INTRODUÇÃO À SIMETRIA MOLECULAR

Guilherme de Souza Tavares de Morais
Regina Buffon

INTRODUÇÃO
À SIMETRIA MOLECULAR

EDITORA UNICAMP

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO
SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNICAMP
DIRETORIA DE TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO
Bibliotecária: Maria Lúcia Nery Dutra de Castro – CRB-8ª / 1724

M792o Morais, Guilherme de Souza Tavares de
Introdução à simetria molecular / Guilherme de Souza Tavares de Morais e Regina Buffon. – Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2024.

1. Simetria (Química). 2. Teoria dos grupos. 3. Espectros vibracionais. 4. Orbitais moleculares. I. Buffon, Regina. II. Título.

CDD – 541.22
– 512.2
– 541.28
– 547.128

ISBN 978-85-268-1629-9

Editora da Unicamp
Rua Sérgio Buarque de Holanda, 421 – 3º andar
Campus Unicamp
CEP 13083-859 – Campinas – SP – Brasil
Tel.: (19) 3521-7718 / 7728
www.editoraunicamp.com.br – vendas@editora.unicamp.br

Dedico a minha avó materna, Maria Nostar (*in memoriam*). Sua lembrança permanece viva e continua me inspirando e me fazendo persistir.

Guilherme de S. T. de Morais

Dedico a todos os alunos cujo entusiasmo ao longo de todos estes anos me encorajaram nessa empreitada.

Regina Buffon

Sumário

Prefácio

É com satisfação que apresentamos este livro dedicado à introdução à simetria molecular. Ele representa um esforço intencional e meticuloso para simplificar e tornar acessível um tópico inerentemente complexo e fundamental na química: a simetria molecular e a Teoria de Grupo.

A obra está cuidadosamente organizada em cinco capítulos, com o objetivo de estabelecer uma base sólida para a compreensão da Teoria de Grupo aplicada à simetria molecular, ao mesmo tempo que destacamos exemplos relevantes de sua aplicação.

No primeiro capítulo – Introdução à Teoria de Grupo –, introduzimos a definição matemática de "grupo" e apresentamos exemplos concretos de grupos de rotação, com ênfase nos de simetria de quadrados e cubos.

O segundo capítulo – Simetria molecular e grupos pontuais – aprofunda nossa exploração dos elementos de simetria, como reflexões, rotações e inversões. Nele, também, identificamos os grupos de simetria em moléculas e exploramos sua aplicação na determinação da polaridade e quiralidade.

Na sequência, concluindo os capítulos de fundamentos da Teoria de Grupo aplicada à simetria molecular, o terceiro capítulo – Representação de matriz e tabela de caracteres – é dedicado a uma discussão abrangente sobre a representação de matriz e à construção de tabelas de caracteres para grupos de simetria de moléculas. Apresentamos exemplos práticos, construindo tabelas de caracteres para grupos pontuais específicos, como o C_{2v} e o C_{3v}, aos quais pertencem, respectivamente, a água e a amônia.

Os dois últimos capítulos concentram-se na aplicação da simetria molecular na Espectroscopia Vibracional e na Teoria do Orbital Molecular. No capítulo 4 – Espectroscopia Vibracional –, exploramos a importância da simetria na interpretação de espectros vibracionais, identificando os modos normais de vibração e sua atividade em espectros de infravermelho e Raman.

Por fim, o último capítulo – Teoria do Orbital Molecular – adota uma abordagem sistemática na aplicação da simetria molecular para a construção de diagramas de energia de orbitais moleculares, abrangendo tanto moléculas diatômicas homonucleares quanto moléculas poliatômicas.

O livro foi concebido com a finalidade de oferecer uma abordagem didática que permita aos alunos de graduação e pós-graduação compreenderem os princípios fundamentais da simetria molecular. Nosso objetivo é desmistificar conceitos complexos e proporcionar uma experiência de aprendizado acessível e prática. Contudo, embora o livro apresente uma linguagem mais compreensível, mantemos um nível de formalidade adequado ao público-alvo, garantindo também que a profundidade técnica seja preservada.

