QFL-1515/2642: 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, 14/03/2018

Tópicos

1. Grupos de simetria
   1. Grupos e subgrupos
   2. Sistemática de classificação de grupos pontuais
2. Representações matriciais
   1. Sistemas de coordenadas
   2. Traço das matrizes
   3. Funções para construir representações matriciais
   4. Classes de um grupo

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. F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*. 3nd. Ed., Wiley, New York, 1990.
5. D. C. Harris e M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover, New York, 1989.
6. R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*. Wiley, New York, 1998.

Grupos

- **Grupo de simetria pontual**: conjunto completo de operações de simetria de uma molécula.
- As seguintes propriedades devem ser obedecidas:
    - Identidade: grupos devem conter o operador identidade (E), que comuta com todos os outros elementos do grupo.

$$\hat{E}\hat{R} = \hat{R}\hat{E}$$

    - Closure: produto entre dois operadores de um grupo deve ser um membro do grupo.

Observe a tabela seguinte e identifique essas propriedades:

	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

Grupos

- Associativa: lei associativa da multiplicação também é válida para um grupo

$$(A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$$

- Inverso ou recíproco: toda operação (A) (elemento) deve ter uma operação inversa (A^{-1})

$$A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$$

Observe a tabela seguinte e identifique essas propriedades:

	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

Grupos

- **Conclusões**:
  - O conjunto de operações de simetria: $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$ forma um grupo pontual.
  - Diferentes conjuntos de operações formam grupos diferentes.
  - Ordem: a ordem de um grupo (h) é igual ao número de elementos: $h = 4$.
  - Estamos trabalhando apenas com operações de simetria: todas as moléculas que possuirem esse mesmo conjunto de operações (pertencerem ao mesmo grupo) poderão ser tratadas de forma semelhante.
  - O tipo e o número de operações de simetria dependem da molécula estudada.
  - Como ao menos um ponto é invariante (não se altera) em relação a todas as operações contidas no grupo, os grupos aos quais pertencem as moléculas são conhecidos por grupo pontual.

Revendo alguns aspectos

- A simetria de uma molécula é descrita por todos os elementos de simetria presentes.
- São necessários 5 elementos (operações) para determinar a simetria de todas as moléculas: E, C_n, σ, i, S_n.
- O conjunto de operações de simetria forma um grupo pontual de simetria.
- A ordem (h) de um grupo pontual é igual ao número de operações (elementos) que o grupo possui.
- Quando duas operações de simetria são realizadas sucessivamente, o resultado será sempre igual a uma outra operação de simetria do grupo.
- As operações de simetria nem sempre comutam. Portanto, manter a sequência de operações recomendada.

Sub–grupos

- Vamos retomar a tabela:

	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

- O sub–conjunto $\{E, C_2\}$ forma um grupo?

$\{E, C_2\}$	E	C_2
E	E	C_2
C_2	C_2	E

- Identidade?
- Closure?
- Associativa?
- Inverso?

Sub–grupos

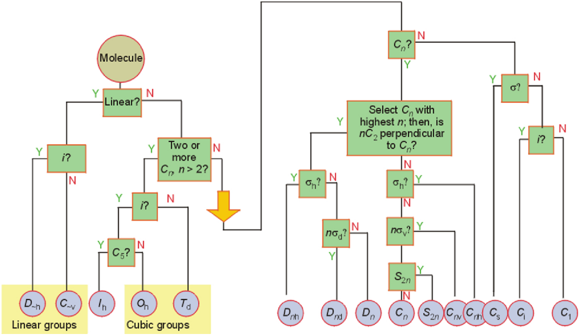
- **Conclusões:**
- $\{E, C_2\}$ é um sub–grupo do $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$.
- Ordem do sub–grupo: $g = 2$; Ordem do grupo: $h = 4$
- $h/g = n$, n é um número inteiro.
- Logo, sub–grupos de $g = 3$, não são possíveis: $h/g = 4/3$ não é inteiro.
- Sub–grupos possíveis:
  $\{E\}\ (g = 1), \{E, C_2\}\ (g = 2), \{E, \sigma_v\}\ (g = 2), \{E, \sigma'_v\}\ (g = 2)$
- Ao trabalharmos com sub–grupos reduzimos a simetria da molécula.

