

Introdução à Física Atômica e Molecular (4300315)

Professor: Sylvio Canuto

1o semestre de 2021 Aulas:

2ª feira: 21h00 – 22h40

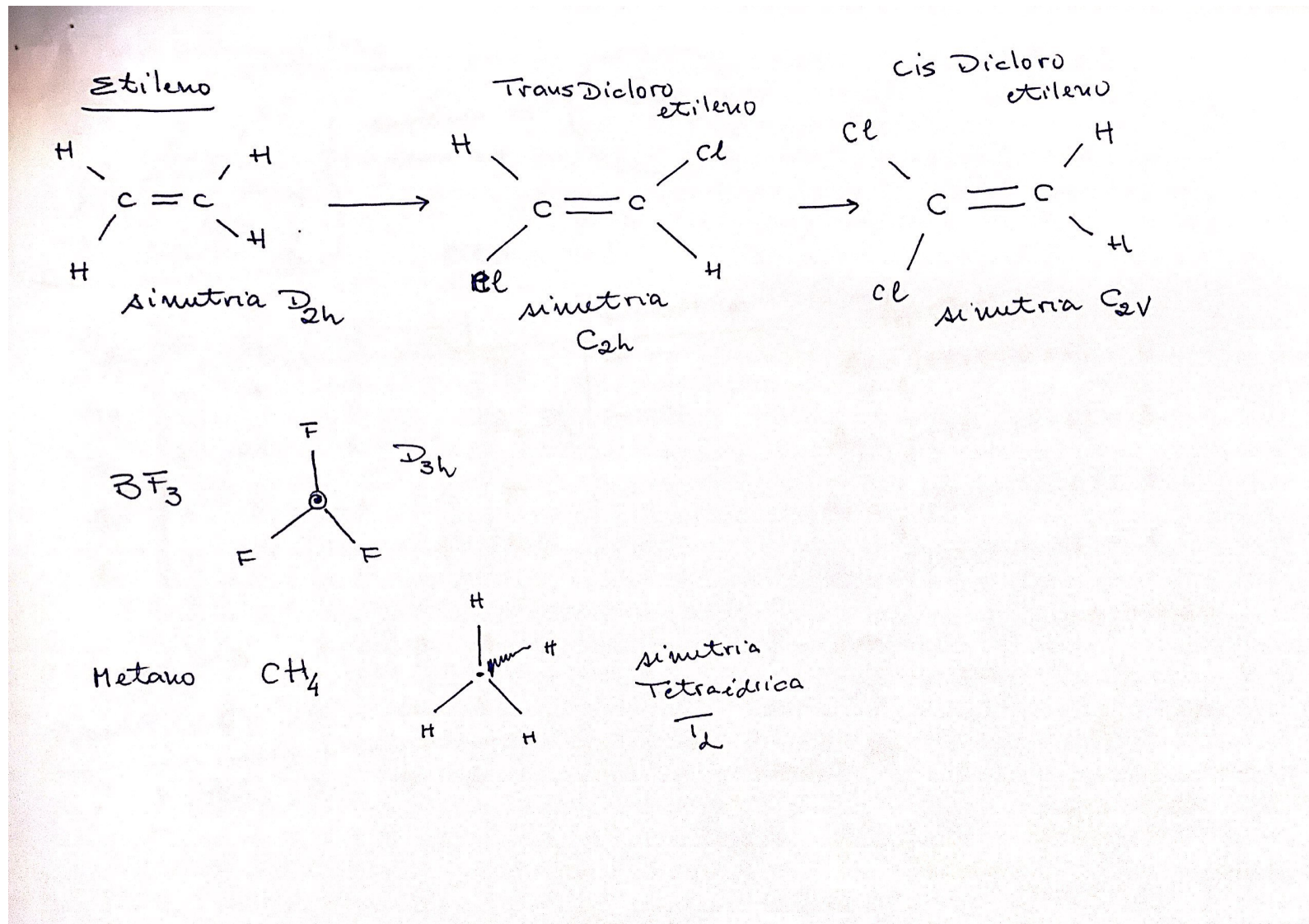
4ª feira: 19h00 – 20h40

Local: <https://zoom.us/j/198853668>

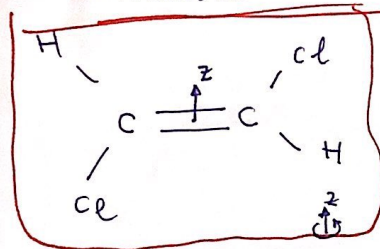
Senha: 449916

**Introdução a Teoria de Grupos
(Grupos Pontuais)**

Exemplos



Transdichloroetileno



molécula no plano xy



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		quadráticos
A_g	1	1	1	1	R_z	—
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	—
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

