

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

**Questão 1.** Considere as simetrias do íon Carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  e responda os seguintes ítems:

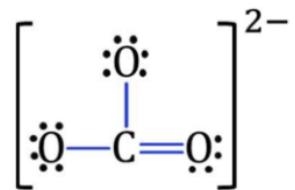
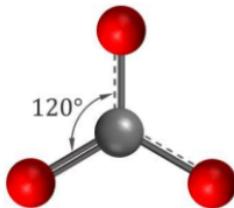
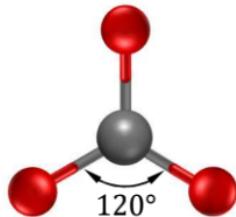


Figure 1: Íon Carbonato

- (1.1) Identifique o **grupo de simetria** do Íon.
- (1.2) Encontre as **representações irreduutíveis** associadas às **translações, rotações e à vibrações da molécula**.
- (1.3) Tente associar as representações irreduutíveis 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 irreduutível 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**

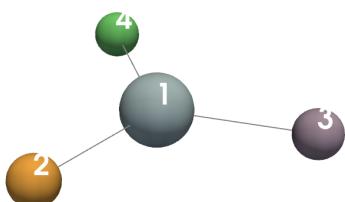


Figure 2: Simetria  $E$

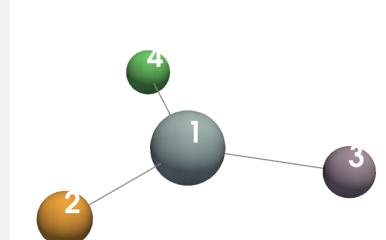


Figure 3: Operação  $E$  aplicada

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

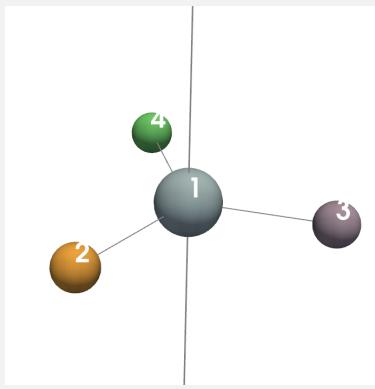


Figure 4: Eixo de rotação  $C_3$

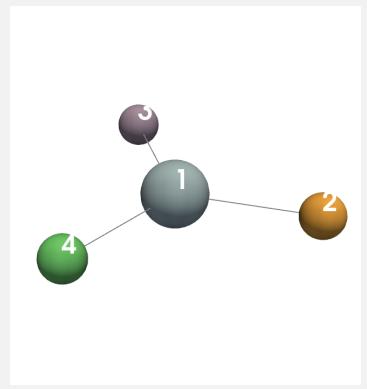


Figure 5: Operação  $C_3$  aplicada

$$: \quad C_3(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 2, 3)$$

$$C_3^2(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 4, 2)$$

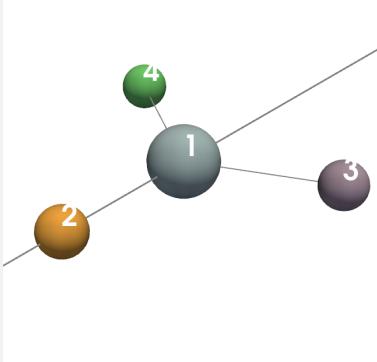


Figure 6: Eixo de rotação  $C_2^{(a)}$

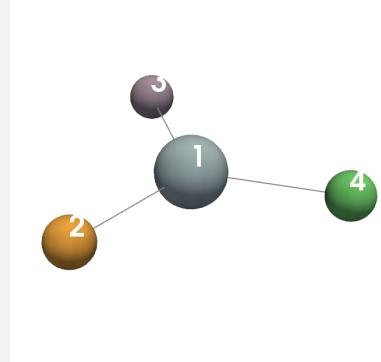


Figure 7: Operação  $C_2^{(a)}$  aplicada

$$: \quad C_2^{(a)}(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 4, 3)$$