Este livro é uma ferramenta valiosa para aqueles que buscam uma compreensão sólida da Teoria de Grupo aplicada à simetria molecular, bem como de suas aplicações na química. Convidamos você a se juntar a nós nesta jornada de aprendizado, em que diálogo entre autores e leitores é fundamental.

Esperamos que esta obra enriqueça sua compreensão da química e inspire seu progresso acadêmico.

Campinas, dezembro de 2023.

Capítulo 1

Introdução à Teoria de Grupo

A Teoria de Grupo é uma linguagem que descreve a formação de padrões de maneira elegante e completa, sendo utilizada desde sua forma mais robusta, por matemáticos, até a aplicação em problemas científicos. Neste capítulo, será realizada uma introdução a essa teoria, apresentando suas propriedades e introduzindo grupos de simetria, que serão utilizados no tratamento de muitos átomos e moléculas. Para mais informações sobre Teoria de Grupo, ou uma descrição matemática mais completa, vários livros podem ser consultados, entre eles: Tung (1985), Bassalo & Cattani (2008), Fazzio & Watari (2009) e Woit (2017).

1.1 Definição e propriedades

Um grupo G *pode ser definido como sendo um conjunto de elementos que deve conter um elemento de identidade e o inverso multiplicativo de cada elemento, e que possua a propriedade de multiplicação associativa.*

Além dos elementos $\mathrm{a}_1, \mathrm{a}_2, \ldots, \mathrm{a}_\mathrm{n}$, a propriedade associativa exige que o grupo contenha uma regra de combinação de dois elementos que atendam a certas regras. Assim, a combinação dos elementos a_1 e a_2, nessa ordem, por exemplo, é chamada de produto e escrita como $\mathrm{a}_1\mathrm{a}_2$, e o grupo deve conter o elemento resultante desse produto.

O produto de dois números obedece a certas regras, que são diferentes do produto de dois vetores, que por sua vez é diferente do produto de duas matrizes, e vários outros exemplos podem ser dados, mostrando que tanto os elementos quanto as operações de um grupo G podem ser bem genéricos, indo desde números combinados por aritmética até matrizes combinadas por álgebra matricial, entre muitos outros exemplos, como os grupos de permutação que deram origem a essa teoria.

Um grupo de ordem h contém h elementos $a_1, a_2, ..., a_h$, com suas operações específicas, e atendem às seguintes propriedades, algumas das quais já citadas:

1. O elemento identidade deve fazer parte do grupo.

   Em um grupo de multiplicação de números, o elemento identidade é representado pelo número 1. Em um grupo de matrizes, o elemento identidade é representado pela matriz identidade I. Em Teoria de Grupo, o elemento identidade muitas vezes é representado pela letra E.

   Esse elemento identidade é um elemento neutro para o qual, de forma genérica, a relação (1.1) é válida, em que a_k é qualquer outro elemento do grupo:
   $$Ea_k = a_kE = a_k \tag{1.1}$$

2. O produto de dois elementos, incluindo o produto do elemento por ele mesmo, deve fazer parte do grupo.

   Essa propriedade é chamada de *requisito de fechamento* do grupo.

   A ordem na qual o produto é escrito é importante, não sendo necessariamente comutativo o produto de dois elementos.

   Grupos que possuem a propriedade comutativa entre seus elementos são chamados de grupos abelianos e recebem esse nome em homenagem ao matemático norueguês Niels Abel, um dos precursores da Teoria de Grupo. Os grupos que não são comutativos são chamados de não abelianos.

3. A multiplicação associativa é válida para os produtos de elementos do grupo.

   Assim, para o produto de três elementos (a_1, a_2 e a_3), a igualdade
   $$(a_1a_2)\, a_3 = a_1\, (a_2a_3) \tag{1.2}$$
   é válida.

