissimétrico = mesmo tendo simetria, ainda tem atividade óptica



Universidade Federal do ABC

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} ($C_n + nC_2$)
	T_d ($4C_3 + 3C_2$)
	O_h ($i, C_n + nC_2$ e σ_h)
	I_h ($i, C_n + nC_2$ e σ_h)



Universidade Federal do ABC

MOs para ligação σ em moléculas $AB_4 - T_d$

- Determinar as simetrias do MOs σ
 - Considerar cada orbital s como um vetor apontando de A para B. Aplicando a operação identidade:
$$r_1 \rightarrow r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
$$r_2 \rightarrow 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
$$r_3 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4$$
$$r_4 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4$$
 - Se rotacionar o conjunto de vetores por $2\pi/3$, sobre o eixo C_3 , coincidente com r_1 , têm-se:
$$r_1 \rightarrow r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
$$r_2 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4$$
$$r_3 \rightarrow 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4$$
$$r_4 \rightarrow 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4$$
 - 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



Universidade Federal do ABC

Redução de representação

- Para levar à representação irreduzível, usa-se a seguinte fórmula:

$$N = \frac{1}{h} \sum_x \chi_r^x \cdot \chi_i^x \cdot n^x$$

N = Número de vezes que uma representação irreduzível aparece

h = número total de operações no grupo

χ_r^x = caracter para uma classe de operação X na representação redutível

χ_i^x = caracter para uma classe de operação X na representação irreduzível

n = número de operações na classe



Universidade Federal do ABC

MOs para ligação σ em moléculas $AB_4 - T_d$

- Reduzindo com a TC do arranjo T_d :

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

$$N = \frac{1}{h} \sum_x \chi_r^x \cdot \chi_i^x \cdot n^x$$

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)

$$\Gamma_1 = A_1 + T_2$$

Compostos $AB_6 - Oh?$



O_h ($m\bar{3}m$)	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 ($m\bar{3}m$)	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	



Universidade Federal do ABC



Estrutura eletrônica de íon metálico



Universidade Federal do ABC

Estrutura eletrônica

Ψ = função de onda

Características de uma função de onda (condições de contorno):

1. Contínua e diferenciável em qualquer região do espaço,
2. Tende a zero no infinito,
3. Deve ser de um valor em respeito às coordenadas espaciais

Onde está o elétron?

P = probabilidade de encontrar o elétron em um elemento de volume.

$$P \propto \Psi^2 d\tau$$

τ = elemento de volume.

$$\int \Psi^2 d\tau = 1 = \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Normalização da função de onda



Equação de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{ze^2}{r^2} \right) \Psi = E\Psi$$

$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
 cinética

 $\frac{ze^2}{r^2}$
 potencial

h = constante de Planck,
 m = massa do elétron
 z = número atômico
 e = carga do elétron
 r = distância entre cargas

Ao transformar coordenadas cartesianas em polares

Permite que a função de onda, conseqüentemente a equação de Schrödinger, seja fatorada em 2 equações, uma dependente de **R** e outra de **ϕ** e **θ**

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \Theta_{(\theta)} \Phi_{\phi}$$

