

QFL-5608 e QFL-1515: Resumindo....

Introdução à Química Quântica Computacional

Antonio Carlos Borin

Universidade de São Paulo – Instituto de Química
Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP, Brasil
ancborin@iq.usp.br

São Paulo, 06/03/2018

Bibliografia

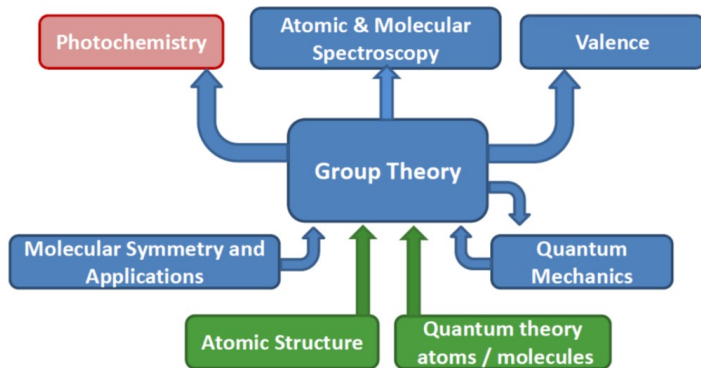
- 1 H. H. Jaffé e M. Orchin, *Symmetry in Chemistry*. Dover, New York, 1965.
- 2 D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*. Dover, New York, 1973.
- 3 P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*. 2nd. Ed., Oxford University Press, Oxford, 1983.
- 4 D. C. Harris e M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover, New York, 1989.
- 5 F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. 3rd. Ed., Wiley, New York, 1990.
- 6 R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*. Wiley, New York, 1998.

Teoria de Grupo

Introdução

- Prever propriedades moleculares (quiralidade, polaridade, p.ex.).
- Analisar ligações químicas e visualizar orbitais moleculares.
- Prever se uma molécula pode absorver luz e qual transição espectroscópica vai ocorrer (que tipo de excitação).
- Analisar os modos vibracionais de uma molécula.
- Diminuir o número de integrais em um cálculo quântico.
- Auxiliar no preparo das informações necessárias para a realização dos cálculos.

Aplicações de Teoria de Grupo



Operações e Elementos de Simetria

Op. e El. de simetria

- **Operações de simetria:** após a operação de simetria, a molécula estará em uma orientação equivalente à inicial.
- O operação **identidade, E**, deve ser incluída para que um *grupo* matemático possa ser formado, como veremos posteriormente.
- **Elementos de simetria:** operações estão associadas a elementos de simetria; p. ex., um ponto, uma linha, ou um plano em relação ao qual a operação de simetria é realizada.
- Observe na tabela seguinte as relações entre operações de simetria e elementos de simetria.

Operações e Elementos de Simetria

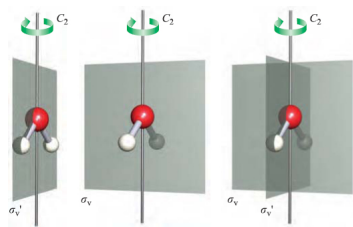
Op. e El. de simetria

Símbolo	Operação de Simetria	Elemento de simetria
E	Operação identidade	Identidade
C_n	Rotação de $2\pi/n$	Eixo de rotação de ordem n
σ	Reflexão	Plano de reflexão
i	Inversão (reflexão através de um centro de inversão)	Centro de inversão de simetria
S_n	Rotação de $2\pi/n$ seguida por reflexão (rotação imprópria)	eixo de ordem n de rotação e plano de simetria de reflexão
$\bar{\sigma}$	Translação-reflexão (translação seguida de reflexão)	Plano de translação-reflexão
\bar{C}_n	Screw operation (translação seguida de rotação de $2\pi/n$)	Screw axis

Água: operações e elementos

- Elementos e as operações de simetria na molécula de H_2O

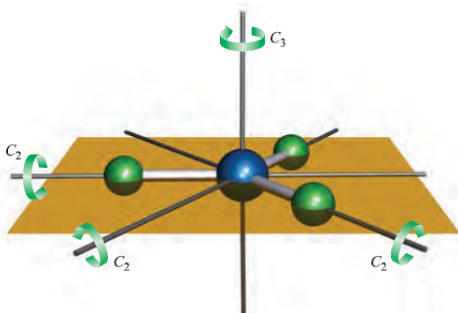
Figura: Planos de simetria para a molécula de água



- Eixo de rotação de ordem $n = 2$: C_2
- Dois planos de reflexão: σ_v e σ_v'
- Como diferenciar os planos de mesmo tipo?

