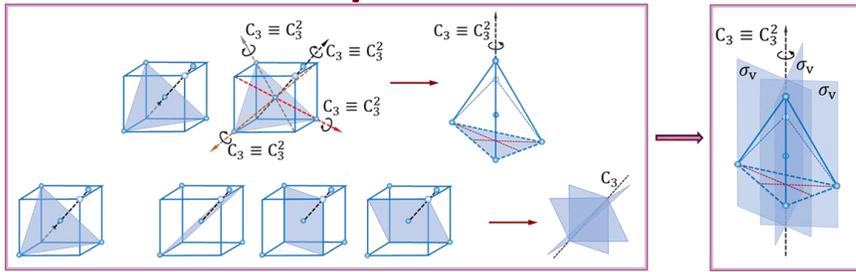


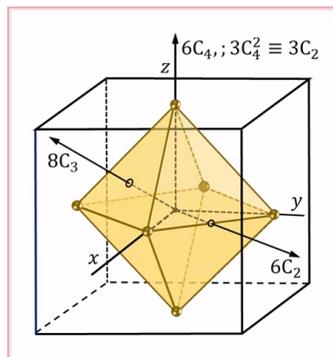
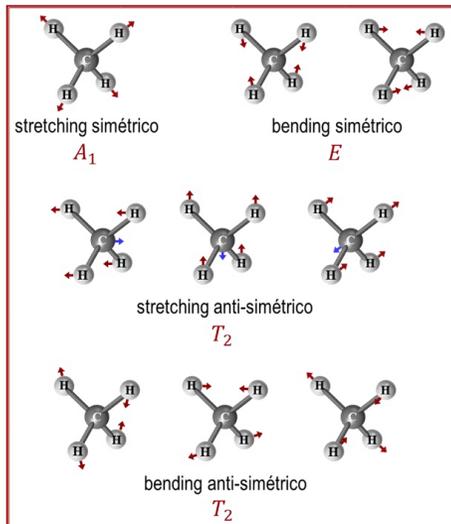


Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assali



Instituto de Física
Universidade de São Paulo



Regras de Seleção e Simetria



Em geral, as aplicações da equação de Schrödinger são reduzidas a determinar elementos de matriz (valores esperados de alguma grandeza física), que representam probabilidades de ocorrência de algum fenômeno, como transições eletrônicas, transições ópticas, etc. → podemos utilizar teoria de grupos na procura de tais elementos que não se anulam (regras de seleção)

Regras de Seleção \Rightarrow podem ser obtidas através da aplicação da teoria de grupos \Rightarrow resposta à pergunta sobre o acoplamento entre dois estados ψ_α e ϕ_β , autofunções do hamiltoniano não perturbado, quando uma perturbação \mathcal{H}' é aplicada ao sistema, ou seja, a teoria de grupos é utilizada para sabermos se o elemento da matriz $\langle \psi_\alpha | \mathcal{H}' | \phi_\beta \rangle$ se anula ou não por simetria.

Vamos considerar que a perturbação \mathcal{H}' não quebra a simetria do sistema e é invariante sob todas as operações de simetria do grupo da equação de Schrödinger $\Rightarrow \langle \psi_\alpha | \mathcal{H}' | \phi_\beta \rangle$ se transformam como escalares (números) e \therefore exibem a simetria completa do grupo \Rightarrow se transformam como a representação totalmente simétrica A_1 .

$\Rightarrow \mathcal{H}' | \phi_\beta \rangle$ envolve o produto direto de duas representações e \therefore se transforma de acordo com uma representação irredutível do grupo da equação de Schrödinger. Se $\mathcal{H}' | \phi_\beta \rangle$ é ortogonal a ψ_α , então $\langle \psi_\alpha | \mathcal{H}' | \phi_\beta \rangle$ é nulo por simetria; caso contrário ele não precisa ser nulo e uma transição entre os estados ψ_α e ϕ_β pode ocorrer.



Regras de Seleção e Simetria

Consideremos os elementos de matriz de uma quantidade f entre o estado final e o inicial:

$$f_{\lambda\kappa}^{ij} = \int \psi_{\lambda}^{(i)} f \phi_{\kappa}^{(j)} d\tau \equiv \langle \psi_{\lambda}^{(i)} | f | \phi_{\kappa}^{(j)} \rangle$$

pertence a λ -ésima linha da i -ésima representação Γ^i

pertence a κ -ésima linha da j -ésima representação Γ^j

Γ^i e Γ^j são representações irredutíveis do grupo de simetria onde o operador hamiltoniano é invariante sob as suas operações e

$$\langle \psi_{\lambda}^{(i)} | \phi_{\kappa}^{(j)} \rangle = 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{se } i \neq j \\ \text{e/ou} \\ \lambda \neq \kappa \end{cases}$$

Se $i = 1$, ou seja, $\Gamma^i = \Gamma^1 \Rightarrow$ representação irredutível totalmente simétrica (A_1, A_{1g}), então $\psi_{\lambda}^{(i)} = \text{const.}$ e então

$$\int \phi_{\kappa}^{(j)} d\tau = 0, \quad j \neq 1$$





Regras de Seleção e Simetria

Se R for um operador de simetria do grupo \mathbb{G} , então:

$$\int F d\tau = \int P_R F d\tau \quad \Rightarrow \quad \text{para todo } R \text{ em } \mathbb{G}$$

função função rodada

Para uma representaçãoo *unidimensional* $\Rightarrow P_R F = cF$, em que c (caráter dessa representação) é um fator numérico e \therefore

$$(1 - c) \int F d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \int F d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{para todo } R \text{ em } \mathbb{G}, \text{ exceto quando } c = 1$$

Se F for uma função geral qualquer, então sempre podemos escrevê-la na forma

$$F = \sum_i F^{(i)}$$

Parte de F que pertence à i -ésima representação irredutível de \mathbb{G}



Regras de Seleção e Simetria

Se R for um operador de simetria do grupo \mathbb{G} , então:

$$\int F d\tau = \int P_R F d\tau \quad \Rightarrow \quad \text{para todo } R \text{ em } \mathbb{G}$$

função função rodada

Para uma representaçãoo *unidimensional* $\Rightarrow P_R F = cF$, em que c (caráter dessa representação) é um fator numérico e \therefore

$$(1 - c) \int F d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \int F d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{para todo } R \text{ em } \mathbb{G}, \text{ exceto quando } c = 1$$

Se F for uma função geral qualquer, então sempre podemos escrevê-la na forma

$$F = \sum_i F^{(i)} \quad \longrightarrow \quad \int F^{(i)} d\tau = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{a não ser que } i = 1 \text{ (representação identidade)}$$

Obs.: Para representações de dimensão maior que um $\Rightarrow \int F d\tau = \sum_i \int F^{(i)} d\tau = \int F^{(1)} d\tau = \frac{1}{h} \int \sum_R P_R F d\tau$



Regras de Seleção e Simetria



$$f_{\lambda\kappa}^{ij} = \int \psi_{\lambda}^{(i)} f \phi_{\kappa}^{(j)} d\tau \neq 0$$

se $f \phi_{\kappa}^{(j)}$ contém uma componente que pertença à λ -ésima linha da i -ésima representação, ou seja, o produto $\psi_{\lambda}^{(i)} f \phi_{\kappa}^{(j)}$ deve conter uma parte invariante com relação a todos os elementos do grupo para que $f_{\lambda\kappa}^{ij} \neq 0$.

\Rightarrow se f for um escalar, ela pertence à representação identidade \Rightarrow por exemplo, se a função for o momento de dipolo do sistema, f tem três componentes que podem pertencer a representações distintas. Suponha que f seja descrita por um conjunto de funções $f^{(\ell)}$ que forme uma base da ℓ -ésima representação de \mathbb{G} :

- a transição entre os estados i e j será proibida se nenhum dos produtos $f^{(\ell)} \phi_{\kappa}^{(j)}$ (ou uma combinação linear desses produtos) pertencer à i -ésima representação. Se a i -ésima representação não estiver contida no produto direto de representações formado por $\Gamma^{(\ell)} \otimes \Gamma^j$, então a transição é proibida.
- $f_{\lambda\kappa}^{ij} \neq 0 \Rightarrow$ o produto direto triplo $\psi_{\lambda}^{(i)} \otimes f^{(\ell)} \otimes \phi_{\kappa}^{(j)}$ ($\Gamma^i \otimes \Gamma^{(\ell)} \otimes \Gamma^j$) deve conter um termo que se transforma como um escalar (ou constante), ou ainda de acordo com a representação irreduzível totalmente simétrica $\Gamma^1 \Rightarrow$ a transição é permitida.



