

PGF5261/IFUSP: Teoria de Grupos Aplicada a Sólidos e Moléculas. Prof.: Lucy Assali

Questão 1. Considere as simetrias do íon Carbonato CO_3^{2-} e responda os seguintes itens:

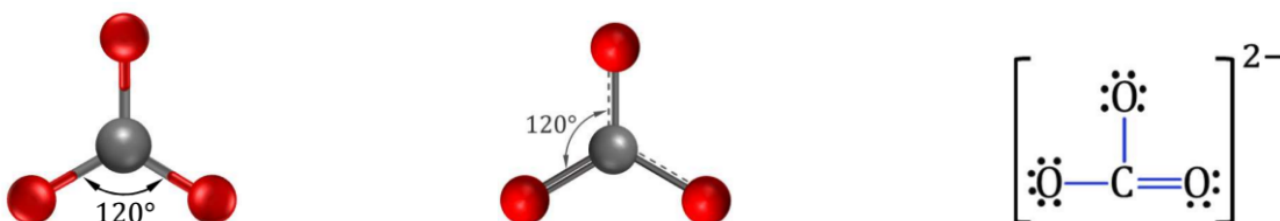


Figure 1: Íon Carbonato

- (1.1) Identifique o **grupo de simetria** do Íon.
- (1.2) Encontre as **representações irredutíveis** associadas às **translações**, **rotações** e às **vibrações da molécula**.
- (1.3) Tente associar as representações irredutíveis vibracionais com os **modos de vibração**: stretching modes e bending modes;
- (1.4) encontrar os **modos ativos no infravermelho** considerando que a absorção ocorre a partir do estado vibracional fundamental que pertence à representação irredutível totalmente simétrica;
- (1.5) encontrar os **modos ativos no Raman** considerando que a transição entre estados vibracionais ocorra a partir do estado vibracional fundamental (pertencente à RI totalmente simétrica).

Resposta para o Ítem 1.1 - Grupo de Simetria da Molécula

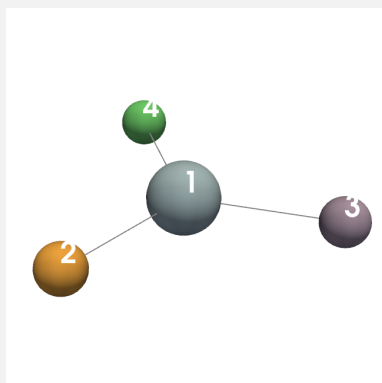


Figure 2: Simetria E

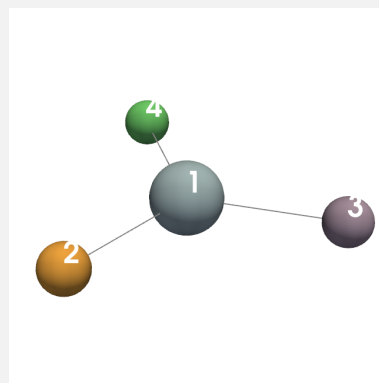


Figure 3: Operação E aplicada

$$: E(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 3, 4)$$

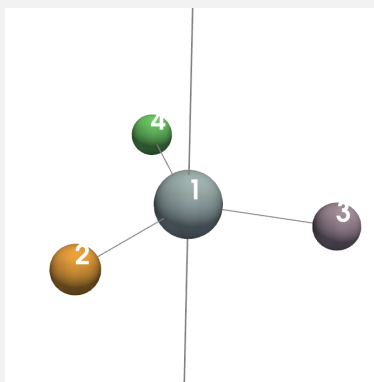


Figure 4: Eixo de rotação C_3

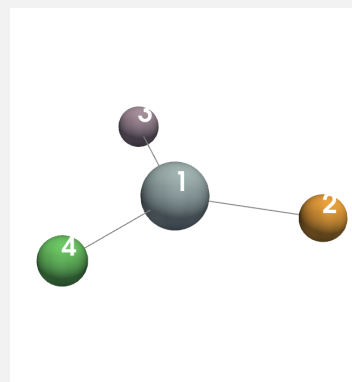


Figure 5: Operação C_3 aplicada

$$\begin{aligned} &: C_3(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 2, 3) \\ &C_3^2(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 4, 2) \end{aligned}$$

