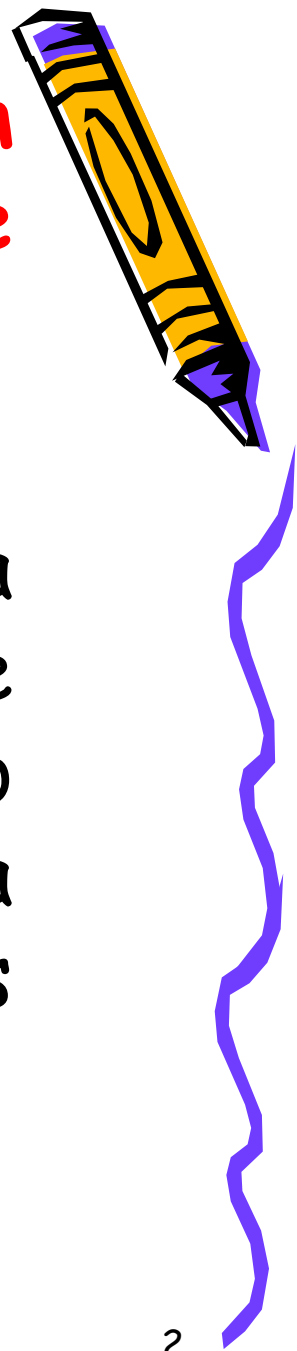


Métodos Físicos em Química Inorgânica (119.229 e 314.889)

Prof. José Alves Dias



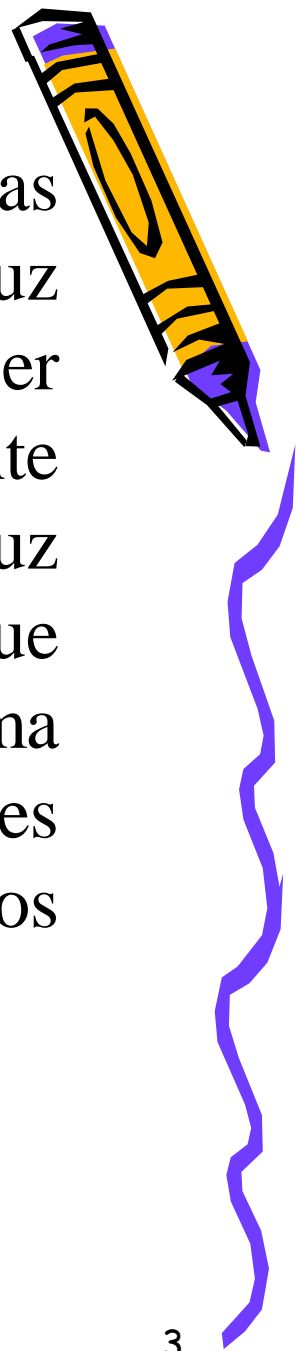
Aplicações de Simetria em Espectroscopia no Infravermelho e Raman

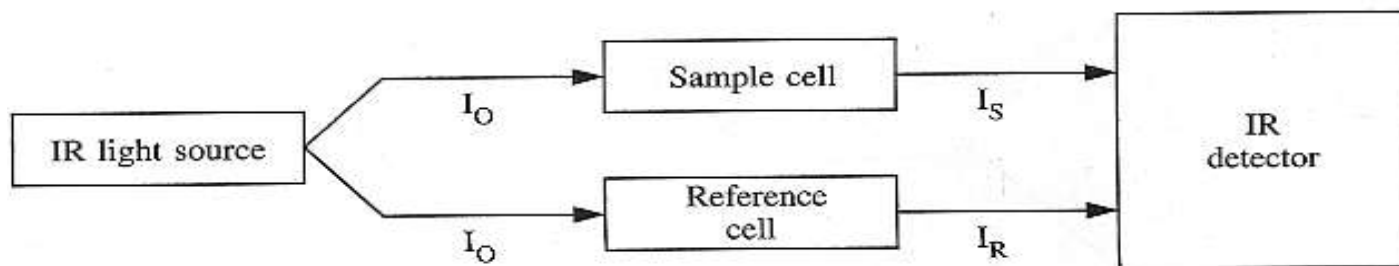


-
- **IR** → fótons que tem energia correspondente a excitação de certas vibrações moleculares são absorvidos e a transmitância da radiação de IR naquelas frequências é reduzida.

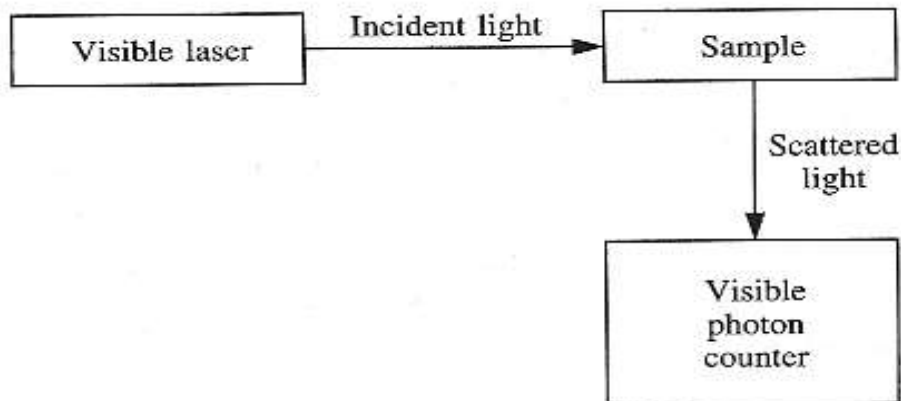


- **Raman** → Excitações moleculares permitidas resultam em diferenças na frequência da luz espalhada. Isto é, a luz incidente, a qual pode ser de qualquer comprimento de onda (usualmente visível) sofre espalhamento. A maioria da luz espalhada tem a mesma frequência que aquela que incide na amostra, mas a frequência de uma pequena fração é deslocada por quantidades correspondentes a diferenças de energia dos estados vibracionais.





