

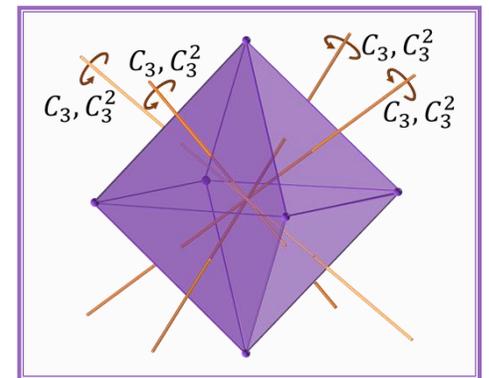
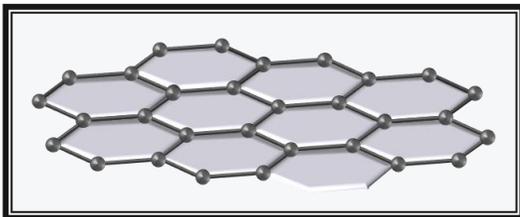


Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409

Lucy V. C. Assafí

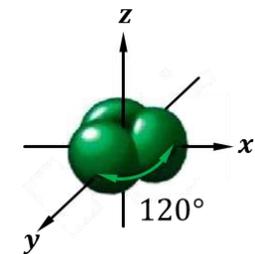
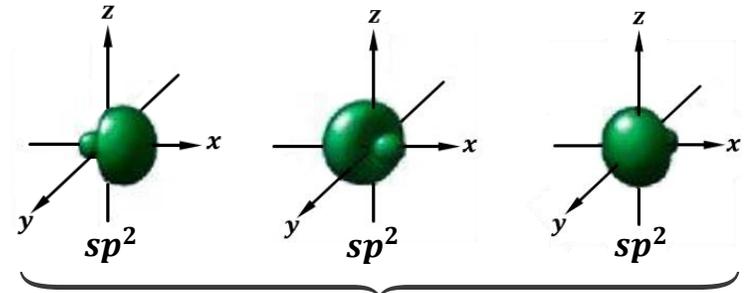
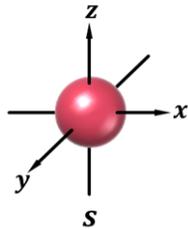
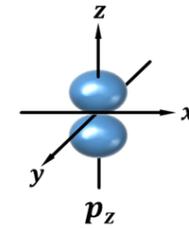
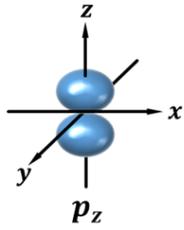
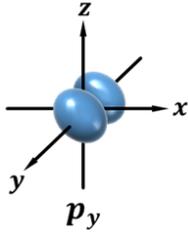
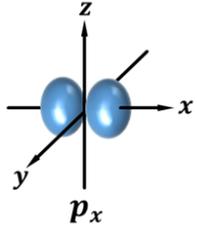
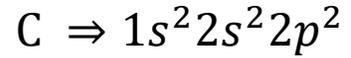
Instituto de Física
Universidade de São Paulo





O Grupo da Equação de Schrödinger

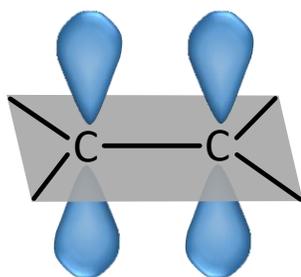
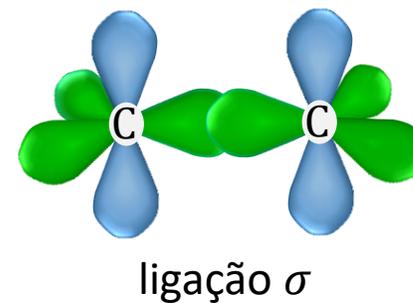
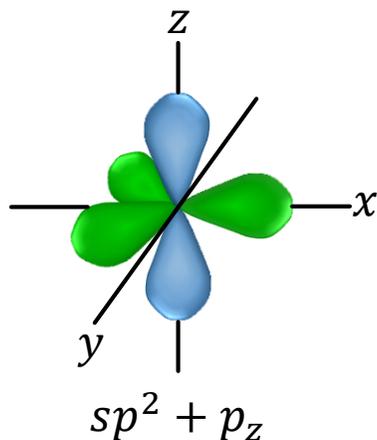
Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo) \Rightarrow hibridização sp^2 do átomo de C e as ligações σ e π :



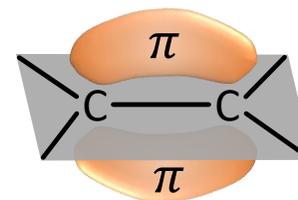


O Grupo da Equação de Schrödinger

Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo) \Rightarrow hibridização sp^2 do átomo de C e as ligações σ e π :



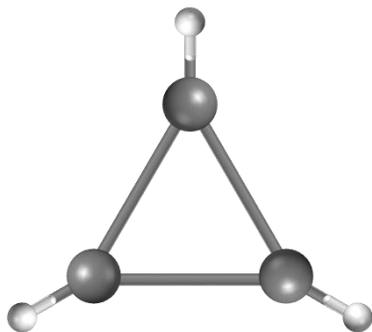
superposição dos orbitais
 p_z levando à ligação π





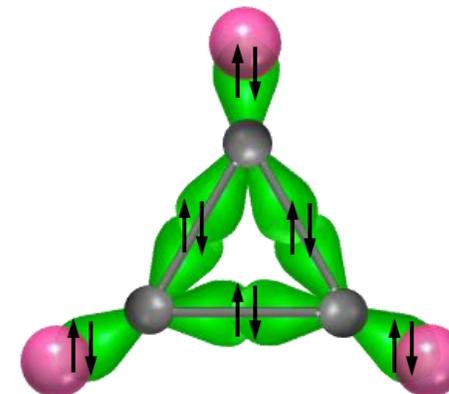
O Grupo da Equação de Schrödinger

Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo)

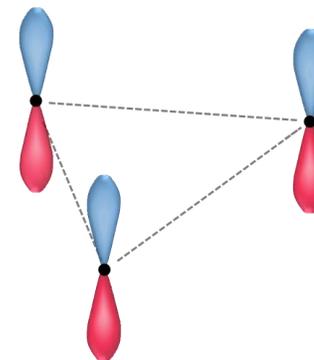


$$\left. \begin{array}{l} \text{Cada C} = 4 \text{ elétrons} \\ \text{Cada H} = 1 \text{ elétron} \end{array} \right\} \Rightarrow 15 \text{ elétrons}$$

$$C_3H_3^+ \Rightarrow 14 \text{ elétrons}$$



- orbitais mais baixos ocupados estão relacionados com as ligações σ : # de elétrons = $6 (C - C) + 6 (C - H) = 12$ elétrons
- orbitais mais altos ocupados estão relacionados com as ligações π (p_z):
de elétrons = $3 - 1 = 2$ elétrons



