



Métodos Físicos em Química Inorgânica (119.229 e 314.889)

Prof. José Alves Dias



Representações Redutíveis

- Aplicando-se os métodos da teoria de grupos a problemas relacionados a estrutura molecular ou dinâmica, o procedimento que é usualmente seguido, envolve:

i) derivar uma representação redutível para o fenômeno de interesse (e.g., uma vibração molecular);

ii) decompor esta representação nas suas componentes irreduzíveis.

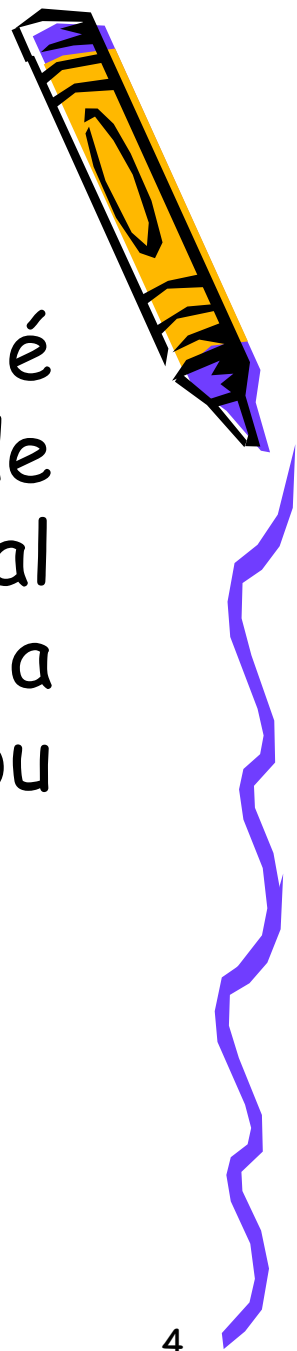


Obtenção de uma representação redutível

- Para a maioria das moléculas simétricas, é possível descrever uma entidade (e.g., um átomo, um vetor de ligação, um orbital atômico, etc.) a qual representa a propriedade desejada.



- Quando uma **operação de simetria** é conduzida na molécula, se a entidade for uma propriedade que possui sinal (e.g., um vetor ou um orbital p), a entidade terá seu sinal alterado ou não.



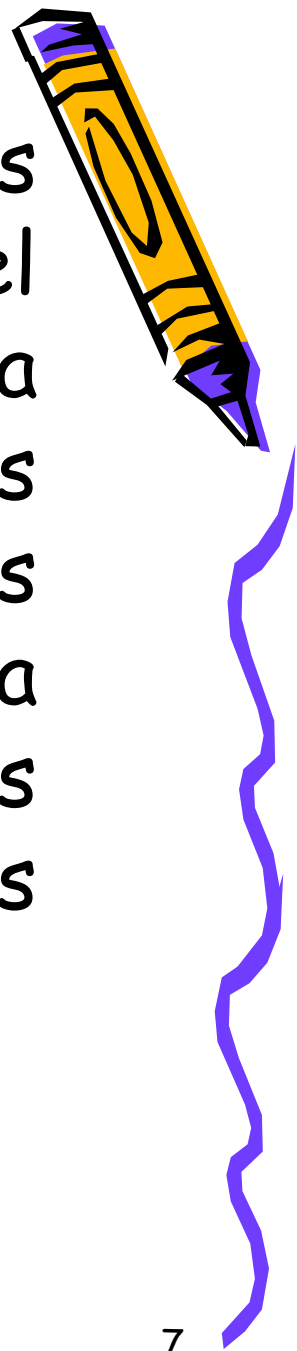
- Se a operação não move ou muda o sinal da entidade, o número 1 é usado.
- No caso da entidade ter um sinal, se a operação deixa a entidade inalterada mas com uma mudança de sinal, o número é -1.
- Para qualquer outra mudança, o número é 0.