An infrared experiment



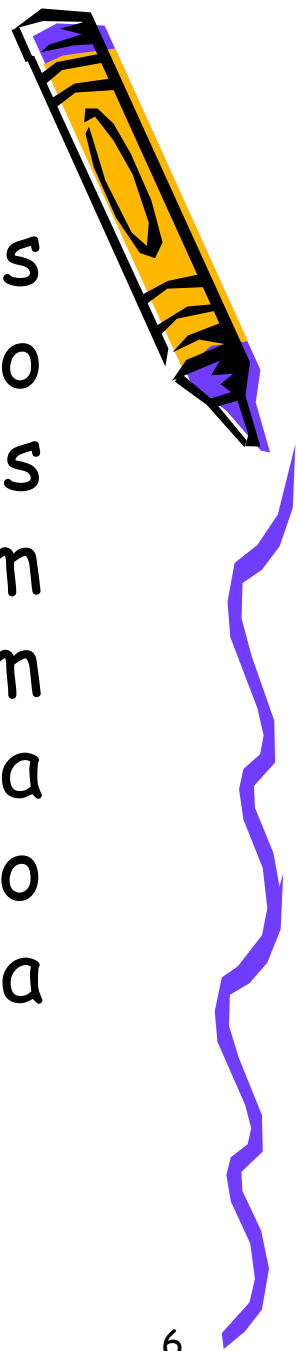
A Raman experiment

Fig. 3.20 Schematic representation of infrared and Raman experiments. In infrared spectroscopy the excitations are detected by *absorption* of characteristic frequencies. In Raman spectroscopy the excitations are detected by characteristic *shifts* in frequencies of the scattered light. [From Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy*; Dover: New York, 1989. Reproduced with permission.]

- Uma molécula possui três tipos de energia interna: eletrônica, vibracional e rotacional.
- Toda molécula, em qualquer temperatura (mesmo no zero absoluto) está continuamente em vibração.



- Por movimento vibracional podemos entender como qualquer movimento no qual as distâncias e os ângulos internos mudam periodicamente sem produzir qualquer translação em relação ao centro de massa da molécula ou impor qualquer momento angular (movimento de rotação) para a molécula.

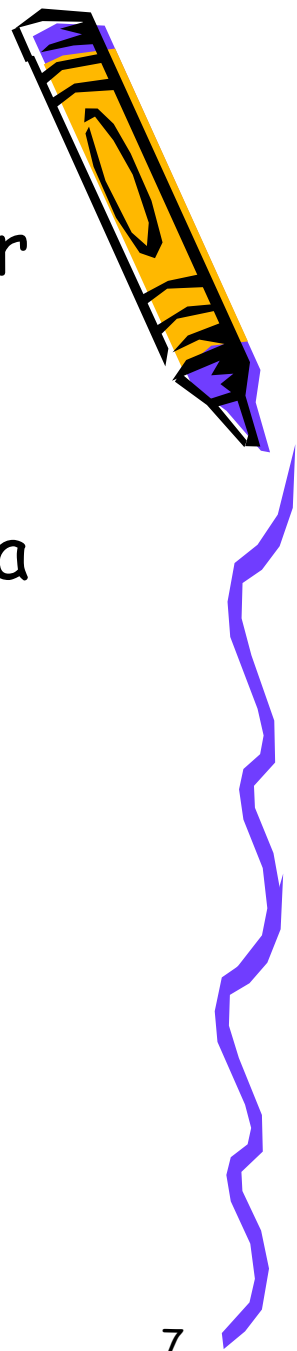


- Numa molécula com n átomos irão existir $3n$ graus de liberdade.

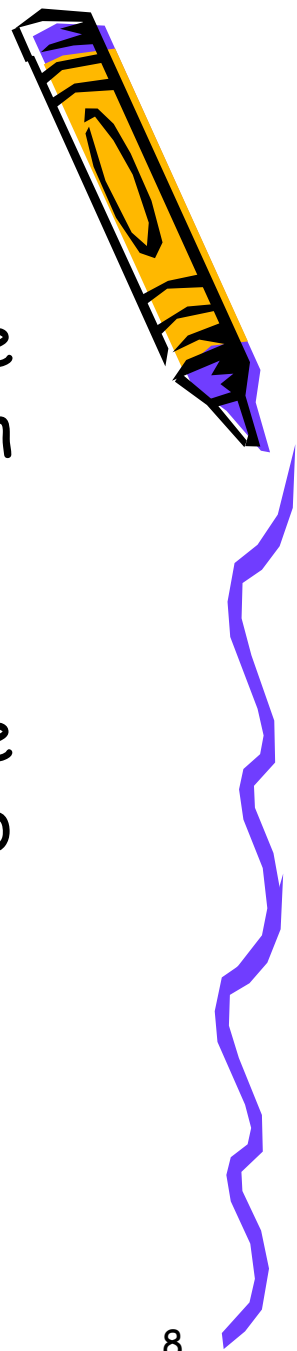
- O número de modos vibracionais de uma molécula com n átomos é:

$(3n - 6) \rightarrow$ moléculas não lineares.

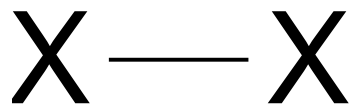
$(3n - 5) \rightarrow$ moléculas lineares.