4. O elemento inverso (ou recíproco) de cada elemento do grupo deve fazer parte dele.

   Se a_i é um elemento do grupo e $a_i^{-1} = a_k$ (em que a_i^{-1} denota o elemento inverso de a_i), então a_k também deve ser elemento do grupo. Para os elementos inversos, a relação (1.3) deve ser satisfeita.
   $$a_ia_i^{-1} = a_i^{-1}a_i = E \tag{1.3}$$

Para completar a terminologia utilizada na Teoria de Grupo, é importante destacar que, se o grupo tiver um número finito de elementos, ele é chamado de *grupo finito*, o qual é mais bem compreendido que aquele que contém infinitos elementos, ou *grupo infinito*.

1.2 Exemplo de grupo

Este texto tem por objetivo estudar os denominados grupos de simetria, que consistem em grupos com elementos que transformam o espaço através de alguma regra, preservando a estrutura inicial. Assim, serão introduzidos como exemplos de um grupo as rotações possíveis de um quadrado que deixam a figura inalterada.

Considere o quadrado representado na Figura 1.1, colocado no plano cartesiano xy, e também um ponto genérico P, que está sobre o quadrado (para facilitar a descrição, o ponto P será colocado em um dos vértices).

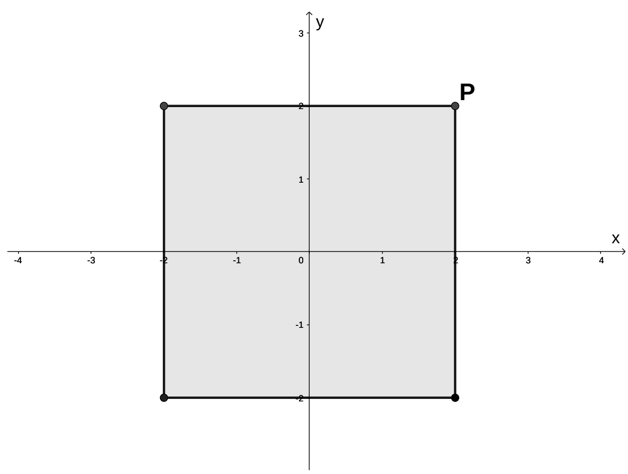

Figura 1.1: Visão bidimensional de um quadrado sobre o plano (x, y) com um ponto P assinalado em $(2, 2)$.

A propriedade (1) do elemento identidade é traduzida para o grupo de rotação como a rotação em 360°, deixando inalterado o quadrado, tomando o eixo de rotação como sendo perpendicular ao plano (x, y) e passando pela origem.

Agora, analisando o ponto P após a execução do elemento E, verifica-se que ele permanece na mesma posição: $(2, 2) \rightarrow (2, 2)$. Como as rotações podem ser no sentido horário ou anti-horário, adotaremos as rotações no sentido anti-horário como positivas.

A rotação de $+90^\circ$ também deixa a figura inalterada, podendo ser considerada um elemento do grupo de rotação do quadrado, e será simbolizada por A. A operação de A altera o ponto P por: $(2,2) \to (-2,2)$.

É importante começar a se familiarizar com as mudanças causadas pela aplicação de um elemento $\mathrm{a_k}$ sobre um ponto porque, no decorrer do texto, haverá uma representação que utiliza matrizes para demonstrar a transformação de um ponto genérico no espaço por uma determinada operação de simetria (elemento do grupo de simetria).

Outros elementos do grupo, que podem ser obtidos em analogia com A, são as rotações em $+180^\circ$ e em $+270^\circ$, que alteram o ponto P por $(2,2) \to (-2,-2)$ e $(2,2) \to (2,-2)$, respectivamente. Esses elementos do grupo serão representados por B e C.

