5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Simetria Molecular

Objetivos

- identificar o grupo de ponto de uma molécula
- caracterizar vibrações moleculares de acordo com espécies de simetria/representações irredutíveis
- usar estas classificações para entender regras de seleção

Simetria Molecular

Não é necessário:

- memorizar todos os grupos de ponto e representações irredutíveis – mas é necessário conhecer os grupos de ponto mais comuns (**C_1, C_s, C_i, C_2, C_{2v}, C_{2h}, D_{2h}, $C_{\infty v}$, $D_{\infty v}$**) e as **cinco operações e elementos de simetria**
- memorizar as tabelas de caracteres
- memorizar a tabela de classificação

Simetria Molecular

- Identificar os **elementos de simetria**
- Identificar o **grupo de ponto**
- Atribuir **espécies de simetria/representações** irredutíveis às propriedades moleculares
- Construir combinações lineares adaptadas a simetria

Cinco Operações e Elementos de Simetria

Identidade (operação); **E** (elemento)

Rotação *n*-ária (operação); **C_n, Eixo de rotação *n*-ária** (elemento)

Reflexão (operação); **σ, Plano de simetria** (elemento)

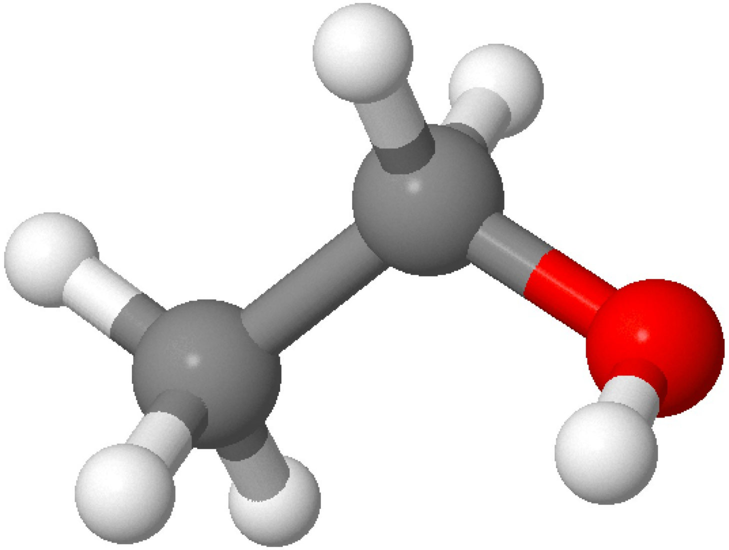
Inversão (operação); **i, Centro de inversão** (elemento)

Rotação imprópria *n*-ária (operação); **S_n, Eixo de rotação imprópria *n*-ária** (elemento)

Identidade, E

"Não faça nada" – mantém a molécula inalterada

Toda molécula possui este elemento

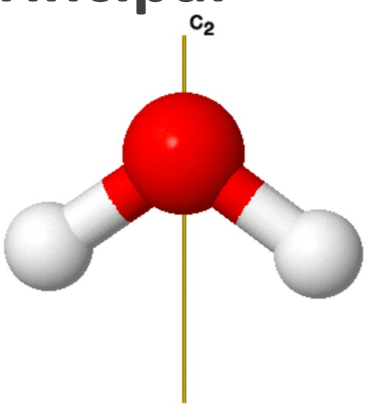


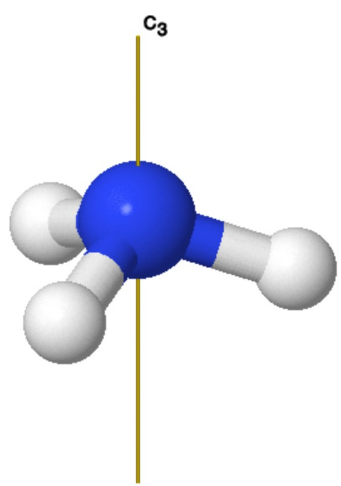
https://symotter.org

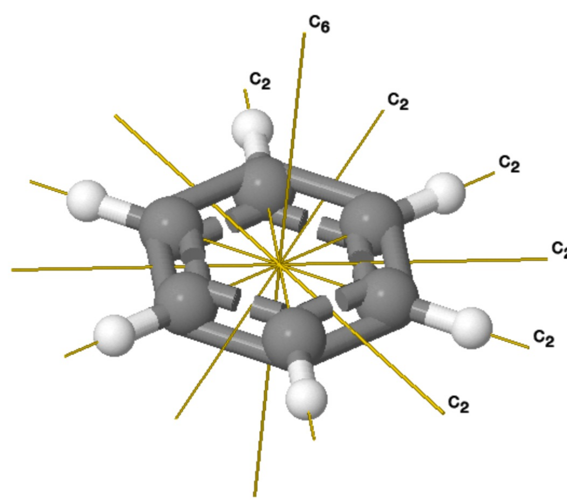
Eixo de rotação *n-ária*, C_n

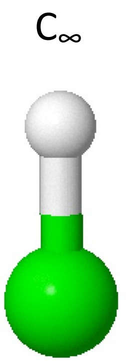
Rotação de 360˚/*n* (1 *n*-ésimo de rotação completa) em torno do eixo

O eixo com o maior valor de *n* é chamado de **eixo principal**









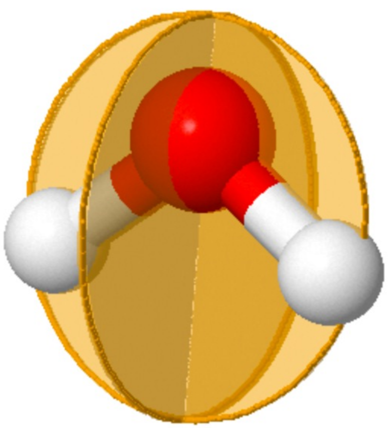
http://symmetry.otterbein.edu/

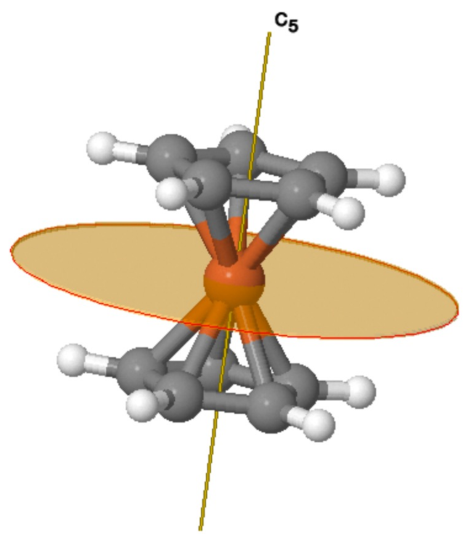
Reflexão

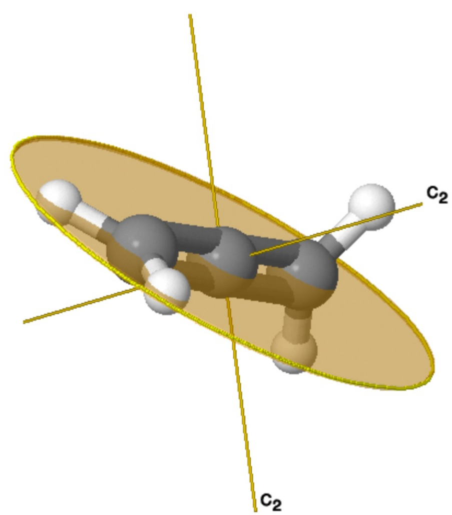
σ_v (vertical) paralelo ao eixo principal

σ_h (horizontal) perpendicular ao eixo principal

σ_d (diagonal ou diedro) na bissetriz do ângulo entre dois eixos C_2



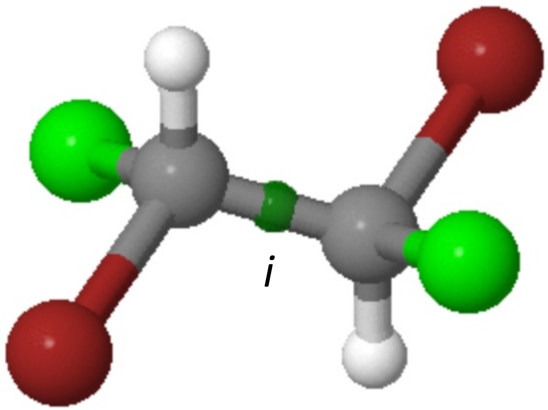


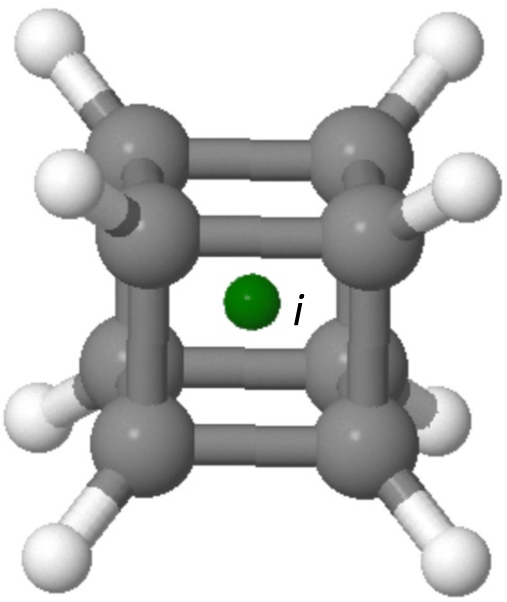


https://symotter.org

Inversão

Move um núcleo em x, y, z para $-x$, $-y$, $-z$ (lado oposto em relação ao centro de inversão)

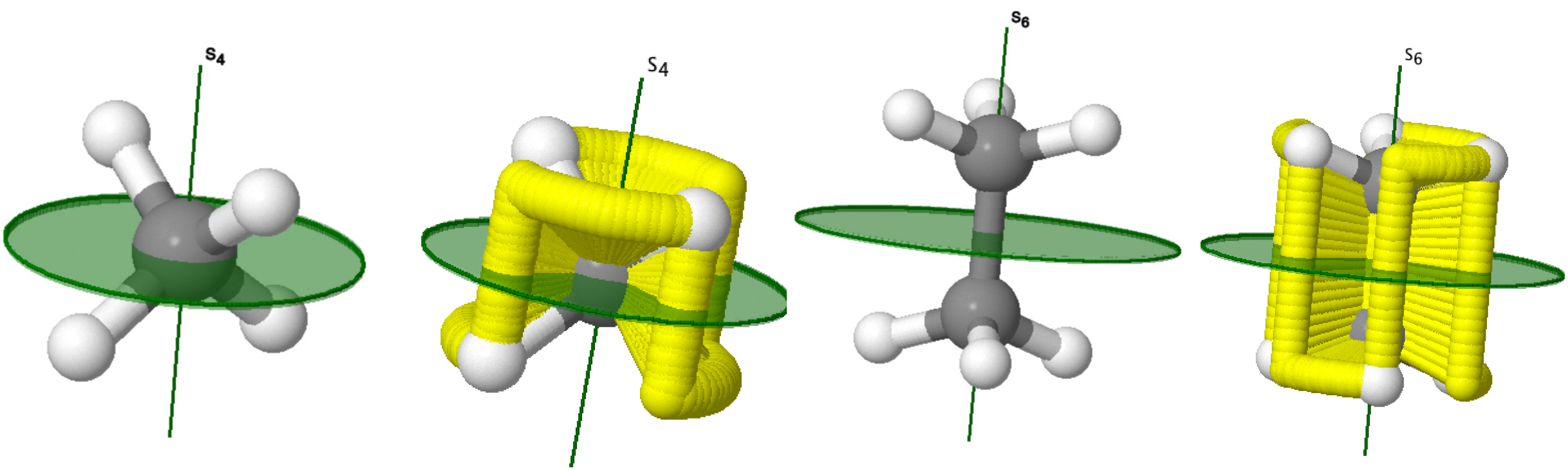




https://symotter.org

Rotação imprópria *n*-ária

Rotação de 360˚/*n* em torno do eixo seguido de reflexão em um plano perpendicular a esse eixo