$$\Psi_{n,l,ml}(r,\theta,\phi) = R_{n(r)} \Theta_{l(\theta)} \Phi_{ml\phi}$$

$R_{n(r)}$
 Radial

 $\Theta_{l(\theta)} \Phi_{ml\phi}$
 Angular



Universidade Federal do ABC

Equação de Schrödinger

Função radial

$$R_{n,l} = cte \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}(x)$$

Faz $R \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow 0$

Aumenta o tamanho do orbital em função de n

Produz mudança de sinal em R em função da variação de n

Define regiões nodais



Universidade Federal do ABC

Equação de Schrödinger

nº de regiões nodais = $n-l-1$

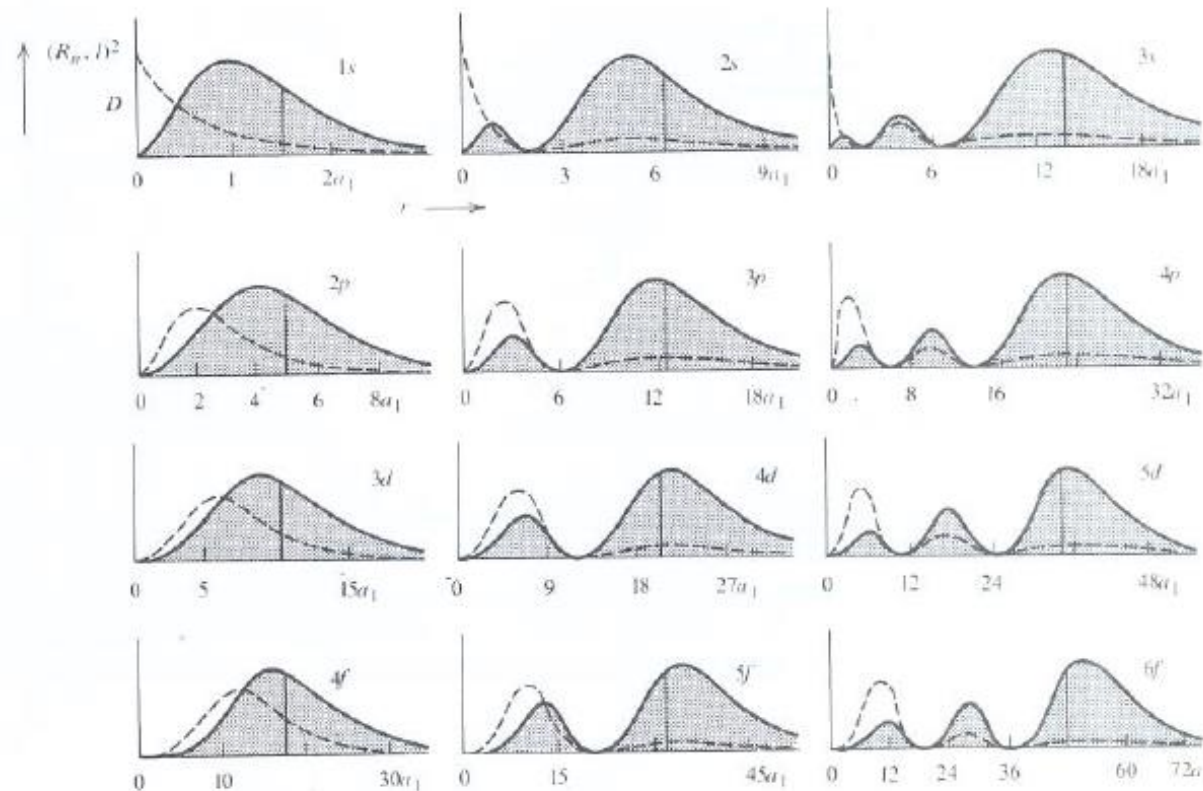


Figure 1.5 The probability-density factor $(R_{n,l})^2$ plotted as a function of the electron-nuclear distance r (r is given in units $a_0 = 53$ pm, the radius of the first Bohr circular orbit). The density distribution curves, $D = 4\pi r^2 (R_{n,l})^2$, are the shaded areas. Vertical lines represent average distance over time for $(R_{n,l})^2$. (From H. E. White, *Introduction to Atomic Spectra*, McGraw-Hill, New York, 1934, p. 68.)



Universidade Federal do ABC

Equação de Schrödinger

Funções angulares

Definem a paridade dos orbitais

$$A = \frac{x^a y^b z^c}{r^l}; a + b + c = l$$

Orbital s: $l = 0 \rightarrow a=0; b=0; c=0$

$A = 1$, portanto não depende da parte angular

Orbital p: $l = 1$

$$A = \frac{x^1 y^0 z^0}{r^1} = \frac{x}{r}$$

portanto depende da parte angular



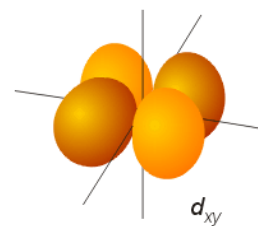
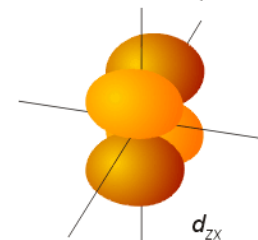
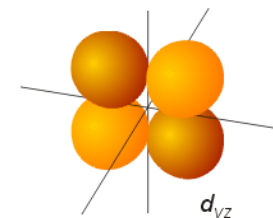
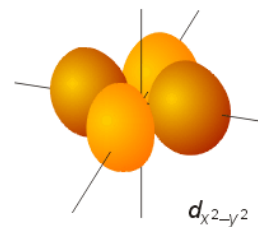
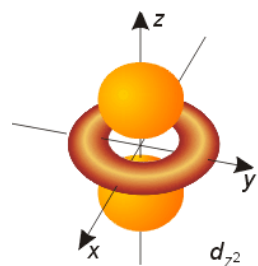
Universidade Federal do ABC