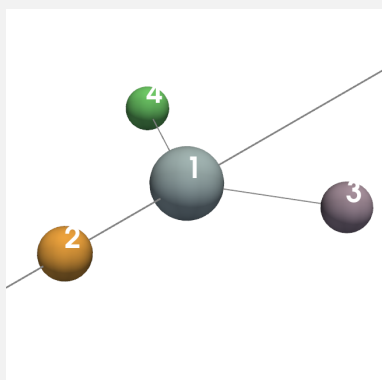


Figure 6: Eixo de rotação $C_2^{(a)}$

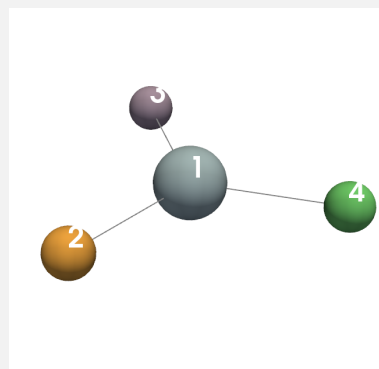


Figure 7: Operação $C_2^{(a)}$ aplicada

$$\begin{aligned} &: C_2^{(a)}(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 4, 3) \\ &C_2^{(b)}(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 3, 2) \\ &C_2^{(c)}(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 2, 4) \end{aligned}$$

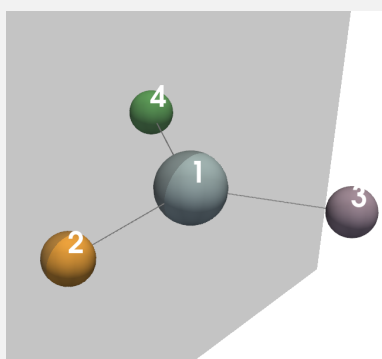


Figure 8: Plano de reflexão σ_{v1}

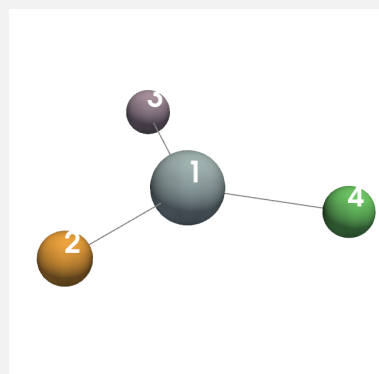


Figure 9: Operação σ_{v1} aplicada

$$\begin{aligned} &: \sigma_{v1}(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 4, 3) \\ &\sigma_{v2}(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 3, 2) \\ &\sigma_{v3}(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 2, 4) \end{aligned}$$