- Desejamos saber quais os modos de vibração que são ativos no IR e Raman usando argumentos de simetria.
- Para uma vibração ser ativa no IR deve existir uma mudança do vetor momento de dipolo da molécula.



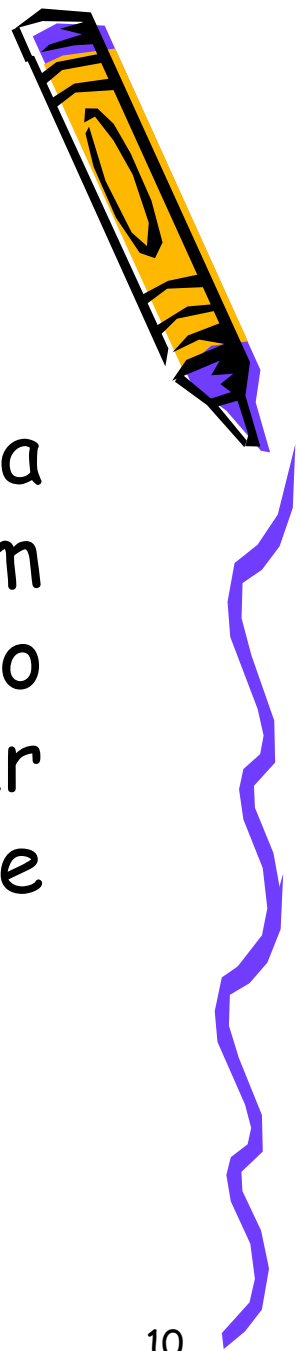
- e.g., moléculas do tipo X_2 (H_2 , Cl_2 , F_2 , N_2)



- Existe apenas uma vibração de estiramento \Rightarrow nenhuma mudança do vetor momento de dipolo (não existe dipolo nem antes e nem depois da vibração pois os átomos X são idênticos).
- No entanto, CO (isoeletrônico ao N_2) tem um pequeno momento de dipolo \Rightarrow tem vibração ativa no IR (2143 cm^{-1}).



- A radiação (onda) eletromagnética na região do IR pode interagir com o momento de dipolo elétrico resultando numa vibração molecular de mesma frequência mas de amplitude aumentada.



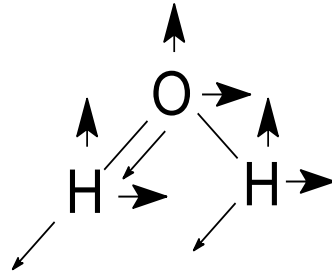
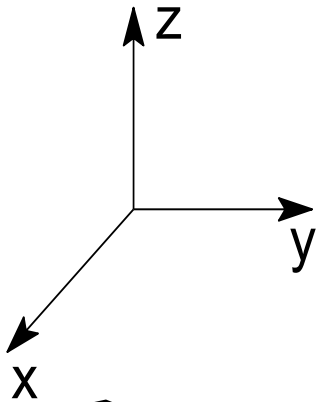
- Cada modo normal de vibração irá formar uma base para uma representação irredutível da molécula.
- Uma vibração será ativa no IR se seu modo normal pertence a uma das representações irredutíveis correspondentes aos vetores x, y, z .



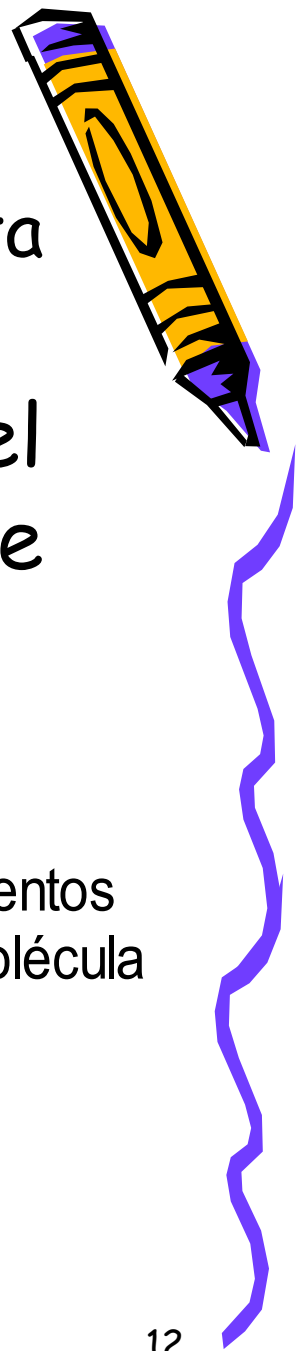
- **Exemplo: molécula de H_2O**

- Como nós vimos esta molécula apresenta um momento de dipolo

- 1) Derivar a representação redutível para todos os $3n$ graus de liberdade de uma molécula.



Vetores de deslocamentos cartesianos para a molécula de H_2O

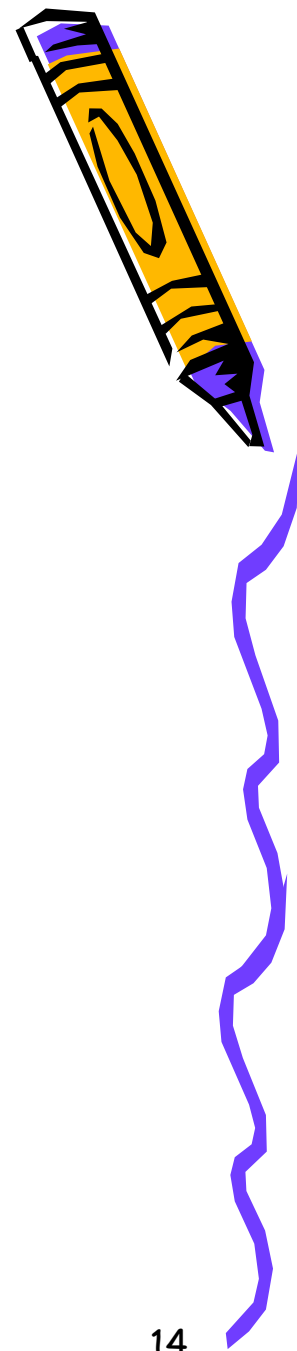


- a) Os caracteres da representação redutível são obtidos considerando o efeito combinado de cada operação de simetria nos vetores. Uma simplificação é possível aqui pois somente os átomos que não são deslocados por uma operação de simetria (ou seja, não se transformam em outro) irão contribuir para o caráter da operação.