Regras de Seleção e Simetria

Exemplo:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

\longrightarrow

\otimes	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$=$
$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	A_1
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	A_2
$A_1 \otimes E$	2	-1	0	E
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \otimes E$	2	-1	0	E
$E \otimes E$	4	1	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

Seja uma função f descrita por uma base para a representação $\Gamma^{(\ell)} = A_1 \oplus E$. Queremos saber quais são as *transições proibidas* e, para isso vamos encontrar, primeiro, os produtos diretos entre $\Gamma^{(\ell)}$ e Γ^j (que vêm de $f\phi_{\kappa}^{(j)}$):

$\Gamma^{(\ell)}$	\otimes	Γ^j	$=$
$(A_1 \oplus E)$	\otimes	A_1	$= A_1 \otimes A_1 \oplus E \otimes A_1 = A_1 \oplus E$
$(A_1 \oplus E)$	\otimes	A_2	$= A_1 \otimes A_2 \oplus E \otimes A_2 = A_2 \oplus E$
$(A_1 \oplus E)$	\otimes	E	$= A_1 \otimes E \oplus E \otimes E = 2E \oplus A_1 \oplus A_2$

Encontrando $\Gamma^i \otimes \Gamma^{(\ell)} \otimes \Gamma^j$:

Γ^i	\otimes	$\Gamma^{(\ell)}$	\otimes	Γ^j	$=$
A_1	\otimes	$(A_1 \oplus E)$	\otimes	A_2	$= A_2 \oplus E$
A_2	\otimes	$(A_1 \oplus E)$	\otimes	A_1	$= A_2 \oplus E$

\longrightarrow

Não contêm A_1



Regras de Seleção e Simetria



Exemplo:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

\otimes	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$=$
$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	A_1
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	A_2
$A_1 \otimes E$	2	-1	0	E
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \otimes E$	2	-1	0	E
$E \otimes E$	4	1	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

Seja uma função f descrita por uma base para a representação $\Gamma^{(\ell)} = A_1 \oplus E$. Queremos saber quais são as *transições proibidas* e, para isso vamos encontrar, primeiro, os produtos diretos entre $\Gamma^{(\ell)}$ e Γ^j (que vêm de $f\phi_{\kappa}^{(j)}$):

$\Gamma^{(\ell)}$	Γ^j	
$(A_1 \oplus E)$	$\otimes A_1$	$= A_1 \otimes A_1 \oplus E \otimes A_1 = A_1 \oplus E$
$(A_1 \oplus E)$	$\otimes A_2$	$= A_1 \otimes A_2 \oplus E \otimes A_2 = A_2 \oplus E$
$(A_1 \oplus E)$	$\otimes E$	$= A_1 \otimes E \oplus E \otimes E = 2E \oplus A_1 \oplus A_2$

Encontrando $\Gamma^i \otimes \Gamma^{(\ell)} \otimes \Gamma^j$:

Γ^i	\otimes	$\Gamma^{(\ell)}$	\otimes	Γ^j	$=$
A_1	\otimes	$(A_1 \oplus E)$	\otimes	A_2	$= A_2 \oplus E$
A_2	\otimes	$(A_1 \oplus E)$	\otimes	A_1	$= A_2 \oplus E$

Não contêm A_1

 as transições $A_1 \rightarrow A_2$ e $A_2 \rightarrow A_1$ são proibidas



Regras de Seleção e Simetria

$\Gamma^{(\ell)}$	Γ^j
$(A_1 \oplus E) \otimes A_1$	$= A_1 \otimes A_1 \oplus E \otimes A_1 = A_1 \oplus E$
$(A_1 \oplus E) \otimes A_2$	$= A_1 \otimes A_2 \oplus E \otimes A_2 = A_2 \oplus E$
$(A_1 \oplus E) \otimes E$	$= A_1 \otimes E \oplus E \otimes E = 2E \oplus A_1 \oplus A_2$

Γ^i	$\Gamma^{(\ell)}$	Γ^j
E	$(A_1 \oplus E)$	A_2

$$E \otimes (A_1 \oplus E) \otimes A_2 = E \oplus A_1 \oplus A_2 \oplus E \longrightarrow \text{contém } A_1 \longrightarrow \text{a transição } E \rightarrow A_2 \text{ é permitida}$$

Γ^i	$\Gamma^{(\ell)}$	Γ^j
E	$(A_1 \oplus E)$	A_2

$$E \otimes (A_1 \oplus E) \otimes A_2 = E \oplus A_1 \oplus A_2 \oplus E \longrightarrow \text{contém } A_1 \longrightarrow \text{a transição } E \rightarrow A_1 \text{ é permitida}$$

Qualquer que seja a representação $\Gamma^{(\ell)}$ da grandeza f , a transição entre Γ^i e Γ^j será permitida se o produto direto $\Gamma^i \otimes \Gamma^{(\ell)} \otimes \Gamma^j$ contiver a representação irreduzível totalmente simétrica (identidade).



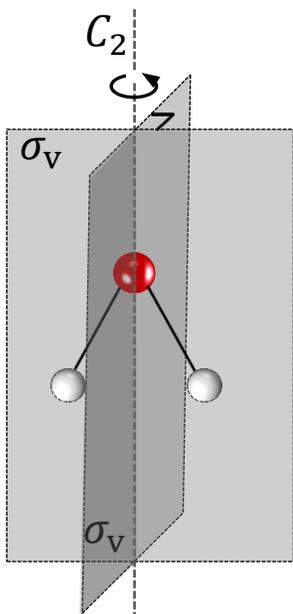
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



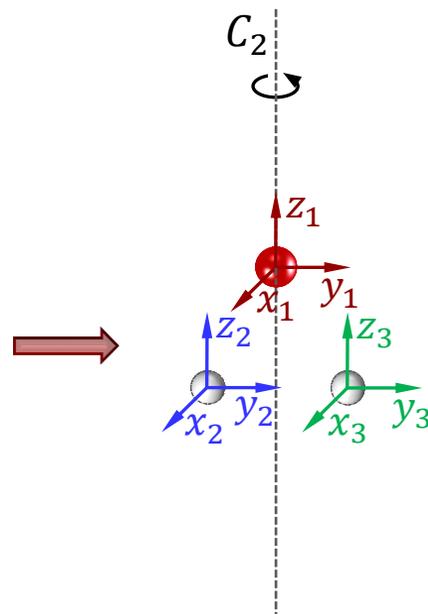
Molécula poliatômica com N átomos: $3N$ graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e $3N - 6$ vibracionais ($3N - 5$ se a molécula for linear).

Movimento vibracional: coordenadas normais fornecem relações entre as simetrias da molécula e as vibrações \Rightarrow cada modo normal de vibração forma uma base para uma representação irredutível do grupo de simetria.

Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Operação E : todos os eixos permanecem nas suas respectivas posições $\therefore \chi(E) = 9$

Rotação C_2 : $z_1 \Rightarrow z_1$; $x_1 \Rightarrow -x_1$; $y_1 \Rightarrow -y_1$ e os eixos das coordenadas "2" mudam de posição com os de coordenadas "3" $\therefore \chi(C_2) = -1$



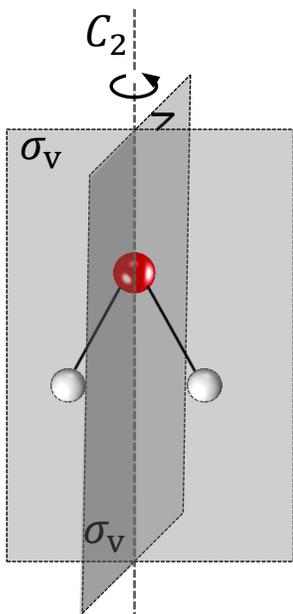
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



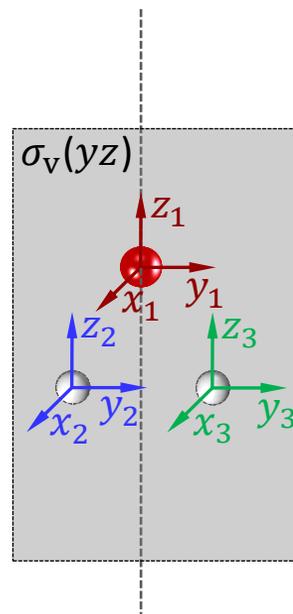
Molécula poliatômica com N átomos: $3N$ graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e $3N - 6$ vibracionais ($3N - 5$ se a molécula for linear).

Movimento vibracional: coordenadas normais fornecem relações entre as simetrias da molécula e as vibrações \Rightarrow cada modo normal de vibração forma uma base para uma representação irredutível do grupo de simetria.

Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ^0	9	-1	1	3		

Reflexão $\sigma_v(xz)$: $z_1 \Rightarrow z_1$; $x_1 \Rightarrow x_1$; $y_1 \Rightarrow -y_1$ e os outros eixos mudam de posição $\therefore \chi(\sigma_v^{xz}) = 1$

Reflexão $\sigma_v(yz)$: $z_1 \Rightarrow z_1$; $y_1 \Rightarrow y_1$; $x_1 \Rightarrow -x_1$; $z_2 \Rightarrow z_2$; $y_2 \Rightarrow y_2$; $x_2 \Rightarrow -x_2$; $z_3 \Rightarrow z_3$; $y_3 \Rightarrow y_3$; $x_3 \Rightarrow -x_3$ $\therefore \chi(\sigma_v^{yz}) = 3$



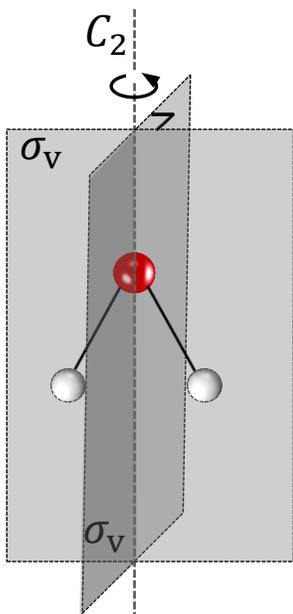
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



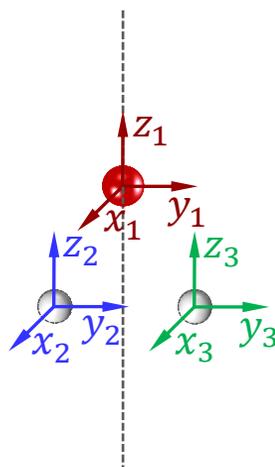
Molécula poliatômica com N átomos: $3N$ graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e $3N - 6$ vibracionais ($3N - 5$ se a molécula for linear).