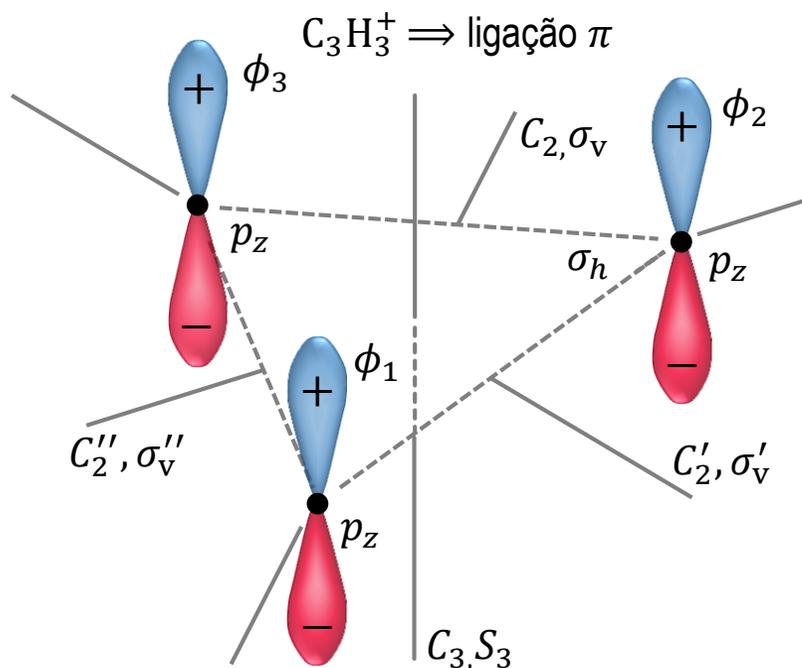


O Grupo da Equação de Schrödinger



Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo): **simetria** \Rightarrow com que representações do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam e como se combinam?

1. Grupo?



Tem um eixo principal C_3 perpendicular ao plano da molécula, três eixos C_2 no plano da molécula, σ_h perpendicular ao eixo C_3 , três σ_v paralelos aos eixos C_2 e rotações impróprias S_3 em torno do eixo principal

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	-1	1	1	-1	1
E'	2	0	-1	2	0	-1
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	-1	1	-1	1	-1
E''	2	0	-1	-2	0	1

Ciclopropenilo \Rightarrow molécula aromática: número de elétrons π é igual a 2.

Aromaticidade \Rightarrow é uma propriedade química na qual certos sistemas são mais estáveis do que deveriam ser, são mais simétricos do que se presumia e não reagem facilmente com outras substâncias.

Regra de Hückel \Rightarrow estima se uma molécula em anel cíclica terá propriedades aromáticas: uma molécula é aromática quando o número dos seus elétrons π é igual a $4n + 2$, onde n é zero ou inteiro positivo.



O Grupo da Equação de Schrödinger



Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo): **simetria** \Rightarrow com que representações do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam e como se combinam?

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	-1	1	1	-1	1
E'	2	0	-1	2	0	-1
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	-1	1	-1	1	-1
E''	2	0	-1	-2	0	1

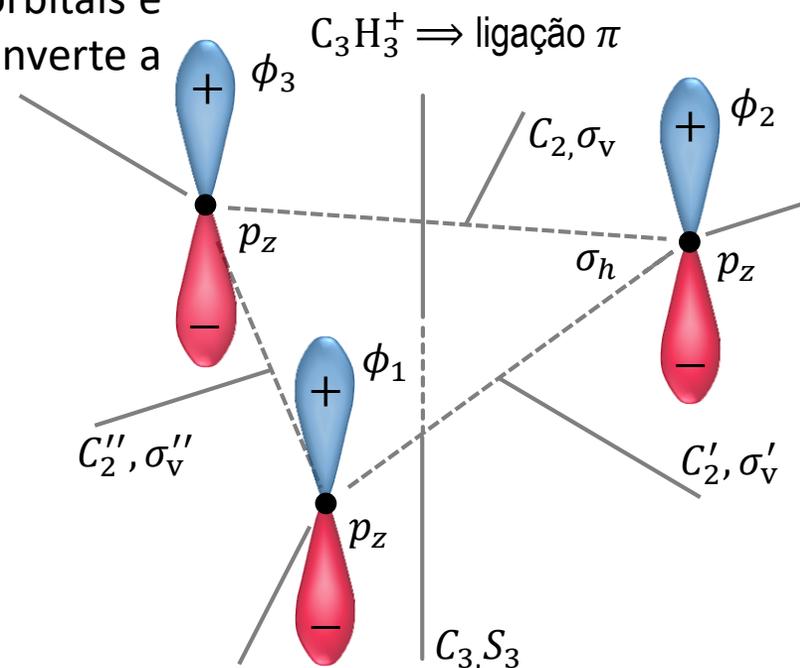
2. Traços das matrizes dos operadores de transformação dos orbitais p_z (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)?

Aplicar as operações na figura e encontrar os elementos da diagonal das matrizes.

- i. **operação E:** mantém os 3 orbitais inalterados \therefore é a matriz identidade e $\chi(E) = 3$;
- ii. **rotações C_2 :** trocam de posição dois orbitais e o terceiro, que não muda de posição, inverte a polarização $\therefore \chi(C_2) = -1$;

Por exemplo:

$$\Gamma(C_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$





O Grupo da Equação de Schrödinger

Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo): **simetria** \Rightarrow com que representações do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam e como se combinam?

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	-1	1	1	-1	1
E'	2	0	-1	2	0	-1
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	-1	1	-1	1	-1
E''	2	0	-1	-2	0	1

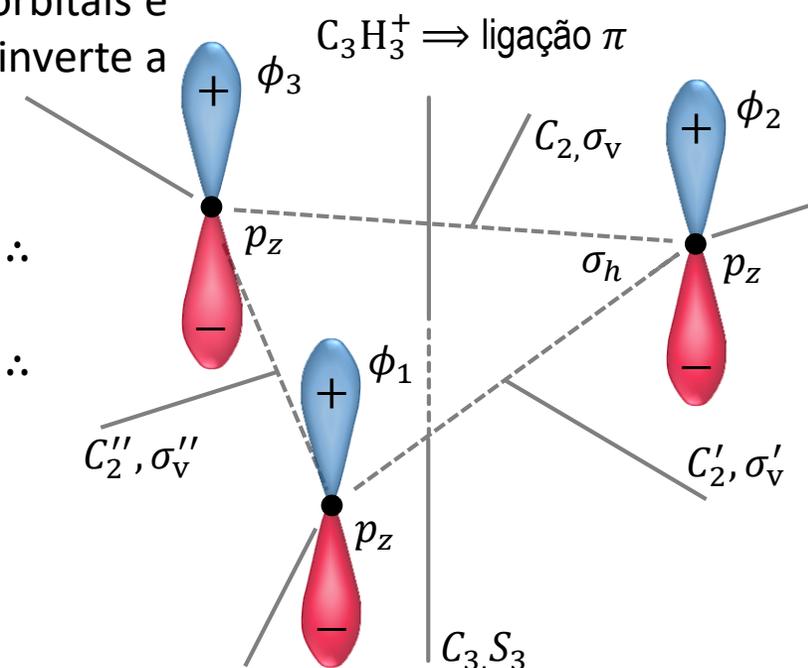
2. Traços das matrizes dos operadores de transformação dos orbitais p_z (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3)?