Classificação da Simetria Molecular

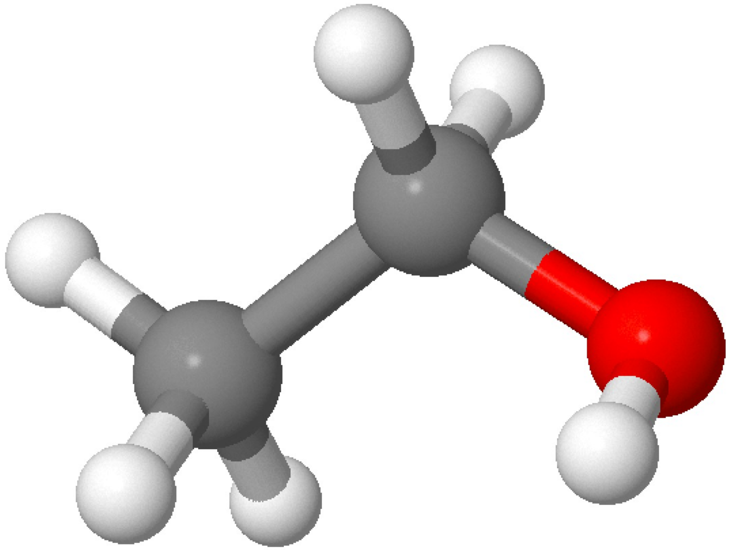
Moléculas são classificadas em **grupos de ponto**

Esta classificação fornece informações imediatas sobre a **polaridade** e a **quiralidade** da molécula

Grupo C_1

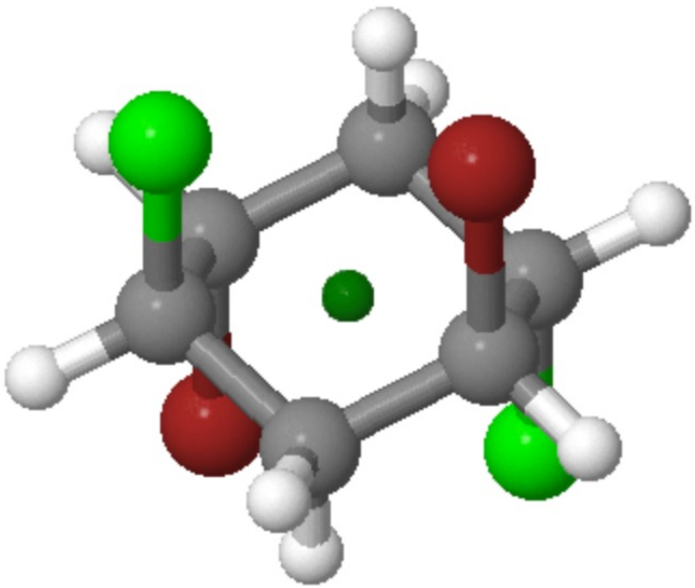
tem somente elemento de simetria

identidade



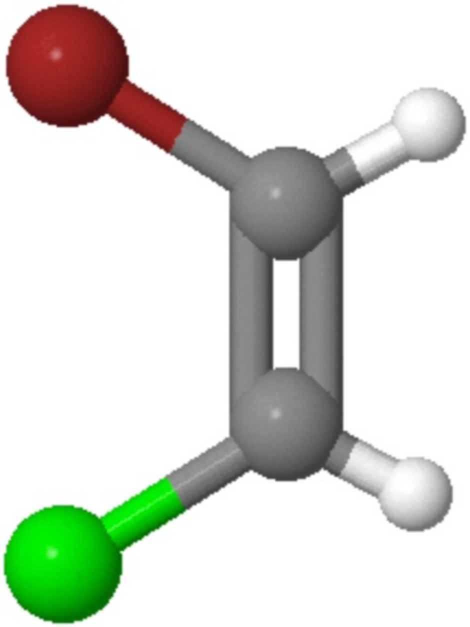
Grupo C_i

tem somente **identidade** e **inversão**.



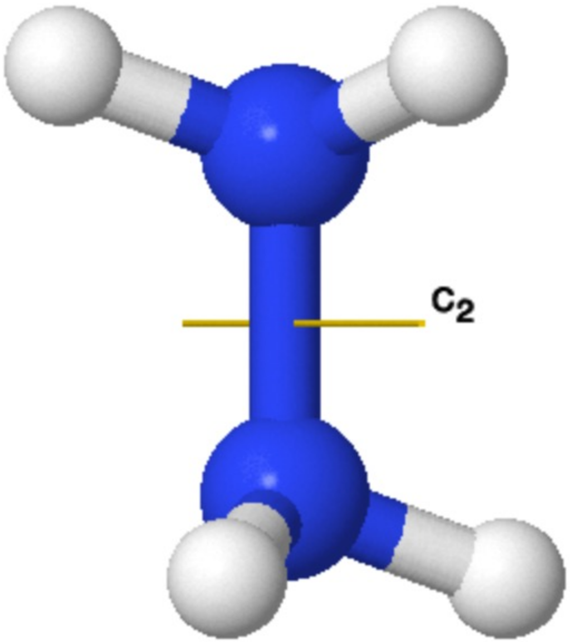
Grupo C_s

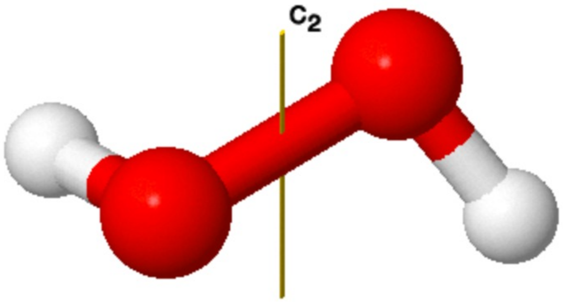
tem somente **identidade** e **plano de reflexão**.

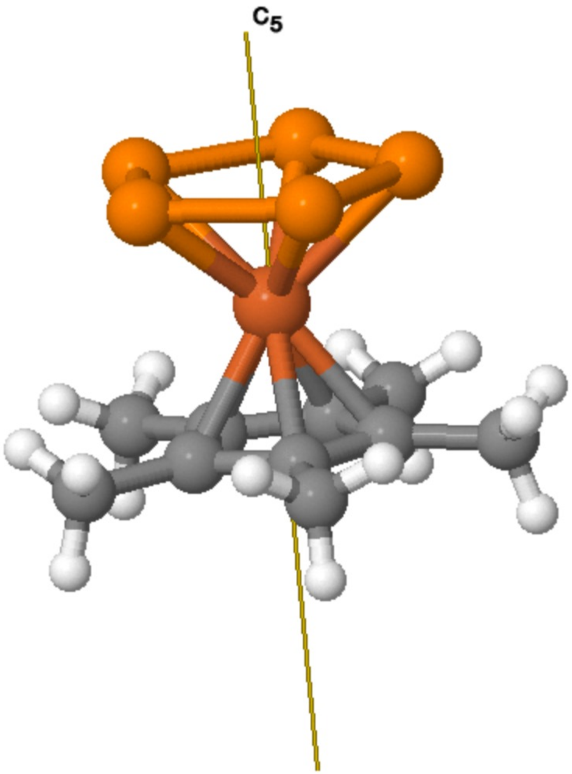


Grupo C_n

tem somente **identidade** e **rotação *n*-ária**

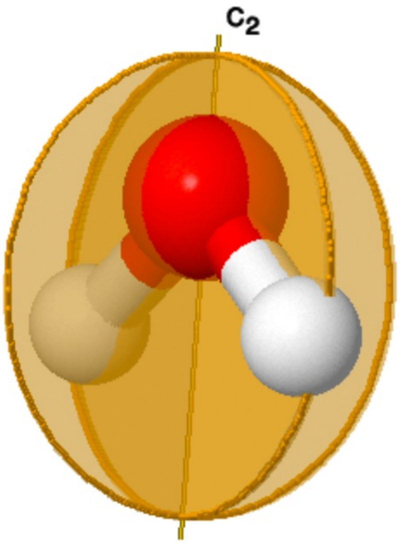


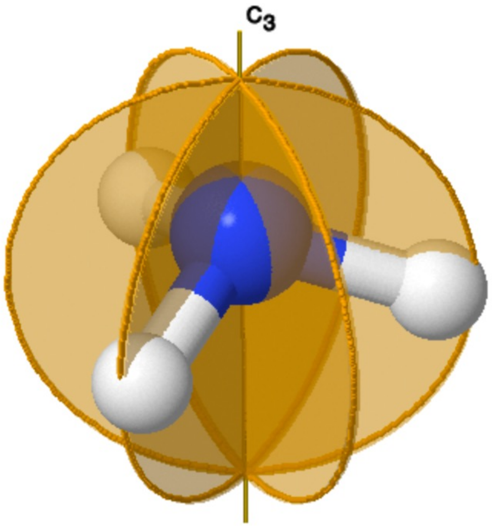


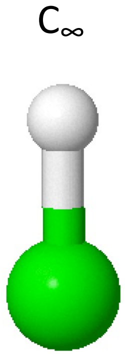


Grupo C_{nv}

tem **identidade**, **rotação *n*-ária**, e $\sigma_\mathbf{v}$.