Derivação da representação redutível para a água (H_2O):

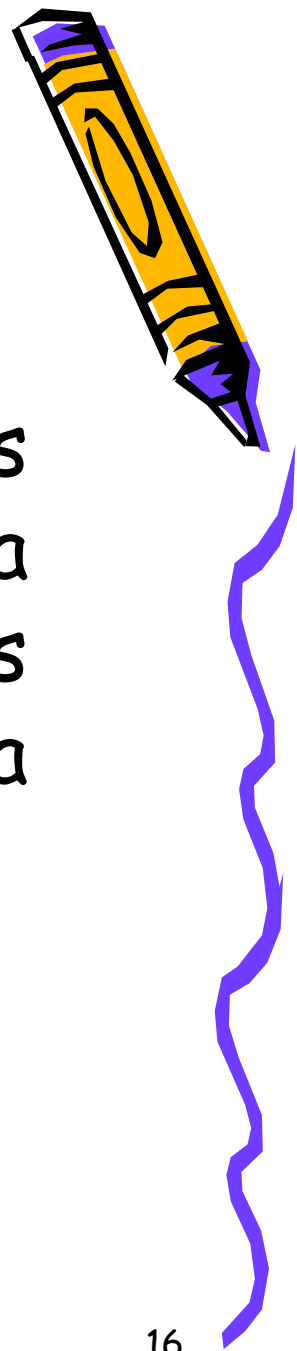
	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
Átomos não deslocados	3	1	1	3
Contribuição por átomo	3	-1	1	1
Γ_{total}	9	-1	1	3



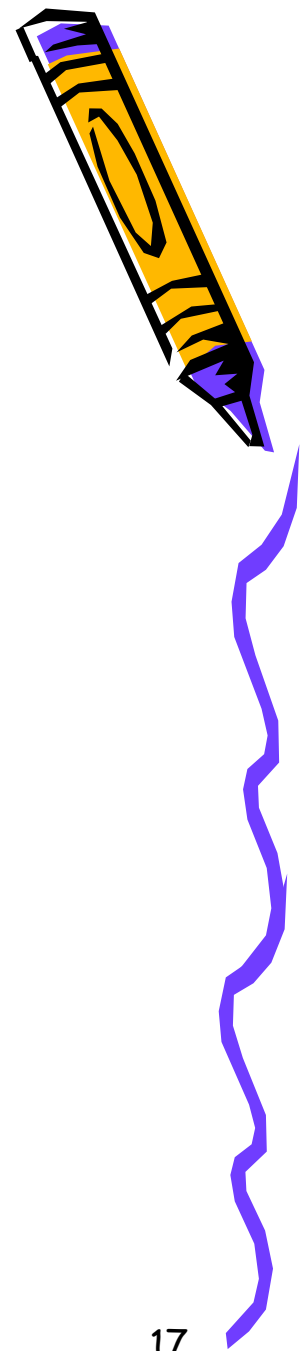
- Obs: A contribuição por átomo pode ser calculada através da representação matricial de cada operação de simetria (ver Drago R.S; "Physical Methods for Chemists", 2nd edition, Saunders, 1992, capítulo 2).
- Uma tabela já deduzida pode ser usada para tal finalidade



- Tabela de contribuições atômicas por operação de simetria para representações redutíveis para os $3n$ graus de liberdade de uma molécula:



Operação	Contribuição por átomo
E	3
C_2	-1
C_3	0
C_4	1



Operação	Contribuição por átomo
C_6	2
σ	1
I	-3
S_3	-2
S_4	-1
S_6	0

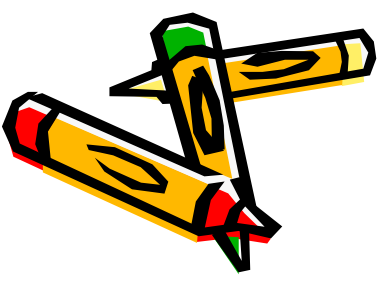
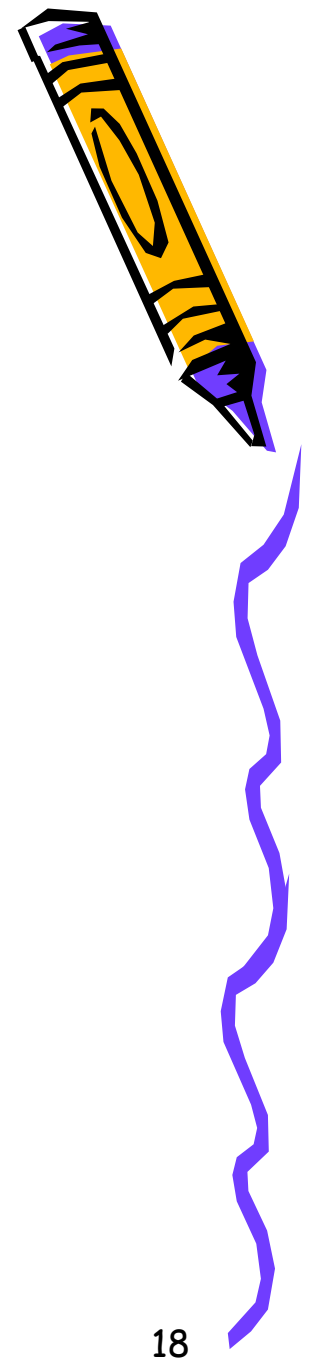