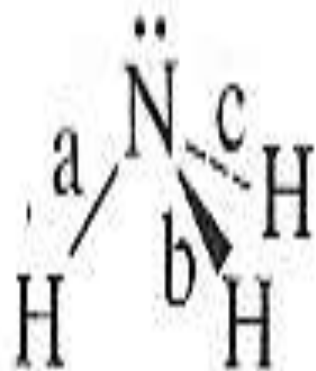


- Determine uma série similar de números para cada membro do grupo (sempre tomando cuidado para usar a mesma operação para uma dada classe de operação).
- Então adicione os números correspondentes à mesma classe de operações de simetria.
- As somas resultantes são os caracteres da representação redutível das entidades.



- Como Exemplo (1), nós iremos determinar a representação redutível do grupo das três ligações N-H da amônia (NH_3). Por conveniência, nós faremos uma tabela, utilizando os cabeçalhos do grupo pontual da amônia (C_{3v}). Os grupos dos números correspondendo às três ligações equivalentes estão indicadas.





C_{3v}

Bond

E

$2C_3$

$3\sigma_v$

a

1

0

1

b

1

0

0

c

1

0

0

Reducible representation

3

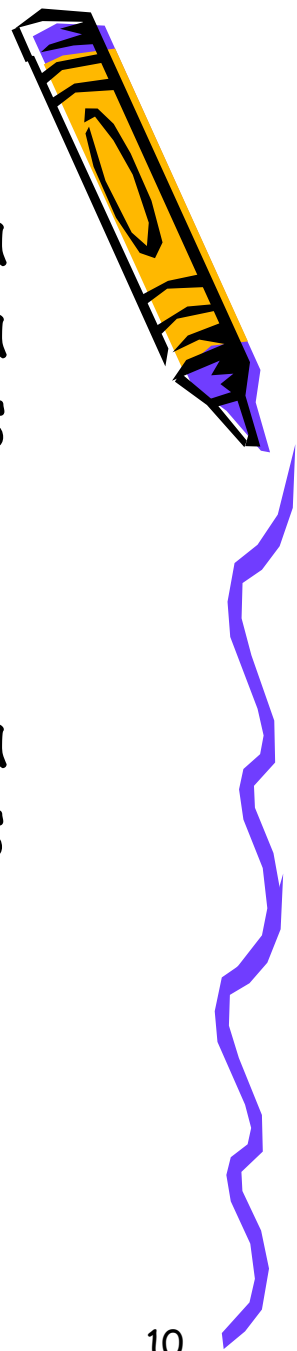
0

1



C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y), (x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

- É óbvio através de uma inspeção da tabela de caracteres C_{3v} que a representação 3, 0, 1 não é uma das representações irredutíveis.
- Contudo, esta pode ser reduzida a um grupo de representações irredutíveis.



- Isto é, existe um grupo de representações irredutíveis o qual, quando os respectivos caracteres são adicionados, produz a representação redutível 3, 0, 1.

- Olhando a tabela de caracteres pode-se ver prontamente que estas são as espécies de simetria A_1 e E .





• A_1	1	1	1
• E	<u>2</u>	<u>-1</u>	<u>0</u>
•	3	0	1

- Este resultado nos diz que as vibrações de estiramento das ligações N-H do NH_3 são de dois tipos: A_1 (não-degenerada)

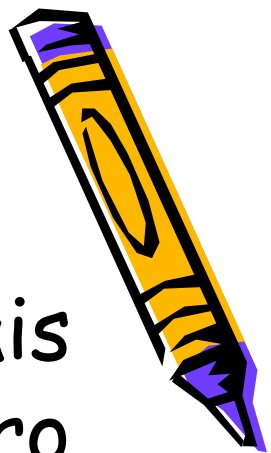
E (duplamente degenerada)