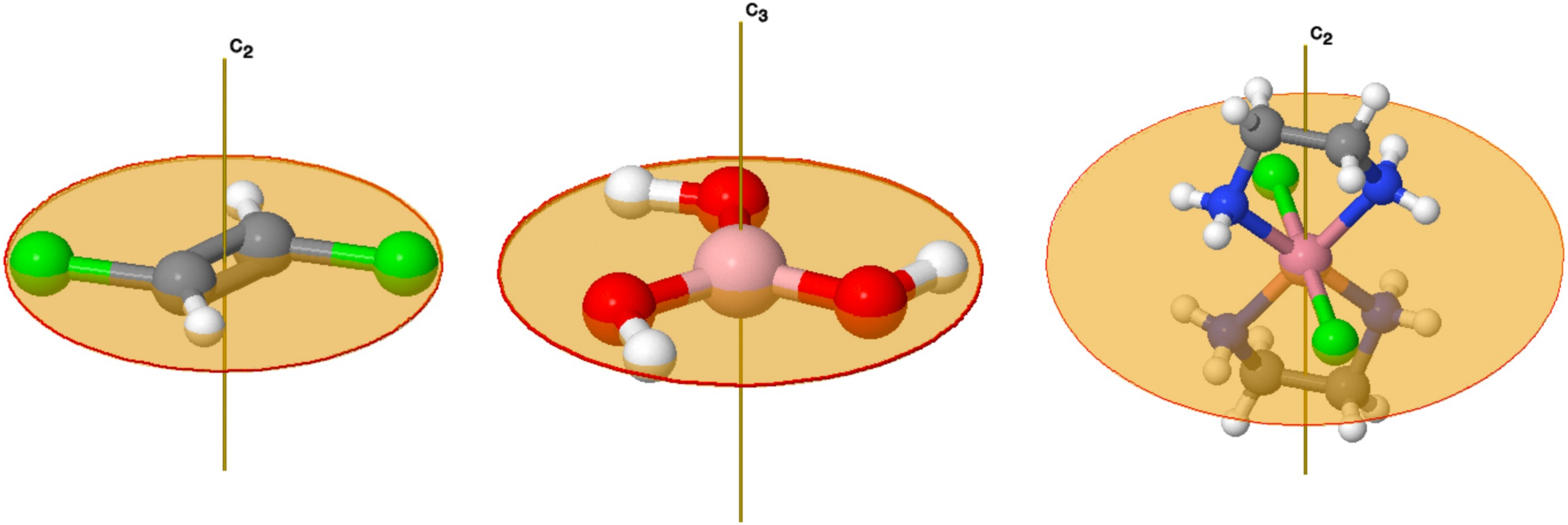






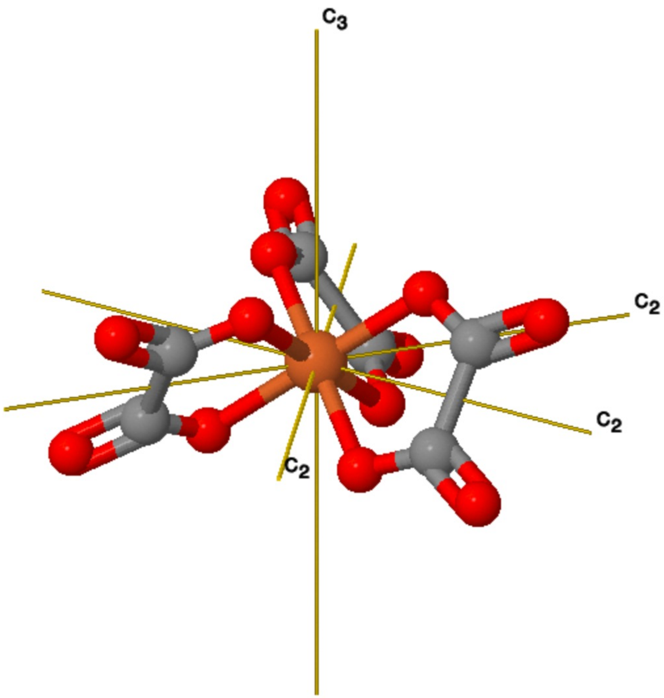
Grupo C_{nh}

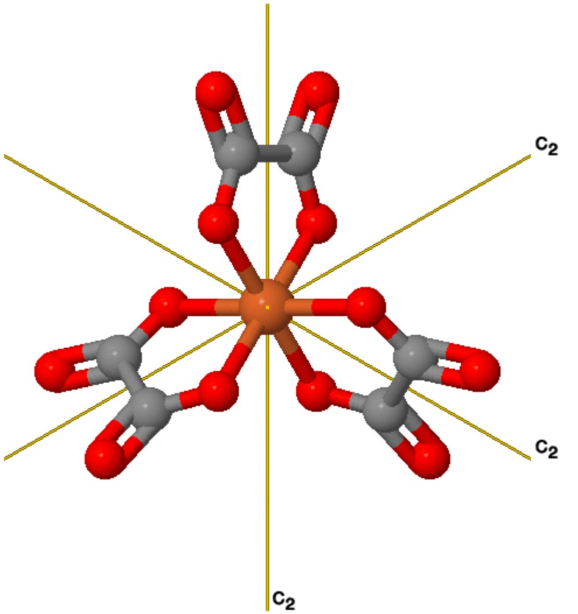
tem **identidade**, **rotação *n*-ária** e σ_h.



Grupo D_n

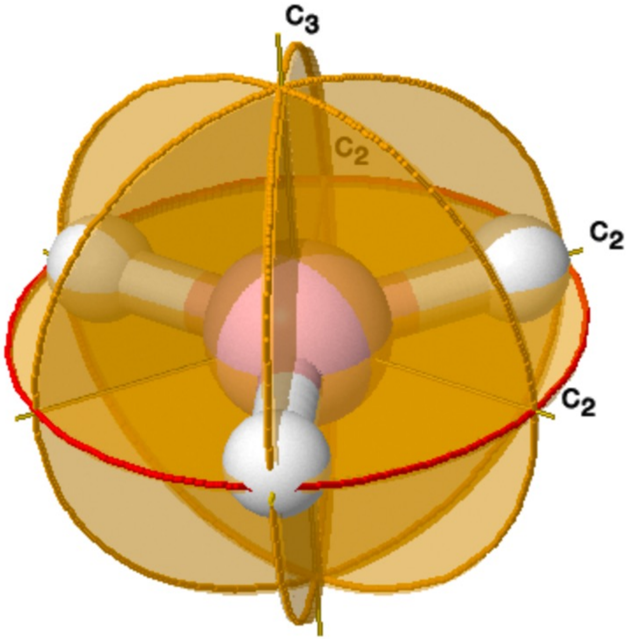
tem **identidade**, **rotação *n*-ária** e **n eixos C_2 perpendiculares ao C_n**.

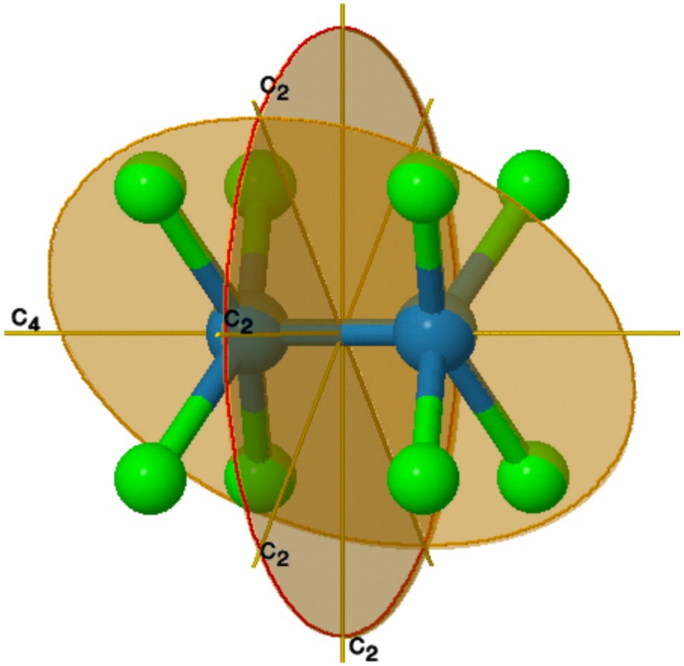




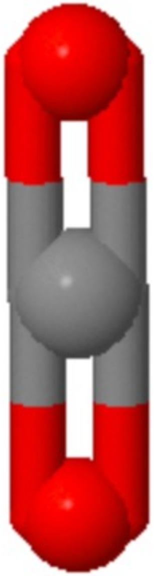
Grupo D_{nh}

tem **identidade**, **rotação** ***n*-ária**, ***n* eixos C_2**



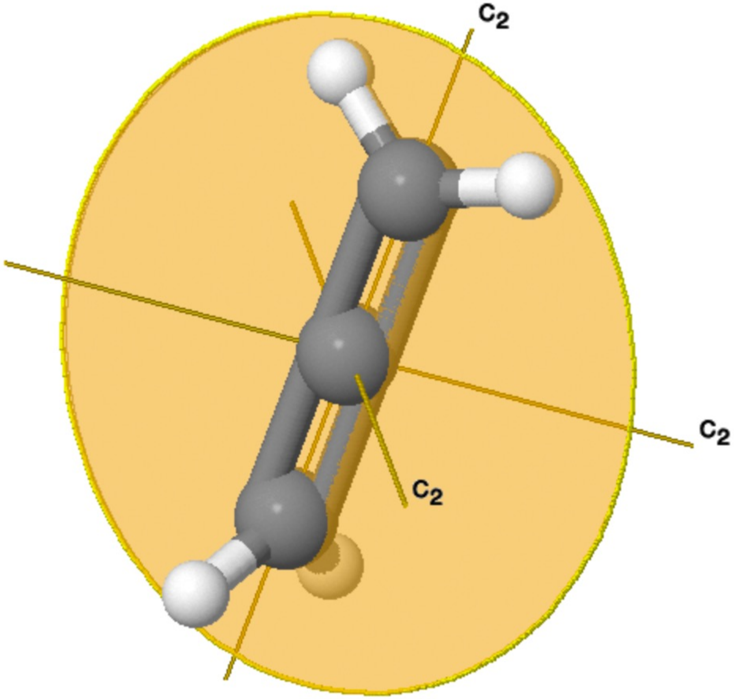


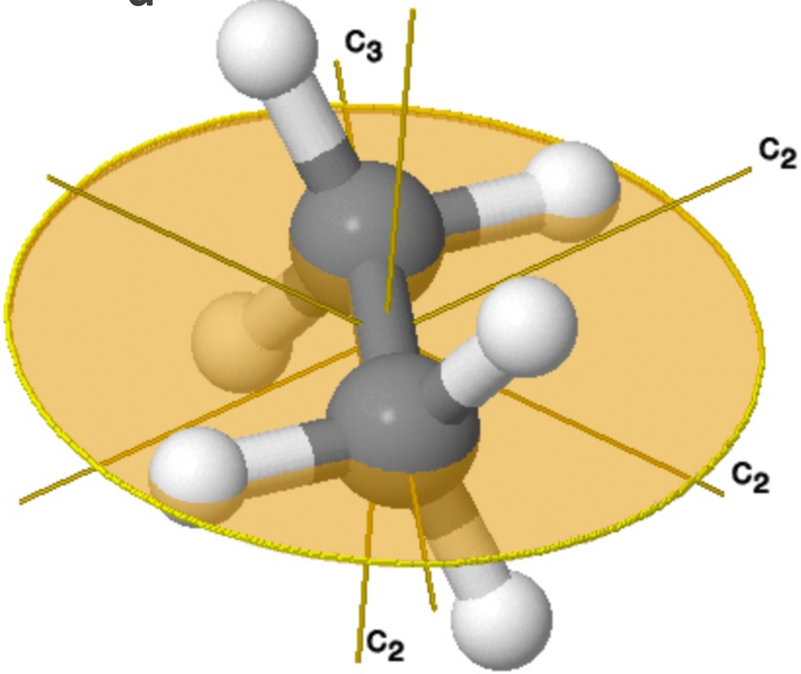
C_∞



Grupo D_{nd}

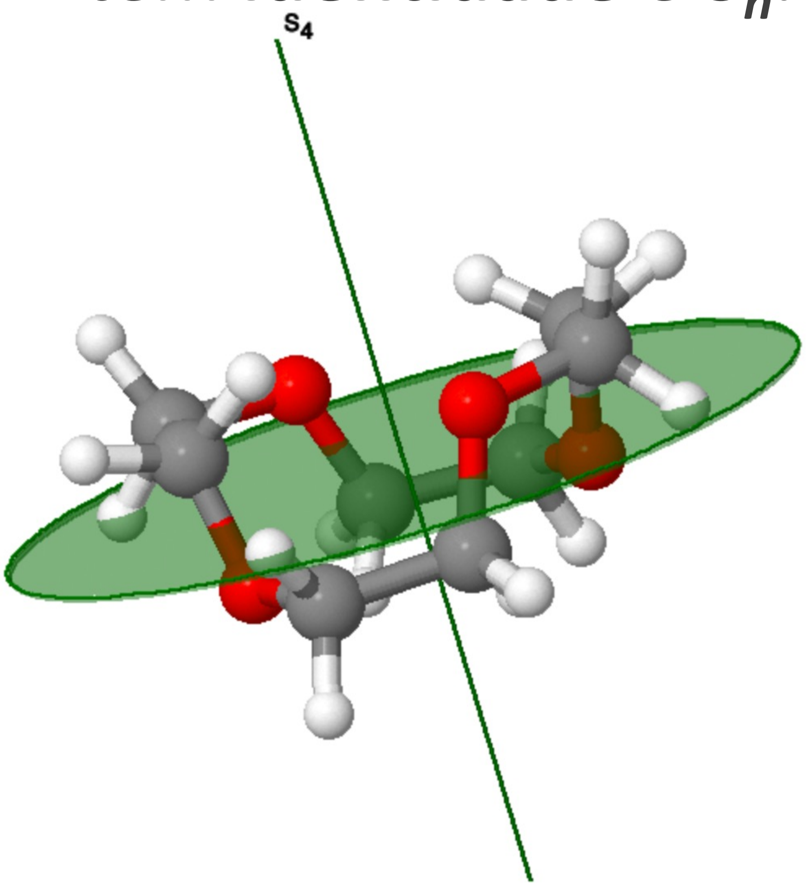
tem **identidade**, **rotação *n*-ária**, ***n* eixos C_2 perpendiculares ao C_n** e σ_d.