Aplicar as operações na figura e encontrar os elementos da diagonal das matrizes.

- i. **operação E:** mantém os 3 orbitais inalterados \therefore é a matriz identidade e $\chi(E) = 3$;
- ii. **rotações C_2 :** trocam de posição dois orbitais e o terceiro, que não muda de posição, inverte a polarização $\therefore \chi(C_2) = -1$;

- iii. **rotações C_3 :** trocam de posição os três orbitais $\therefore \chi(C_3) = 0$
- iv. **σ_h :** mantém a posição dos 3 orbitais, mas inverte a polarização de todos $\therefore \chi(\sigma_h) = -3$;
- v. **σ_v :** trocam de posição dois orbitais e o terceiro mantém-se inalterado $\therefore \chi(\sigma_v) = 1$;
- vi. **rotações impróprias S_3 :** trocam de posição os três orbitais $\therefore \chi(S_3) = 0$.

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
$\Gamma(p_z)$	3	-1	0	-3	1	0





O Grupo da Equação de Schrödinger



Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo): **simetria** \Rightarrow com que representações do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam e como se combinam?

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	-1	1	1	-1	1
E'	2	0	-1	2	0	-1
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	-1	1	-1	1	-1
E''	2	0	-1	-2	0	1
$\Gamma(p_z)$	③	-1	0	-3	1	0

3. Reduzir $\Gamma(p_z)$ nas representações irreduzíveis do grupo:

$$n_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{\mu=1}^p N_\mu \chi^{*\alpha}(C_\mu) \chi^\Gamma(C_\mu)$$

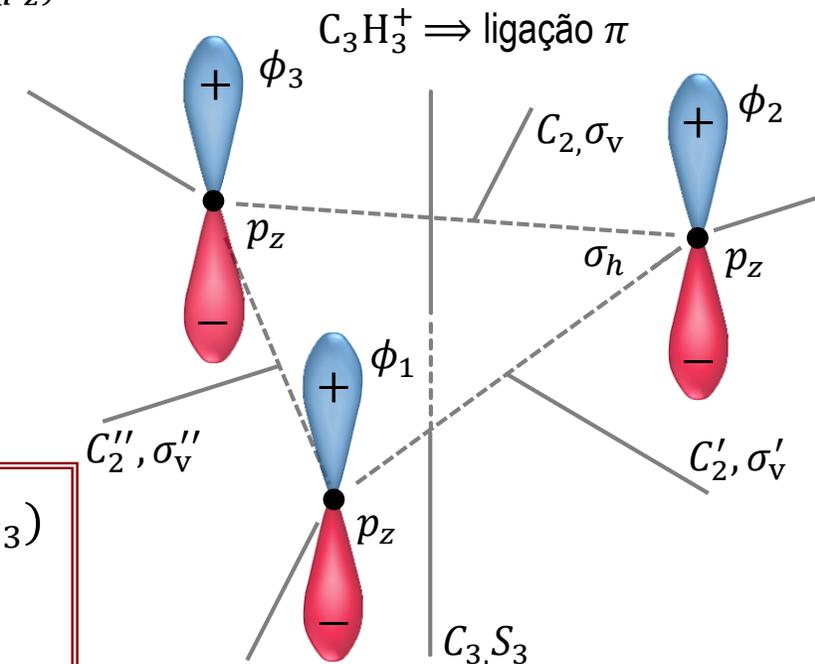
Soma estas duas: $A''_2 \oplus E'' = \Gamma(p_z)$

4. Aplicar os operadores de projeção $\mathcal{P}^{(A''_2)}$ e $\mathcal{P}^{(E'')}$ para obter funções projetadas nos subespaços das representações. Com isso obtém-se

$$\psi_{A''_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \Rightarrow \text{simétrica}$$

$$\psi_{E''}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_{E''}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$$





O Grupo da Equação de Schrödinger

Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo): **simetria** \Rightarrow com que representações do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam e como se combinam?

4. Aplicar os operadores de projeção $\mathcal{P}^{(A_2'')}$ e $\mathcal{P}^{(E'')}$ para obter funções projetadas nos subespaços das representações:

$$\mathcal{P}^{(A_2'')} = \frac{1}{12} \sum_R \chi^{(A_2'')}(R) P_R$$

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
A_2''	1	-1	1	-1	1	-1

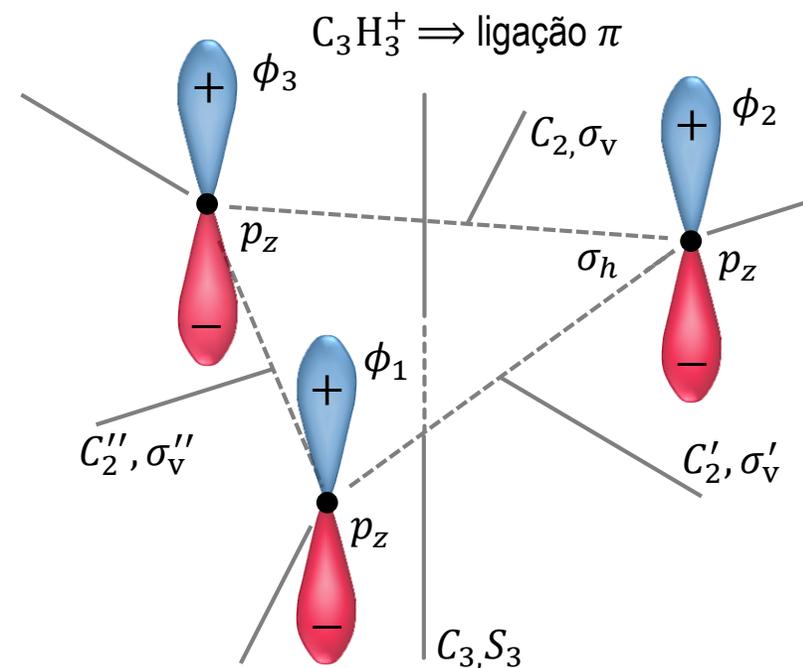
$$\mathcal{P}^{(A_2'')} \phi_1 \approx (1)P_E \phi_1 + (1)P_{C_3} \phi_1 + (1)P_{C_3^2} \phi_1 + (-1)P_{C_2} \phi_1 + (-1)P_{C_2'} \phi_1 + (-1)P_{C_2''} \phi_1 + (-1)P_{\sigma_h} \phi_1 + (-1)P_{S_3} \phi_1 + (-1)P_{S_3^5} \phi_1 + (1)P_{\sigma_v} \phi_1 + (1)P_{\sigma_v'} \phi_1 + (1)P_{\sigma_v''} \phi_1$$