Dada a tridimensionalidade do espaço, considere que a Figura 1.1 é uma imagem de visão superficial sobre o eixo z, de tal forma que na Figura 1.1 não é possível perceber que o ponto P não está sobre o quadrado e sim sobre duas unidades acima do plano (x,y), conforme a Figura 1.2. A aplicação das operações A, B, C e E permanecem idênticas e, por completude, o ponto P se altera por:

$$\begin{aligned}
\mathrm{A} &: (2,2,2) \to (-2,2,2)\,, && [\equiv \mathrm{C_4}]^1 \\
\mathrm{B} &: (2,2,2) \to (-2,-2,2)\,, && [\equiv \mathrm{C_2}] \\
\mathrm{C} &: (2,2,2) \to (2,-2,2)\,, && \left[\equiv \mathrm{C_4^3}\right] \\
\mathrm{E} &: (2,2,2) \to (2,2,2)\,, && [\equiv \mathrm{E}]
\end{aligned} \tag{1.4}$$

No entanto, outras quatro operações de simetria deixam o quadrado inalterado, mas modificam o ponto P. Duas operações consistem em rodar em 180° o plano (x,y), assumindo como o eixo de rotação os eixos cartesianos x e y. Tais operações serão chamadas de D e F, respectivamente.

Para completar as operações de rotação que deixam o quadrado inalterado, deve-se considerar, também, duas rotações do plano (x,y), mas tendo como eixo de rotação as bissetrizes dos eixos x e y, conforme mostrado na Figura 1.3. As operações sobre as bissetrizes $\mathrm{r_1}$ e $\mathrm{r_2}$ são denominadas G e H, respectivamente. O ponto P se altera pela aplicação das operações D, F, G e H por:

1 O símbolo entre colchetes é a representação do elemento de simetria que será mostrado no capítulo 2.

$$
\begin{aligned}
D &: (2,2,2) \to (2,-2,-2)\,, && \left[\equiv C_2^{'}(x)\right]^2 \\
F &: (2,2,2) \to (-2,2,-2)\,, && \left[\equiv C_2^{'}(y)\right] \\
G &: (2,2,2) \to (-2,-2,-2)\,, && \left[\equiv C_2^{''}(r_1)\right] \\
H &: (2,2,2) \to (2,2,-2)\,, && \left[\equiv C_2^{''}(r_2)\right]
\end{aligned}
\tag{1.5}
$$

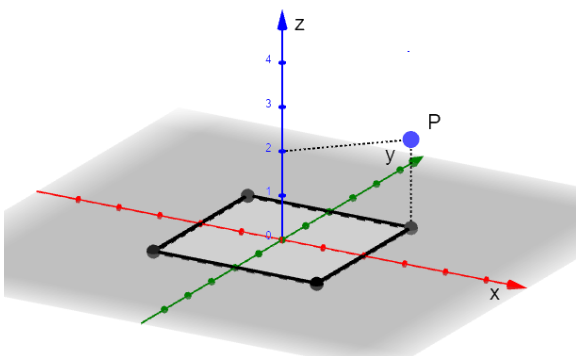

Figura 1.2: Visão tridimensional de um quadrado com um ponto P assinalado em (2, 2, 2).

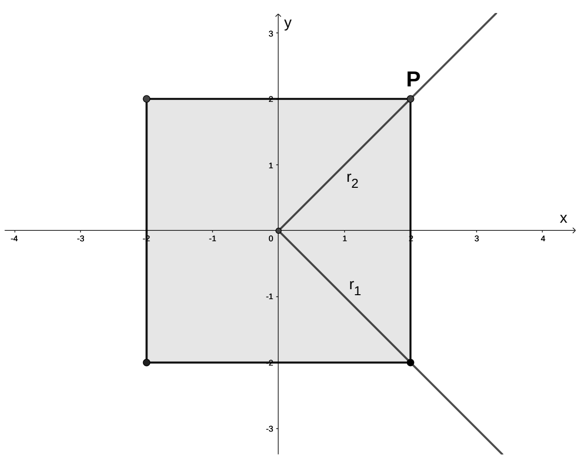

Figura 1.3: Visão bidimensional de um quadrado sobre o plano (x, y) com um ponto P assinalado em (2, 2) e retas bissetrizes r_1 e r_2.