Table 3.4

Atomic contributions, by symmetry operation, to the reducible representation for the $3N$ degrees of freedom for a molecule

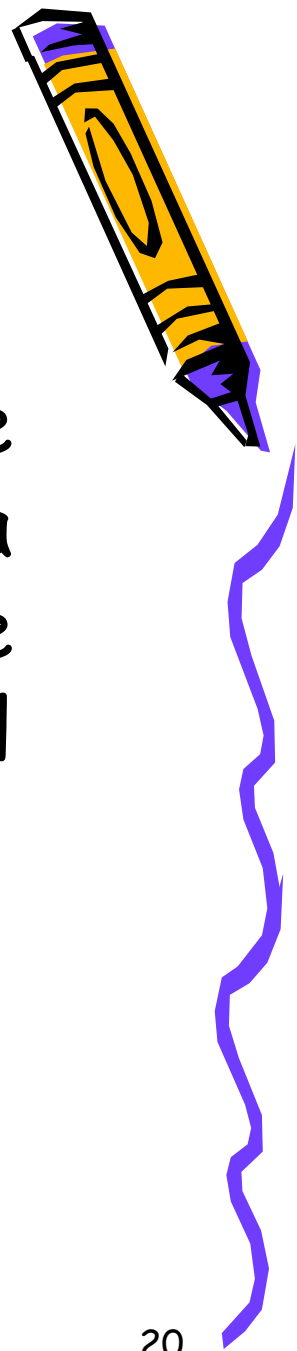
Operation	Contribution per atom ^a
E	3
C_2	-1
C_3	0
C_4	1
C_6	2
σ	1
i	-3
S_3	-2
S_4	-1
S_6	0

$$^a C_n = 1 + 2 \cos \frac{360}{n}$$

$$S_n = -1 + 2 \cos \frac{360}{n}$$



- b) A multiplicação do número de átomos não deslocados pela contribuição por átomo fornece então a representação total redutível.

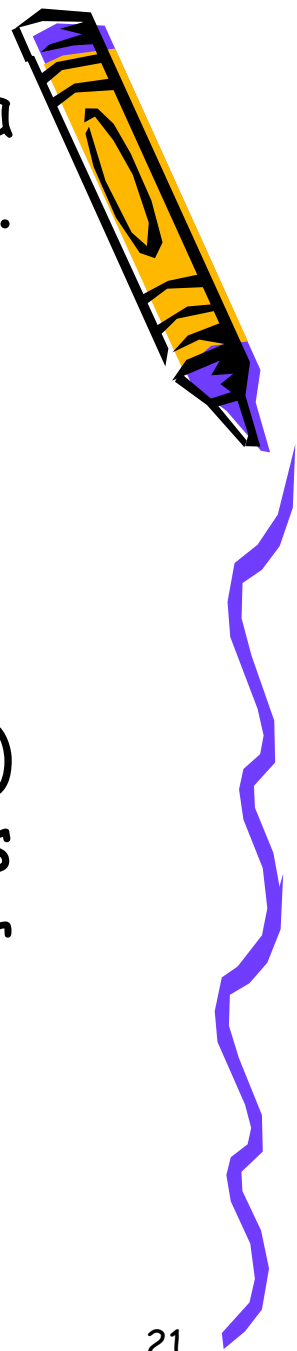


- 2) Aplicar a fórmula de decomposição para obtenção das representações irreduzíveis.

Exemplo, para H_2O :

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

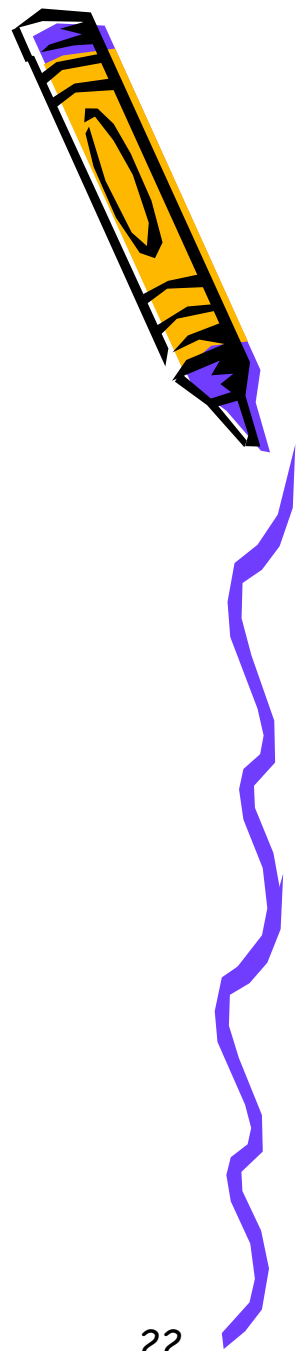
- 3) Subtrair da representação total (Γ_{Total}) as contribuições dos movimentos translacional e rotacional para achar apenas os modos vibracionais.