Movimento vibracional: coordenadas normais fornecem relações entre as simetrias da molécula e as vibrações \Rightarrow cada modo normal de vibração forma uma base para uma representação irredutível do grupo de simetria.

Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ^0	9	-1	1	3		

$$\Gamma^0 = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 3 B_2$$

$$\Gamma^0 = \Gamma^{rot} \oplus \Gamma^{transl} \oplus \Gamma^{vib}$$

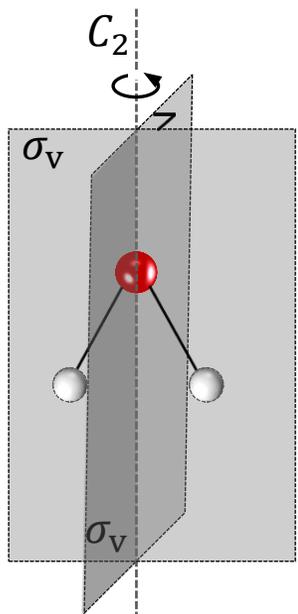
Como saber quais são translação, quais são rotação e quais são vibração?



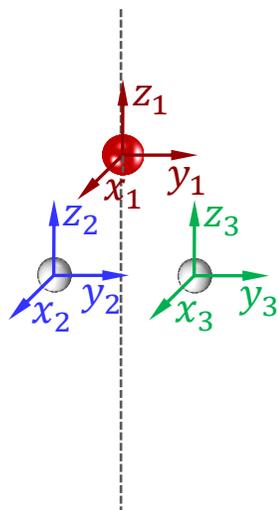
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



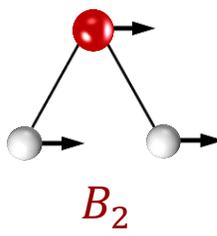
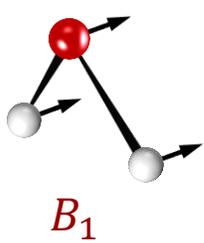
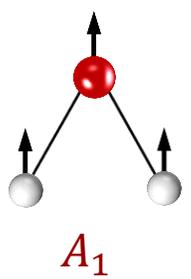
9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$y R_x$	yz
Γ^0	9	-1	1	3		

$$\Gamma^0 = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 3 B_2$$

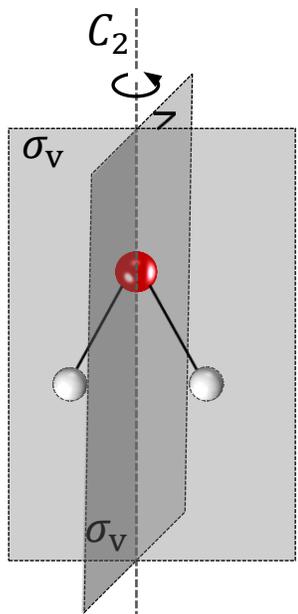
$$\Gamma^{transl} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$



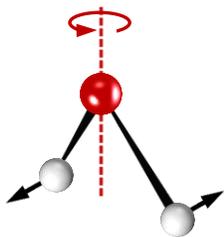
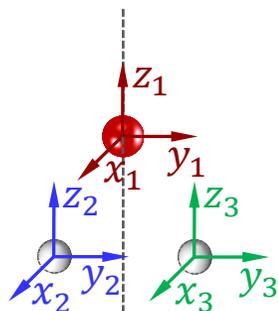


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

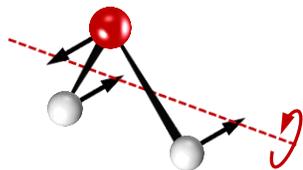
Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



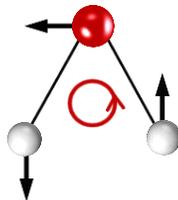
9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



A_2



B_1



B_2

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ^0	9	-1	1	3		

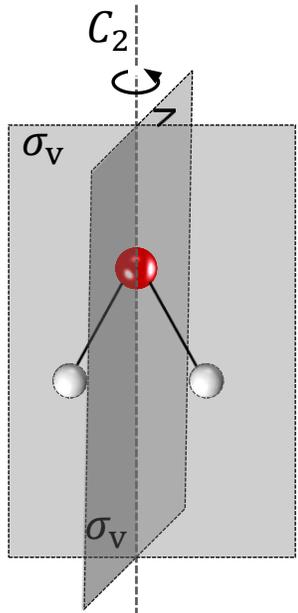
$$\Gamma^0 = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 3 B_2$$

$$\Gamma^{rot} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

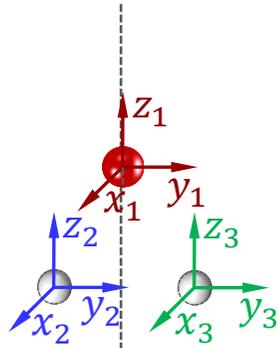


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

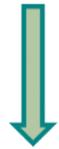
Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$y R_x$	yz
Γ^0	9	-1	1	3		



$$\Gamma^0 = 3 A_1 \oplus A_2 \oplus 2 B_1 \oplus 3 B_2$$

$$\Gamma^{transl} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma^{rot} = A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\Gamma^{vib} = \Gamma^0 - \Gamma^{rot} - \Gamma^{transl} \Rightarrow \Gamma^{vib} = 2 A_1 \oplus B_2$$

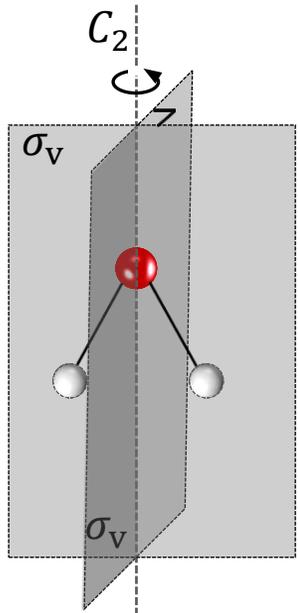
Três modos normais de vibração: 2 se transformando de acordo com a representação A_1 e 1 com a representação B_2 .



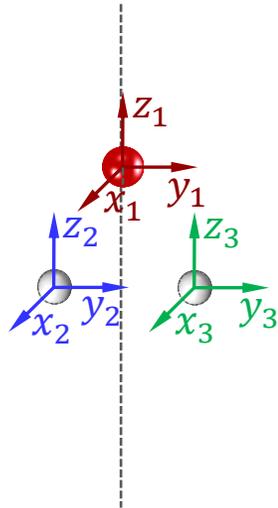
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.



9 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ^0	9	-1	1	3		

$$\Rightarrow \Gamma^{vib} = 2 A_1 \oplus B_2$$

Três modos normais de vibração: 2 se transformando de acordo com a representação A_1 e 1 com a representação B_2 .



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



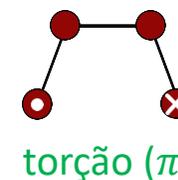
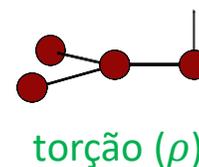
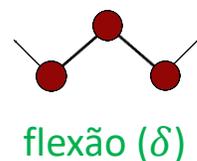
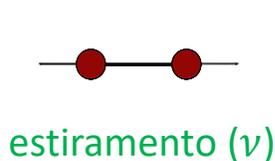
Existem dois modos principais de vibração: o alongamento (stretching mode) e a flexão (bending mode).

Stretching mode ou modo de alongamento: a ligação entre dois átomos não tem um comprimento constante \Rightarrow os átomos vibram em torno da posição de equilíbrio com uma frequência característica \Rightarrow vibração no eixo da ligação.

Bending mode ou flexão: é uma vibração fora do eixo da ligação \Rightarrow leva a uma variação dos ângulos entre as ligações.