2 O símbolo entre colchetes deve ser interpretado como uma rotação C_2 (notação apresentada no capítulo 2) em torno do eixo de rotação entre parênteses.

A propriedade (4) do elemento inverso aplicada sobre o ponto P para cada um dos elementos do grupo é tal que:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{A}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (2,-2,2)\,, \qquad &&\mathrm{B}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (-2,-2,2)\\
&\mathrm{C}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (-2,2,2)\,, \qquad &&\mathrm{D}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (2,-2,-2)\\
&\mathrm{E}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (2,2,2)\,, \qquad &&\mathrm{F}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (-2,2,-2)\\
&\mathrm{G}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (-2,-2,-2)\,, \qquad &&\mathrm{H}^{-1} : (2,2,2) \rightarrow (2,2,-2)
\end{aligned} \tag{1.6}$$

e essas operações indicam que os elementos inversos dos elementos A até H são:

$$\begin{aligned}
&\mathrm{A}^{-1} = \mathrm{C}, \quad \mathrm{B}^{-1} = \mathrm{B}, \quad \mathrm{C}^{-1} = \mathrm{A}, \quad \mathrm{D}^{-1} = \mathrm{D}\\
&\mathrm{E}^{-1} = \mathrm{E}, \quad \mathrm{F}^{-1} = \mathrm{F}, \quad \mathrm{G}^{-1} = \mathrm{G}, \quad \mathrm{H}^{-1} = \mathrm{H}
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Como os elementos inversos fazem parte do grupo, a propriedade (4) é respeitada. A propriedade (2) pode ser verificada ao observar o que acontece com o ponto P após a aplicação sucessiva de dois elementos do grupo e encontrando a operação que corresponde ao produto final obtido. Como o grupo possui até o momento oito elementos, existem 64 (8×8) possíveis combinações para serem encontradas. Para exemplificar, são mostradas as transformações dos três produtos abaixo:

a) $\mathrm{DH} = (2,2,2) \rightarrow (2,2,-2) \rightarrow (2,-2,2) = \mathrm{C}$

b) $\mathrm{CC} = (2,2,2) \rightarrow (2,-2,2) \rightarrow (-2,-2,2) = \mathrm{B}$

c) $\mathrm{DH} = (2,2,2) \rightarrow (-2,2,-2) \rightarrow (2,2,-2) = \mathrm{H}$

Observe que, para realizar essas transformações, foi necessário aplicá-las a um ponto P. Logo, deve-se realizar a transformação mais à direita no ponto P e, então, aplicar a operação da esquerda no novo ponto $\mathrm{P}^{'}$. Todas as outras 61 combinações podem ser encontradas na Tabela 1.1, em cujas linhas estão o primeiro elemento multiplicativo e, nas colunas, o segundo elemento multiplicativo.

Talvez uma maneira mais lúdica de construir a Tabela 1.1 seja com o auxílio de um cubo de papel. Construa seu cubo e pinte uma de suas extremidades. Adote uma posição de origem para a extremidade pintada, que representará o elemento identidade. Adota-se como identidade o cubo cuja extremidade pintada está no canto superior direito na face da frente. Considere que existe um sistema de coordenadas cartesianas no centro do cubo e realize todas as operações, de A até H, partindo da mesma posição de origem. Faça um esquema mostrando para onde a extremidade pintada foi após a realização de cada operação. Para facilitar seu trabalho, o esquema já foi feito e está representado na Figura 1.4.

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**
A	B	C	E	H	A	G	D	F
B	C	E	A	F	B	D	H	G
C	E	A	B	G	C	H	F	D
D	G	F	H	E	D	B	A	C
E	A	B	C	D	E	F	G	H
F	H	D	G	B	F	E	C	A
G	F	H	D	C	G	A	E	B
H	D	G	F	A	H	C	B	E

Tabela 1.1: Tabela de multiplicação dos elementos de D_4.