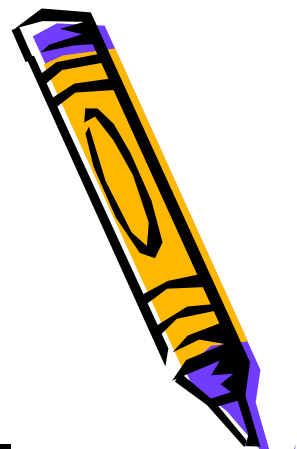


- \Rightarrow Use a tabela de caracteres do grupo pontual correspondente, e.g., C_{2v} .

- translação \Rightarrow representações irreduzíveis das funções x, y, z .

- rotação \Rightarrow representações irreduzíveis das funções R_x, R_y, R_z .



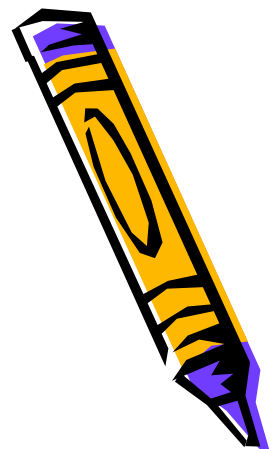


C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz



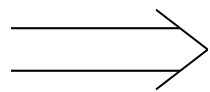
- $\Gamma_{\text{Total}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$
- $\Gamma_{\text{Transl}} = A_1 + B_1 + B_2$
- $\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$
- $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2 \Rightarrow (3n-6) = 9-6 = 3$

- 4) Determinar se as vibrações são ativas, conferindo se os modos vibracionais (representações irredutíveis) se transformam segundo os vetores x, y, z .



$A_1 \longrightarrow z$

$B_2 \longrightarrow y$



As três vibrações são IR ativas



A tabela de caracteres C_{2v} lista quatro representações irredutíveis: A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Se nós examinarmos os três modos vibracionais normais para a H_2O , nós vemos que ambos os modos de estiramento simétrico e tesoura são simétrico tanto em relação a C_2 como aos planos \Rightarrow simetria $A_1 \Rightarrow$ ativos no IR.

As três vibrações absorvem em 3652, 1545 e 3756 cm^{-1} .



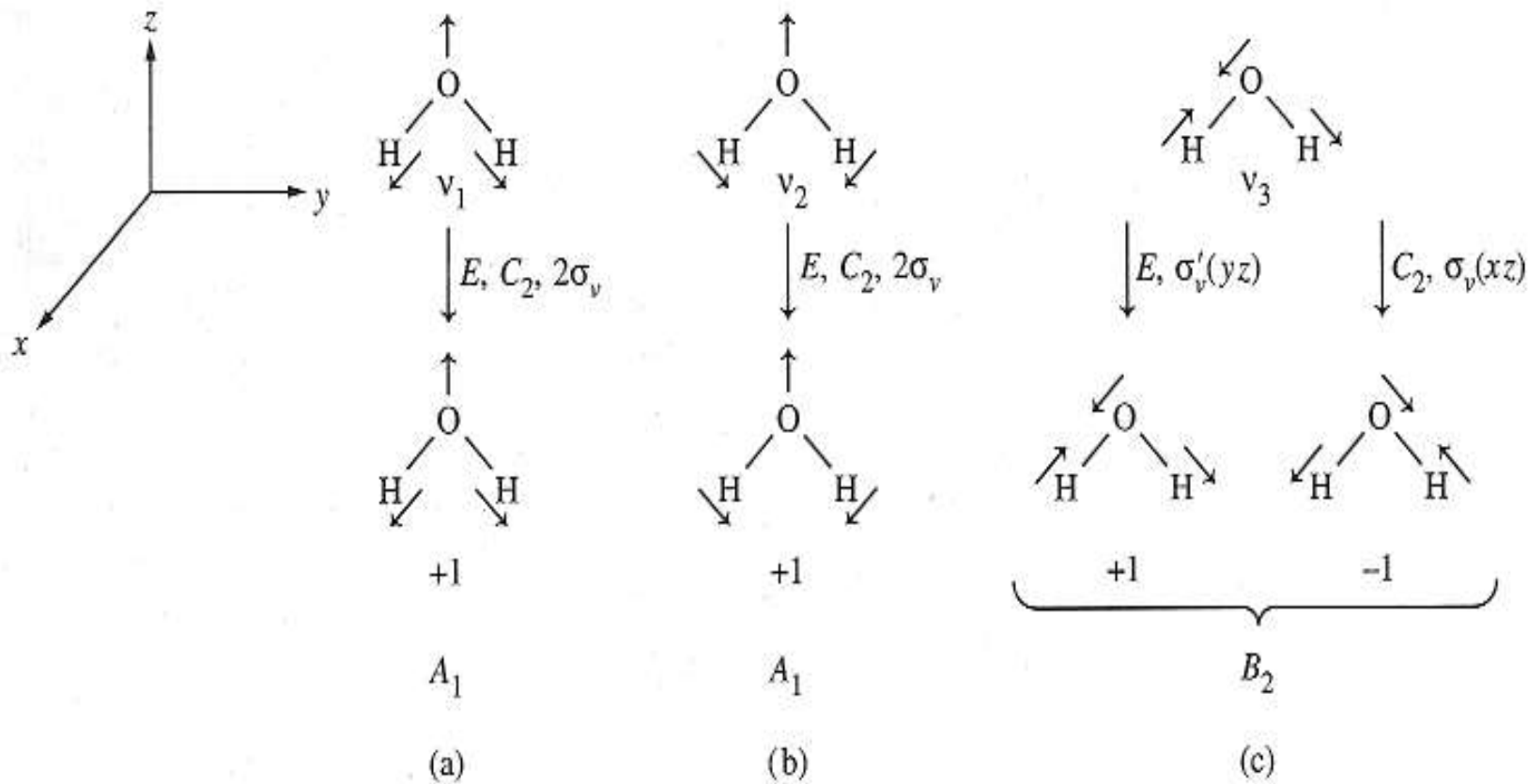
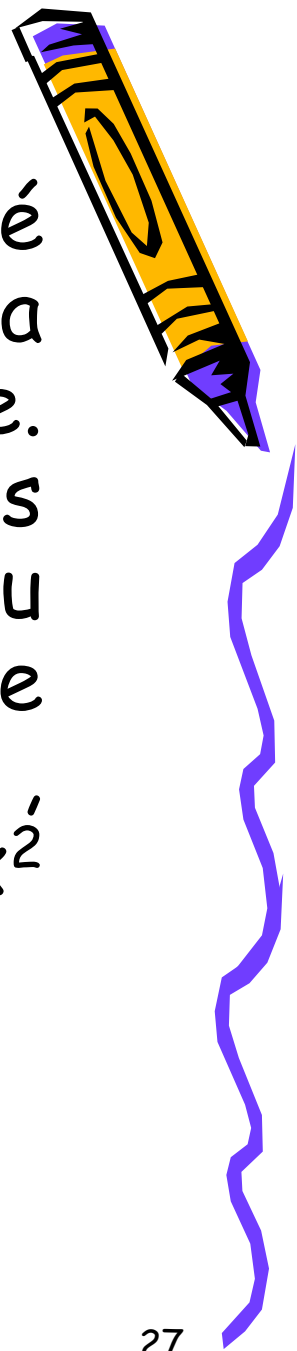