BF₃: operações e elementos

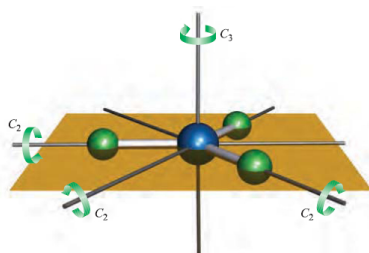
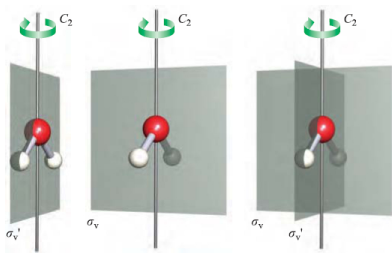
- Elementos e as operações de simetria na molécula de BF₃



- Três eixos de rotação de ordem $n = 3$ (C_3)
- Dois eixos de rotação de ordem $n = 2$ (C_2)
- Como diferenciar os eixos de mesma ordem?

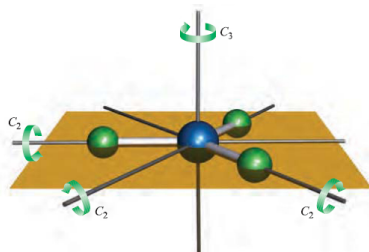
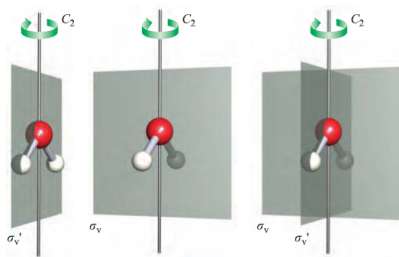
Orientação no sistema cartesiano

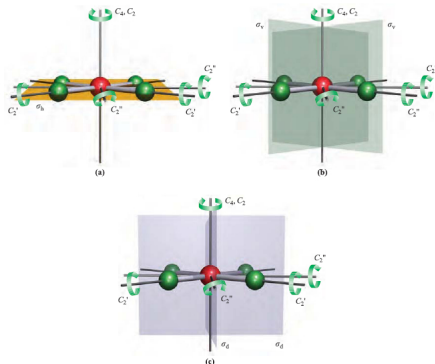
- Centro de gravidade: origem do sistema.
- Eixo z:
 - 1 único eixo: será o eixo z.
 - Vários eixos: maior ordem (n) será o eixo z, sendo o eixo principal.
 - Vários eixos de mesma ordem: eixo z passará pelo maior número de átomos.



Orientação no sistema cartesiano

- 1 Molécula planar e eixo z no plano: eixo x perpendicular (normal) ao plano.
- 2 Molécula planar e eixo z perpendicular ao plano: eixo x pertencerá ao plano e passará pelo maior número de átomos.
- 3 Molécula não planar: plano molecular deve conter o maior número de átomos. Se não for possível, escolha dos eixos x e y é irrelevante.





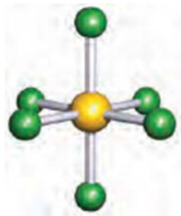
- Perpendicular ao eixo principal: plano horizontal σ_h .
- Contem o eixo principal: plano vertical σ_v .
- Se o plano vertical contiver o eixo principal e for a bissetriz do ângulo formado por dois eixos C_2 : plano diedro (diagonal) σ_d
- Se houver mais que plano do mesmo tipo: diferenciar com ', ''

Inversão: centro de inversão

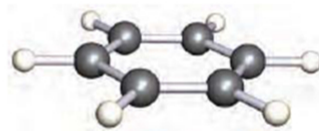
- Inverter posição de todos os átomos em torno do centro de inversão (i):
 $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$



(a)



(b)



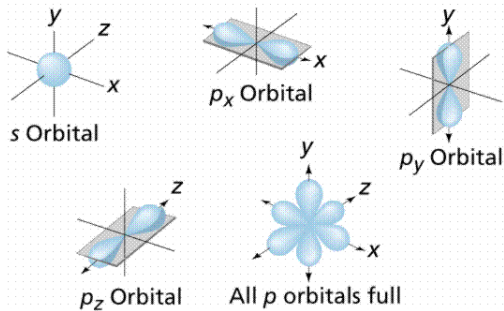
(c)

Rotação e reflexão (rotação imprópria)

- Operação composta: (i) rotação própria $2\pi/n$, (ii) reflexão em um plano perpendicular ao eixo.
- Observe a operação S_4 presente na molécula de CH_4