Formas de vibrações em moléculas (nomenclatura):

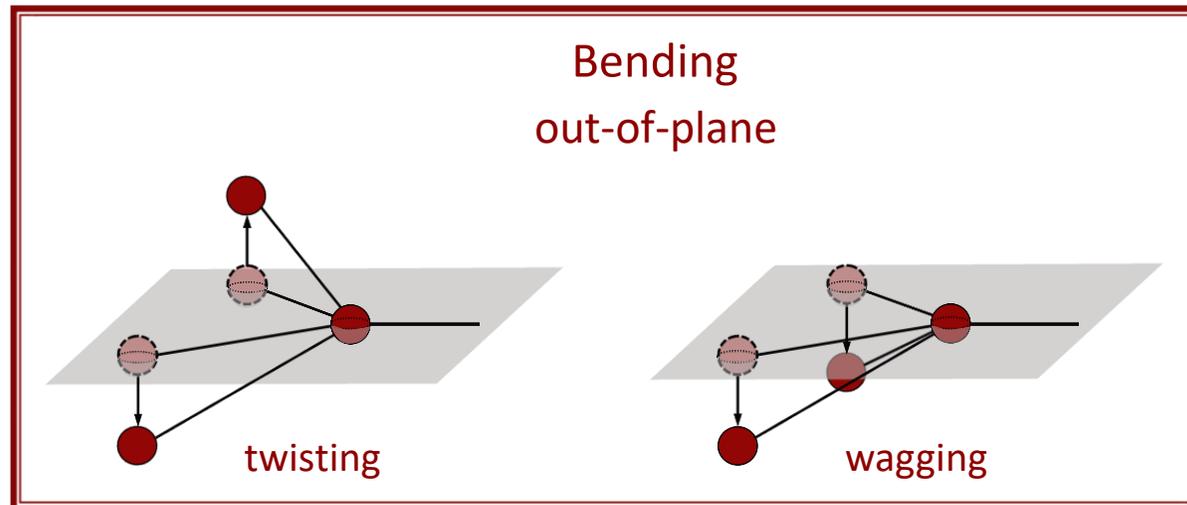
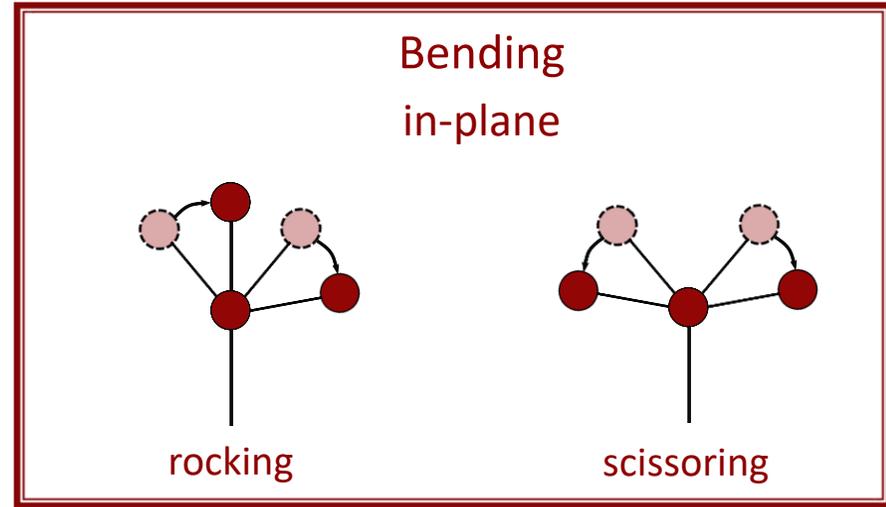
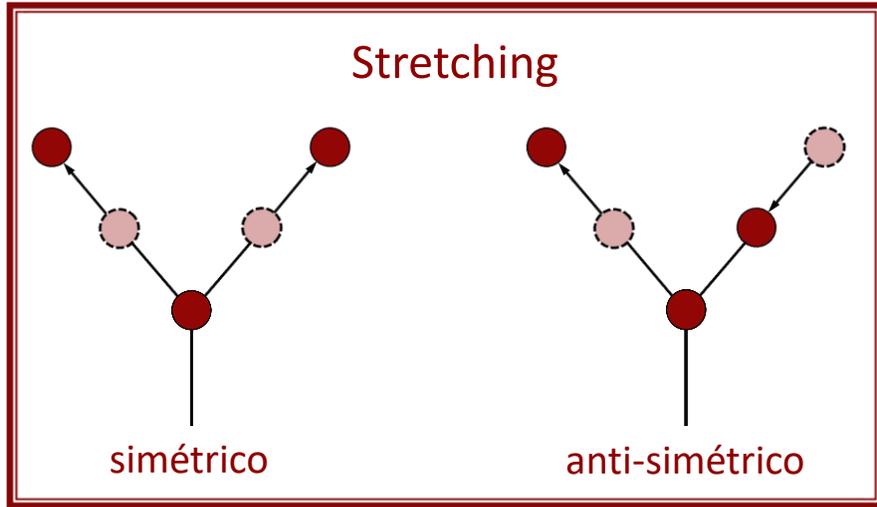
- **stretching mode** (modo de alongamento ou estiramento: ν) \Rightarrow mudança no comprimento das ligações; o número de stretching modes é igual ao número de ligações na molécula;
- **bending mode** (modo de flexão ou inclinação: δ) \Rightarrow mudança no ângulo de ligação formado por 3 átomos;
- **rocking mode** (modo de bamboleio: ρ_r) \Rightarrow mudança no ângulo entre grupos de átomos;
- **wagging mode** (modo de abano: ρ_w) \Rightarrow mudança no ângulo de ligação entre átomos de um mesmo plano atômico;
- **twisting mode** (modo de torção: ρ_t) \Rightarrow mudança no ângulo entre dois planos atômicos;
- **out of plane mode** (modo de torção π) \Rightarrow torções fora dos planos de simetria da molécula.



Em correlação direta com a simetria, os subscritos *s* (simétrico) e *as* (assimétrico) são usados para descrever os diferentes modos de vibração.



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais





Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

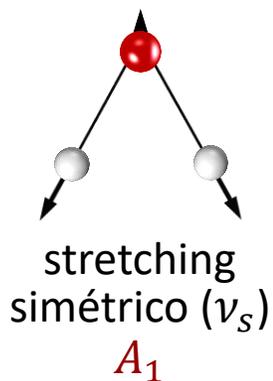


Molécula de água: 9 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 3 vibracionais.

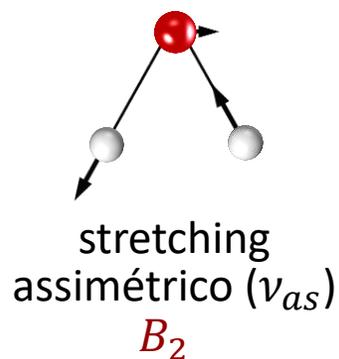
\Rightarrow 3 graus de liberdade vibracionais:

Modos normais de vibração:

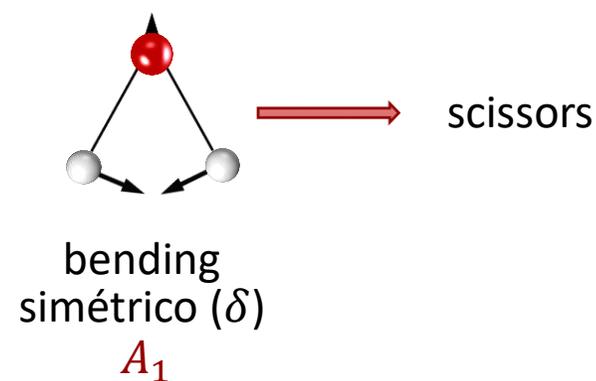
$$\Rightarrow \Gamma^{vib} = 2A_1 \oplus B_2$$



3652 cm^{-1}



3756 cm^{-1}

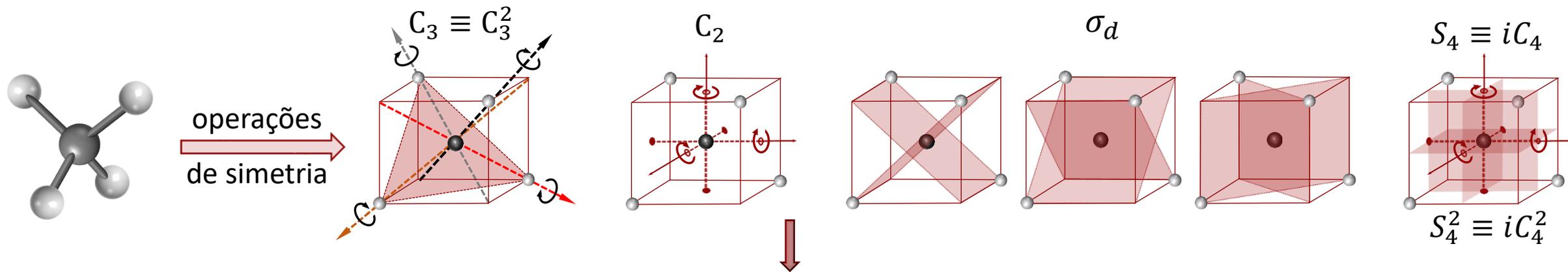


1595 cm^{-1}



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula CH_4 : 15 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 9 vibracionais.