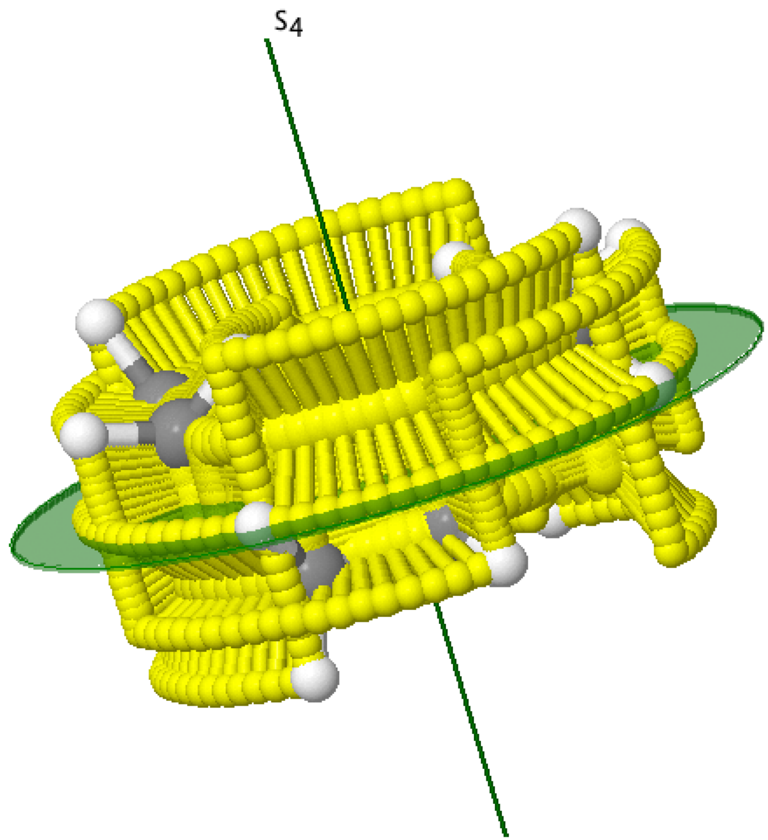




Grupo S_n

tem **identidade** e $\mathbf{S}_{\boldsymbol{n}}$.