$\Gamma_{xyz} = 3$	-1	-3	4
#móveis = 6	0	0	6
$\Gamma = 18$	0	0	6

Projeções

$$A_g = \frac{1}{4}(18+0+0+6) = 6$$

$$B_g = \frac{1}{4}(18-0+0-6) = 3$$

$$A_u = \frac{1}{4}(18+0-0-6) = 3$$

$$B_u = \frac{1}{4}(18-0-0+6) = 6$$

$$\Gamma = 6A_g + 3B_g + 3A_u + 6B_u$$

$$\Gamma_{rot} = A_g + 2B_g$$

$$\Gamma_{transl} = 3A_u + 3B_u$$

$$A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{vibr} = \underbrace{5A_g + B_g}_{\text{Raman}} + \underbrace{2A_u + 4B_u}_{\text{IR}} \quad (12 \text{ modos})$$

Sumário. 12 modos, 6 ativos no IR + 6 ativos Raman

=> Veja video Univ. Purdue

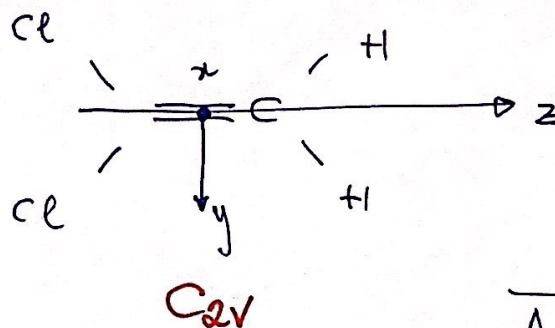
$$18 \quad -2 \quad 2 \quad 6$$

$$A_1 = \frac{1}{4} [24] = 6$$

$$A_2 = \frac{1}{4} [18 - 2 - 2 - 6] = 2$$

$$B_1 = \frac{1}{4} [18 + 2 + 2 - 6] = 4$$

$$B_2 = \frac{1}{4} [18 + 2 - 2 + 6] = 6$$

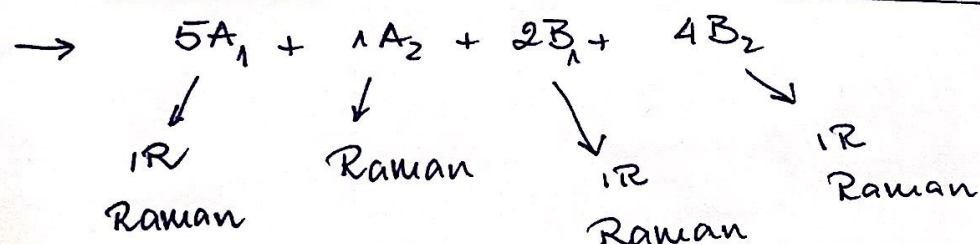


Molécula no plano yz

	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x

$$\begin{array}{cccc}
 6A_1 & 2A_2 & 4B_1 & 6B_2 \\
 A_1 & & B_1 & B_2 = \text{trans} \\
 & A_2 & B_1 & B_2 = \text{rot}
 \end{array}$$

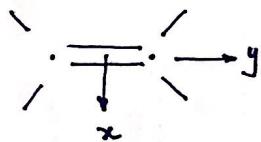
$$\begin{array}{cccc}
 xyz = & 3 & -1 & 1 & 1 \\
 \# \text{ invólucros} = & 6 & 2 & 2 & 6 \\
 \hline
 \Gamma = & 18 & -2 & 2 & 6
 \end{array}$$



11 ativos no IR
 12 ativos no Raman

D_{2h} Character Table

D _{2h}	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)	linear functions, rotations	quadratic functions
A _g	1	1	1	1	1	1	1	1	-	x ² , y ² , z ²
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R _z	xy
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R _y	xz
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R _x	yz
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-	-
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	-
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	-
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	-



	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	D_{2h} (2)
z:	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	B_{1u}
y:	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	B_{2u}
x:	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	B_{3u}

$R_z \Rightarrow xy$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	B_{1g}
$R_y \Rightarrow xz$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	B_{2g}
$R_x \Rightarrow yz$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	B_{3g}

Molécula no plano ~~xy~~ xy com $\hat{z}$ perpendicular ao plano da molécula

$T_{xyz} =$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
# inóveis =	6	0	2	0	0	6	0	2
$T_{red} =$	18	0	-2	0	0	6	0	2