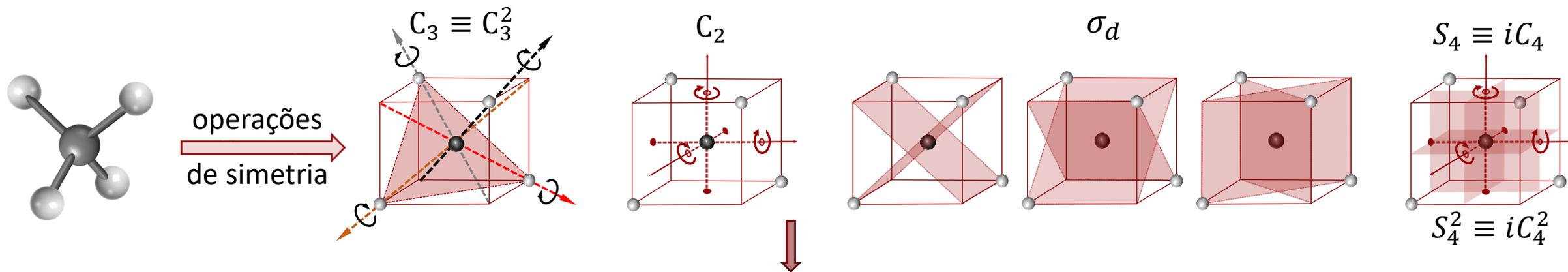
T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula CH_4 : 15 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 9 vibracionais.



T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$6 \sigma_d$		
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		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	$(x y, x z, y z)$

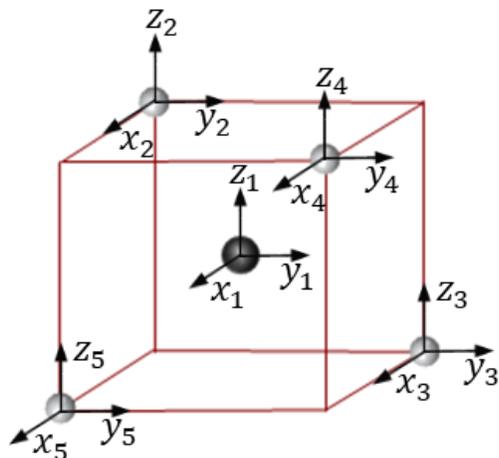
Aplicando as operações de simetria do grupo nas 3 coordenadas de cada átomo da molécula, encontramos a representação redutível $\Gamma^0 = \Gamma^{rot} \oplus \Gamma^{transl} \oplus \Gamma^{vib}$, que deve ser reduzida nas representações irreduzíveis do grupo.



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula CH_4



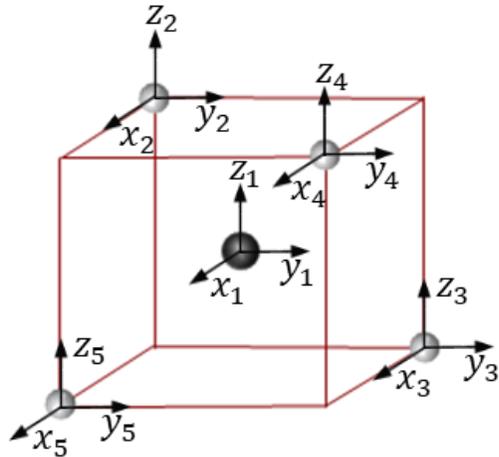
15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



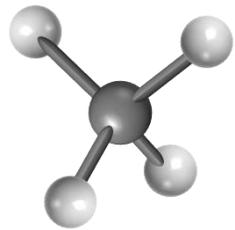
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



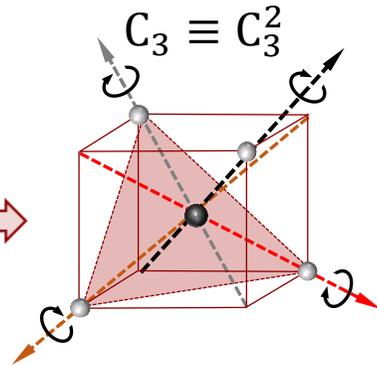
Molécula CH_4



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



operações de simetria



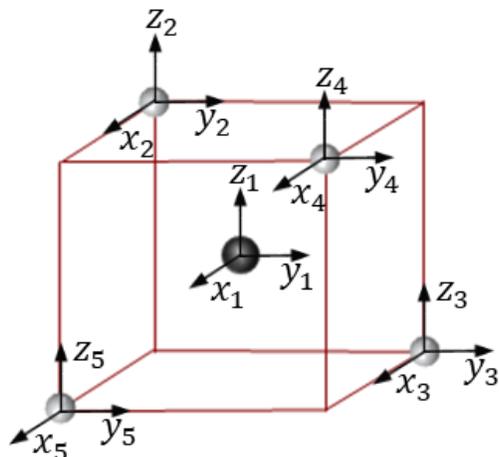
todas as coordenadas mudam de posição $\Rightarrow \chi(C_3) = 0$



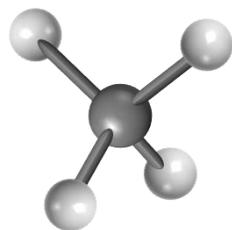
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



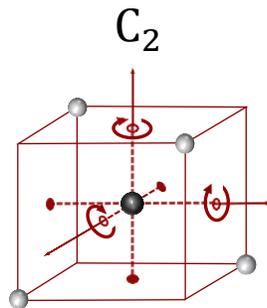
Molécula CH_4



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



operações de simetria



átomo central \Rightarrow uma coordenada não muda de posição e duas delas mudam de sentido
outros átomos \Rightarrow todas as coordenadas mudam de posição

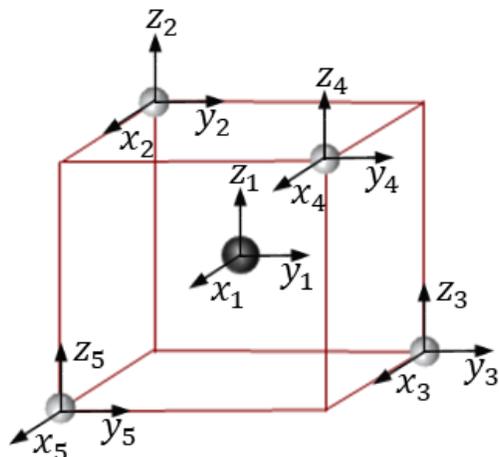
$$\Rightarrow \chi(C_2) = -1$$



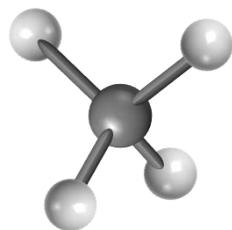
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



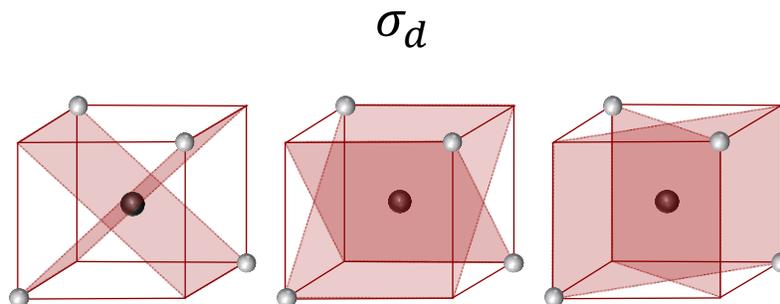
Molécula CH_4



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



operações de simetria



uma coordenada de três átomos não muda de posição

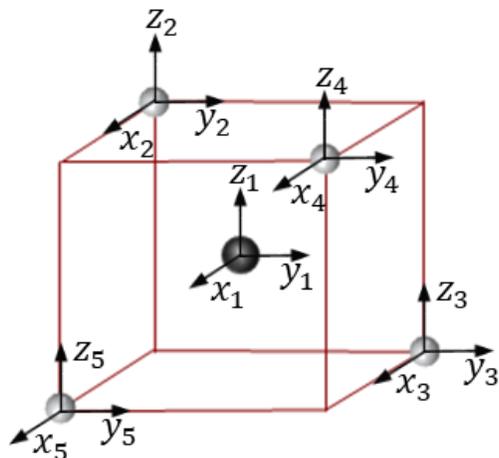
$$\Rightarrow \chi(\sigma_d) = 3$$



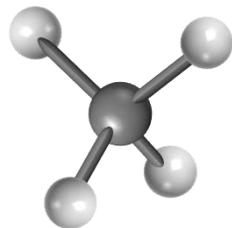
Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



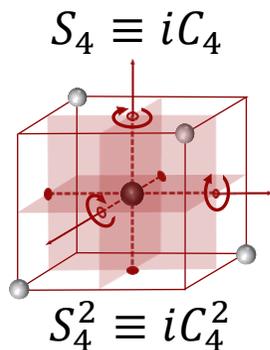
Molécula CH_4



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



operações de simetria



uma coordenada do átomo central não muda de posição mas inverte de sentido

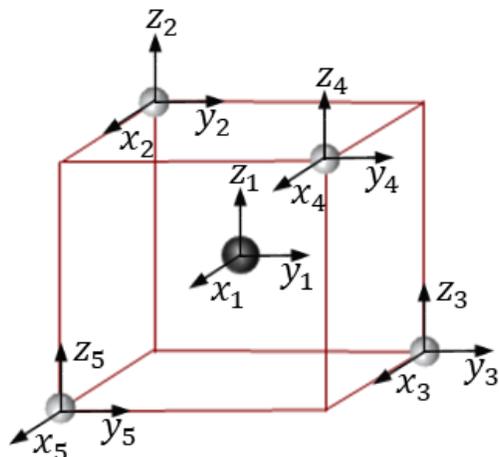
$$\Rightarrow \chi(S_4) = -1$$



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula CH₄



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos

T_d	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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x y, x z, y z)$
Γ^0	15	0	-1	-1	3	