$\{E, \sigma_v\}$	E	σ_v
E	E	σ_v
σ_v	σ_v	E

$\{E, \sigma'_v\}$	E	σ'_v
E	E	σ'_v
σ'_v	σ'_v	E

Sistemática de classificação

- Não é necessário identificar todas as operações possíveis.
- Algumas operações são essencias e devem ser identificadas.
- Seguir o fluxograma:



Informações Complementares (ou, para o futuro)

- A tabela de multiplicação contem tudo que se sabe sobre o grupo. No entanto, não é necessário manter a tabela de multiplicação completa, basta usar os *geradores*.
    - *geradores*: geradores são definidos como um conjunto mínimo de elementos capazes de gerar o grupo todo. Por exemplo, para o grupo C_{3v}, os geradores são: C_3, σ_1; lembre que para formar o grupo é necessário, ainda, incluir o elemento E.
- *Grupos cíclicos* são grupos com um único gerador. Todo grupo cíclico é abeliano; nem todo grupo abeliano é cíclico.
- *Grupo abeliano* (em homenagem ao matemático norueguês Niels Henrik Abel (1802 - 1829)) é aquele no qual todas as operações comutam ($\hat{R}\hat{S} = \hat{S}\hat{R}$). Portanto, a tabela de multiplicação é simétrica em relação à diagonal principal.
- *Grupos simétrico (S_n)* é o grupo formado por todas as permutações dos elementos de um conjunto de cardinalidade n. A ordem do grupo S_n é $n!$.

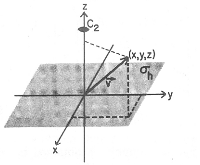
Rep. matriciais

- Como representar matematicamente os elementos de simetria? **Matrizes!**
- Representação de um grupo: base para aplicações da teoria de grupos.
- **Representação matricial**: conjunto de matrizes $(m \times m)$ $(\{\Gamma(A), \Gamma(B), \Gamma(C), \ldots\})$ que se comportam como os elementos do grupo.
- $\{\Gamma(A), \Gamma(B), \Gamma(C), \ldots\}$: representação matricial do grupo
- Para cada elemento do grupo, corresponderá uma matriz: $A \to \Gamma(A)$
- As matrizes terão a mesma tabela de multiplicação que os elementos de simetria.
- Os caracteres das matrizes $(\chi(A) = \sum_i \Gamma(A)_{ii})$ são independentes do sistema de coordenadas: ao invés das matrizes, usaremos seus caracteres.
- **Tabelas de caracteres**.

Rep. matriciais

Exemplo 1: Representação matricial da operação identidade

- Efeito da operação identidade sobre o vetor: $\overrightarrow{\mathbf{v}} = x_1 \overrightarrow{\mathbf{i}} + y_1 \overrightarrow{\mathbf{j}} + z_1 \overrightarrow{\mathbf{k}}$



- Efeito da operação identidade sobre $\overrightarrow{\mathbf{v}}$

$$\overrightarrow{\mathbf{v}} \xrightarrow{E} \overrightarrow{\mathbf{v}}$$

- $\Gamma(E)$?: representação matricial da operação E?

$$\overrightarrow{\mathbf{v}} = \Gamma(E) \cdot \overrightarrow{\mathbf{v}}$$

Rep. matriciais

- Representação matricial de $\overrightarrow{\mathbf{v}}$

$$\overrightarrow{\mathbf{v}} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

- Representação matricial da operação de simetria

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \Gamma(E) \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

- Como é $\Gamma(E)$?