(h = 8)

$$\Gamma = 18 \quad 0 \quad -2 \quad 0 \quad 0 \quad 6 \quad 0 \quad 2$$

D_{2h} (3)

$$A_g = \frac{1}{8} [18 - 2 + 6 + 2] = 3$$

$$B_{1g} = \frac{1}{8} [18 + 2 + 6 - 2] = 3 \quad -1$$

$$B_{2g} = \frac{1}{8} [18 - 2 - 6 - 2] = 1 \quad -1$$

$$B_{3g} = \frac{1}{8} [18 + 2 - 6 + 2] = 2 \quad -1$$

$$A_u = \frac{1}{8} [18 - 2 - 6 - 2] = 1$$

$$B_{1u} = \frac{1}{8} [18 + 2 - 6 + 2] = 2 \quad -1$$

$$B_{2u} = \frac{1}{8} [18 - 2 + 6 + 2] = 3 \quad -1$$

$$B_{3u} = \frac{1}{8} [18 + 2 + 6 - 2] = 3 \quad -1$$

$\uparrow$
 Γ_{red}

$\uparrow$
 Γ_{trans}

$\uparrow$
 Γ_{rot}

3 A_g Raman

2 B_{1g} Raman

-

1 B_{3g} Raman

1 A_u

1 B_{1u} IR

2 B_{2u} IR

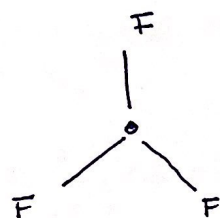
2 B_{3u} IR

12 modos

$\Rightarrow$ 12 modos vibracionais, sendo 6 ativos no Raman e 5 ativos no IR
1 modoinativo tanto Raman como IR

$$\Rightarrow 3a_g + 2b_{1g} + 1b_{3g} + 1a_u + 1b_{1u} + 2b_{2u} + 2b_{3u}$$

BF_3 Planar



simetria D_{3h}

D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		quadrático
A_1'	1	1	1	1	1	1		—
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	x
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y)	—
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	—	x
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	x
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	—

T_{xy}	12	0	-2	4	-2	2
T_{yz}	3	0	-1	1	-2	1
T_{zx}	3	0	-1	1	-2	1
$T_{x^2-y^2}$	4	1	2	4	1	2
$T_{3x^2-3y^2}$	4	1	2	4	1	2

BF₃ (cont.)

$$A_1' = \frac{1}{12} (12 + 0 - 2 + 4 - 2 - 2) =$$

$$A_1' = \frac{1}{12} (12 + 0 - 6 + 4 - 2 + 2) = 1$$

$$A_2' = \frac{1}{12} (12 + 0 + 6 + 4 - 4 - 6) = 1$$

$$E' = \frac{1}{12} (24 + 0 + 0 + 8 + 4 - 0) = 3$$

$$A_1'' = \frac{1}{12} (12 + 0 - 6 - 4 + 4 - 6) = 0$$

$$A_2'' = \frac{1}{12} (12 + 0 + 6 - 4 + 4 + 6) = 2$$

$$E'' = \frac{1}{12} (24 + 0 + 0 - 8 - 4 + 0) = 1$$

$$\Gamma = 1A_1' + 1A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = \quad A_2' \quad E''$$

$$\Gamma_{\text{transl}} = \quad E' \quad A_2''$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = 1A_1' + 2E' + A_2''$$

$$\begin{aligned} &= 1R \\ &= 2R \end{aligned}$$

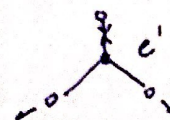
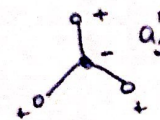
6 modos vibracionais

4 fundamentais

3 ativos no IR (2e' + a₂'')

3 ativos no Raman (a₁', 2e')

video Rbme



Teoria de Grupos em estrutura eletrônica

Simetria dos orbitais moleculares

H₂O



orbital p perpendicular ao plano

E	C ₂	σ _v	σ _{v'}
1	-1	1	-1

⇒ simetria B₁

Combinação de orbitais atômicos forma os orbitais moleculares

Estado fundamental de H₂O: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2$ | $4a_1 2b_2$
 ocupados 10e⁻ | não ocupados

• H₂O: ¹A₁

• 1º estado ionizado: ... 1b₁¹ ⇒ ²B₁

• Estado excitado: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 4a_1^1$ ⇒ ^{1,3}B₁

Transição ¹A₁ → ¹B₁ é permitida

• Estado excitado: $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^1 2b_2^1$ ⇒ ^{1,3}A₂

Transição ¹A₁ → ¹A₂ não é permitida.