Temos: $P_E \phi_1 = \phi_1$; $P_{C_3} \phi_1 = \phi_2$; $P_{C_3^2} \phi_1 = \phi_3$; $P_{C_2} \phi_1 = -\phi_1$; $P_{C_2'} \phi_1 = -\phi_2$; $P_{C_2''} \phi_1 = -\phi_3$;
 $P_{\sigma_h} \phi_1 = -\phi_1$; $P_{S_3} \phi_1 = -\phi_2$; $P_{S_3^5} \phi_1 = -\phi_3$; $P_{\sigma_v} \phi_1 = \phi_1$; $P_{\sigma_v'} \phi_1 = \phi_2$; $P_{\sigma_v''} \phi_1 = \phi_3$.

$$\text{Portanto: } \mathcal{P}^{(A_2'')} \phi_1 \approx \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 = 4(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \sim \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \Rightarrow \mathcal{P}^{(A_2'')} \phi_1 \sim \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$$

A função $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3$ constitui uma base para a representação irreduzível A_2'' . Se ϕ_1, ϕ_2 e ϕ_3 forem ortonormais entre si, a função de base da representação irreduzível A_2'' , depois de normalizada, é

$$\psi_{A_2''} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$





O Grupo da Equação de Schrödinger



Exemplo: A ligação π do $C_3H_3^+$ (ciclopropenilo): **simetria** \Rightarrow com que representações do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam e como se combinam?

4. Aplicar os operadores de projeção $\mathcal{P}^{(A_2'')}$ e $\mathcal{P}^{(E'')}$ para obter funções projetadas nos subespaços das representações:

$$\mathcal{P}^{(E'')} = \frac{2}{12} \sum_R \chi^{(E'')}(R) P_R$$

D_{3h}	E	$3C_2$	$2C_3$	σ_h	$3\sigma_v$	$2S_3$
E''	2	0	-1	-2	0	1

$$\mathcal{P}^{(E'')} \phi_1 \approx (2)P_E \phi_1 + (-1)P_{C_3} \phi_1 + (-1)P_{C_3^2} \phi_1 + (0)P_{C_2} \phi_1 + (0)P_{C_2'} \phi_1 + (0)P_{C_2''} \phi_1 + (-2)P_{\sigma_h} \phi_1 + (1)P_{S_3} \phi_1 + (1)P_{S_3^5} \phi_1 + (0)P_{\sigma_v} \phi_1 + (0)P_{\sigma_v'} \phi_1 + (0)P_{\sigma_v''} \phi_1$$

$$\Rightarrow \mathcal{P}^{(E'')} \phi_1 \sim 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$$

Normalizando: $\psi_{E''}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \Rightarrow$ uma das funções que constituem a base para a representação irreduzível E'' .

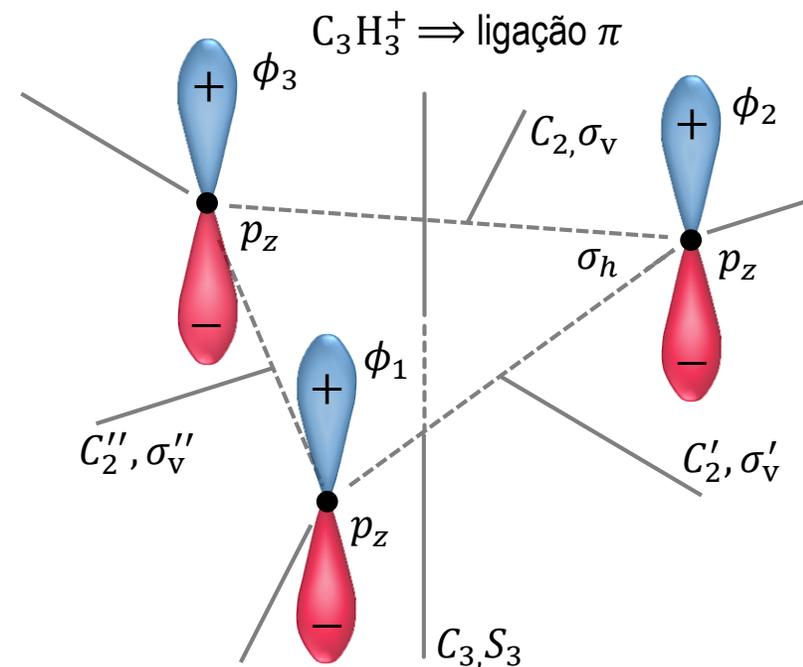
Encontrar sua parceira sem saber as representações matriciais \Rightarrow aplicar $\mathcal{P}^{(E'')}$ em ϕ_2

$\psi = \mathcal{P}^{(E'')} \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) \Rightarrow$ é LI de $\psi_{E''}^{(1)}$, mas não ortogonal $\Rightarrow \psi_{E''}^{(2)}$ deve ser uma combinação linear de $\psi_{E''}^{(1)}$ e ψ .

Portanto basta subtrair a parte dependente de $\psi_{E''}^{(1)}$ e normalizá-la:

$$\psi_{E''}^{(2)} = \psi + a\psi_{E''}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} [(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) + a(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)] \xrightarrow{\text{ortogonalização}} (\psi_{E''}^{(2)} | \psi_{E''}^{(1)}) = 0 \Rightarrow a = \frac{1}{2}$$

$$\text{Assim: } \psi_{E''}^{(2)} \sim \left[(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) + \frac{1}{2}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \right] \sim (\phi_2 - \phi_3) \xrightarrow{\text{normalizando}} \psi_{E''}^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2} (\phi_2 - \phi_3)$$