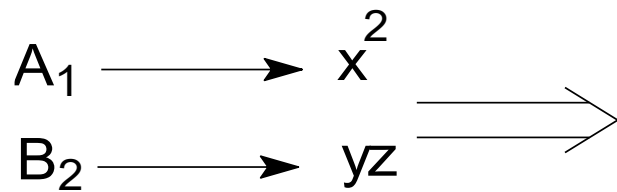
Fig. 3.21 Normal modes of vibration of the water molecule: (a) symmetrical stretching mode, A_1 ; (b) bending mode, A_1 ; (c) antisymmetrical stretching mode, B_2 , and their transformations under C_{2v} symmetry operations.



- 5) Para determinar se uma vibração é ativa no Raman, deve haver uma mudança do tensor polarizabilidade. Este tensor se transforma com as funções quadráticas de x , y , z , ou seja, deve-se olhar na tabela de caracteres nos componentes x^2 , y^2 , z^2 , xz , xy , yz e combinações como $x^2 - y^2$, etc.



- No caso da H_2O :



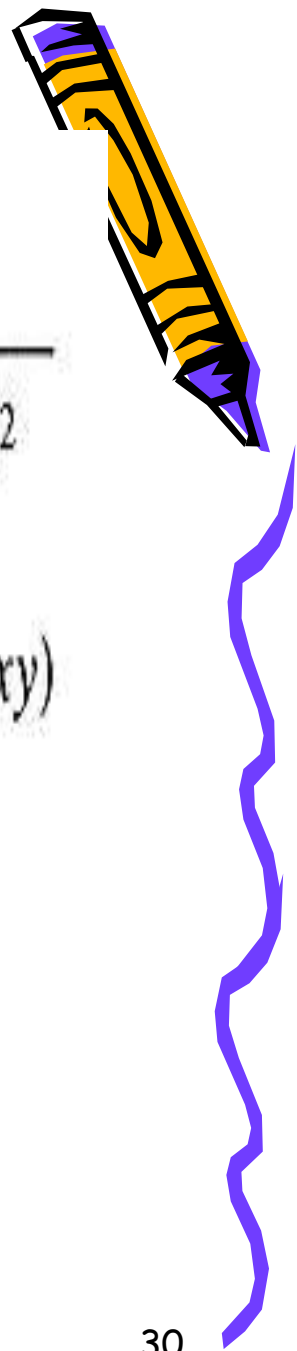
As três vibrações são Raman ativas



- Outro exemplo: BCl_3 - Encontrar quais as vibrações IR e Raman ativas.
- Grupo Pontual do $\text{BCl}_3 \Rightarrow D_{3h}$
- Representação Redutível para BCl_3 :

	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Átomos não deslocados	4	1	2	4	1	2
Contribuição por átomo	3	0	-1	1	-2	1
Γ_{total}	12	0	-2	4	-2	2





D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
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)



Aplicando a fórmula de decomposição,
para $D_{3h} \Rightarrow A_1', A_2', E', A_1'', A_2''$ e E'' .



$$A_1' \Rightarrow a_{A_1'} = \frac{1}{12} [(1.1.12) + (2.1.0) + (3.1.-2) + (1.1.4) + (2.1.-2) + (3.1.2)]$$

$$= \frac{1}{12} [12 + 0 - 6 + 4 - 4 + 6] = \frac{1}{12} [12] = 1$$

$$A_2' \Rightarrow a_{A_2'} = \frac{1}{12} [(1.1.12) + (2.1.0) + (3.-1.-2) + (1.1.4) + (2.1.-2) + (3.-1.2)]$$

$$= \frac{1}{12} [12 + 0 + 6 + 4 - 4 - 6] = \frac{1}{12} [12] = 1$$



$$E' \Rightarrow a_{E'} = \frac{1}{12} [(1.2.12) + (2.-1.0) + (3.0.-2) + (1.4.2) + (2.-1.-2) + (3.0.2)]$$

$$= \frac{1}{12} [24 + 0 + 0 + 8 + 4 + 0] = \frac{1}{12} [36] = 3$$

$$A_1'' \Rightarrow a_{A_1''} = \frac{1}{12} [(1.1.12) + (2.1.0) + (3.1.-2) + (1.-1.4) + (2.-1.-2) + (3.-1.2)]$$

$$= \frac{1}{12} [12 + 0 - 6 - 4 + 4 - 6] = \frac{1}{12} [0] = 0$$

$$A_2'' \Rightarrow a_{A_2''} = \frac{1}{12} [(1.1.12) + (2.1.0) + (3.-1.-2) + (1.-1.4) + (2.-1.-2) + (3.1.2)]$$