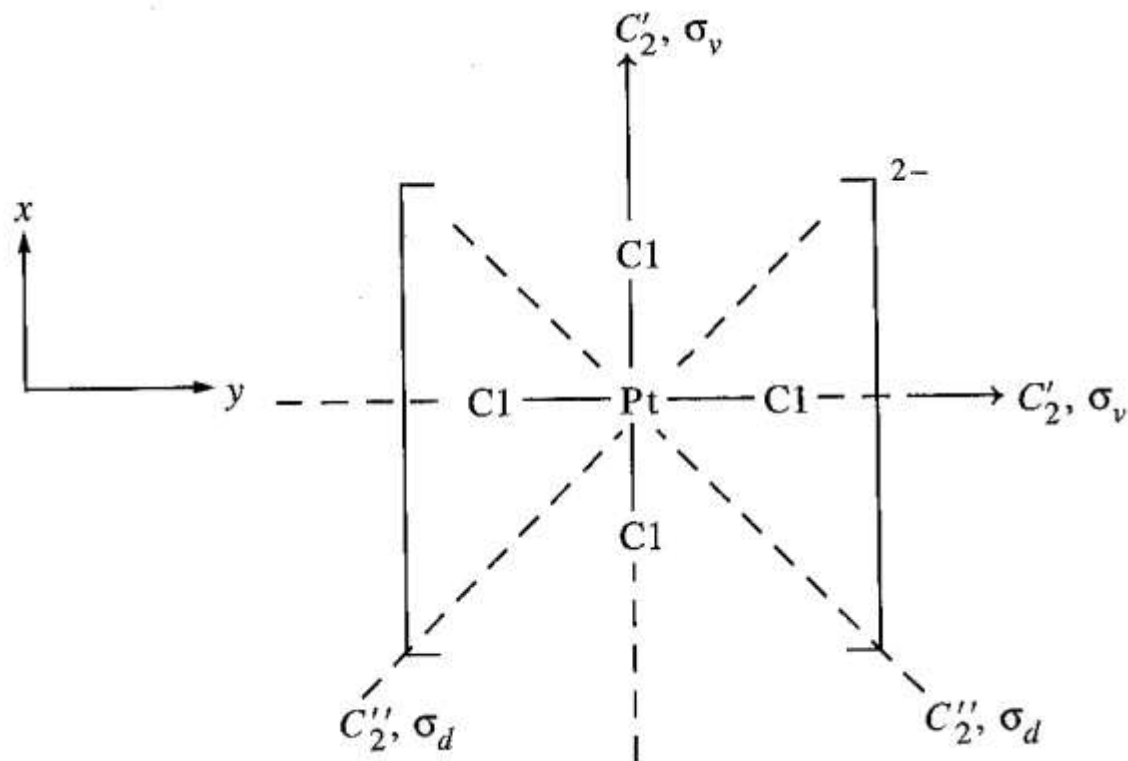
- A soma das degenerescências das representações irredutíveis é igual ao número de ligações.



Exemplo (2)

- Vamos considerar um grupo mais complexo de entidades, os quatro orbitais 3p do cloro da molécula $[PtCl_4]^{2-}$, os quais são perpendiculares ao plano da molécula (D_{4h}). A representação redutível destes quatro orbitais equivalentes é obtida como se segue:







D_{4h}

E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
1	0	0	-1	0	0	0	-1	1	0
1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
1	0	0	-1	0	0	0	-1	1	0
1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
$\frac{1}{4}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{-1}{-2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{-1}{-4}$	$\frac{0}{2}$	$\frac{0}{0}$





D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	(x, y)	
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		



- Neste caso é relativamente difícil reduzir a representação redutível por mera inspeção da tabela de caracteres. Felizmente, existe um método analítico para se fazer isto. O número de vezes que uma dada representação irredutível contribui para uma representação redutível pode ser calculado da expressão:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g \chi_i(R) \chi_T(R)$$



$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g \chi_i(R) \chi_T(R)$$

- $a_i \rightarrow$ número de combinações da i -ésima representação irreduzível.
- $R \rightarrow$ uma dada operação de simetria (ou a classe toda, se houver mais de um elemento na classe).
- $h \rightarrow$ ordem do grupo pontual = número de operações de simetria no grupo.