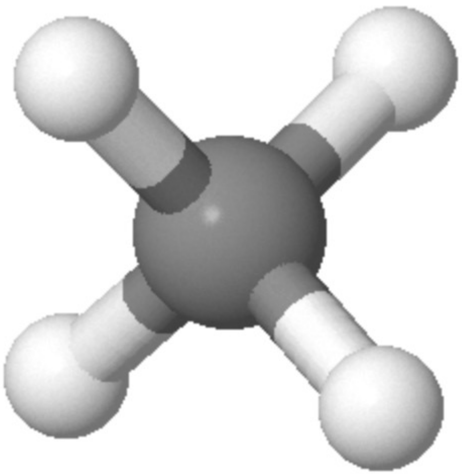


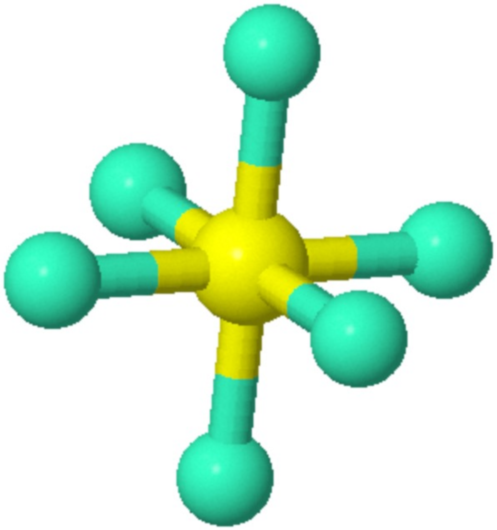
Grupo Cúbico

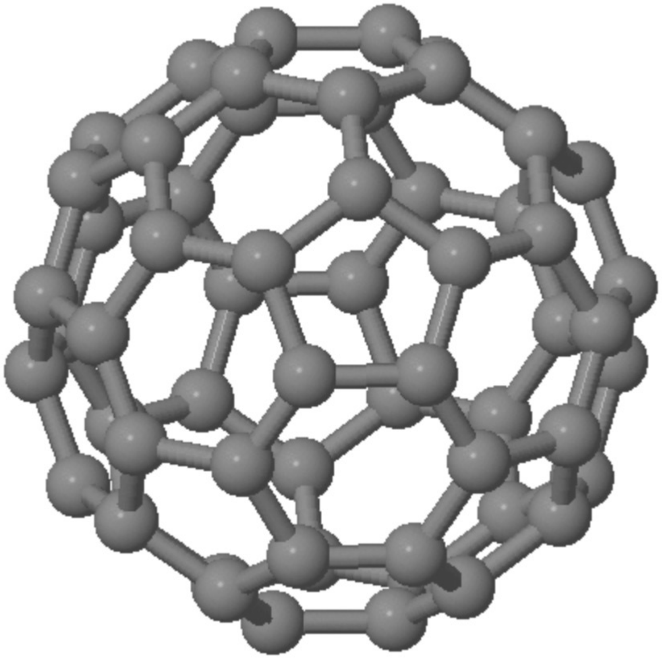
Grupo Tetraédrico: T_d

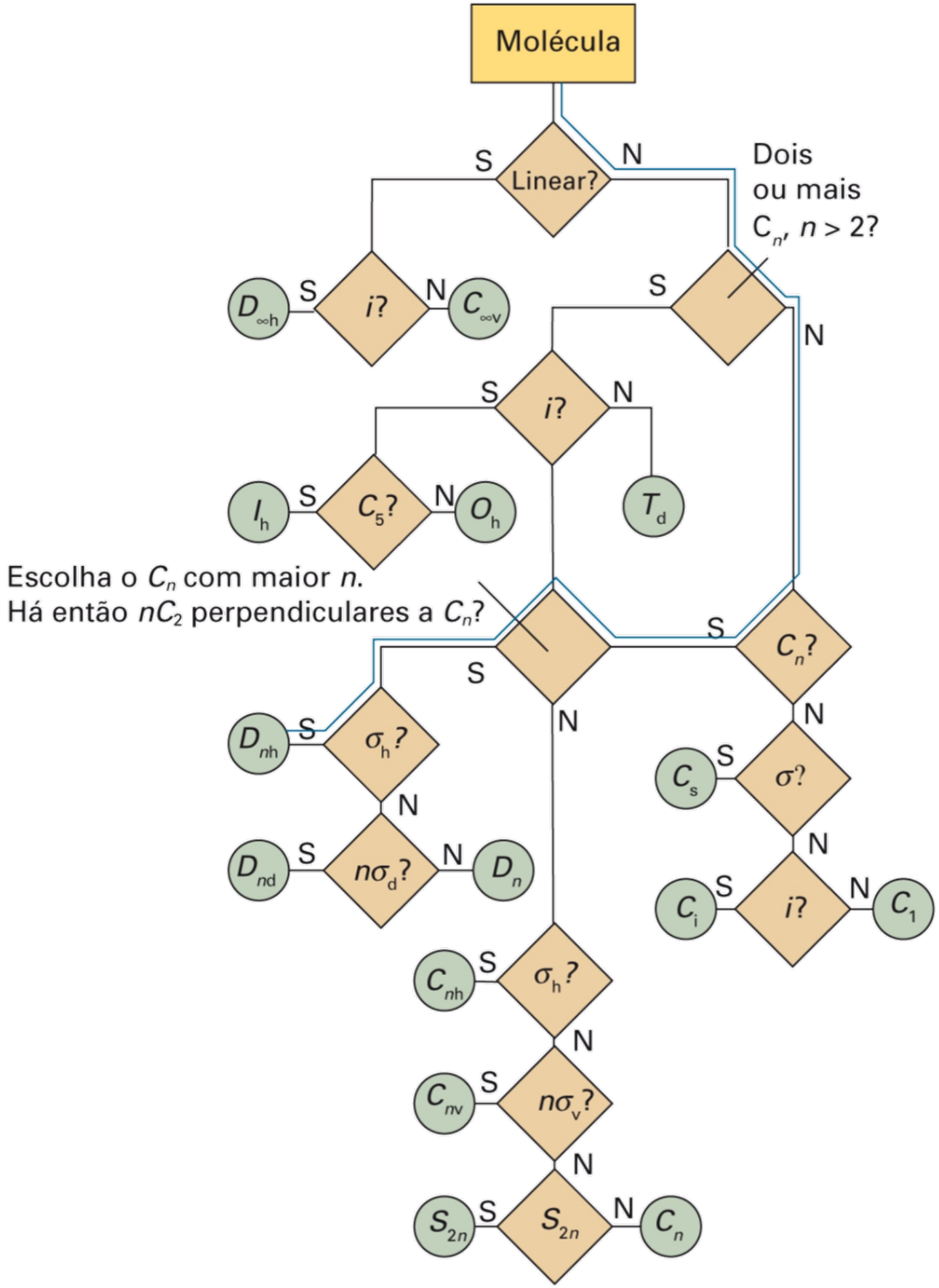
Grupo Octaédrico: O_h

Grupo Icosaédrico: I_h

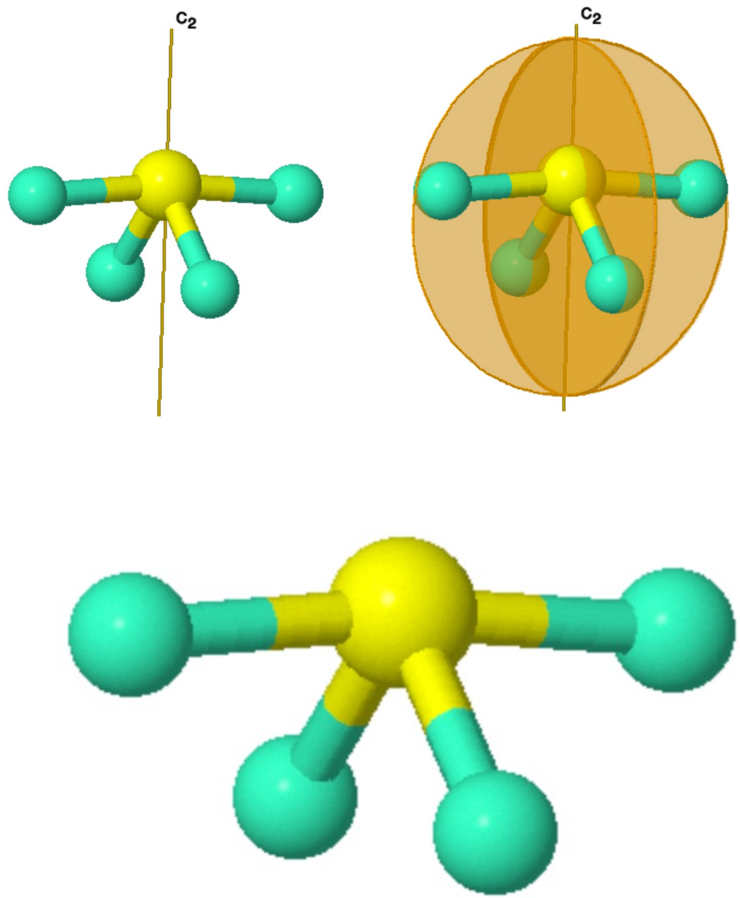






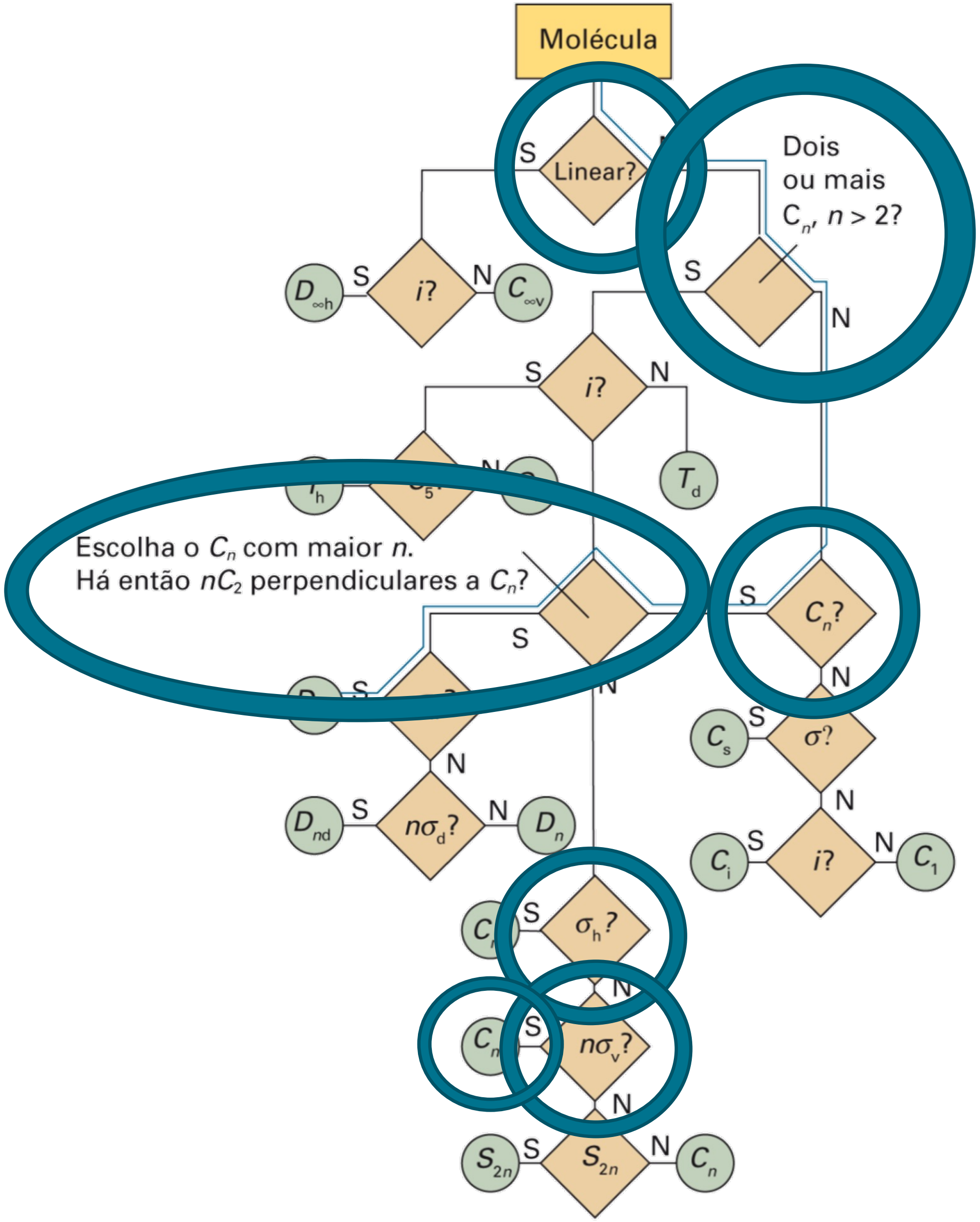

Molécula
Linear?
S
N
Dois
ou mais
C_n, $n > 2$?
$D_{\infty h}$
S
i?
N
$C_{\infty v}$
S
N
S
i?
N
I_h
S
C_5?
N
O_h
T_d
Escolha o C_n com maior n.
Há então nC_2 perpendiculares a C_n?
S
S
C_n?
N
D_{nh}
S
σ_h?
N
D_{nd}
S
$n\sigma_d$?
N
D_n
N
C_s
S
σ?
N
C_i
S
i?
N
C_1
C_{nh}
S
σ_h?
N
C_{nv}
S
$n\sigma_v$?
N
S_{2n}
S
S_{2n}
N
C_n

SF_4

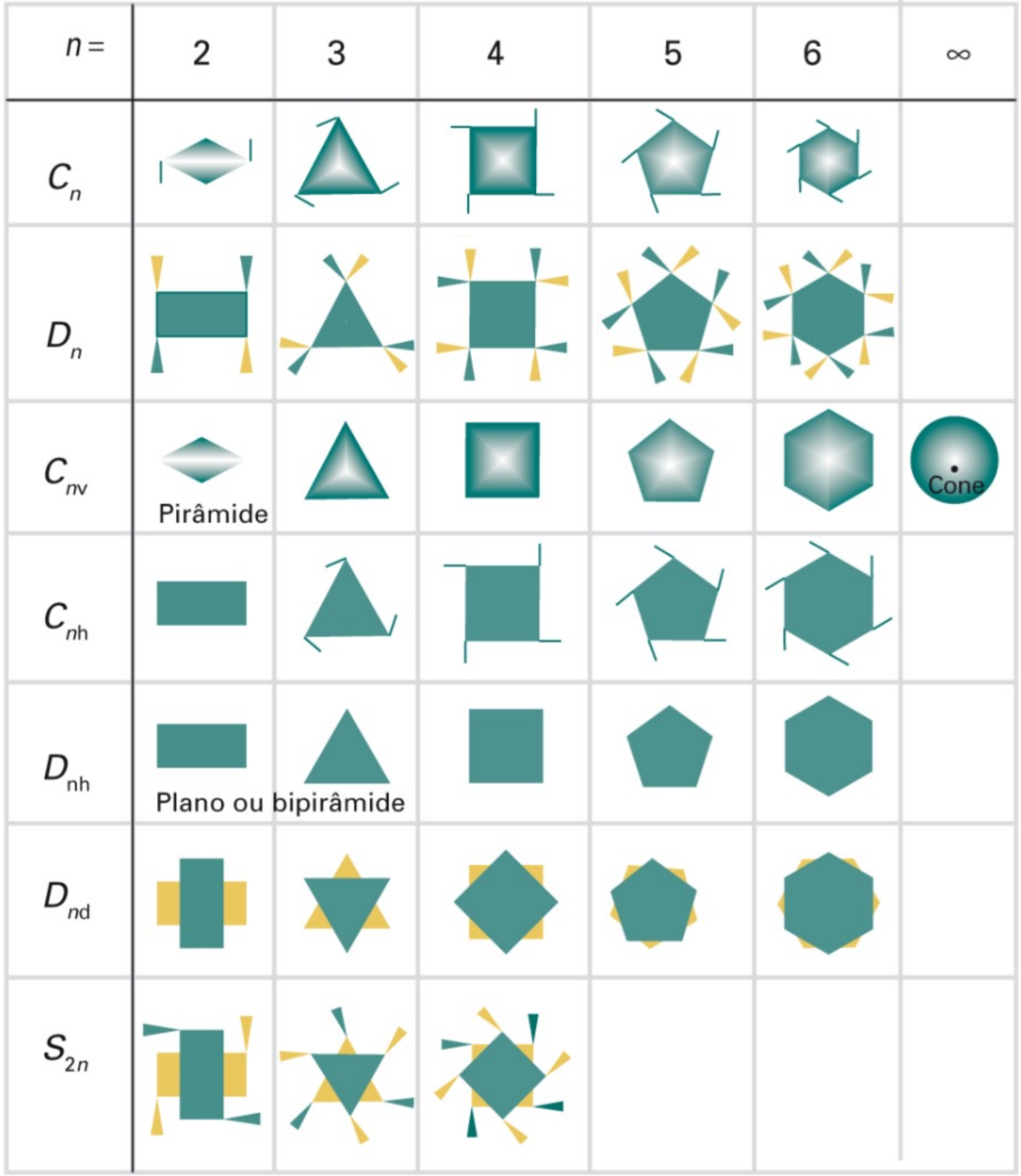


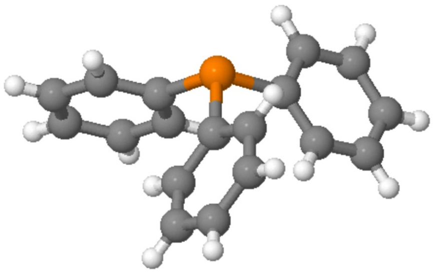
C2
C2

C_{2v}

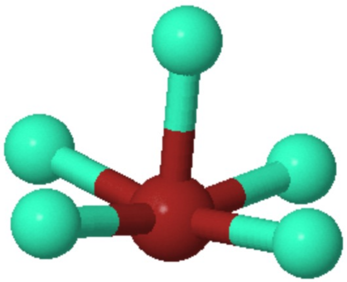


Molécula
Linear?
S
N
Dois ou mais C_n, $n > 2$?
$D_{\infty h}$
i?
$C_{\infty v}$
i?
T_d
Escolha o C_n com maior n.
Há então nC_2 perpendiculares a C_n?
C_n?
C_s
σ?
D_{nd}
$n\sigma_d$?
D_n
C_i
i?
C_1
σ_h?
$n\sigma_v$?
S_{2n}
S_{2n}
C_n

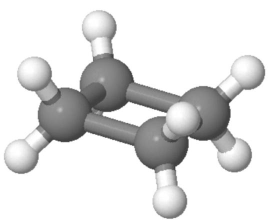

n =
2
3
4
5
6
∞
C_n
D_n
C_{nv}
Pirâmide
Cone
C_{nh}
D_{nh}
Plano ou bipirâmide
D_{nd}
S_{2n}