Equação de Schrödinger

Funções angulares

Orbital d: $l = 2$ Possíveis soluções:

$$\frac{x^2}{r^2}; \frac{y^2}{r^2}; \frac{z^2}{r^2}; \frac{xy}{r^2}; \frac{xz}{r^2}; \frac{yz}{r^2}$$



paridades dos orbitais:

s = g (par)

p = u (ímpar)

d = g

f = u



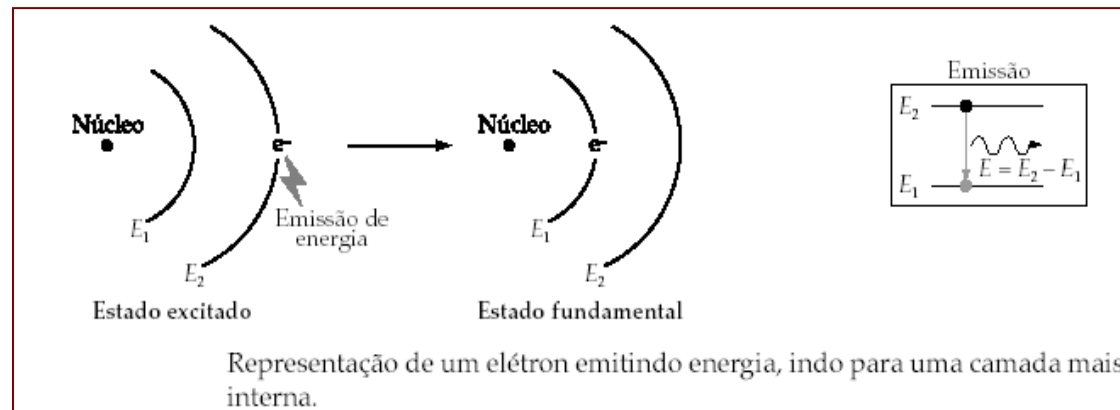
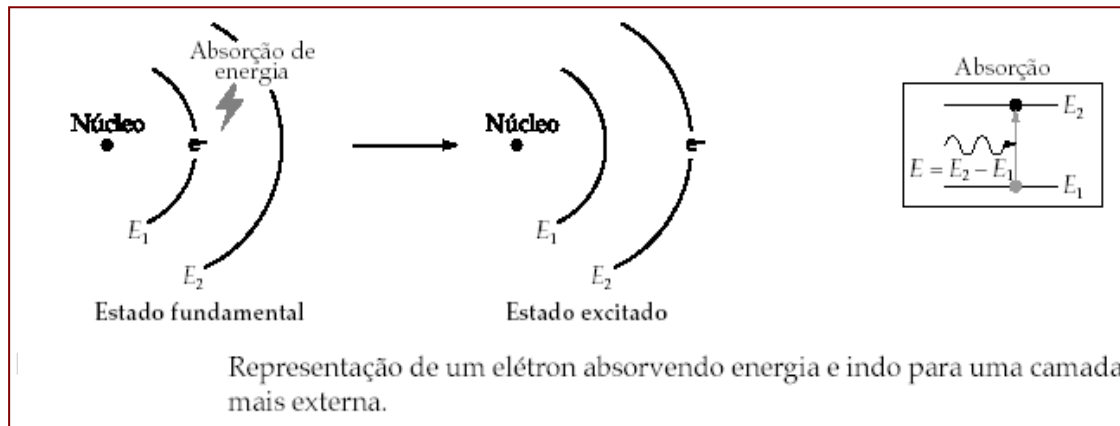
Universidade Federal do ABC

Termos espectroscópicos

- Modelo Atômico de Bohr
 - Absorção e emissão atômicas



Modelo atômico de Bohr



Átomos possuem regiões (órbitas) específicas disponíveis para acomodar os seus elétrons - as chamadas camadas eletrônicas.



Universidade Federal do ABC

Termos espectroscópicos

- Modelo Atômico de Bohr
 - Absorção e emissão atômicas
 - Os níveis de energia são determinados **termos**
- São classificados de acordo com a combinação vetorial de momento angular, **L**, e momento de spin, **S**.

São designados da seguinte forma:

$$S_L$$

S = multiplicidade de spin ($2S+1$)

L = Letra maiúscula de acordo com L (0 = S; 1 = P; 2 = D; 3 = F)

Multiplicidades:

1 = Singleto

2 = Dubleto

3 = Tripleto

4 = Quarteto

5 = Quintupleto.

Para H?

Para He: ?