$$C_2^{(b)}(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 3, 2)$$

$$C_2^{(c)}(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 2, 4)$$

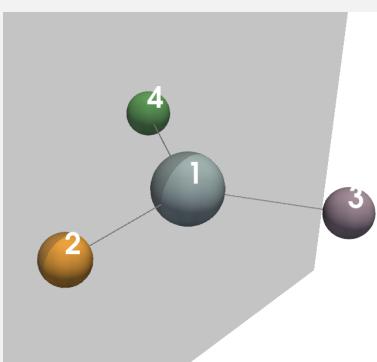


Figure 8: Plano de reflexão  $\sigma_{v1}$

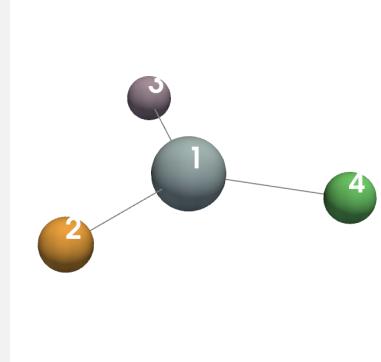


Figure 9: Operação  $\sigma_{v1}$  aplicada

$$: \quad \sigma_{v1}(1, 2, 3, 4) = (1, 2, 4, 3)$$

$$\sigma_{v2}(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 3, 2)$$

$$\sigma_{v3}(1, 2, 3, 4) = (1, 3, 2, 4)$$

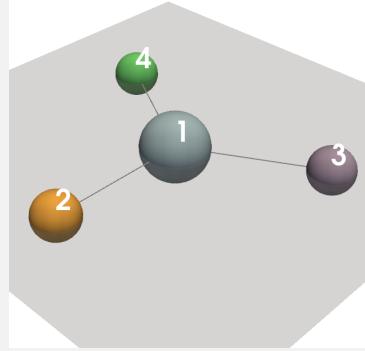


Figure 10: Plano de reflexão  $\sigma_h$

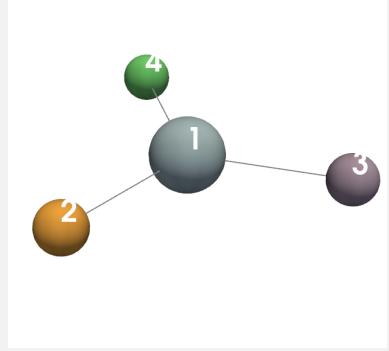


Figure 11: Operação  $\sigma_h$  aplicada

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

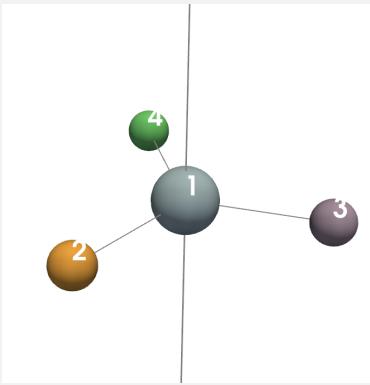


Figure 12: Eixo de rotação  $C_3$

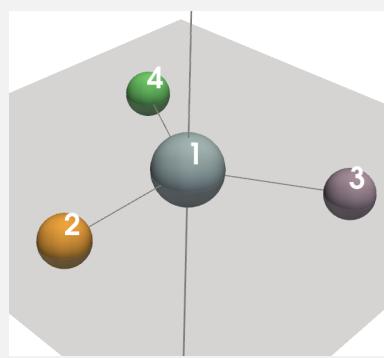


Figure 13: Plano de reflexão  $\sigma_h$

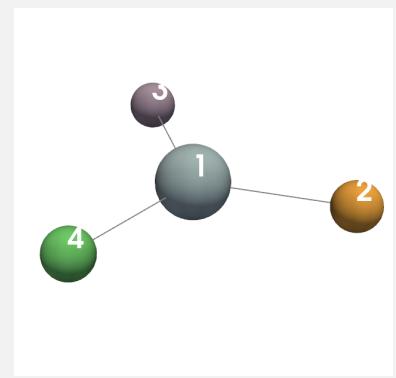


Figure 14: Operação  $S_3$  aplicada

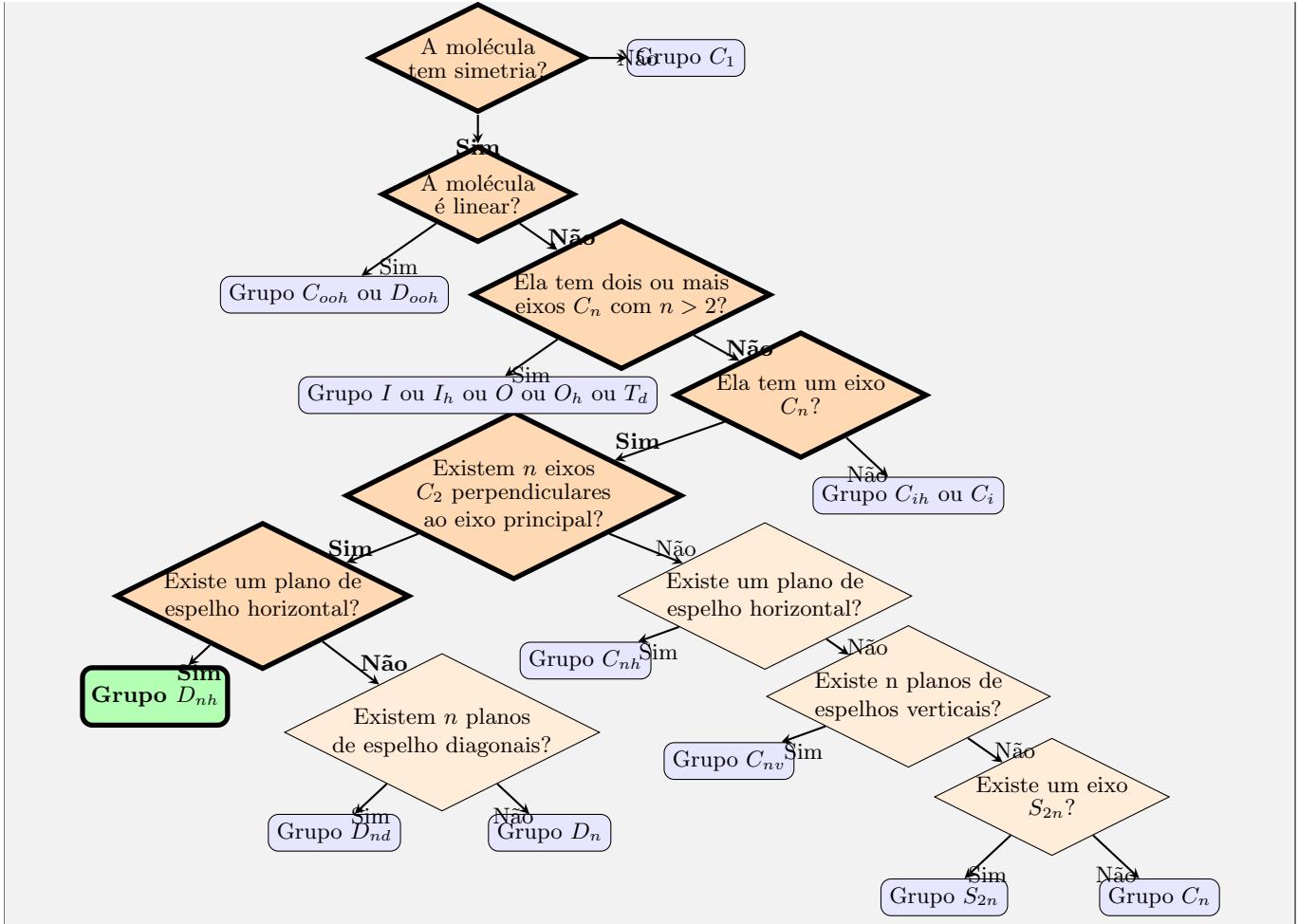
$$\therefore S_3(1, 2, 3, 4) = (1, 4, 2, 3)$$

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

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

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 irreduutíveis associadas às translações, rotações e vibrações

Para encontrar as representações irreduutíveis associadas às translações, rotações e vibrações do íon carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ , precisamos calcular a representação  $\Gamma_{\text{mov}}$  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  $\Gamma_{\text{mov}}$ , 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 mantém 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  $120^\circ$  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.

Analizando 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 $\sigma_h$

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  $\sigma_h$  para este íon é  $-4 + 8 = 4$ .

### Operação $S_3$

Nesta operação todos os oxigênios mudam de sítio e portanto não contribuem para o traço. Analisando o carbono central, os eixos x e y sofrem rotação de  $120^\circ$  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 $\sigma_v$

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  $\sigma_v$  para este íon é  $+4 - 2 = 2$ .

Obtivemos então os seguintes caracteres para  $\Gamma_{\text{mov}}$ :

Classe	$E$	$2C_3$	$3C'_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\chi$	12	0	-2	4	-2	2

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:

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

## Decomposição da Representação $\Gamma_{\text{mov}}$

A decomposição em representações irreduutíveis 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, econtramos 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 irreduzível:

- $A'_2$ : 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 irreduzível 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:

$$A''_2 \quad \text{e} \quad 2E'$$

#### 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:

$$2E'$$