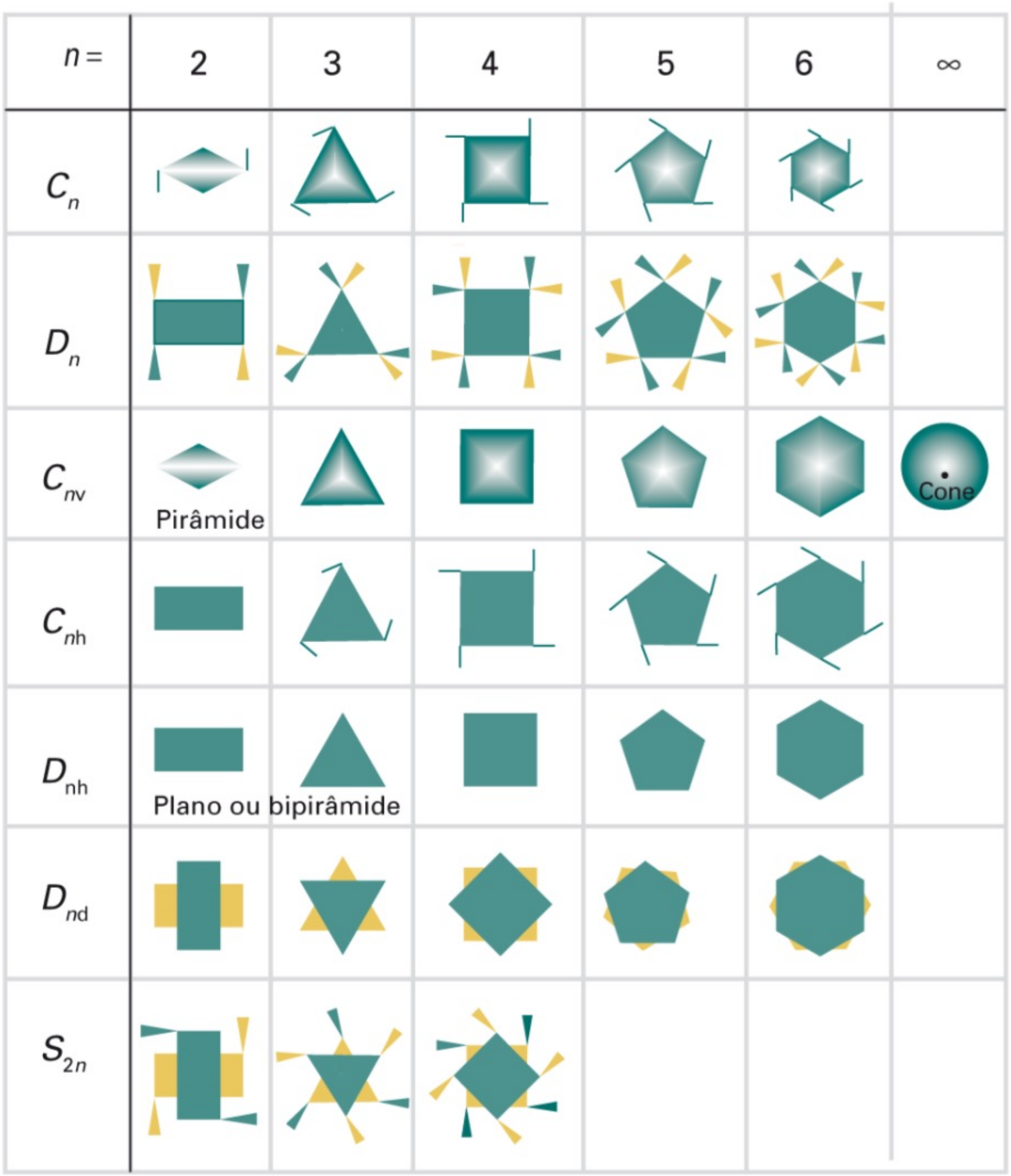
C_3



C_{4v}



D_{4h}

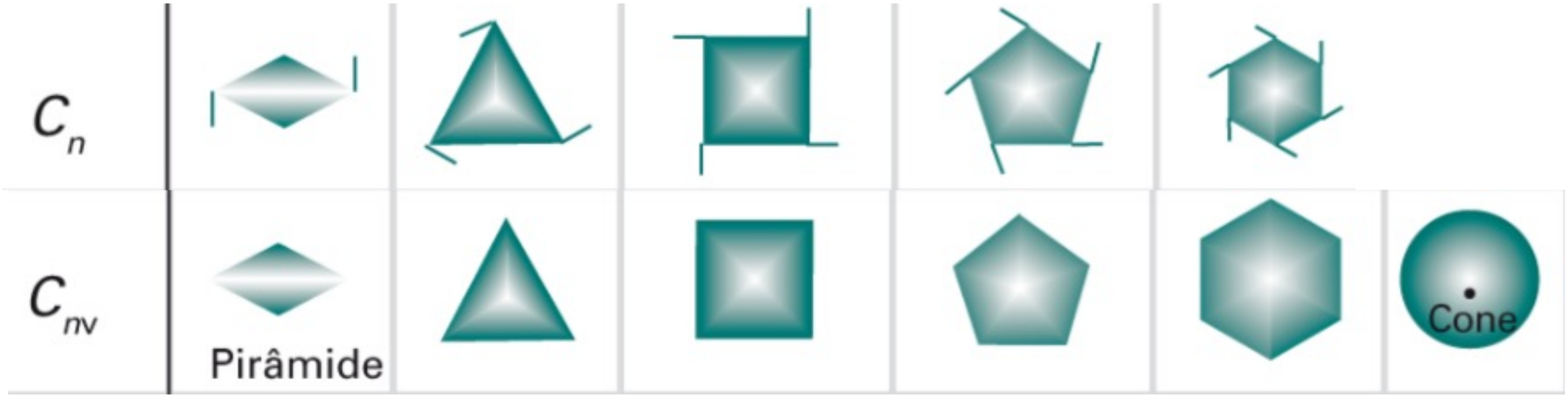


n =
2
3
4
5
6
∞
Cn
Dn
Cnv
Pirâmide
Cone
Cnh
Dnh
Plano ou bipirâmide
Dnd
S2n

Polaridade

O momento de dipolo está sobre o eixo C_n. Não deve existir operação que inverta o momento de dipolo para cancelá-lo.

Somente $\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_n}$, $\mathbf{C_{nv}}$ e $\mathbf{C_s}$ podem ter momento de dipolo permanente.



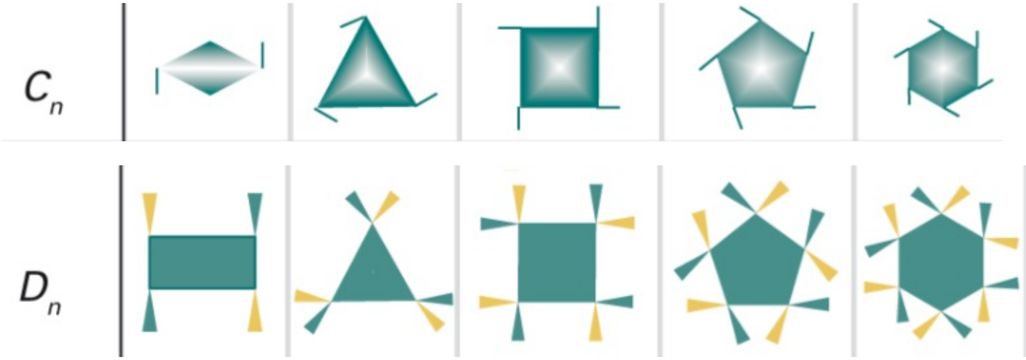
Quiralidade

Uma molécula quiral não pode ser sobreposta à sua imagem especular.

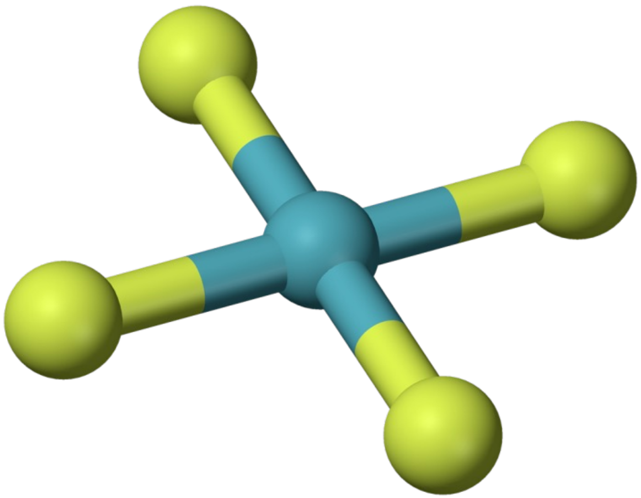
Uma molécula que é simétrica (pode ser sobreposta) por rotação seguida de reflexão (S_n) não pode ser quiral.

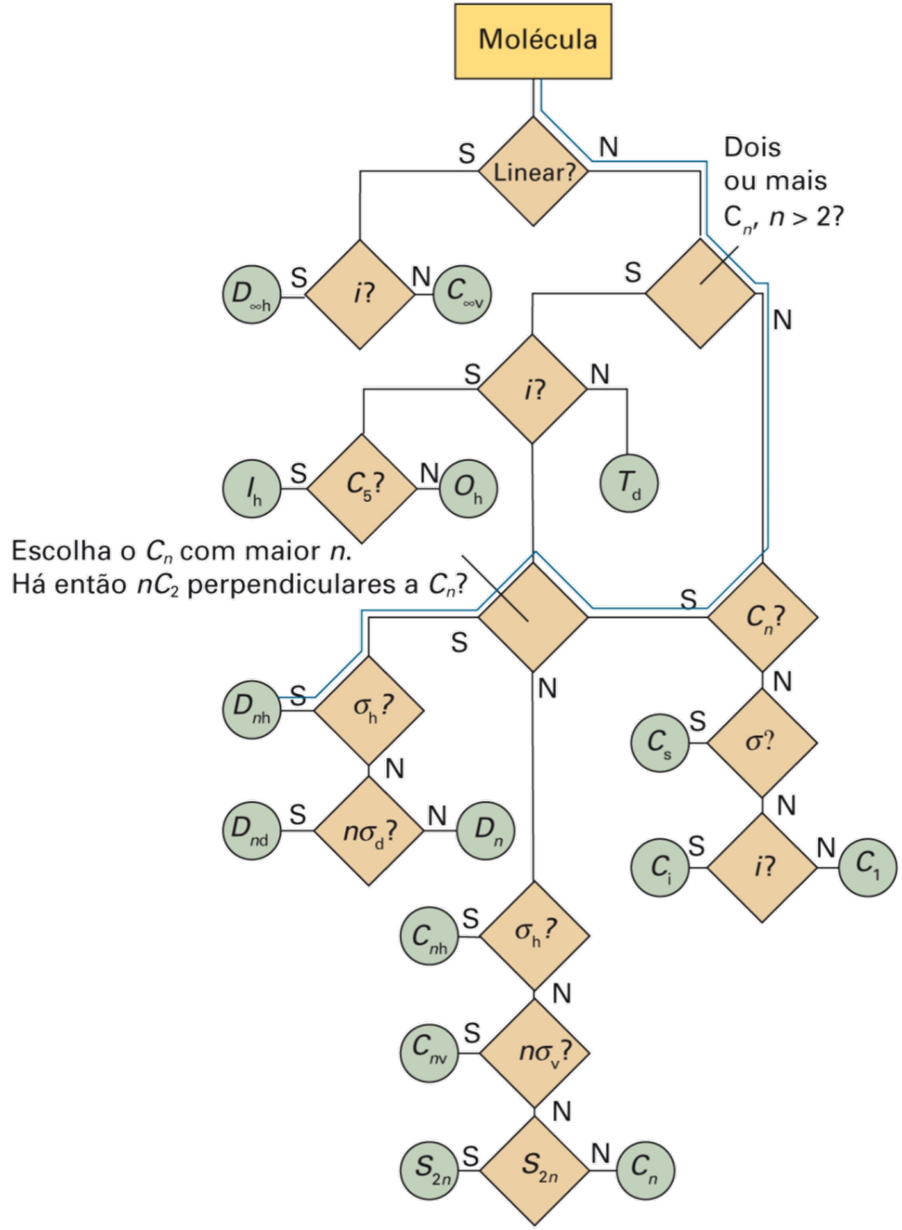
$\sigma = S_1$ e $i = S_2$.

Somente C_n e D_n são quirais.



XeF_4





Molécula
Linear?
S
N
Dois
ou mais
C_n, $n > 2$?
$D_{\infty h}$
i?
$C_{\infty v}$
i?
T_d
I_h
C_5?
O_h
Escolha o C_n com maior n.
Há então nC_2 perpendiculares a C_n?
C_n?
D_{nh}
σ_h?
D_{nd}
$n\sigma_d$?
D_n
C_s
σ?
C_i
i?
C_1
C_{nh}
σ_h?
C_{nv}
$n\sigma_v$?
S_{2n}
S_{2n}
C_n

Teoria de grupos e simetria

- Teoria de grupos: ramo da matemática que estuda grupos
- Grupo: conjunto com determinadas propriedades
- Simetria: propriedade de um objeto que é invariante em relação a uma operação

Diversas aplicações nas ciências físicas:

- predição de propriedades moleculares
- simplificação de cálculos
- nomenclatura

Cinco Operações e Elementos de Simetria

- **Identidade** (operação); **E** (elemento)
- **Rotação *n*-ária** (operação); **C_n, Eixo de rotação n-ária** (elemento)
- **Reflexão** (operação); **σ, Plano de simetria** (elemento)
- **Inversão** (operação); **i, Centro de inversão** (elemento)
- **Rotação imprópria *n*-ária** (operação); **S_n, Eixo de rotação imprópria *n*-ária** (elemento)

Operações de simetria formam um grupo

O conjunto {A, B, C, …} é um grupo se:

1. Há uma regra (multiplicação) para combinar quaisquer dois elementos do grupo gerando um membro do grupo. Diz-se que o grupo é fechado sob a multiplicação. $A \cdot B = C$

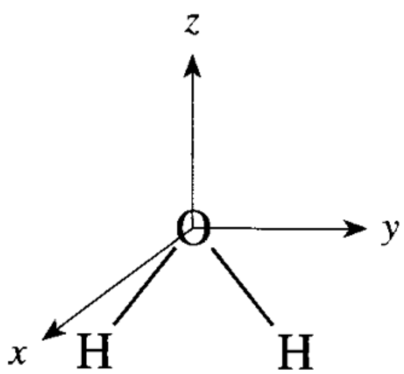
2. A regra de multiplicação deve ser associativa. $A(BC) = (AB)C$

3. O conjunto contém um elemento identidade, E. $AE = EA = A; EB = BE = B;$ …

4. Cada elemento do grupo tem um inverso. $AA^{-1} = A^{-1}A = E; BB^{-1} = B^{-1}B = E, \ldots$

Tabela de multiplicação do grupo C_{2v}

	primeira operação			
segunda operação	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$