Simetria e orbitais atômicos



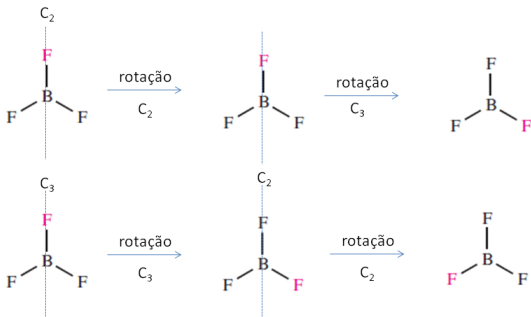
- Qual a simetria dos orbitais s ?
- Orbital p_x : $\sigma_{yz}, \sigma_{xz}; \sigma_{xy}$?
- Rotação própria C_2^z e C_2^y : p_x ? E em relação a C_2^x ?
- Operação de inversão?

Operações de simetria sucessivas (sequência)

- Conhecido como produto de operações de simetria.
- Rotação imprópria: $S_4 = \sigma_h \cdot C_2$. Sequência de duas operações: (1º) C_2 ; (2º) σ_h
- Sequência das operações: sempre da direita para a esquerda (\leftarrow)
- Operações de simetria: como *operadores* atuando em objetos:
 - Operação S_4 : o operador é S_4
 - Objeto (função): molécula; p.ex. BF_3
 - $S_4 \cdot (\text{BF}_3) = (\sigma_h \cdot C_2) \cdot (\text{BF}_3) = \sigma_h \cdot (C_2 \cdot (\text{BF}_3))$
- Usando a próxima figura, realize as operações:
 - $(C_3 \cdot C_2) \cdot (\text{BF}_3) = C_3 \cdot (C_2 \cdot (\text{BF}_3))$
 - $(C_2 \cdot C_3) \cdot (\text{BF}_3) = C_2 \cdot (C_3 \cdot (\text{BF}_3))$
- O resultado foi o mesmo?

Operações de simetria sucessivas (sequência)

$$(C_3 \cdot C_2) \cdot (BF_3) = C_3 \cdot (C_2 \cdot (BF_3))$$



$$(C_2 \cdot C_3) \cdot (BF_3) = C_2 \cdot (C_3 \cdot (BF_3))$$

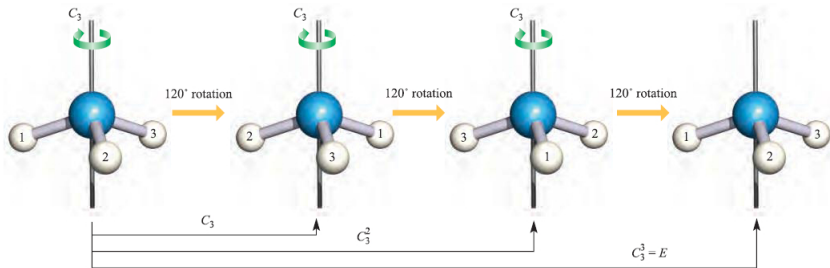
Operações de simetria sucessivas: conclusões

- Sequências diferentes, resultados diferentes:

$$C_3 \cdot (C_2 \cdot (BF_3)) \neq C_2 \cdot (C_3 \cdot (BF_3))$$

- Diz-se que as operações de simetria C_3 e C_2 não comutam.
- Conclusão: é importante conservar a sequência na qual as operações de simetria são executadas.
- Operações de simetria que comutam (geral):
 - Duas rotações em torno de um mesmo eixo.
 - Reflexões através de planos perpendiculares entre si.
 - Inversão e qualquer plano de reflexão ou rotação.
 - Duas rotações C_2 em torno de eixos perpendiculares.
 - Rotação e reflexão em um plano perpendicular ao eixo de rotação.
- **Grupo Abelian**: todas as operações de simetria comutam entre si.

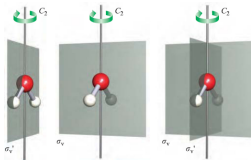
Operações de simetria sucessivas: mais um exemplo



- Observe a sequência de operações: $C_3^2 = C_3 \cdot C_3$
- Realize a operação: C_3^{-1}
- $C_3^2 = C_3 \cdot C_3 = C_3^{-1}$! Aplicação sucessiva de operações de simetria gera uma operação de simetria

Tabela de multiplicação

- H_2O : observe as operações e elementos de simetria.



- Combine as operações em pares: (linha) \cdot (coluna)
- Construa a tabela de multiplicação

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

- Grupo de simetria abeliano: $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$