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Rep. matriciais

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

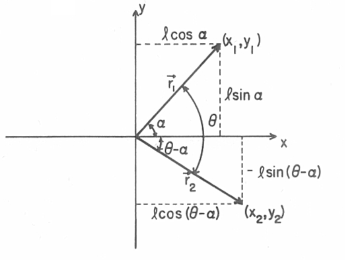
- É fácil comprovar essa relação.
- Portanto, $\Gamma(E)$ é a representação matricial da operação identidade E :

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Pode–se construir uma representação matricial para cada uma das operações de simetria.

Rep. matriciais

Exemplo 2: Rotação C_2^z em torno do eixo $z : (x_1, y_1) \overset{C_2^z}{\rightarrow} (x_2, y_2)$



$$x_1 = r\cos\alpha; \;\; y_1 = r\sin\alpha,$$

$$\begin{aligned} x_2 &= r\cos\theta\cos\alpha + r\sin\theta\sin\alpha \\ &= x_1\cos\theta + y_1\sin\theta \\ y_2 &= -r\sin\theta\cos\alpha + r\cos\theta\sin\alpha \\ &= -x_1\sin\theta + y_1\cos\theta \\ z_2 &= z_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\mathbf{v}}' &= \Gamma(C_2)\cdot\overrightarrow{\mathbf{v}} \\ &= x_2\overrightarrow{\mathbf{i}} + y_2\overrightarrow{\mathbf{j}} + z_2\overrightarrow{\mathbf{k}} \\ z_1 &= z_2 \end{aligned}$$

Rep. matriciais

- Coletando os resultados:

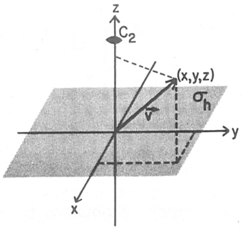
$$\Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \Gamma(C_2) \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} ; \text{ para } C_2^z(\theta = \pi) :$$

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$$

Rep. matriciais

- Outras operações: σ_v e σ'_v



$$\sigma_v(xz) : (x_2, y_2, z_2) \rightarrow (x_1, -y_1, z_1)$$

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma'_v(yz) : (x_2, y_2, z_2) \rightarrow (-x_1, y_1, z_1)$$

$$\Gamma(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Confira as representações matriciais $\Gamma(\sigma_v)$ e $\Gamma(\sigma'_v)$.
- Finalizando a representação matricial

Rep. matriciais

- Grupo C_{2v} : $E, C_2^z, \sigma_v, \sigma_v'$

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(C_2^z) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v') = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

  - Será que $\{\Gamma_m\}$ forma um grupo?
  - Identidade?, Closure?, Associativa? e Inverso?

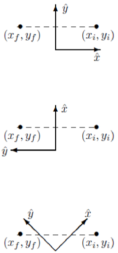
- Verifique multiplicando as matrizes correspondentes.

Representação matricial: conclusões e questões

- Conclusões:
  - O conjunto $\{\Gamma_m\}$ forma um grupo.
  - O grupo formado por $\{\Gamma_m\}$ tem a mesma tabela de multiplicação que o grupo C_{2v}.
  - O grupo formado por $\{\Gamma_m\}$ tem ordem $h = 4$; mesmo que o C_{2v}.
  - A dimensão (d) do grupo é dada pela ordem das matrizes que o compõe.
- Questões:
  - Quantas representações podem ser geradas?
  - Qual seria a dimensão de usássemos a H_2O?
  - As representações dependem do sistema de coordenadas?

Dependência com o sistema de coordenadas

- operação σ_{yz}:



$$\begin{aligned} x_f &= -x_i \\ y_f &= y_i \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} x_f &= x_i \\ y_f &= -y_i \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} x_f + y_f &= x_i + y_i \\ x_f - y_f &= -x_i + y_i \end{aligned} \qquad \text{or}$$

$$\begin{aligned} x_f &= y_i \\ y_f &= x_i \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

- Cada sistema de coordenadas apresenta uma matriz diferente!
- Qual sistema seria o mais apropriado?
- Seria possível obter uma representação independente do sistema de coordenadas?