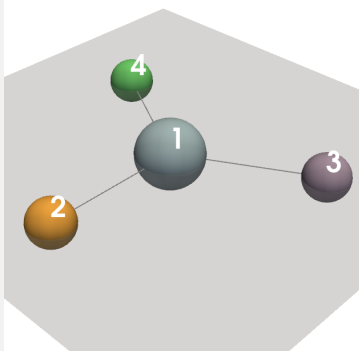


Figure 10: Plano de reflexão σ_h

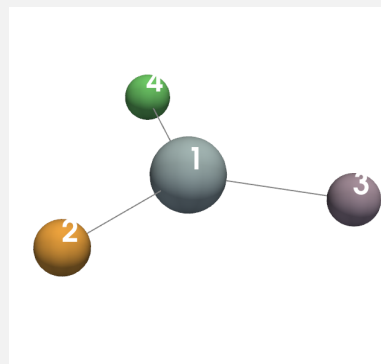


Figure 11: Operação σ_h aplicada

$$: \sigma_h(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 3, 4)$$

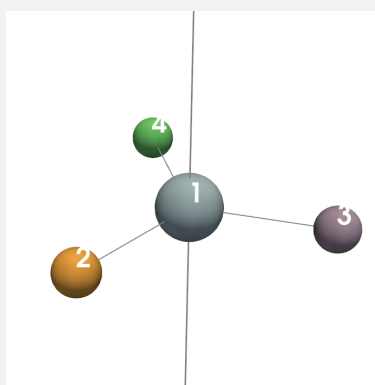


Figure 12: Eixo de rotação C_3

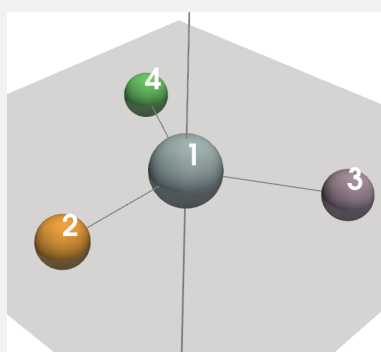


Figure 13: Plano de reflexão σ_h

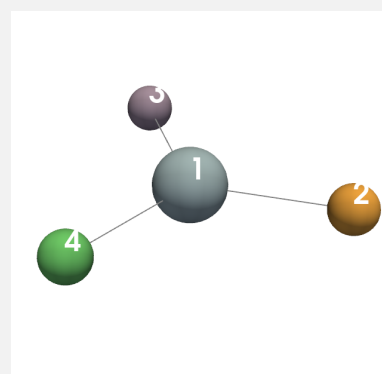


Figure 14: Operação S_3 aplicada

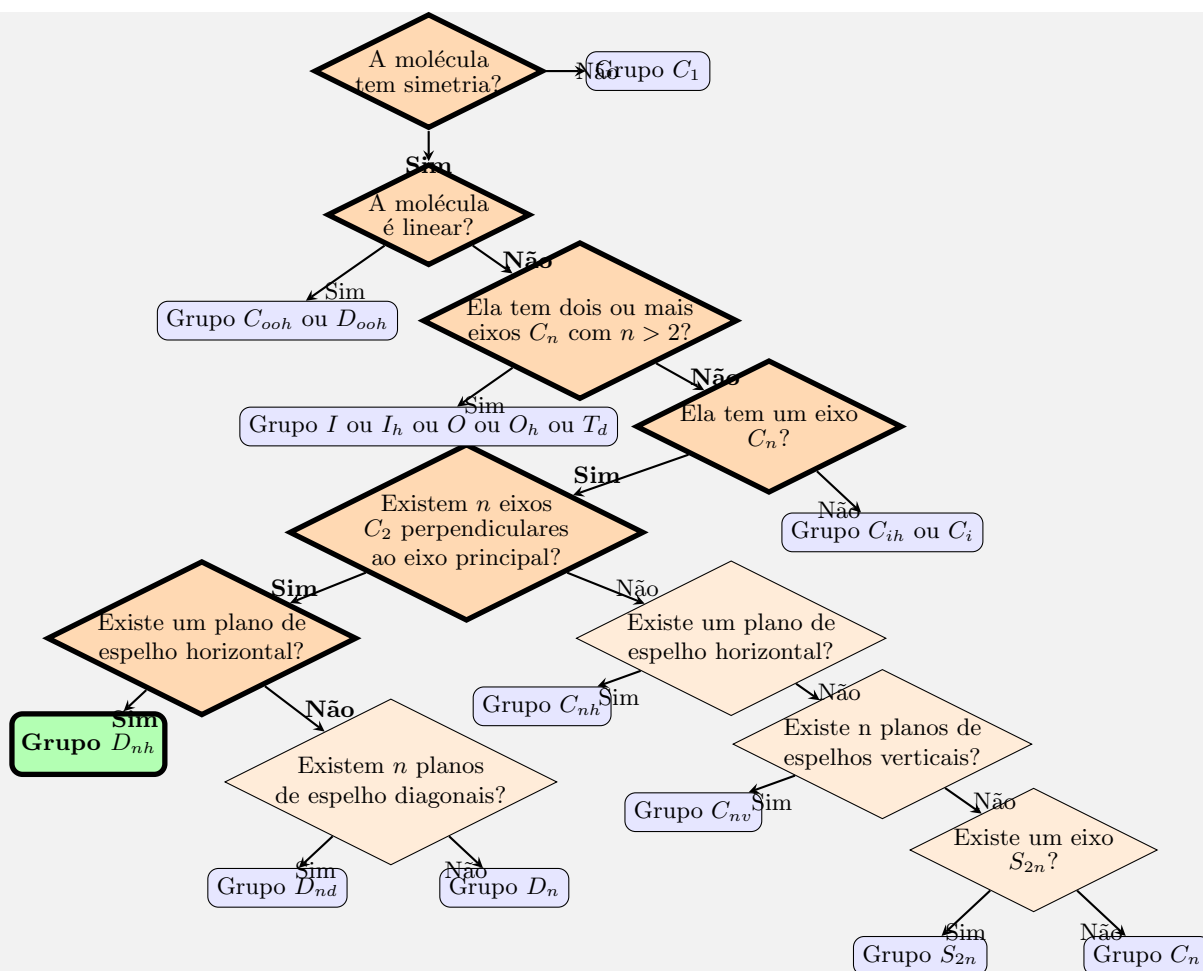
$$: S_3(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 2, 3)$$