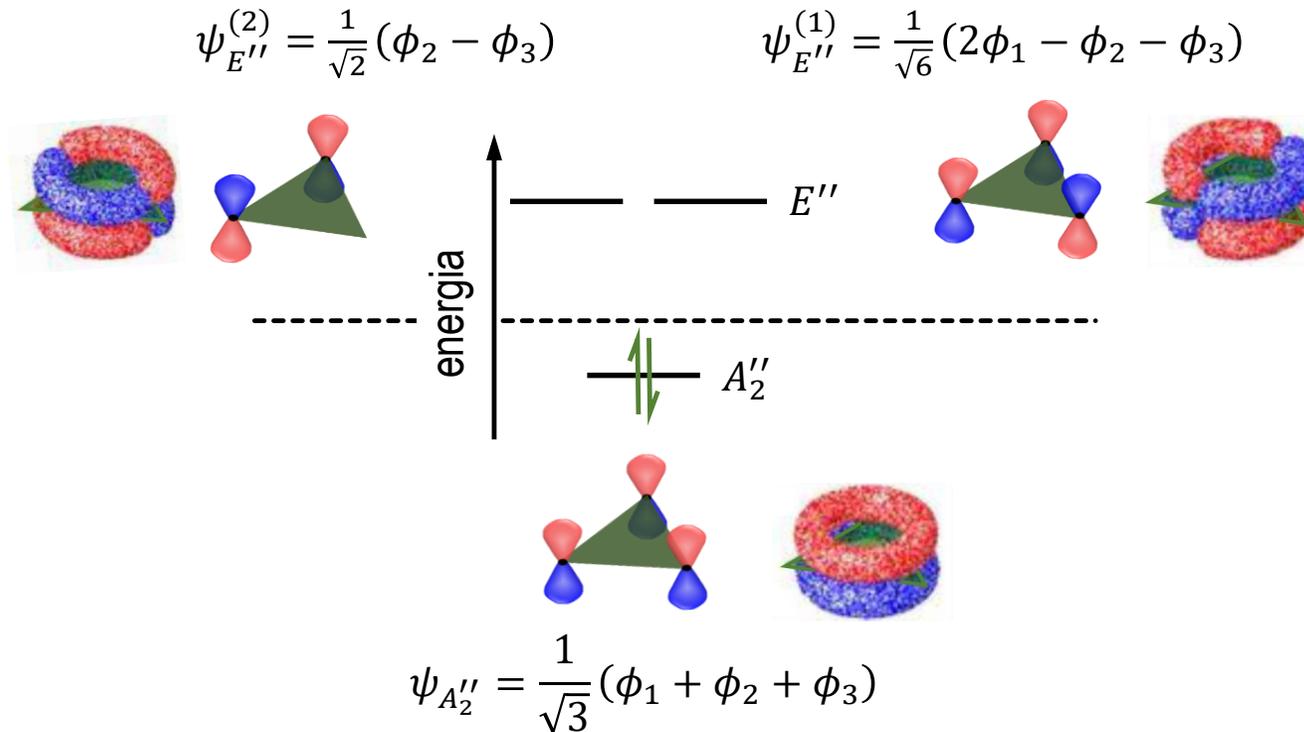




O Grupo da Equação de Schrödinger

A ligação π do $C_3H_3^+$

→ orbitais simetrizados: como se combinam os orbitais atômicos p_z quando da formação do ciclopropenilo: os orbitais moleculares são, neste caso,



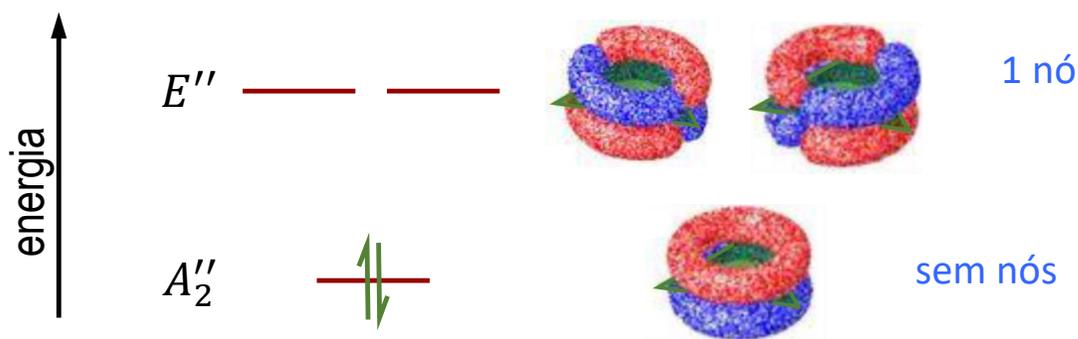


O Grupo da Equação de Schrödinger

A ligação π do $C_3H_3^+$

→ orbitais simetrizados: como se combinam os orbitais atômicos p_z quando da formação do ciclopropenilo

A ligação π do $C_3H_3^+$ (composto aromático \Rightarrow deve ter um conjunto de orbitais moleculares completamente preenchidos)



$$\psi_{E''}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_{E''}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_{A_2''} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

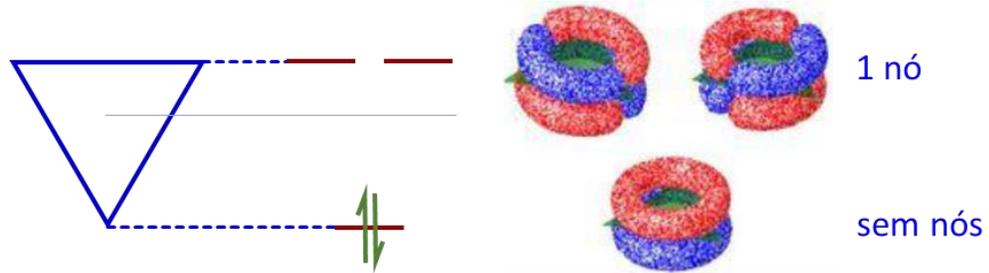


O Grupo da Equação de Schrödinger

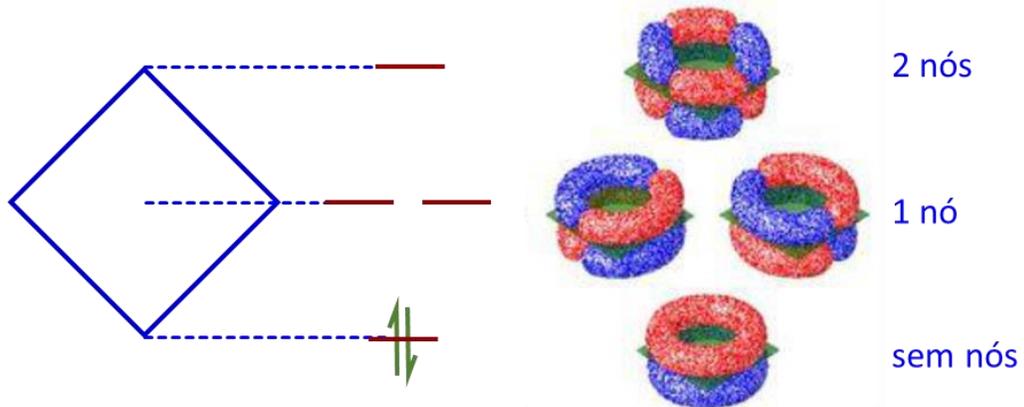


*Ligação π de compostos aromáticos \Rightarrow
apresentam um conjunto de orbitais moleculares completamente preenchidos*