O traço da matriz

- $\Gamma(A)$ matriz para a operação de simetria A
- Cada operação tem seu inverso: matriz Q; inverso Q^{-1}

$$Q \cdot Q^{-1} = Q^{-1} \cdot Q = I$$

- Transformação de similaridade: A' e A são matrizes conjugadas

$$A' = Q \cdot A \cdot Q^{-1}$$

- Considerar duas matrizes conjugadas diferentes: A e B

$$A' = Q \cdot A \cdot Q^{-1}$$
$$B' = Q \cdot B \cdot Q^{-1}$$

- Considerando que

$$A \cdot B = C$$

O traço da matriz

- Temos:

$$\begin{aligned} A' \cdot B' &= \left(Q \cdot A \cdot Q^{-1}\right) \cdot \left(Q \cdot B \cdot Q^{-1}\right) \\ &= Q \cdot A \cdot \left(Q^{-1} \cdot Q\right) \left(B \cdot Q^{-1}\right) \\ &= Q \cdot (A \cdot B) \cdot Q^{-1} \\ &= Q \cdot C \cdot Q^{-1} \\ A' \cdot B' &= C' \end{aligned}$$

- Ou seja, se $\Gamma(A)$, $\Gamma(B)$ e $\Gamma(C)$ formam uma representação matricial, as matrizes conjugadas $\Gamma(A')$, $\Gamma(B')$ e $\Gamma(C')$ também serão uma representação matricial do mesmo grupo.

O traço da matriz

- Ao invés de escolher uma transformação linear qualquer, vamos escolher uma que forneça a matriz conjugada na forma diagonal:

$$A' = Q \cdot A \cdot Q^{-1}$$

$$A' = \begin{bmatrix} A'_1 & & \\ & A'_2 & \\ & & A'_3 \end{bmatrix}$$

- Em relação a $A' \cdot B' = C'$

$$A' \cdot B' = \begin{bmatrix} A'_1 & & \\ & A'_2 & \\ & & A'_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} B'_1 & & \\ & B'_2 & \\ & & B'_3 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} C'_1 & & \\ & C'_2 & \\ & & C'_3 \end{bmatrix}$$

O traço da matriz

- Cada um dos blocos menores $(A'_1, A'_2, \ldots, B'_1, B'_2, \ldots)$ também é uma representação para o grupo, pois obedecem a mesma tabela de multiplicação das matrizes iniciais.
- A dimensão dos blocos é sempre menor que a dimensão da matriz original.
- Através de transformações de similaridade, reduzimos a dimensão da representação matricial.
- Em última instância não será mais possível reduzir a dimensão da representação
- **Representação Irrredutível**

O traço da matriz

- Dois sistemas de coordenadas relacionados por uma transformação linear:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = S \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

- $\Gamma(A)$ é a representação no sistema de coordenadas (x, y), $\Gamma(A')$ no sistema de coordenadas (x', y')

$$A' = S^{-1} \cdot A \cdot S$$

- Qual é o traço das matrizes $\Gamma(A)$ e $\Gamma(A')$?

$$\mathrm{Tr}(S^{-1} \cdot A \cdot S) = \mathrm{Tr}(A)$$

- Traço é independente da transformação linear!
- Usar o traço das matrizes como representação!

Funções e representações

- Ao invés de coordenadas, podemos usar um conjunto de funções para obter as representação matriciais.
- Orbitais atômicos podem ser usados para gerar representações matriciais

$$\mathbf{H}\psi = E\psi$$

- ψ_1 e ψ_2 são autofunções degeneradas de $\mathbf{H}$; a é uma constante:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}\left(\psi_1 + \psi_2\right) &= E\left(\psi_1 + \psi_2\right) \\
\mathbf{H}\psi_1 + \mathbf{H}\psi_2 &= E_1\psi_1 + E_2\psi_2 \\
&= E\left(\psi_1 + \psi_2\right) \\
\mathbf{H}\left(a\psi\right) &= a\mathbf{H}\psi \\
&= aE\psi \\
&= E\left(a\psi\right)
\end{aligned}$$

Funções e representações

- Qualquer combinação linear de soluções degeneradas é uma solução da equação de Schrödinger.
- As funções podem ser linearmente independentes e ortogonais
- Os três orbitais atômicos $p : (p_x, p_y, p_z)$

$$\psi = a_x p_x + a_y p_y + a_z p_z$$

- Os orbitais moleculares π do benzeno também formam um espaço de funções de dimensão seis.
- Podemos usar os orbitais atômicos e orbitais molecular para gerar as representações matriciais.