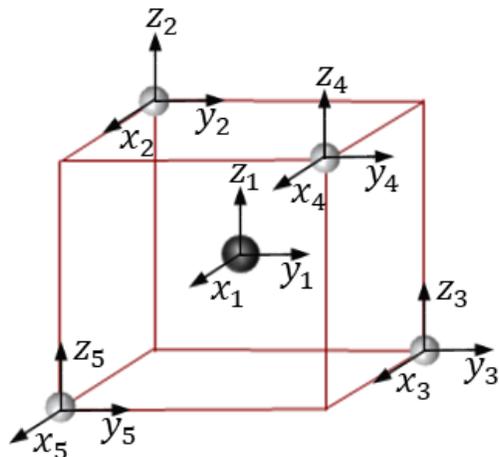
$$\Gamma^0 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula CH₄



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos

T_d	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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
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)
Γ^0	15	0	-1	-1	3	

$$\Gamma^0 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

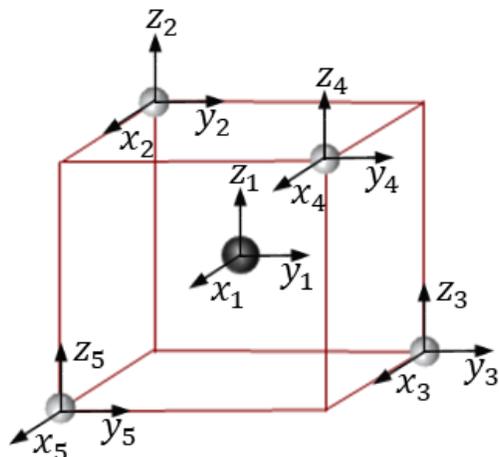
$$\Gamma^{rot} = T_1$$



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula CH₄



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos

T_d	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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)
Γ^0	15	0	-1	-1	3	

$$\Gamma^0 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

$$\Gamma^{rot} = T_1$$

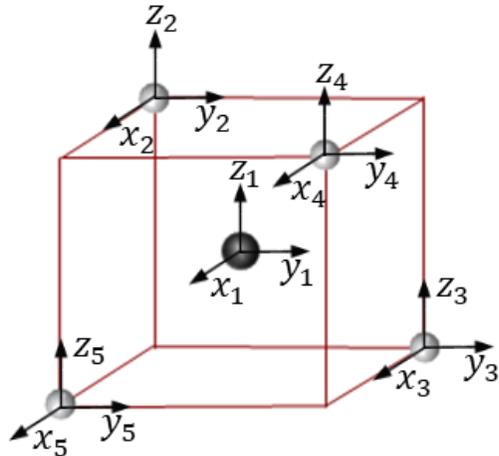
$$\Gamma^{transl} = T_2$$



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Molécula CH₄



15 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos

T_d	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	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
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)
Γ^0	15	0	-1	-1	3	

$$\Gamma^0 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus 3T_2$$

$$\Gamma^{rot} = T_1$$

$$\Gamma^{transl} = T_2$$

$$\Gamma^{vib} = \Gamma^0 - \Gamma^{rot} - \Gamma^{transl}$$

$$\Rightarrow \Gamma^{vib} = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

Nove modos normais de vibração: 1 modo unidimensional se transformando de acordo com a representação A_1 , 1 modo bidimensional com a representação E e 2 tridimensionais com a representação T_2 .



Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

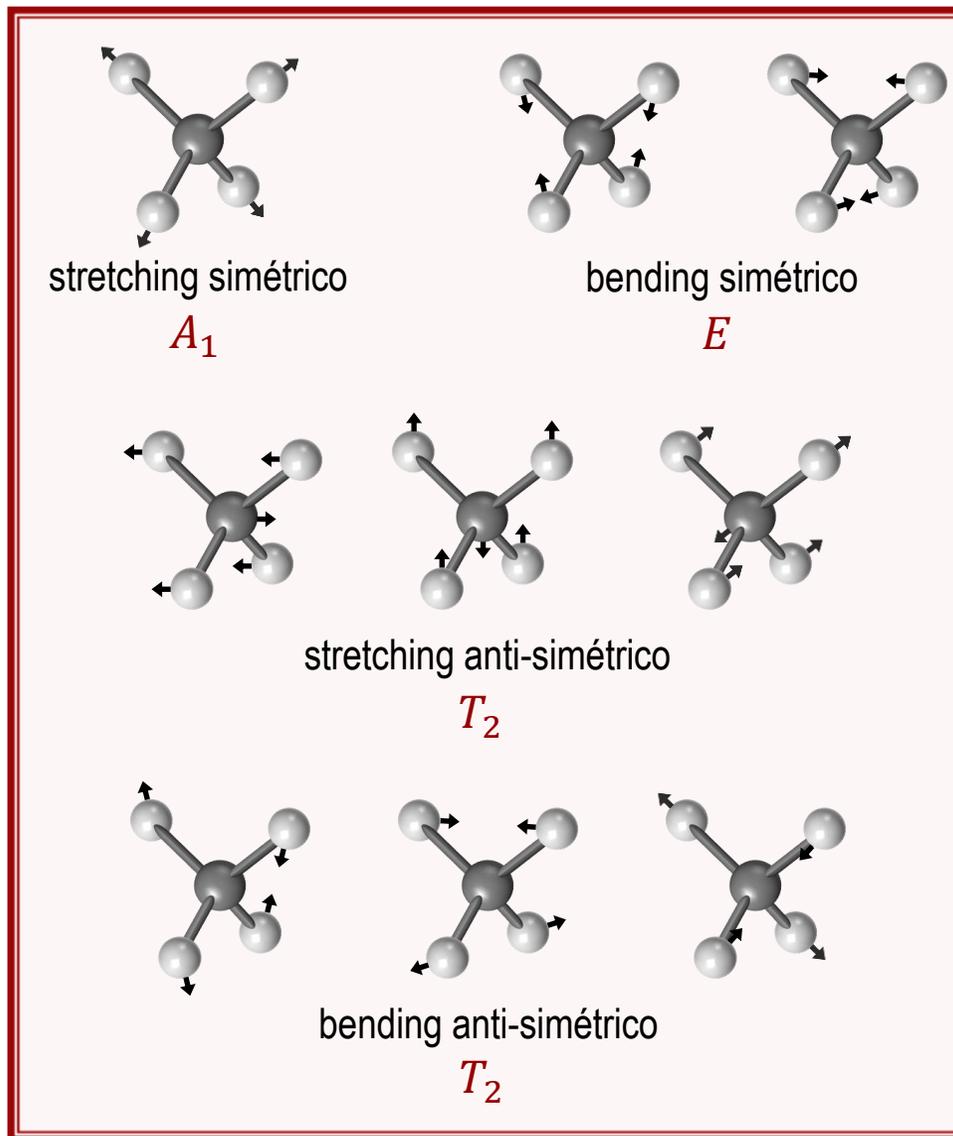


Molécula CH₄

Modos normais de vibração:

$$\Rightarrow \Gamma^{vib} = A_1 \oplus E \oplus 2T_2$$

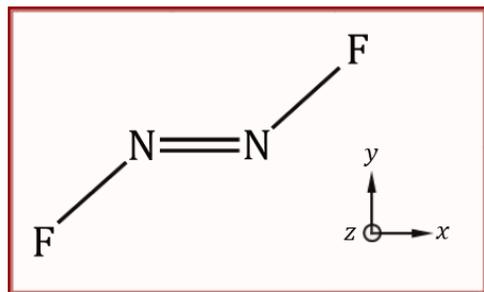
4 ligações = 4 modos stretching



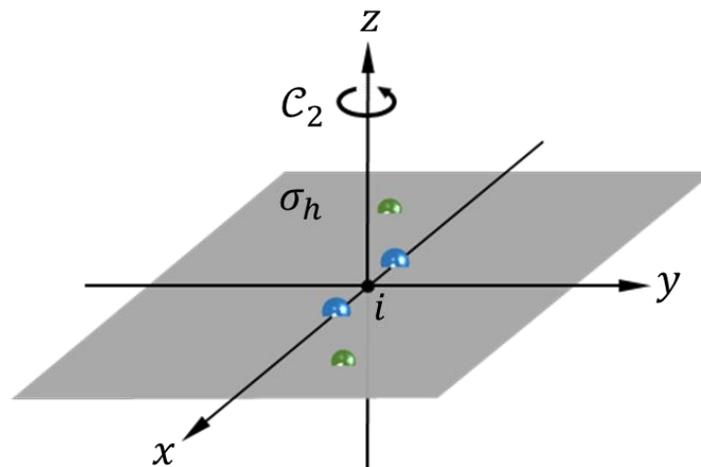
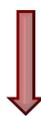


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula N_2F_2 trans: 12 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 6 vibracionais.