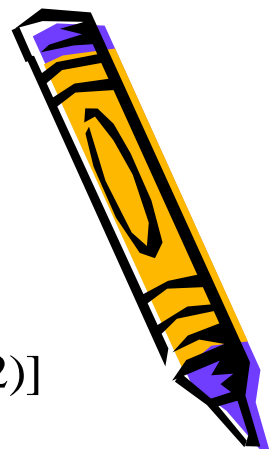


$$= \frac{1}{12} [12 + 0 + 6 - 4 + 4 + 6] = \frac{1}{12} [24] = 2$$

$$E'' \Rightarrow a_{E''} = \frac{1}{12} [(1.2.12) + (2.-1.0) + (3.0.-2) + (1.-2.4) + (2.1.-2) + (3.0.2)]$$

$$= \frac{1}{12} [24 + 0 + 0 - 8 - 4 + 0] = \frac{1}{12} [12] = 1$$

$$\Gamma_{\text{Total}} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$



- Achar as vibrações:

$$\Gamma_{\text{total}} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

$$-\Gamma_{\text{transl}} = \quad \quad \quad E' + A_2''$$

$$-\Gamma_{\text{rot}} = A_2' \quad \quad \quad + \quad \quad \quad E''$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = \quad A_1' \quad \quad \quad + 2E' \quad \quad \quad + A_2''$$

$$\Rightarrow (3n-6) = 12-6 = 6$$



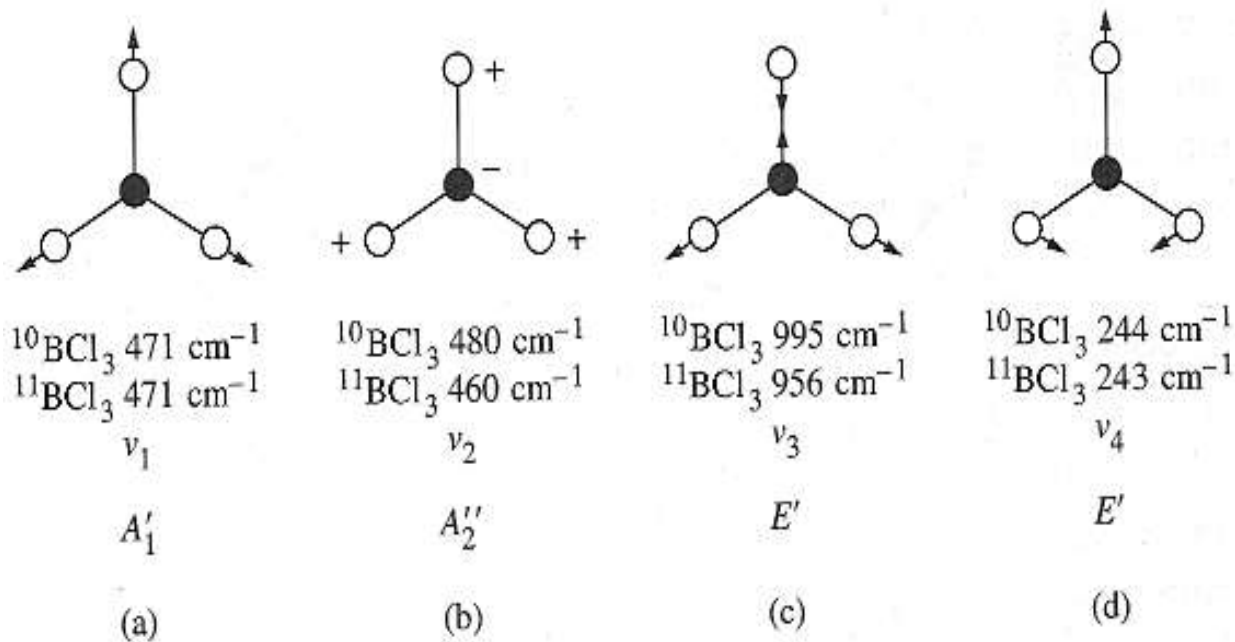


Fig. 3.23 Normal modes of vibration of the BCl_3 molecule: (a) symmetrical stretching mode, A'_1 ; (b) out-of-plane bending mode, A''_2 ; (c) unsymmetrical stretching mode, E' ; and (d) in-plane bending mode, E' . [Modified from Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and Spectroscopy*; Dover: New York, 1989. Reproduced with permission.]



- Nós vimos que as seis vibrações fundamentais do BCl_3 se transformam como A_1' , A_2'' e $2E'$. Cada representação E' descreve dois modos vibracionais de igual energia. Assim a notação se refere a quatro diferentes vibrações.
-
- Nem todas as moléculas têm todos os modos vibracionais ambos ativos para IR e Raman.



- De fato, existe uma regra de exclusão extremamente útil para moléculas com centro de simetria (i): Se uma molécula tem centro de simetria, os modos vibracionais ativos de IR e Raman são mutuamente exclusivos.
- Se uma vibração é ativa no IR, ela não pode ser ativa no Raman, e vice-versa.