Esse esquema será extremamente útil para construir a Tabela 1.1. Por exemplo, considere que se deseja conhecer o resultado de DG. Pegue o seu cubo partindo da posição de origem e realize a primeira operação à direita (operação G). Em seguida, partindo da posição obtida, realize a segunda operação à direita (operação D). Por fim, compare o arranjo final com os esquematizados na Figura 1.4 e verifique qual configuração foi obtida e, assim, você encontrará o resultado $\mathrm{DG} = \mathrm{A}$. A Figura 1.5 representa esse procedimento de forma mais lúdica e permite que o resultado da operação ABCDF, por exemplo, seja obtido facilmente. No entanto, não é sempre que você terá um cubo disponível em suas mãos para realizar esse procedimento, e treinar sua visão tridimensional representando as operações como a mudança de pontos genéricos no espaço tridimensional, como feito anteriormente, é necessário.

A nomenclatura do grupo contém as rotações possíveis que deixam um quadrado de forma inalterada e recebe o nome de D_4 (essa nomenclatura será discutida mais tarde). Note que cada elemento aparece uma, e somente uma, vez em cada linha ou coluna.

Como nenhum outro elemento surge do produto dois a dois dos oito elementos originais, o requisito de fechamento do grupo é cumprido, e a propriedade (2), respeitada. De posse da Tabela 1.1, pode-se verificar que a propriedade (3) também é respeitada, conforme as exemplificações abaixo:

a) $\mathrm{ABC} = (\mathrm{AB})\,\mathrm{C} = \mathrm{CC} = \mathrm{B}$
$\mathrm{ABC} = \mathrm{A}\,(\mathrm{BC}) = \mathrm{AA} = \mathrm{B}$

b) $\mathrm{ADH} = (\mathrm{AD})\,\mathrm{H} = \mathrm{HH} = \mathrm{E}$
$\mathrm{ADH} = \mathrm{A}\,(\mathrm{DH}) = \mathrm{AC} = \mathrm{E}$

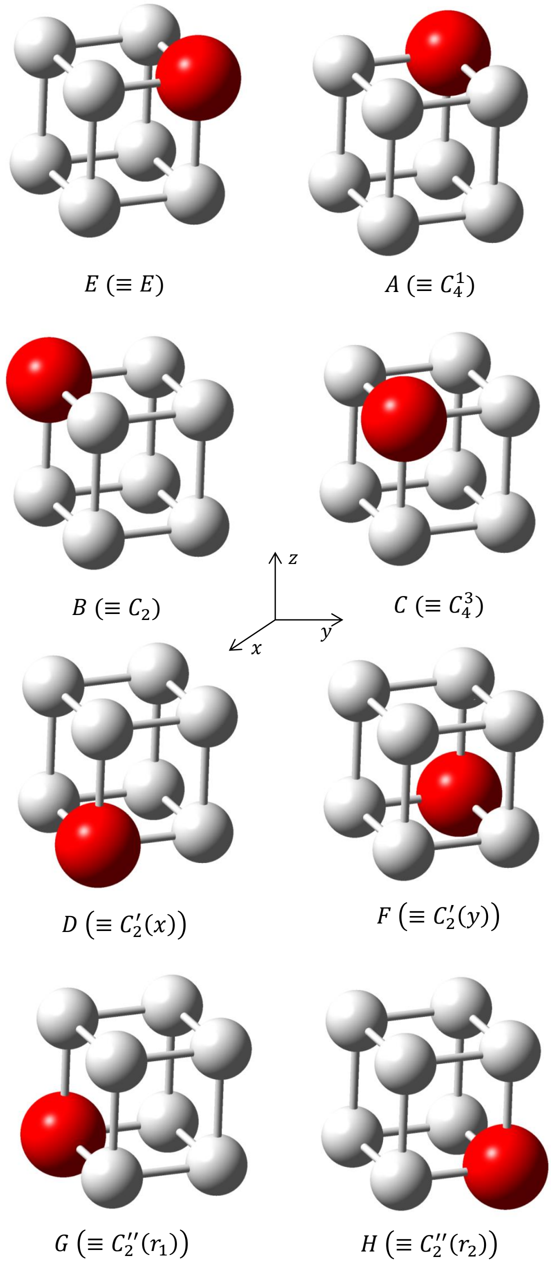

Figura 1.4: Arranjos dos cubos após a realização das operações de simetria.