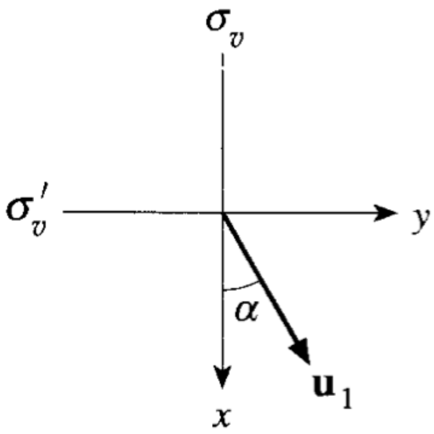
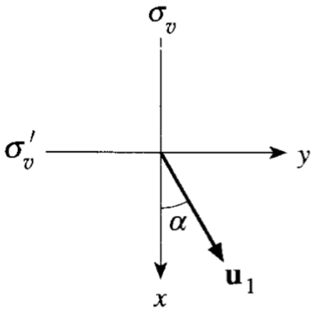
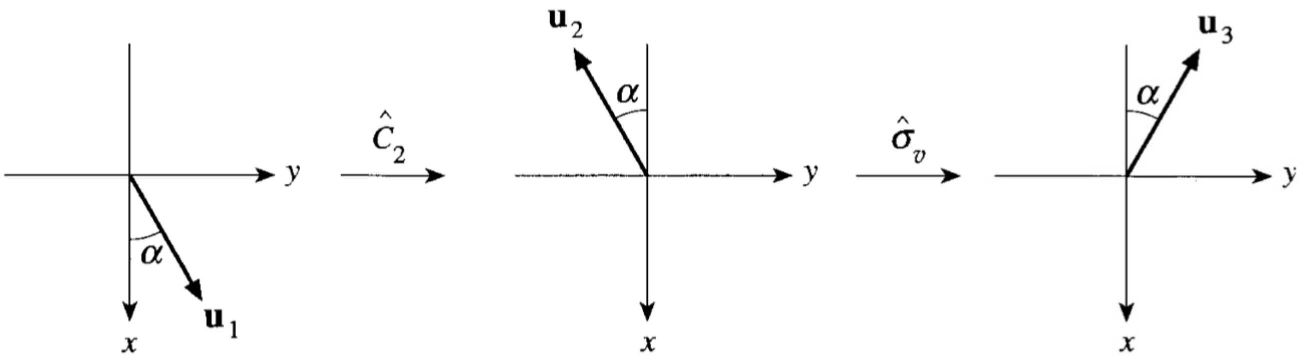
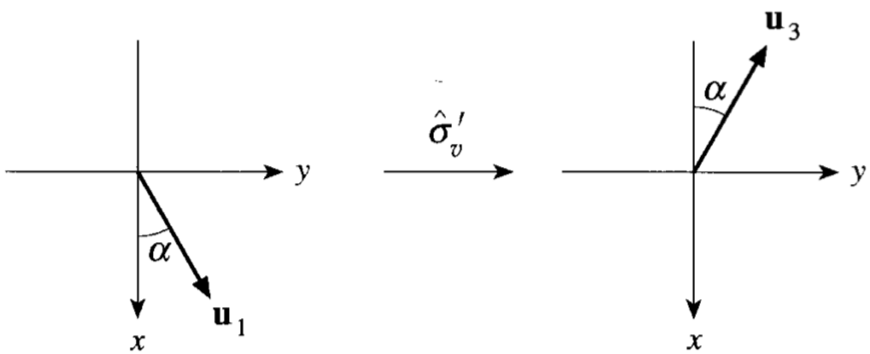


Tabela de multiplicação do grupo C_{2v}





$$\hat{\sigma}_v \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v'$$



Representações de operadores de simetria

$$\mathbf{u} = u_x\mathbf{i} + u_y\mathbf{j} + u_z\mathbf{k}$$

$$\hat{C}_2 u_x = -u_x$$

$$\hat{C}_2 u_y = -u_y$$

$$\hat{C}_2 u_z = u_z$$

$$\hat{C}_2 \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = C_2 \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Representações de operadores de simetria

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Essas matrizes satisfazem as regras da tabela de multiplicação e outras propriedades do grupo C_{2v}.

As representações não são únicas. Existe um número infinito de representações.

$$\mathrm{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{\mathrm{v}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_{\mathrm{v}}' = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Representações irredutíveis

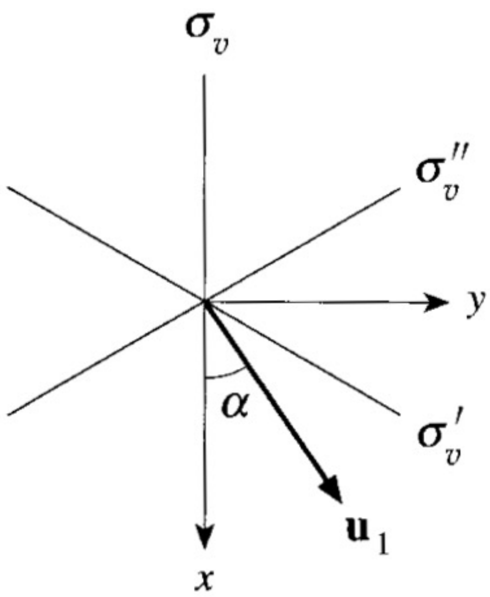
Representações irredutíveis não podem ser reduzidas (dimensão mínima)

Representações irredutíveis do grupo de ponto C_{2v}

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(-1)	(-1)
B_1	(1)	(-1)	(1)	(-1)
B_2	(1)	(-1)	(-1)	(1)

Representações irredutíveis

No grupo de ponto C_{3v}



$$\mathbf{u}_1 = u_{1x}\mathbf{i} + u_{1y}\mathbf{j} = (\cos\alpha)\mathbf{i} + (\sin\alpha)\mathbf{j}$$

$$\mathbf{u}_2 = \hat{C}_3\mathbf{u}_1 = \cos(120^\circ + \alpha)\mathbf{i} + \sin(120^\circ + \alpha)\mathbf{j}$$

$$= \left(-\frac{1}{2}\cos\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\alpha\right)\mathbf{i} + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\alpha - \frac{1}{2}\sin\alpha\right)\mathbf{j}$$

$$= \left(-\frac{1}{2}u_{1x} - \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1y}\right)\mathbf{i} + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}u_{1x} - \frac{1}{2}u_{1y}\right)\mathbf{j}$$

$$u_{2x} = -\frac{1}{2}u_{1x} - \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1y} \qquad u_{2y} = \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1x} - \frac{1}{2}u_{1y}$$

Representações irredutíveis

No grupo de ponto C_{3v}

$$\begin{pmatrix} u_{2x} \\ u_{2y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \end{pmatrix}$$

$$C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Representações irredutíveis

No grupo de ponto C_{3v}

Representações irredutíveis do grupo de ponto C_{3v}

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)
E	$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$

Tabela de caracteres

Não é necessário utilizar as matrizes completas, apenas seus traços (caractere).

$\mathbf{C}_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$		
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

Tabela de caracteres

Não é necessário utilizar as matrizes completas, apenas seus traços (caractere).

$\mathbf{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	-1	-1	-1	R_z	
E	2	-1	-1	0	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$\left(x^2-y^2,xy\right)(xz,yz)$

$\mathbf{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$\left(x^2-y^2,xy\right)(xz,yz)$

Classes

Operações de simetria que são essencialmente equivalentes pertencem a mesma classe.

Matematicamente, P e R pertencem a mesma classe se para qualquer Z, membro do grupo:

$$P = Z^{-1}RZ$$

$$\hat{\sigma}_v\hat{C}_3\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v'' = \hat{C}_3^2$$

$$\hat{\sigma}_v'\hat{C}_3\hat{\sigma}_v' = \hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v = \hat{C}_3^2$$

$$\hat{\sigma}_v''\hat{C}_3\hat{\sigma}_v'' = \hat{\sigma}_v''\hat{\sigma}_v' = \hat{C}_3^2$$

$$\hat{C}_3^2\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{E}\hat{C}_3 = \hat{C}_3$$

$$\hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3\hat{E} = \hat{C}_3$$

$$\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v\hat{E} = \hat{\sigma}_v$$

$$\hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v' = \hat{\sigma}_v'\hat{C}_3 = \hat{\sigma}_v''$$

$$\hat{\sigma}_v''\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v'' = \hat{\sigma}_v''\hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}_v'$$

$$\hat{C}_3^2\hat{\sigma}_v\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2\hat{\sigma}_v' = \hat{\sigma}_v''$$

$$\hat{C}_3\hat{\sigma}_v\hat{C}_3^2 = \hat{C}_3^2\hat{\sigma}_v'' = \hat{\sigma}_v'$$

Relações envolvendo os caracteres de representações irredutíveis

- Número de classes é igual ao número de representações irredutíveis

- O caractere da identidade é a dimensão da representação
  - 1: A ($\chi(C_n/S_n = 1)$) ou B ($\chi(C_n/S_n = -1)$)
  - 2: E
  - 3: T(F)
  - 4: G
  - 5: H
  - g/u: par($\chi(i) = +1$)/ímpar($\chi(i) = -1$) em relação a inversão
  - 1/2: simétrico/antissimétrico em relação a plano vertical
  - ’/”: simétrico/antissimétrico em relação a plano horizontal

Relações envolvendo os caracteres de representações irredutíveis

$$\sum_{j=1}^{N}\left[\chi_j(\hat{E})\right]^2 = \sum_{j=1}^{N} d_j^2 = h$$

d_j: dimensão da j-ésima representação irredutível
h: ordem do grupo

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \quad i \neq j$$

Representações irredutíveis diferentes são ortogonais

$$\sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \quad i \neq j$$

$n(\hat{R})$: número de operações da classe contendo $\hat{R}$

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = \sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = h\delta_{ij}$$

Relações envolvendo os caracteres de representações irredutíveis

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) = \frac{1}{h}\sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R})$$

Dada uma representação redutível χ, a_i é o número de vezes que a representação irredutível χ_i aparece em χ.

Simetria em elementos de matriz

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

$$\hat{R}S_{ij} = \int \hat{R}\phi_i^* \hat{R}\phi_j d\tau = S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$$

Se ϕ_i^* e ϕ_j são bases das representações irredutíveis unidimensionais Γ_a e Γ_b

$$\hat{R}\phi_i^* = \chi_a(\hat{R})\phi_i^* \qquad \hat{R}\phi_j = \chi_b(\hat{R})\phi_j$$

$$S_{ij} = \chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) S_{ij}$$

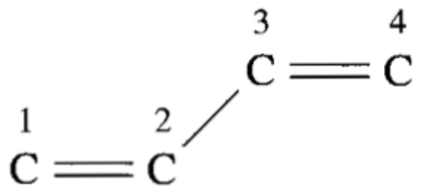
$$\chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) = 1 \qquad \text{para todo } \hat{R}$$

Se $\chi_a = \pm 1$ e $\chi_b = \mp 1 \rightarrow S_{ij} = 0$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Projetor $$\hat{P}_j = \frac{d_j}{h} \sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) \hat{R}$$

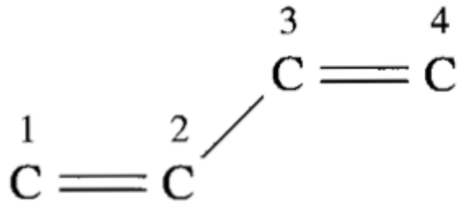
Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	−1	1	−1
A_u	1	1	−1	−1
B_u	1	−1	−1	1

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno

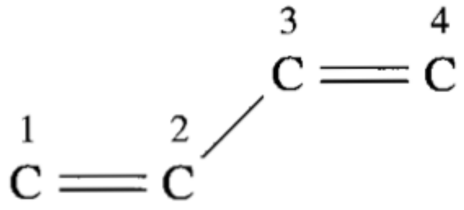


$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

$$
\begin{aligned}
\hat{P}_{A_g}\psi_1 &= \frac{1}{4}\sum_{\hat{R}} \chi_{A_g}(\hat{R})\hat{R}\psi_1 \\
&= \frac{1}{4}\left[(1)\hat{E}\psi_1 + (1)\hat{C}_2\psi_1 + (1)\,\hat{\imath}\,\psi_1 + (1)\hat{\sigma}_h\psi_1\right] \\
&= \frac{1}{4}(\psi_1 + \psi_4 - \psi_4 - \psi_1) \; = 0
\end{aligned}
$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

$$\hat{P}_{B_g}\psi_1 = \frac{1}{4}\sum_{\hat{R}} \chi_{B_g}(\hat{R})\hat{R}\psi_1$$