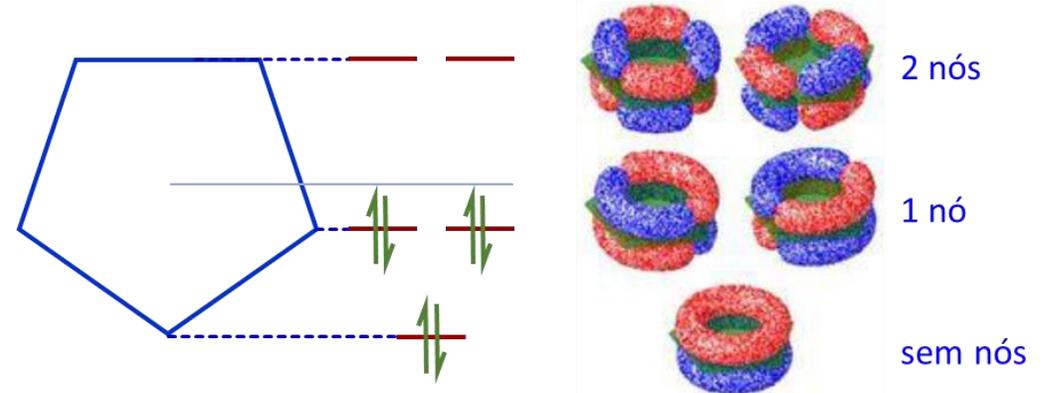
ligação π do $C_3H_3^+$



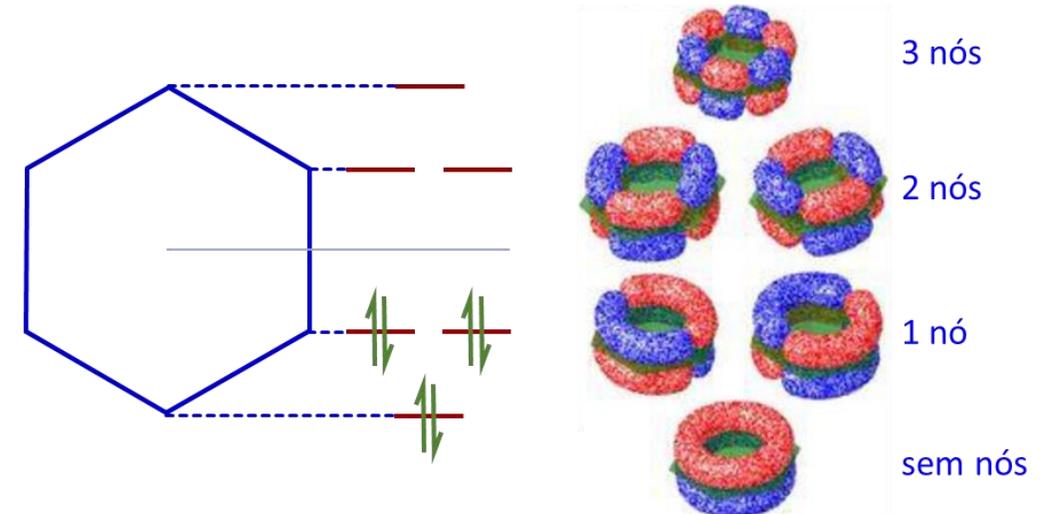
ligação π do $C_4H_4^{+2}$



ligação π do $C_5H_5^-$



ligação π do C_6H_6

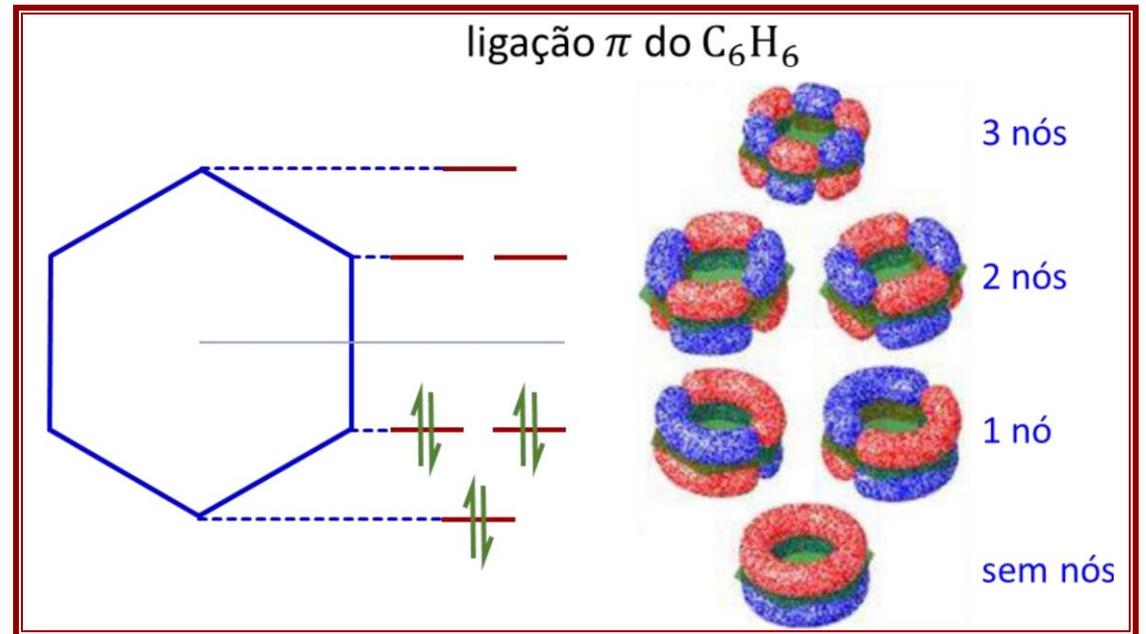
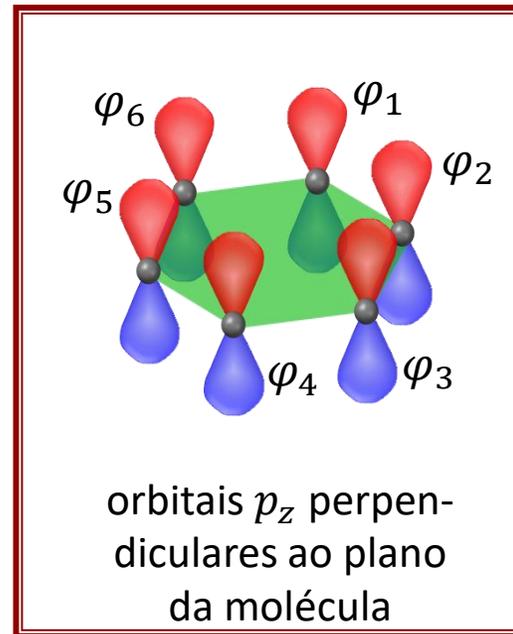
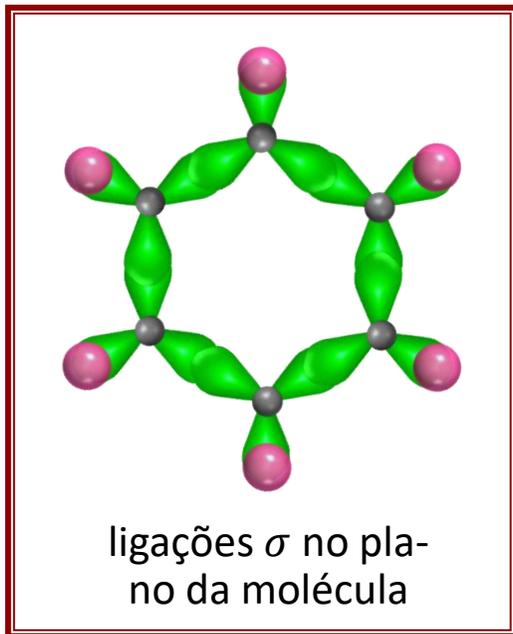