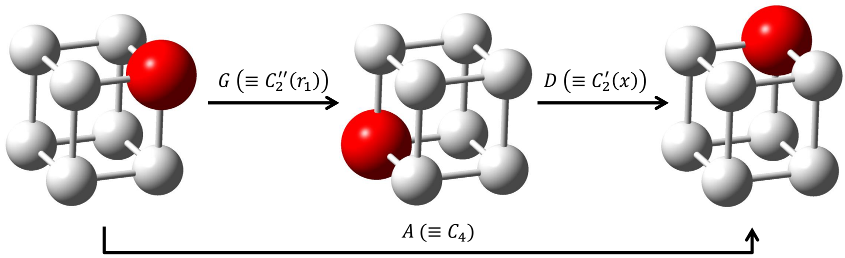

Figura 1.5: Arranjos dos cubos após a realização das operações de simetria DG.

De forma resumida, A, B, ...H são elementos de transformação tais que a combinação ou o produto de dois elementos consiste em sua aplicação sucessiva.

Como todas as propriedades são respeitadas, os elementos A, B, C, D, E, F, G, H, em conjunto, por definição, formam um grupo.

Esse exemplo foi utilizado para começar a familiarização com operações de simetria sobre figuras, já que se tem por objetivo aplicar grupos de simetria em moléculas. Também se optou por omitir algumas ilustrações mostrando passo a passo as alterações do ponto P para que você comece a treinar sua visão espacial, que será imprescindível para a aplicação da Teoria de Grupo na química.

Nesse exemplo, foram utilizadas nomenclaturas genéricas. No entanto, grupos de simetria que possuem como elementos transformações que deixam inalteradas as figuras, moléculas, desenhos geométricos, entre outros, têm uma nomenclatura e simbologia específica, que será tratada no próximo capítulo.

Uma matemática extremamente elegante pode ser desenvolvida e aplicada. No entanto, serão apresentadas apenas algumas formulações conforme a necessidade, tentando minimizar as inúmeras equações e deduções possíveis na Teoria de Grupo, e será iniciada agora a aplicação das ideias de grupo desenvolvidas neste capítulo aos grupos de simetria.

1.3 Exercícios

1.1 – Construa o grupo mais simples possível através das propriedades que um grupo deve ter.

1.2 – Construa o grupo com as rotações possíveis que deixam um triângulo inalterado através das propriedades que um grupo deve ter (esse grupo será denominado D_3). Construa a tabela de multiplicação dos elementos do grupo D_3.

1.3 – A partir do grupo D_3 construído, introduza o elemento que pegue todos os pontos localizados acima do triângulo e os leve para baixo do triângulo. Por exemplo, se o triângulo está no plano xy, esse novo elemento transforma um ponto (x, y, z) em $(x, y, -z)$. A partir das propriedades de um grupo, verifique se os elementos originais de D_3 e esse novo elemento são suficientes para formar um novo grupo. Caso não sejam, acrescente os elementos faltantes (esse grupo será denominado D_{3h}).

1.4 – A partir do grupo D_3 construído, introduza o elemento que leve todos os pontos para a posição oposta a eles, passando pela origem. Assim, esse novo elemento transforma um ponto (x, y, z) em $(-x, -y, -z)$. A partir das propriedades de um grupo, verifique se os elementos originais de D_3 e esse novo elemento são suficientes para formar um novo grupo. Caso não sejam, acrescente os elementos que faltam (esse grupo será denominado D_{3d}).