Classes

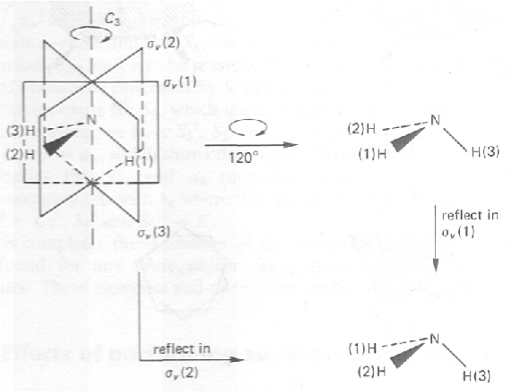
- Classes de um grupo: conjunto de elementos (matrizes) conjugadas.
- Suponha: elementos A, B, C, D, E (E : identidade)
- Cada um tem seu inverso: $A^{-1}, B^{-1}, C^{-1}, D^{-1}, E$
- Transformações de similaridade possíveis para A :

$$A \cdot A \cdot A^{-1}; B \cdot A \cdot B^{-1}; C \cdot A \cdot C^{-1};$$
$$D \cdot A \cdot D^{-1}; E \cdot A \cdot E;$$

- O resultado será sempre: A, B, C
- Assim, A, B, C forma uma classe dentro do grupo; estão relacionados através de uma transformação de similaridade.
- $\Gamma(A), \Gamma(B), \Gamma(C)$: terão o mesmo caracter (traço da matriz).
- Grupo de ordem h : número de classes h/m, sendo m inteiro e $m \leq n$
- Grupo com $h = 10$: classes $1, 2$ ou 5 elementos.
- E sempre será uma classe por si só.

Classes

Exemplo molécula de NH_3



- Elementos de simetria: $C_3^1, C_3^2, \sigma_v(1), \sigma_v(2), \sigma_v(3)$

Classes

- Escolher um elemento: C_3^1
- Realizar todas transformações de similaridade possíveis.

$$
\begin{aligned}
C_3^1 \cdot C_3^1 \cdot C_3^{-1} &= C_3^1 \cdot C_3^1 \cdot C_3^2 = C_3^1 \cdot E = C_3^1 \\
C_3^2 \cdot C_3^1 \cdot C_3^2 &= C_3^2 \cdot C_3^1 \cdot C_3^1 = E \cdot C_3^1 = C_3^1 \\
\sigma_v(1) \cdot C_3^1 \cdot \sigma_v(1) &= \sigma_v(1) \cdot \sigma_v(3) = C_3^2 \\
\sigma_v(2) \cdot C_3^1 \cdot \sigma_v(2) &= \sigma_v(2) \cdot \sigma_v(1) = C_3^2 \\
\sigma_v(3) \cdot C_3^1 \cdot \sigma_v(3) &= \sigma_v(3) \cdot \sigma_v(2) = C_3^2
\end{aligned}
$$

- Resultado: somente C_3^1 e C_3^2
- C_3^1 e C_3^2 : formam uma classe!
- Ordem do grupo $h = 6$ $\left(C_3^1, C_3^2, \sigma_v(1), \sigma_v(2), \sigma_v(3)\right)$
- Classes: h/m : 1, 2, 3 elementos

Classes

- Para esse grupo, as classes são: (E) , $\left(C_3^1, C_3^2\right)$ e $(\sigma_v(1), \sigma_v(2), \sigma_v(3))$
- Representadas como: $E, 2C_3$ e $3\sigma_v$.
- Lembre, numa mesma classe, todos as matrizes têm o mesmo caracter (traço).
- As classes são compostas por elementos (operações) do mesmo tipo.