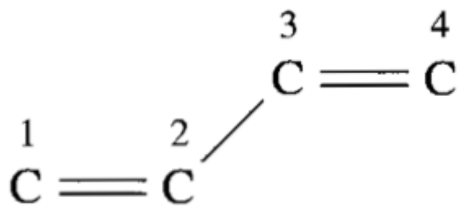
$$= \frac{1}{4}\left[(1)\hat{E}\psi_1 + (-1)\hat{C}_2\psi_1 + (1)\,\hat{\imath}\psi_1 + (-1)\hat{\sigma}_h\psi_1\right]$$

$$= \frac{1}{4}(\psi_1 - \psi_4 - \psi_4 + \psi_1) \quad \propto \psi_1 - \psi_4$$

$$\hat{P}_{B_g}\psi_2 = \frac{1}{4}(\psi_2 - \psi_3 - \psi_3 + \psi_2) \propto \psi_2 - \psi_3$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

$$\hat{P}_{A_u}\psi_1 = \frac{1}{4}\sum_{\hat{R}} \chi_{A_u}(\hat{R})\hat{R}\psi_1$$

$$= \frac{1}{4}\left[(1)\hat{E}\psi_1 + (1)\hat{C}_2\psi_1 + (-1)\,\hat{\imath}\,\psi_1 + (-1)\hat{\sigma}_h\psi_1\right]$$

$$= \frac{1}{4}(\psi_1 + \psi_4 + \psi_4 + \psi_1) \ \propto \psi_1 + \psi_4$$

$$\hat{P}_{A_u}\psi_2 = \frac{1}{4}(\psi_2 + \psi_3 + \psi_3 + \psi_2) \propto \psi_2 + \psi_3$$

$$\hat{P}_{B_u}\psi_1 = \hat{P}_{B_u}\psi_2 = 0$$

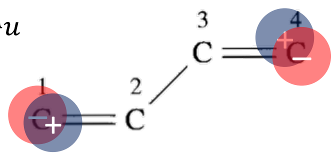
Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno

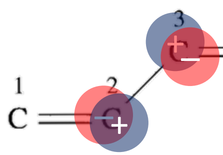
$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	−1	1	−1
A_u	1	1	−1	−1
B_u	1	−1	−1	1

2 orbitais B_g e 2 orbitais A_u

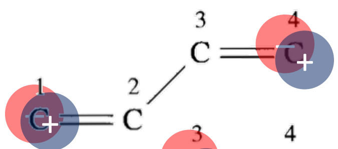
$$1b_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_4)$$



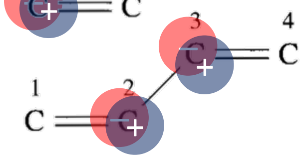
$$2b_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3)$$



$$1a_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_4)$$



$$2a_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3)$$



$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & H_{14}-ES_{14} \\ H_{12}-ES_{12} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} & H_{24}-ES_{24} \\ H_{13}-ES_{13} & H_{23}-ES_{23} & H_{33}-ES_{33} & H_{34}-ES_{34} \\ H_{14}-ES_{14} & H_{24}-ES_{24} & H_{34}-ES_{34} & H_{44}-ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

$$\left|\begin{array}{cc|cc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x-1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x+1 \end{array}\right| = 0$$

B_g A_u

mais simples que

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

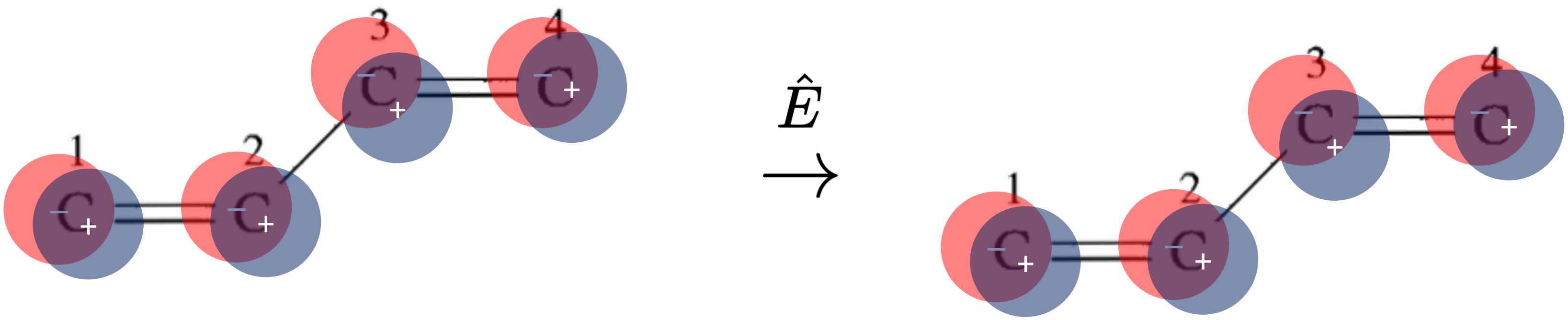
Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno

A determinação das representações irredutíveis que podem ser obtidas a partir dos orbitais é feita por meio da decomposição da representação redutível obtida a partir a aplicação das operações de simetria a todos os orbitais simultaneamente

- Função que troca de lugar contribui com zero para o caractere redutível.
- Função que não troca de lugar:
  - Contribui com +1, se não troca de sinal.
  - Contribui com –1, se troca de sinal.

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

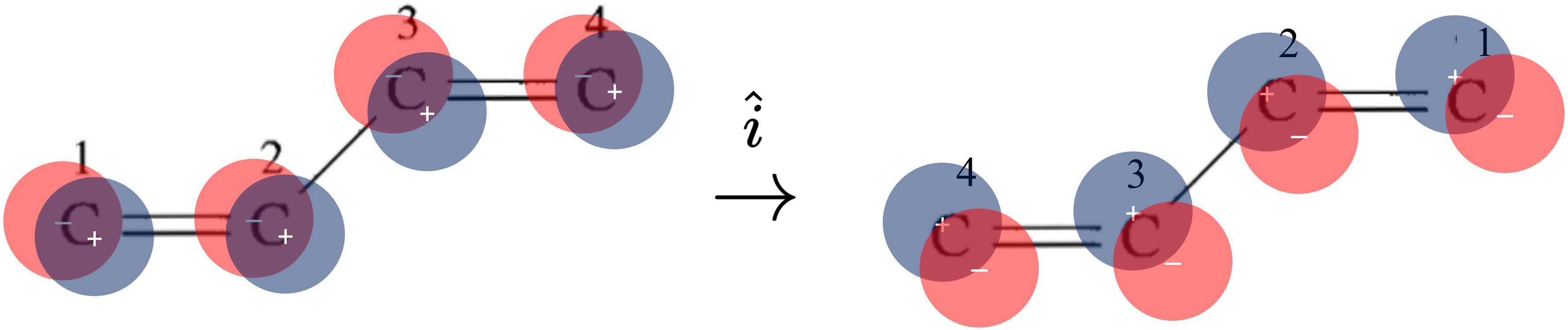
Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$$\chi(\hat{E}) = 4$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

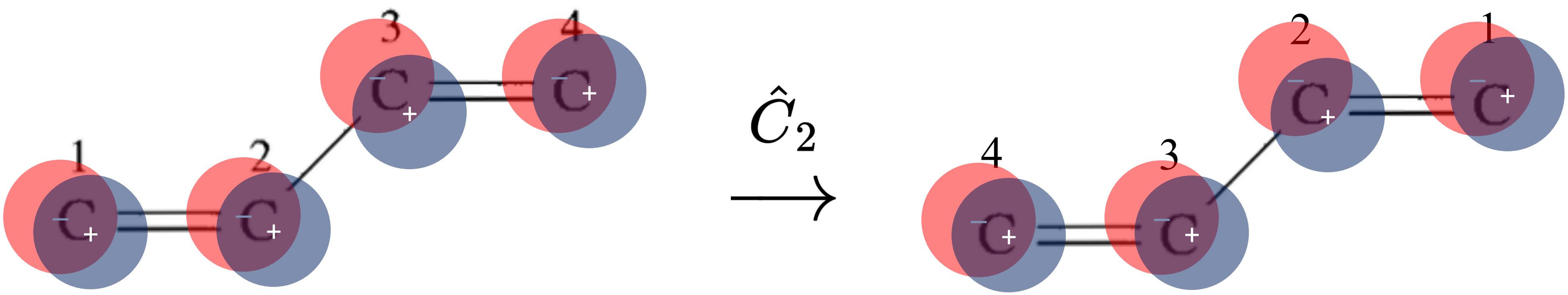
Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$$\chi(\hat{\imath}) = 0$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

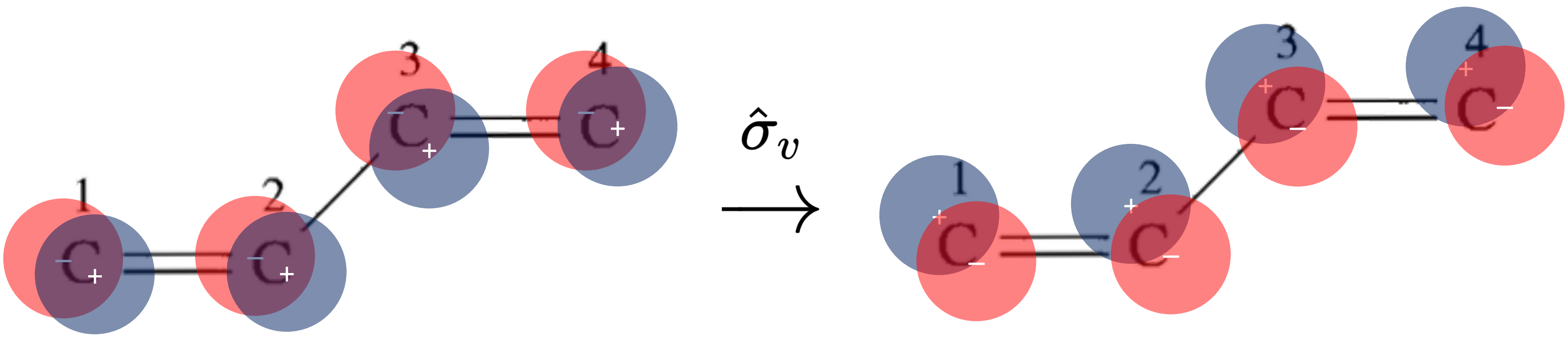
Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$$\chi\left(\hat{C}_2\right) = 0$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno



$$\chi(\hat{\sigma}_v) = -4$$

Determinação de combinações lineares adaptadas à simetria

Exemplo: método de Hückel aplicado ao butadieno

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_v$
Γ	4	0	0	-4

$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_h$
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	-1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	-1	1

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) = \frac{1}{h}\sum_{\text{classes}} n(\hat{R})\chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R})$$

$$a_{A_g} = \frac{1}{4}[(4)\times(1)+(0)\times(1)+(0)\times(1)+(-4)\times(1)] \ = 0$$

$$a_{B_g} = \frac{1}{4}[(4)\times(1)+(0)\times(-1)+(0)\times(1)+(-4)\times(-1)] \ = 2$$

$$a_{A_u} = \frac{1}{4}[(4)\times(1)+(0)\times(1)+(0)\times(-1)+(-4)\times(-1)] \ = 2$$

$$a_{B_u} = \frac{1}{4}[(4)\times(1)+(0)\times(-1)+(0)\times(-1)+(-4)\times(1)] \ = 0$$

$$\Gamma = 2B_g + 2A_u$$