$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R g \chi_i(R) \chi_T(R)$$



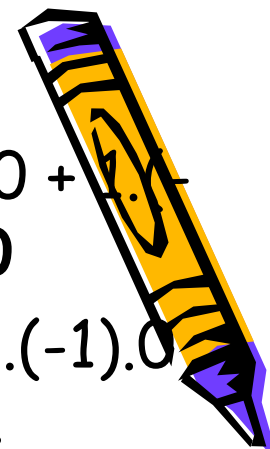
- $g \rightarrow$ número de elementos na classe.
- $\chi_i(R) \rightarrow$ caráter da representação irreduzível para a operação R .
- $\chi_T(R) \rightarrow$ caráter da representação redutível para a operação R .



- Assim, a representação redutível dos orbitais 3p dos quatro cloros do PtCl_4^{2-} podem ser reduzidas a:

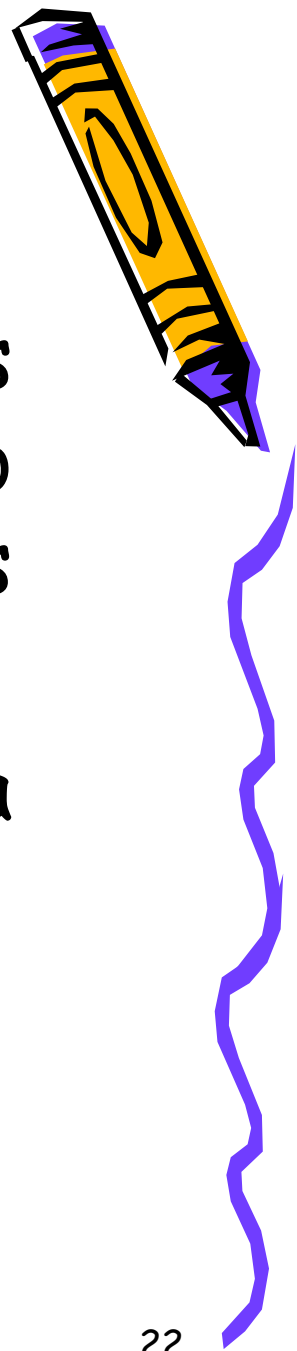
- $N_{A_{1g}} = (1/16) [1.1.4 + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.1.(-2) + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.1.0 + 1.1.(-4) + 2.1.2 + 2.1.0] = 0$
- $N_{A_{2g}} = (1/16) [1.1.4 + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.(-1).(-2) + 2.(-1).0 + 1.1.0 + 2.1.0 + 1.1.(-4) + 2.(-1).2 + 2.(-1).0] = 0$
- $N_{B_{1g}} = (1/16) [1.1.4 + 2.(-1).0 + 1.1.0 + 2.1.(-2) + 2.(-1).0 + 1.1.0 + 2.(-1).0 + 1.1.(-4) + 2.1.2 + 2.(-1).0] = 0$
- $N_{B_{2g}} = (1/16) [1.1.4 + 2.(-1).0 + 1.1.0 + 2.(-1).(-2) + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.(-1).0 + 1.1.(-4) + 2.(-1).2 + 2.1.0] = 0$
- $N_{E_g} = (1/16) [1.2.4 + 2.0.0 + 1.(-2).0 + 2.0.(-2) + 2.0.0 + 1.2.0 + 2.0.0 + 1.(-2).(-4) + 2.0.2 + 2.0.0] = 1$