$$S_3^5(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 4, 2)$$

Conforme ilustrado nas figuras, o íon carbonato apresenta as seguintes simetrias:

- **Um eixo de rotação C_3** , passando pelo centro do carbono, perpendicular ao plano que contém os oxigênios. Com rotações de 120° e 240° .
- **Três eixos de rotação C_2** , todos perpendiculares ao eixo C_3 , passando por cada par de O-C. Estes eixos estão espaçados de 120° entre si ao redor do eixo principal. Com rotações de 180° cada.
- **Três planos de reflexão verticais σ_v** , cada um contendo o eixo C_3 e passando por um oxigênio e entre os dois oxigênios opostos.
- **Um plano de reflexão horizontal σ_h** passando por todas os átomos do íon.
- **Duas rotações impróprias S_3** , correspondentes à combinação de uma reflexão por um plano σ_h perpendicular ao eixo da rotação seguida de rotação C_3 . Rotações impróprias de 120° e 240° .

Portanto, conforme demonstrado no fluxograma de classificação, o grupo de simetria do íon carbonato é o D_{3h} .



Resposta para o Ítem 1.2 - Representações irredutíveis associadas às translações, rotações e vibrações

Para encontrar as representações irredutíveis associadas às translações, rotações e vibrações do íon carbonato CO_3^{2-} , precisamos calcular a representação Γ_{mov} da molécula considerando todos os graus de liberdade em que esse movimento reside. A movimentação de cada átomo contribui com 3 graus de liberdade (x, y, z), sendo a representação da movimentação do íon tem no total dimensão:

$$\dim(\Gamma_{\text{mov}}) = 3 + 3 + 3 + 3 = 12$$

Para calcular a representação dos movimentos da molécula, precisamos avaliar como cada operação de simetria do grupo D_{3h} age sobre os vetores x, y, z de cada átomo, adotando a origem de cada sistema cartesiano localizada em cada um dos átomos de carbono em sua posição de equilíbrio. O objetivo é obter os caracteres $\chi(R)$ da representação Γ_{mov} , que corresponde ao traço da matriz de representação associada à operação R .

O caractere $\chi(R)$ de uma operação R é igual ao número de coordenadas x, y, z que permanecem invariantes ou inversas (com sinal negativo), ou o valor de suas projeções nos seus eixos originais sob essa operação.

Operação E

Todas as coordenadas de todos os átomos se mantêm invariantes e portanto o $\chi(E)$ é igual a 12.