Teoria de grupos: exercício 3

A ligação π da molécula de benzeno: C_6H_6

- ⇒ encontrar o grupo de simetria da molécula (descrever ou desenhar todos os eixos de simetria)
- ⇒ dados os orbitais p_z dos seis átomos de carbono que formam os orbitais moleculares π , encontrar a representação $\Gamma_{p_z}^\pi \Rightarrow$ traços das matrizes dos operadores de transformação dos orbitais p_z ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$)
- ⇒ encontrar com que representações irreduzíveis do grupo da molécula os orbitais p_z se transformam
- ⇒ obter os orbitais simetrizados (e normalizados) da molécula \Rightarrow aplicar dos operadores de projeção para obter as funções projetadas nos subespaços das representações irreduzíveis.



Entregar até terça-feira dia 23 de maio



Fatoração da Equação Secular

Uma aplicação importante da teoria de grupos é na fatoração de uma equação secular. Como exemplo, vamos utilizar o método LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), na aproximação de Hückel, para descrever orbitais do tipo π . Nessa aproximação, que é a versão mais simples do LCAO, a descrição dos elétrons que ocupam os orbitais tipo σ é feita separadamente da descrição dos elétrons que ocupam os orbitais tipo π . Os orbitais moleculares ψ_k , soluções da equação $\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$, são escritos em função de um conjunto de funções de base atômicas φ_i , normalizadas:

$$\psi_k = \sum_i c_i^k \varphi_i \Rightarrow \hat{H} \sum_i c_i^k \varphi_i = E_k \sum_i c_i^k \varphi_i \Rightarrow \sum_i (H_{ji} - ES_{ji}) c_i^k = 0 \Rightarrow \text{sistema de equações lineares e homogêneas}$$

- solução não trivial $\Rightarrow \det[H_{ji} - ES_{ji}] = 0$

$$H_{ii} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_i d\tau \Rightarrow \text{energia eletrônica do orbital atômico } \varphi_i.$$

$$H_{ji} = \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle = \int \varphi_j^* \hat{H} \varphi_i d\tau \Rightarrow \text{energia eletrônica entre pares de orbitais atômicos } \varphi_i \text{ e } \varphi_j.$$

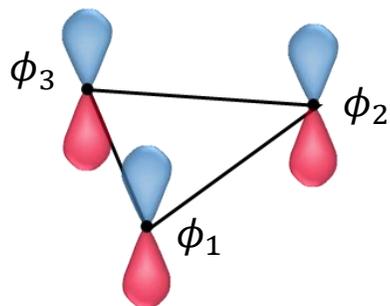
$$S_{ji} = \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle = \int \varphi_j^* \varphi_i d\tau \Rightarrow \text{energia eletrônica de superposição dos orbitais atômicos } \varphi_i \text{ e } \varphi_j.$$

$$\text{Aproximação de Hückel (orbitais } \pi) \Rightarrow \begin{cases} \Rightarrow H_{ji} = 0, \text{ exceto para } \varphi_i \text{ e } \varphi_j \text{ provenientes de átomos vizinhos} \Rightarrow \text{só} \\ \text{interações entre primeiros vizinhos} \Rightarrow H_{ii} = \alpha \text{ e } H_{ji} = \beta \text{ (} j \text{ e } i \text{ vizinhos),} \\ \text{com } \alpha \text{ e } \beta \text{ constants } (\beta < 0). \\ \Rightarrow S_{ji} = 0 \text{ para } j \neq i \Rightarrow \text{superposição nula entre orbitais.} \end{cases}$$



Fatoração da Equação Secular

Exemplo: Vamos aplicar o método de Hückel e a simetria do grupo da equação de Schrödinger para obter as energias orbitais das ligações π do $C_3H_3^-$



$$\Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0$$

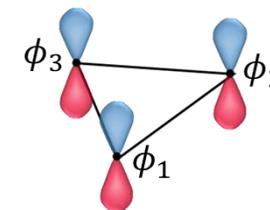
Determinante 3×3 de Hückel, para descrever orbitais do tipo $\pi \Rightarrow$ pode ser bloco-diagonalizado utilizando as funções simetrizadas ψ_α , levando a um bloco unidimensional (representação irreduzível A_2'') e um bloco bidimensional (representação irreduzível E'').



$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_{A_2''} & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E_{E''} & H_{23} \\ 0 & H_{32} & H_{33} - E_{E''} \end{vmatrix} = 0$$



Fatoração da Equação Secular



Cálculo de $E_{A_2''}$ (não degenerado)

$$\Rightarrow H_{11} - E_{A_2''} = 0$$

$$\Rightarrow E_{A_2''} = H_{11} = \langle \psi_{A_2''} | H | \psi_{A_2''} \rangle = \frac{1}{3} \langle \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 | H | \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \rangle = \frac{1}{3} \{ \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_1 | H | \phi_3 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_3 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle \} = \frac{1}{3} \{ \alpha + \beta + \beta + \beta + \alpha + \beta + \beta + \beta + \alpha \} \Rightarrow E_{A_2''} = \alpha + 2\beta$$

Considerando só interação entre vizinhos (Hückel)

Cálculo de $E_{E''}$ (bidegenerado)

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E_{E''} & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E_{E''} \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow H_{22} = \langle \psi_{E''}^{(1)} | H | \psi_{E''}^{(1)} \rangle = \frac{1}{6} \langle 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 | H | 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{6} \{ 4\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle - 2\langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle - 2\langle \phi_1 | H | \phi_3 \rangle - 2\langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_2 | H | \phi_3 \rangle - 2\langle \phi_3 | H | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_2 \rangle + \langle \phi_3 | H | \phi_3 \rangle \} = \frac{1}{6} \{ 4\alpha - 2\beta - 2\beta - 2\beta + \alpha + \beta - 2\beta + \beta + \alpha \} \Rightarrow H_{22} = \alpha - \beta$$

$$\Rightarrow H_{33} = \langle \psi_{E''}^{(2)} | H | \psi_{E''}^{(2)} \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_2 - \phi_3 | H | \phi_2 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{2} \{ \alpha - \beta - \beta + \alpha \} \Rightarrow H_{33} = \alpha - \beta$$

$$\Rightarrow H_{23} = H_{32} = \langle \psi_{E''}^{(1)} | H | \psi_{E''}^{(2)} \rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} \langle 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 | H | \phi_2 - \phi_3 \rangle = \frac{1}{6} \{ 2\beta - 2\beta - \alpha + \beta - \beta + \alpha \} \Rightarrow H_{23} = H_{32} = 0$$