operações de simetria

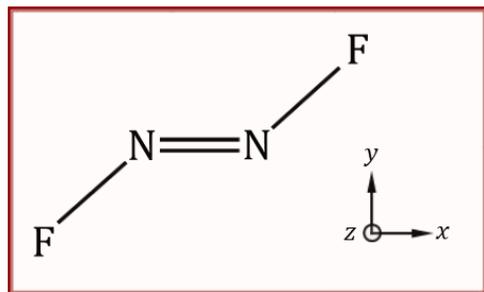


C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

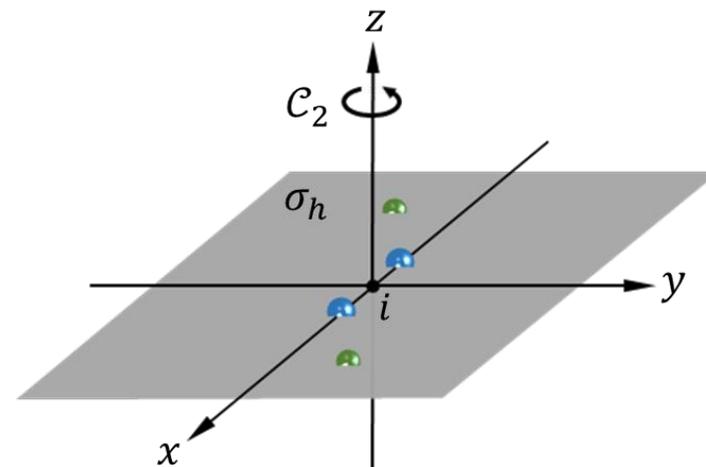
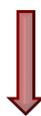


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula N_2F_2 trans: 12 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 6 vibracionais.



operações de simetria



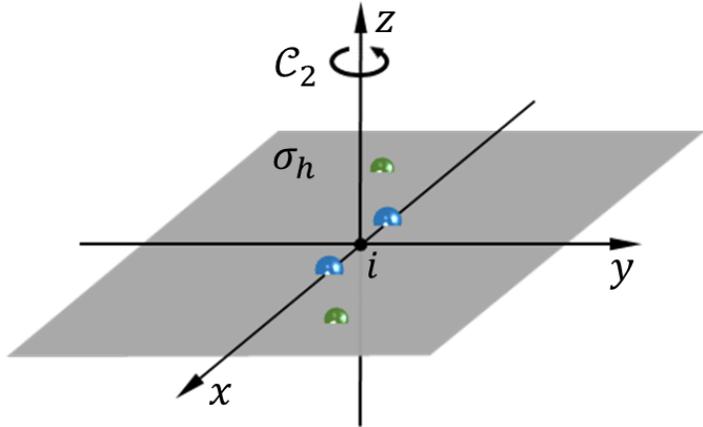
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

Aplicando as operações de simetria do grupo nas 3 coordenadas de cada átomo da molécula, encontramos a representação redutível $\Gamma^0 = \Gamma^{rot} \oplus \Gamma^{transl} \oplus \Gamma^{vib}$, que deve ser reduzida nas representações irreduzíveis do grupo.

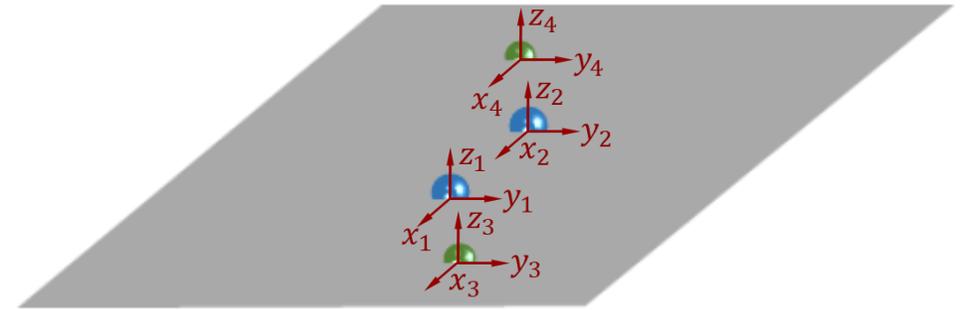


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula N_2F_2 trans: 12 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 6 vibracionais.



12 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
Γ^0	12	0	0	4		

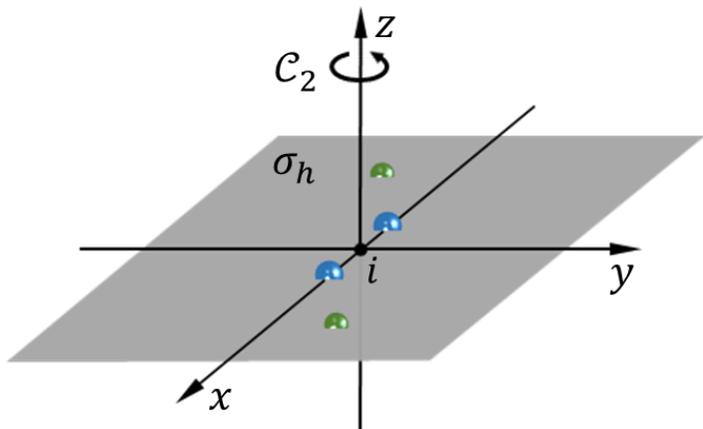
$$\Gamma^0 = 4 A_g \oplus 2 B_g \oplus 2 A_u \oplus 4 B_u$$

$$\Gamma^{transl} = A_u \oplus 2 B_u$$

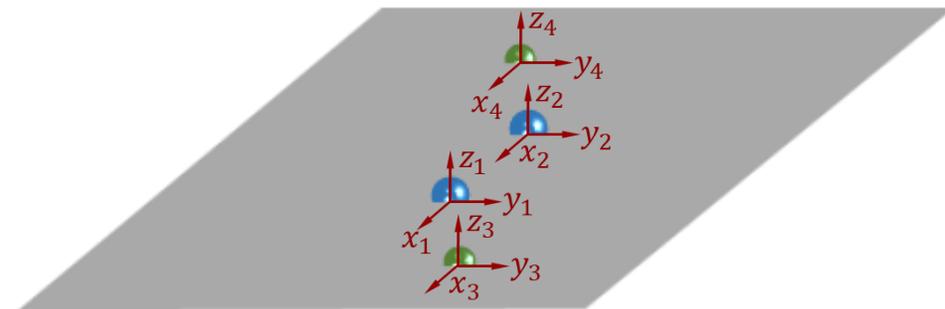


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula N_2F_2 trans: 12 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 6 vibracionais.



12 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
Γ^0	12	0	0	4		

$$\Gamma^0 = 4 A_g \oplus 2 B_g \oplus 2 A_u \oplus 4 B_u$$

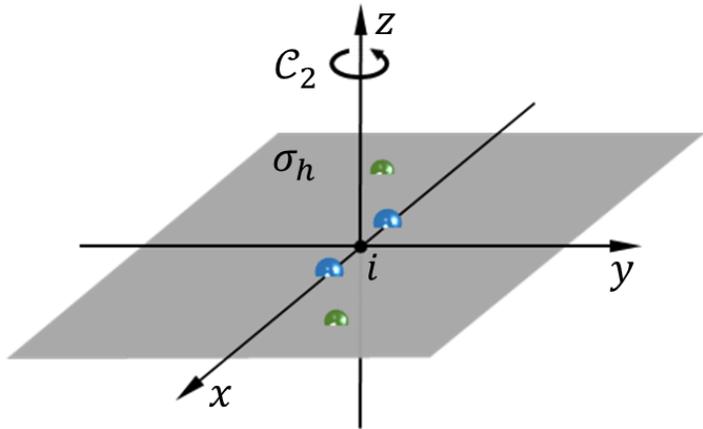
$$\Gamma^{transl} = A_u \oplus 2 B_u$$

$$\Gamma^{rot} = A_g \oplus 2 B_g$$

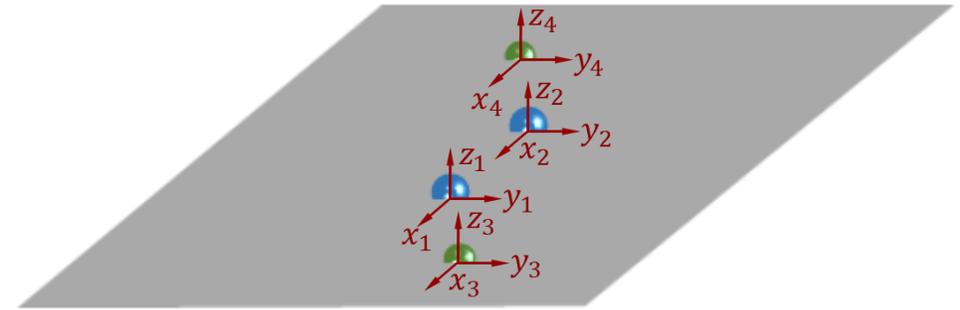


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula N_2F_2 trans: 12 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 6 vibracionais.