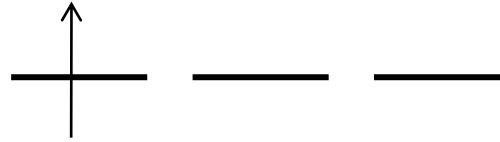


Universidade Federal do ABC

Átomos polieletrônicos

Termos espectroscópicos

Caso 1: *H => 2p¹



Para átomos polieletrônicos também é necessário determinar o número de maneiras de arranjar vários elétrons entre os orbitais disponíveis

Microestados

Os microestados devem seguir o princípio da exclusão de Pauli:

Cada elétron terá um único conjunto de quatro números quânticos

$$ME = \frac{n!}{e!h!}$$

n = número de sítio de elétrons nos orbitais

e = número de elétrons disponíveis

h = número de sítios livres (n-e)



Universidade Federal do ABC

Átomos polieletrônicos

Termos espectroscópicos

Caso 1: Camada cheia

$1s$

Caso 2: Configuração eletrônica incompleta

$2p^2$

$$ME = \frac{n!}{e!h!}$$

Tabela de microestados

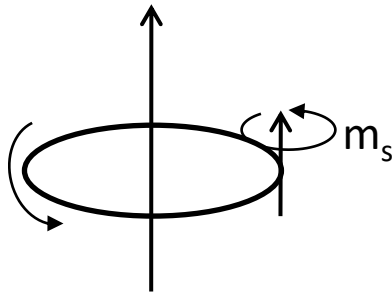


Universidade Federal do ABC

Átomos polieletrônicos

Termos espectroscópicos

Acoplamento spin-orbital



Interação do momento angular de rotação da nuvem eletrônica com o momento angular de spin, resulta em um momento angular total j

$$J = |L + S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|$$

$S L_J$

S = multiplicidade de spin ($2S+1$)

L = Letra maiúscula de acordo com L

J = Acoplamento spin orbital



Universidade Federal do ABC

Átomos polieletrônicos

Termos espectroscópicos

- O esquema apresentado é conhecido como esquema **Russell-Saunders** (modelo vetorial do átomo)

$$p^1 = p^5 \quad 2P$$

$$p^2 = p^4 \quad 1S, 1D, 3P$$

$$p^3 \quad 2P, 2D, 4S$$

$$d^2 = d^8 \quad 1S, 1D, 1G, 3P, 3F$$

$$d^3 = d^7 \quad 2P, 2D(2x), 2F, 2G, 2H, 4P, 4F$$

$$d^4 = d^6 \quad 1S(2x), 1D(2x), 1F, 1G(2x), 1I, 3P(2x), 3D, 3F(2x), 3G, 3H, 5D$$

$$d^5 \quad 2S, 2P, 2D(3x), 2F(2x), 2G(2x), 2H, 2I, 4P, 4D, 4F, 4G, 6S$$



Universidade Federal do ABC

Átomos polieletrônicos

Repulsão intereletrônica

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{ze^2}{r^2} \right) \Psi = E\Psi$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{ze^2}{r^2} \right) + \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi$$

$$\Psi = N[\psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \pm \psi_1(2) \cdot \psi_2(1)][\alpha(1)\beta(2) \pm \alpha(2)\beta(1)]$$

mesmo spin

-

+

spin opostos

+

-

Princípio de Pauli: A função de onda deve ser antissimétrica com respeito à troca de posição ou spin de 2 elétrons



Universidade Federal do ABC

Átomos polieletrônicos

Estimativa da repulsão intereletrônica

$$E_{ri} \approx \left\langle \psi_{poli} \left| \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \psi_{poli} \right\rangle$$

Pode ser expressa em termos de **parâmetros de Racah** (A, B e C)

$${}^1S \rightarrow A + 14 B = 7C$$

$${}^1G \rightarrow A + 4 B + 2C$$

$${}^3P \rightarrow A + 7 B$$

$${}^1D \rightarrow A - 3 B + 2C$$

$${}^3F \rightarrow A - 8 B$$

Configuração	Íon	B	C
3d ²	Ti ²⁺	718	2629
	V ³⁺	861	4165
3d ³	Cr ⁴⁺	1039	4238
	Sc ⁺	480	
	V ²⁺	766	2855
3d ⁴	Cr ³⁺	918	3850
	Mn ⁴⁺	1064	
3d ⁵	Cr ²⁺	830	3430
	Mn ³⁺	1140	3675
3d ⁶	Mn ²⁺	960	3325
	Fe ²⁺	1058	3901
3d ⁷	Co ³⁺	1100	
	Co ²⁺	971	4366
3d ⁸	Ni ²⁺	1041	4831
4d ³	Mo ³⁺	610	
4d ⁶	Rh ³⁺	720	
4d ⁷	Rh ²⁺	620	4002
4d ⁸	Pd ²⁺	683	2620
5d ²	Os ⁶⁺	780	
5d ³	Re ⁴⁺	650	
	Ir ⁶⁺	810	
5d ⁴	Os ⁴⁺	700	
5d ⁶	Ir ³⁺	660	
	Pt ⁴⁺	720	
5d ⁸	Pt ²⁺	600	



Universidade Federal do ABC

Fim da primeira parte