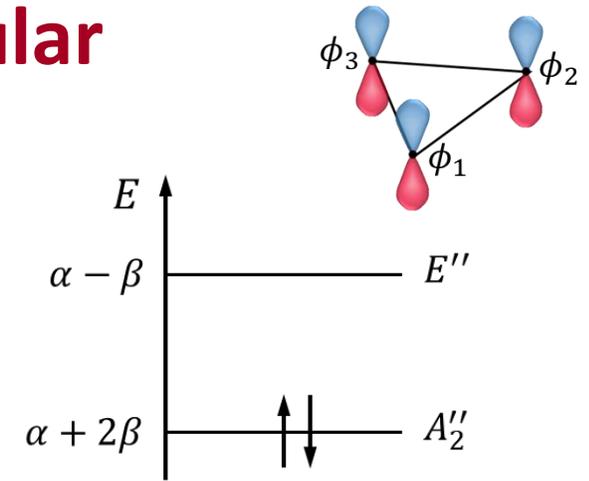
$$\begin{vmatrix} \alpha - \beta - E_{E''} & 0 \\ 0 & \alpha - \beta - E_{E''} \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E_{E''} = \alpha - \beta$$



Fatoração da Equação Secular



A ligação π do $C_3H_3^-$: autovalores de energia na aproximação de Hückel \Rightarrow

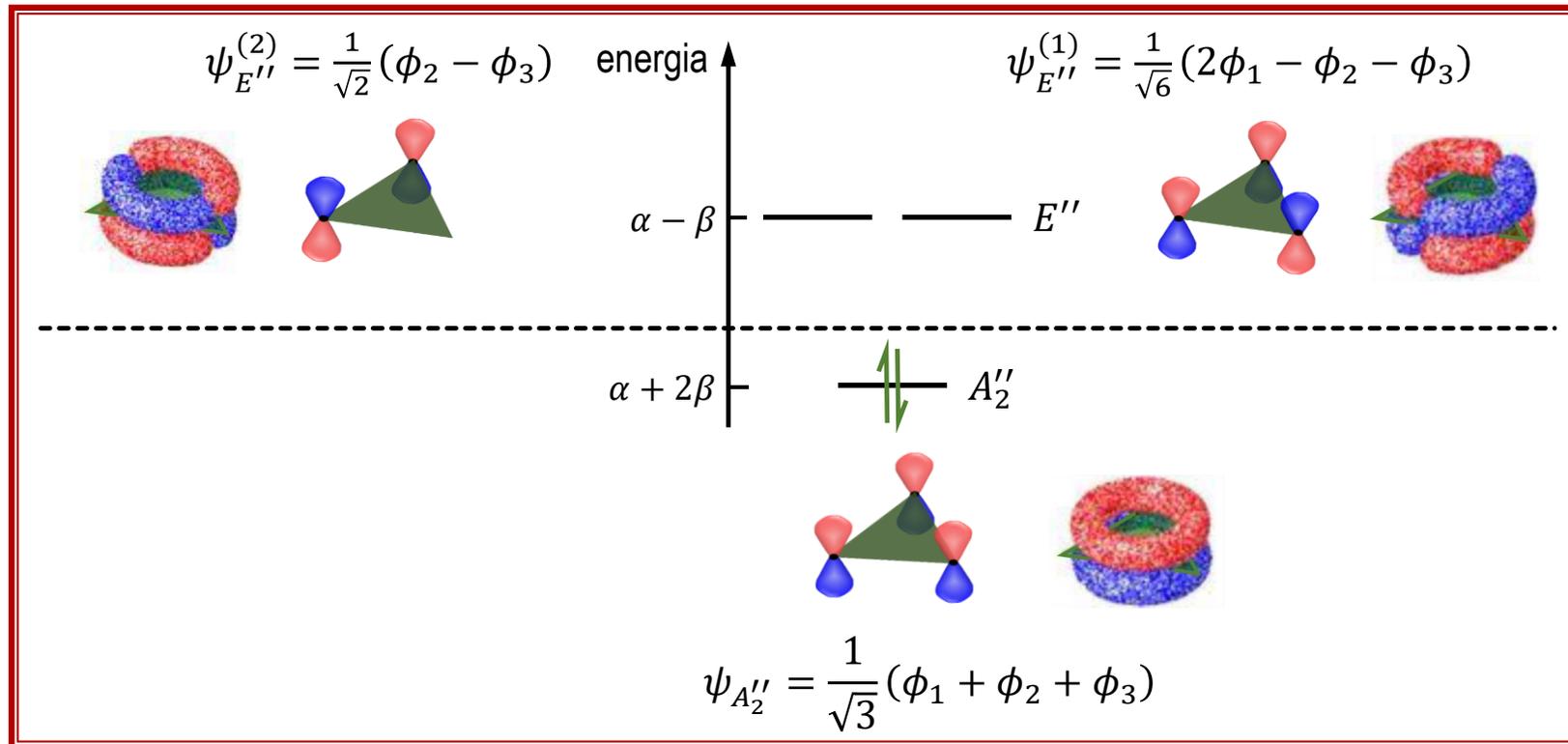
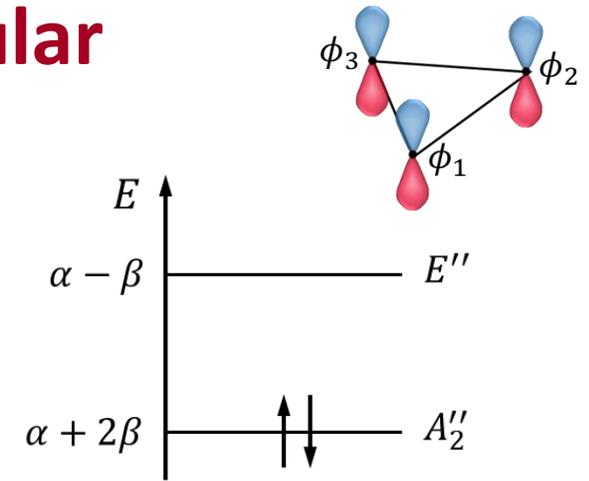




Fatoração da Equação Secular



A ligação π do $C_3H_3^-$: autovalores de energia na aproximação de Hückel \Rightarrow



1 nó

sem nós