Operação C_3

Aplicando a operação C_3 , todos os átomos de oxigênio mudam de sítio, o que quer dizer que não contribuem para o traço da matriz da operação. Analisando o átomo de carbono, sob operação C_3 os eixos x e y são rotacionados em 120° cada e o eixo z se mantém inalterado.

$$R_{xy}(120^\circ) = \begin{bmatrix} \cos(120^\circ) & -\sin(120^\circ) \\ \sin(120^\circ) & \cos(120^\circ) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{bmatrix}$$

$$\text{Tr}(R_{xy}) = \cos(120^\circ) + \cos(120^\circ) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

O traço da operação C_3 para este íon é então a soma dos traços não nulos que resulta em $-1 + 1 = 0$.

Operação C_2

Nesta operação se escolhemos o eixo de rotação em x de um dos oxigênios e do carbono, a rotação fará com que os dois outros oxigênios restantes mudem de sítio o que faz com que não haja contribuição deles para o traço da operação.

Analisando o oxigênio e o carbono que passam pelo eixo de rotação, em ambos, o eixo x se mantém inalterado, contribuindo com +2 para o traço, enquanto em ambos o eixo z e y invertem de sinal, contribuindo com -4.

Portanto o traço da operação C_2 para este íon é $+2 - 4 = -2$.

Operação σ_h

Nesta operação nenhum átomo muda de sítio, e portanto todos contribuem de forma não nula para o traço. Em cada átomo o eixo z inverte de posição, contribuindo com -4, e o eixo x e y em cada átomo continuam invariantes, contribuindo com +8.

Portanto o traço da operação σ_h para este íon é $-4 + 8 = 4$.

Operação S_3

Nesta operação todos os oxigênios mudam de sítio e portanto não contribuem com o traço. Analisando o carbono central, os eixos x e y sofrem rotação de 120° e o eixo z sofre uma inversão.

O traço resultante da rotação já foi demonstrado ter o valor de -1, e a inversão do eixo z contribui com -1, resultando em -2.

Operação σ_v

Nesta operação, dois oxigênios mudam de sítio e não contribuem para o traço. Analisando o oxigênio e o carbono pertencentes ao plano de reflexão, temos que os eixos do plano não se alteram, contribuindo com +4, enquanto o eixo perpendicular ao plano é invertido, contribuindo com -2.

Portanto o traço da operação σ_h para este íon é $+4 - 2 = 2$.

Obtivemos então os seguintes caracteres para Γ_{mov} :

$$\Gamma_{\text{mov}} = \frac{\text{Classe}}{\chi} \left| \begin{array}{cccccc} E & 2C_3 & 3C'_2 & \sigma_h & 2S_3 & 3\sigma_v \\ 12 & 0 & -2 & 4 & -2 & 2 \end{array} \right.$$

Os 3N graus de liberdade podem ser decompostos da seguinte forma:

$$\Gamma^{(3N)} = \Gamma_{\text{trans}}^{(3)} \oplus \Gamma_{\text{rot}}^{(3)} \oplus \Gamma_{\text{vib}}^{(3N-6)}$$

Para identificar qual a representação irreduzível dos modos são de **translação**, **rotação** ou **vibração**, vamos primeiro identificar a representação de $\Gamma_{(\text{mov})}$ em termo das representações irreduzíveis do grupo D_{3h} de acordo com a tabela de caracteres do grupo:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Linear/Angular	Quadrático
A'_1	1	1	1	1	1	1	R_z (x, y)	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E'	2	-1	0	2	-1	0		
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	z (R_x, R_y)	xz, yz
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0		
Γ_{mov}	12	0	-2	4	-2	2		

Decomposição da Representação Γ_{mov}

A decomposição em representações irredutíveis é feita usando a fórmula:

$$a_\alpha = \frac{1}{h} \sum_g \chi^{(\Gamma)}(g) \cdot \chi^{(\alpha)}(g)^* \cdot n_g$$