12 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
Γ^0	12	0	0	4		

$$\Gamma^0 = 4 A_g \oplus 2 B_g \oplus 2 A_u \oplus 4 B_u$$

$$\Gamma^{transl} = A_u \oplus 2 B_u$$

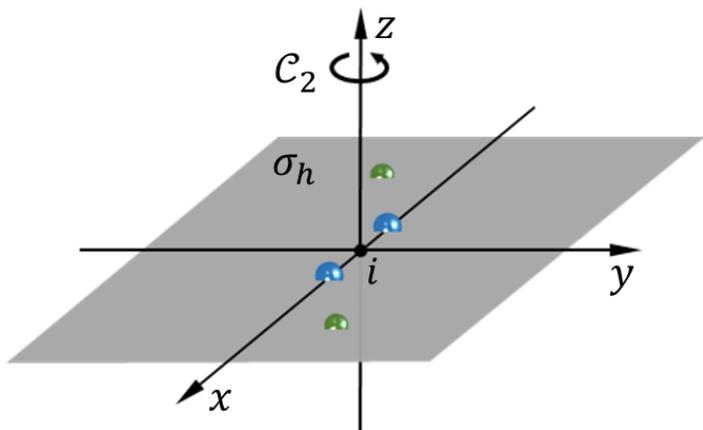
$$\Gamma^{rot} = A_g \oplus 2 B_g$$

$$\Rightarrow \Gamma^{vib} = 3 A_g \oplus A_u \oplus 2 B_u$$

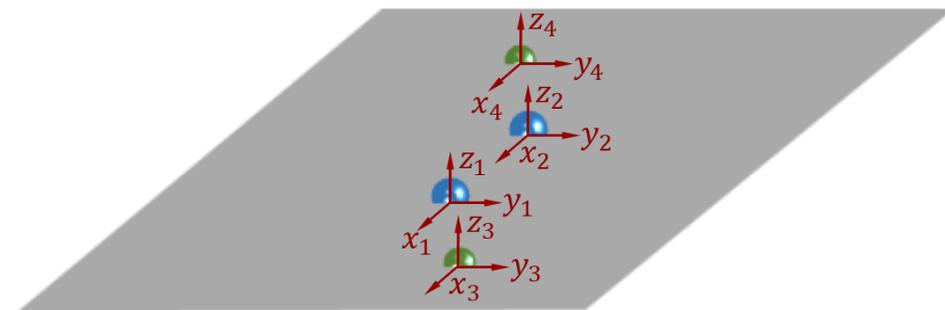


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Molécula N_2F_2 trans: 12 graus de liberdade \Rightarrow 3 translacionais, 3 rotacionais e 6 vibracionais.



12 coordenadas para descrever os movimentos dos átomos



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
Γ^0	12	0	0	4		

$$\Gamma^0 = 4 A_g \oplus 2 B_g \oplus 2 A_u \oplus 4 B_u$$

$$\Gamma^{transl} = A_u \oplus 2 B_u$$

$$\Gamma^{rot} = A_g \oplus 2 B_g$$

$$\Rightarrow \Gamma^{vib} = 3 A_g \oplus A_u \oplus 2 B_u$$

Seis modos normais de vibração: 3 se transformando de acordo com a representação A_g , 1 com a representação A_u e 2 com a representação B_u .

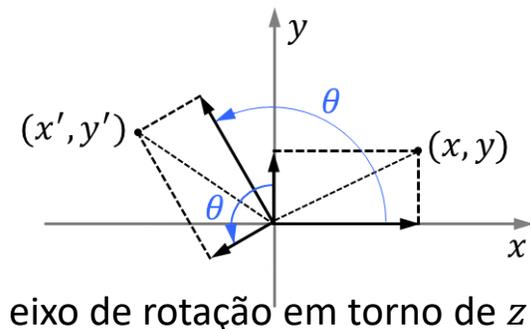
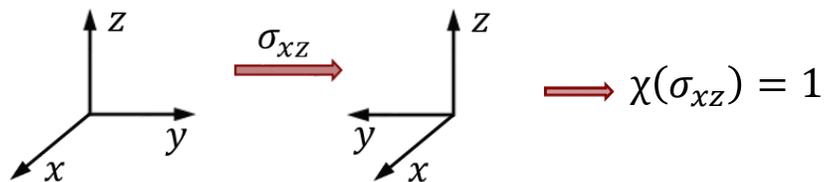
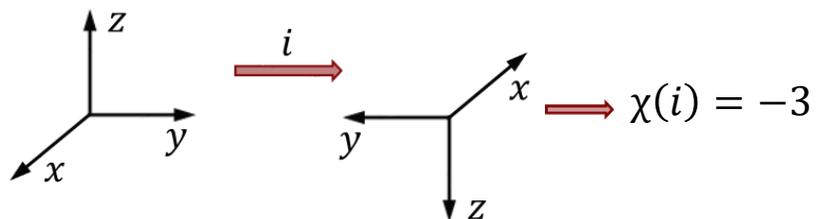
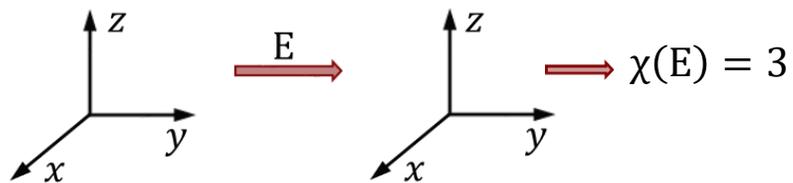


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais

Caracteres da representação redutível Γ^0 dos $3N$ graus de liberdade de uma molécula \Rightarrow podem ser obtidos considerando o carácter de cada operação de simetria do grupo nas coordenadas atômicas de um único átomo e depois multiplicando o resultado pelo número de átomos que permanecem em suas posições sob aquela operação.

➤ Este procedimento é muito útil para moléculas com um número muito grande de átomos.

Vamos considerar a contribuição de um sistema de coordenadas cartesianas (contribuição *por átomo*):



Matriz de transformação para rotações de θ em torno do eixo z:

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\text{sen}\theta & 0 \\ \text{sen}\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi(C_n) = \text{Tr} \begin{pmatrix} \cos(2\pi/n) & -\text{sen}(2\pi/n) & 0 \\ \text{sen}(2\pi/n) & \cos(2\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 + 2 \cos(2\pi/n)$$

$$\chi(S_n) = \text{Tr} \begin{pmatrix} \cos(2\pi/n) & -\text{sen}(2\pi/n) & 0 \\ \text{sen}(2\pi/n) & \cos(2\pi/n) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -1 + 2 \cos(2\pi/n)$$

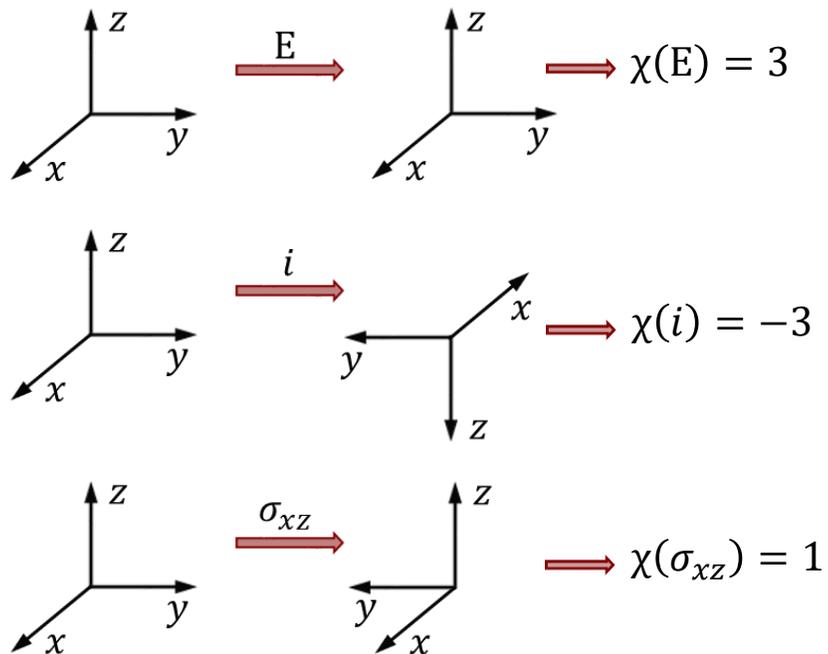


Regras de Seleção e Simetrias em Movimentos Vibracionais e Rotacionais



Caracteres da representação redutível Γ^0 dos $3N$ graus de liberdade de uma molécula \Rightarrow podem ser obtidos considerando o carácter de cada operação de simetria do grupo nas coordenadas atômicas de um único átomo e depois multiplicando o resultado pelo número de átomos que permanecem em suas posições sob aquela operação.

- Este procedimento é muito útil para moléculas com um número muito grande de átomos.
Vamos considerar a contribuição de um sistema de coordenadas cartesianas (contribuição *por átomo*):



$$\chi(C_n) = 1 + 2 \cos(2\pi/n)$$

$$\chi(S_n) = -1 + 2 \cos(2\pi/n)$$

operação	contribuição por átomo
E	3
<i>i</i>	-3
σ	1
C_2	-1
C_3	0
C_4	1
C_6	2
S_3	-2
S_4	-1
S_6	0