- $N_{A1u} = (1/16) [1.1.4 + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.1.(-2) + 2.1.0 + 1.1.0 + 1.1.0 + 2.(-1).0 + 1.(-1).(-4) + 2.(-1).2 + 2.(-1).0] = 0$
- $N_{A2u} = (1/16) [1.1.4 + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.(-1).(-2) + 2.(-1).0 + 1.(-1).0 + 2.(-1).0 + 1.(-1).(-4) + 2.1.2 + 2.1.0] = 1$
- $N_{B1u} = (1/16) [1.1.4 + 2.(-1).0 + 1.1.0 + 2.1.(-2) + 2.(-1).0 + 1.(-1).0 + 2.1.0 + 1.(-1).(-4) + 2.(-1).2 + 2.1.0] = 0$
- $N_{A1g} = (1/16) [1.1.4 + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.1.(-2) + 2.1.0 + 1.1.0 + 2.1.0 + 1.1.(-4) + 2.1.2 + 2.1.0] = 0$
- $N_{B2u} = (1/16) [1.1.4 + 2.(-1).0 + 1.1.0 + 2.(-1).(-2) + 2.1.0 + 1.(-1).0 + 2.1.0 + 1.(-1).(-4) + 2.1.2 + 2.(-1).0] = 1$
- $N_{Eu} = (1/16) [1.2.4 + 2.0.0 + 1.(-2).0 + 2.0.(-2) + 2.0.0 + 1.(-2).0 + 2.0.0 + 1.2.(-4) + 2.0.2 + 2.0.0] = 0$



- Assim nós encontramos que as simetrias das dos orbitais "p" são dadas pelas representações irreduzíveis:

E_g , A_{2u} e B_{2u} , com uma degenerescência total de 4.



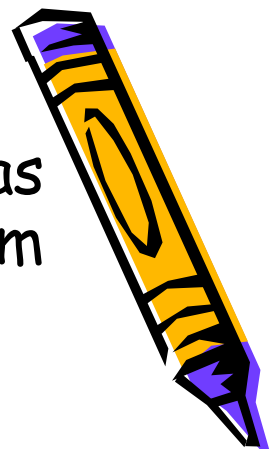
Se ao invés de vetores, nós formos representar as coordenadas (x, y, z) de um átomo $\Rightarrow$ tabela com dimensão $3N \times 3N$ seria obtida.

Exemplo 3

Γ_R dos graus de liberdade dos movimentos translacional, rotacional e vibracional para H_2O .

• E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma'_{v(yz)}$
9	-1	1	3

(representação redutível)



Demonstração: Physical Methods, Drago, Chap.2

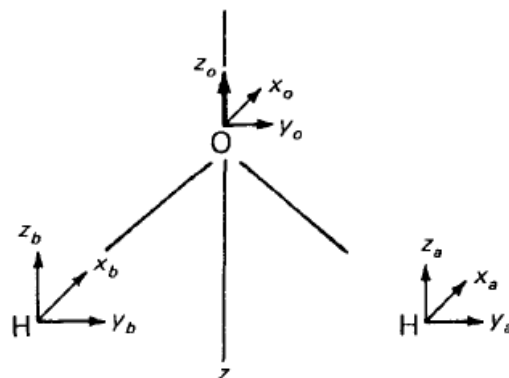


FIGURE 2-12 The $3N$ coordinates for H_2O in a Cartesian coordinate system.

For the E matrix, we have a 9×9 representation

$$\begin{bmatrix} 1 & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & & & 1 & & & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_a \\ y_a \\ z_a \\ x_b \\ y_b \\ z_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_o' \\ y_o' \\ z_o' \\ x_a' \\ y_a' \\ z_a' \\ x_b' \\ y_b' \\ z_b' \end{bmatrix}$$

Any 1×1 diagonal matrix element in this large matrix corresponds to a non-degenerate irreducible representation in the final block diagonalized matrix. Accordingly, we shall need nine irreducible representations to describe this system.