Com $h = 12$, obtemos:

$$\begin{aligned} a_{A'_1} &= \frac{1}{12} (1 \cdot 12 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 2) = 1 \\ a_{A'_2} &= \frac{1}{12} (1 \cdot 12 + 1 \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + (-1) \cdot 2) = 1 \\ a_{A''_2} &= \frac{1}{12} (1 \cdot 12 + 1 \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + 1 \cdot 2) = 2 \\ a_{E'} &= \frac{1}{12} (2 \cdot 12 + (-1) \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 2 \cdot 0 + (-1) \cdot 0 + 0 \cdot 2) = 3 \\ a_{E''} &= \frac{1}{12} (2 \cdot 12 + (-1) \cdot 0 + 0 \cdot 0 + (-2) \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 2) = 1 \end{aligned}$$

Resultando

$$\Gamma_{\text{mov}} = A'_1 \oplus A'_2 \oplus 2A''_2 \oplus 3E' \oplus E''$$

As translações são movimentos lineares de x , y , e z , enquanto as rotações são movimentos em torno de R_x , R_y e R_z . Separando esses modos pela tabela de caracteres, encontramos que:

$$\Gamma_{\text{trans}}^{(3)} = A''_2 \oplus E'$$

e

$$\Gamma_{\text{rot}}^{(3)} = A'_2 \oplus E''$$

E portanto os modos de vibração são os modos restantes:

$$\Gamma_{\text{vib}}^{(4)} = A'_1 \oplus A''_2 \oplus 2E'$$

Resposta para o Ítem 1.3 - Modos de vibração

Os modos stretching estão associados a mudanças de comprimentos das ligações, enquanto os modos bending estão associados a mudanças nos ângulos entre as ligações.

A decomposição da representação de movimento forneceu os seguintes modos vibracionais:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_2 \oplus A''_2 \oplus 2E'$$

Com base na tabela de caracteres do grupo D_{3h} , é possível identificar os comportamentos físicos associados a cada representação irredutível:

- A'_2 : Esta representação não transforma como nenhum vetor cartesiano direto (x, y, z), mas aparece frequentemente associada a **flexões angulares simétricas no plano** (xy). Portanto, associamos este modo a um **bending simétrico no plano**, em que os ângulos entre as ligações C–O variam de forma simétrica.
- A''_2 : Representa transformação segundo o eixo z , mas não está associada a translação ou rotação (já removidas). Em moléculas planas como o íon carbonato, este modo está relacionado a **distorções fora do plano**, onde os oxigênios oscilam para cima e para baixo em relação ao plano molecular. Logo, este é um **modo de bending fora do plano**.
- $2E'$: Representações duplas como E' correspondem a modos degenerados bidimensionais. Neste caso, temos dois modos:
 - Um dos modos E' está associado a **stretching assimétrico** das ligações C–O, onde dois comprimentos aumentam e um diminui, ou vice-versa, mantendo o centro de massa fixo.
 - O outro modo E' representa **bending degenerado no plano**, ou seja, variações dos ângulos O–C–O de forma assimétrica.

Resposta para o Ítem 1.4 - Modos ativos no Infravermelho

Os modos vibracionais ativos no infravermelho são aqueles cuja representação irredutível está associada às transformações dos vetores cartesianas x, y, z , ou seja, E' e A''_2 . Como a decomposição vibracional do íon carbonato é:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A'_2 \oplus A''_2 \oplus 2E'$$

os modos ativos no IV são:

A''_2 e $2E'$

Resposta para o Ítem 1.5 - Modos ativos no Raman

Os modos ativos no **Raman** são aqueles cujas representações estão associadas aos termos quadráticos da polarizabilidade ($x^2 + y^2, xy, z^2$, etc), ou seja, A'_1, E' , e E'' . Dentre os modos vibracionais presentes, apenas E' aparece na lista de modos Raman-ativos. Assim, os modos ativos no Raman são:

$2E'$