Demonstração: Physical Methods, Drago, Chap.2

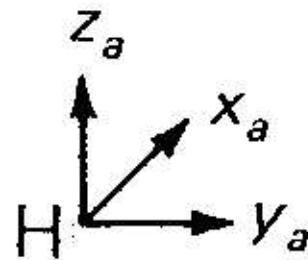
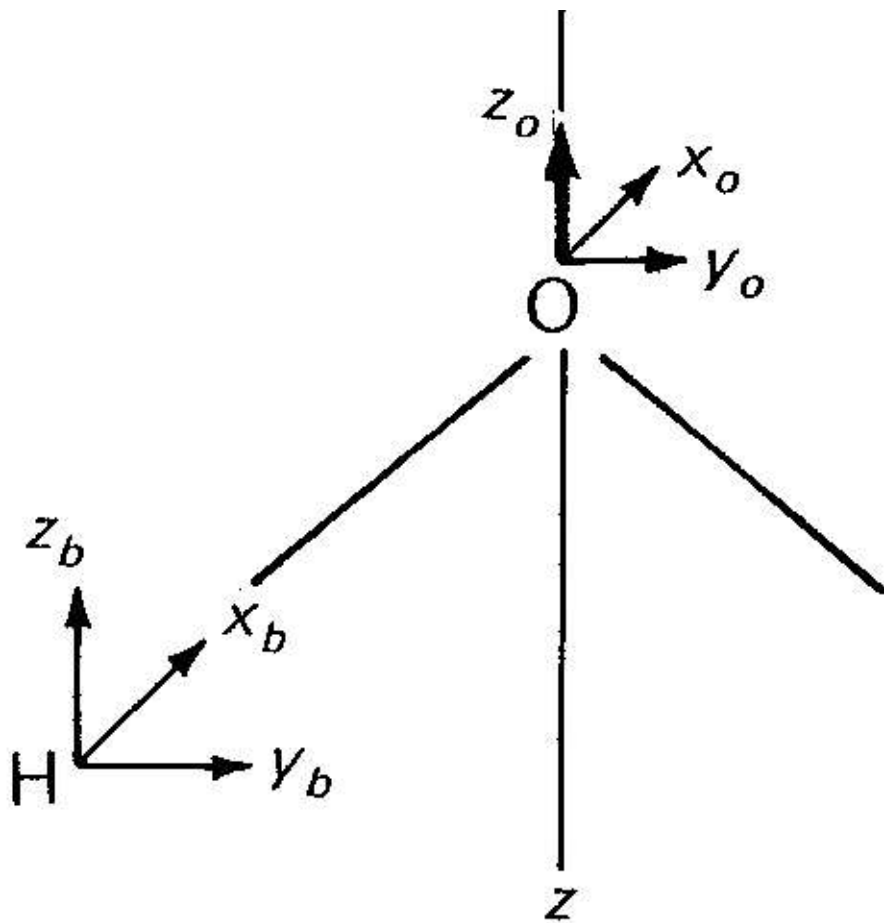


For the C_2 symmetry operation on our nine dimensional basis set, we have

$$\begin{bmatrix} -1 & & & & & & & & \\ & -1 & & & & & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \\ x_a \\ y_a \\ z_a \\ x_b \\ y_b \\ z_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_o' \\ y_o' \\ z_o' \\ x_a' \\ y_a' \\ z_a' \\ x_b' \\ y_b' \\ z_b' \end{bmatrix}$$

Similar matrices can be constructed for $\sigma_{v_{xz}}(\sigma_v)$ and $\sigma_{v_{yz}}(\sigma_v')$.





- Aplicando as regras de valores (1,-1,0) para as nove coordenadas, nós vemos que:

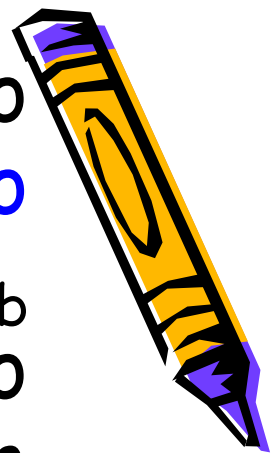
a operação E produz um traço para a representação total, de 9;

a operação C_2 move todas as coordenadas de H_a em H_b e vice-versa com um resultado 0; enquanto para o oxigênio, x muda para $-x$ (-1), y para $-y$ (-1), e z fica inalterado (+1). A contribuição total para a operação C_2 será -1;



como o eixo x é perpendicular ao plano dos átomos, a reflexão no plano xz move todos os vetores de H_a em H_b com um resultado de 0. Para o oxigênio, os vetores x e z ficam inalterados, enquanto y vai para $-y$, sendo o resultado final +1;

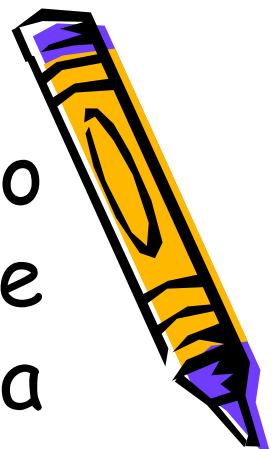
a reflexão no plano yz não muda nenhum dos seis vetores de y e z (+6), enquanto que os três vetores em x vão para $-x$ (-3) dando um total (+6-3) de +3. Assim, $\Gamma_R = 9, -1, 1, 3$.

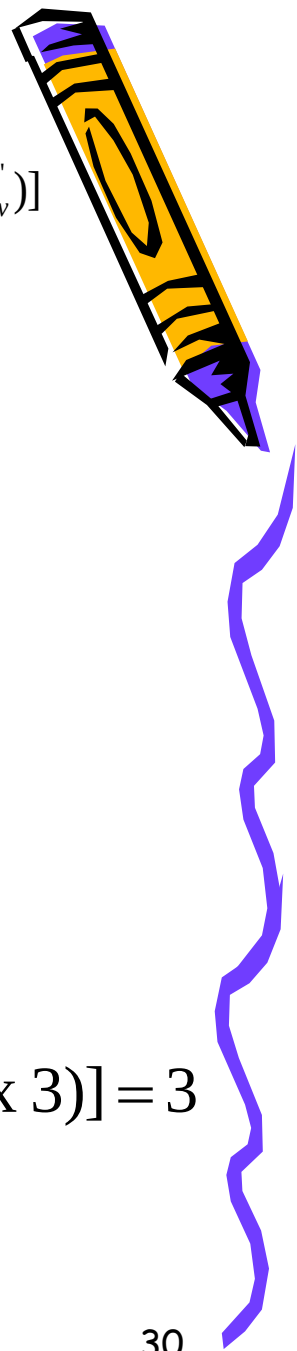


- Para decompor a representação acima, aplicamos a fórmula de decomposição para cada representação irredutível do grupo C_{2v} .

- Portanto a representação total (representação redutível) consiste na soma das representações irredutíveis:

- $\Gamma_{\text{Total}} = 3 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 3 B_2$





$$A_i \Rightarrow a_{A_i} = \frac{1}{4} [g \chi_{A_i}(E) \chi_T(E) + g \chi_{A_i}(C_2) \chi_T(C_2) + g \chi_{A_i}(\sigma_v) \chi_T(\sigma_v) + g \chi_{A_i}(\sigma_v') \chi_T(\sigma_v')]$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{4} [(1 \times 1 \times 9) + (1 \times 1 \times (-1)) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times 1 \times 3)] = 3$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4} [(1 \times 1 \times 9) + (1 \times 1 \times (-1)) + (1 \times (-1) \times 1) + (1 \times (-1) \times 3)] = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} [(1 \times 1 \times 9) + (1 \times (-1) \times (-1)) + (1 \times 1 \times 1) + (1 \times (-1) \times 3)] = 2$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4} [(1 \times 1 \times 9) + (1 \times (-1) \times (-1)) + (1 \times (-1) \times 1) + (1 \times 1 \times 3)] = 3$$



- Obs: A contribuição por átomo pode ser calculada através da representação matricial de cada operação de simetria (ver Drago R.S; "Physical Methods for Chemists", 2nd edition, Saunders, 1992, capítulo 2).
- Uma tabela já deduzida pode ser usada para tal finalidade

