



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

**Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química**

Disciplina QUIM7007 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ELETRÔNICA

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Determinação das simetrias dos modos normais de vibração

Prof. Dr. João Batista Marques Novo

MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

Modos normais de vibração

As moléculas poliatômicas têm vibrações muito complexas, cujos movimentos podem ser resolvidos como uma superposição de um número limitado de movimentos fundamentais chamados de **modos normais de vibração**.

Graus de liberdade:

- 1 partícula: movimento translacional pode ser descrito por 3 coordenadas (x, y, z) => 3 graus liberdade
- 1 molécula diatômica: cada átomo tem 3 graus de liberdade. Portanto o sistema teria 6 graus de liberdade: 3 translações Tx, Ty, Tz; 2 rotações apenas Rx, Ry (Rz não existe pois o momento de inércia na direção z, eixo molecular, é nulo); 1 vibração=> Número de modos vibracionais= 3N-5
- Molécula não linear: Número total de graus de liberdade=3N. 3 translações do centro de massa Tx, Ty, Tz; 3 rotações passando pelo centro de massa Rx, Ry, Rz; Portanto restam 3N-6 vibrações.

Portanto, o número de modos normais vibracionais é:

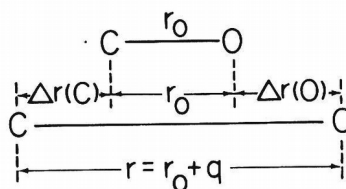
3N-5 modos para molécula linear

3N-6 modos para molécula não linear

Coordenada normal (q):

Uma coordenada normal é uma coordenada única, por meio do qual pode-se seguir o progresso de um único modo normal de vibração.

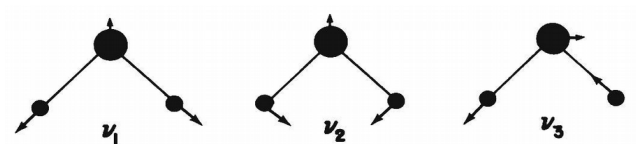
Exemplo: A coordenada normal do CO são os deslocamentos dos átomos na molécula durante uma determinada vibração: $q = \Delta r(C) + \Delta r(O)$



Simetria de cada modo normal de vibração:

Cada modo normal de vibração forma uma base para uma representação irreduzível do grupo puntual da molécula.

Exemplo: Determinação das simetrias de 3 modos normais de vibração da água



Exemplificando o efeito de C_2 e σ_{xz} sobre v_3 :

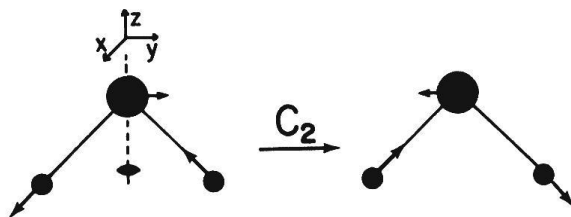


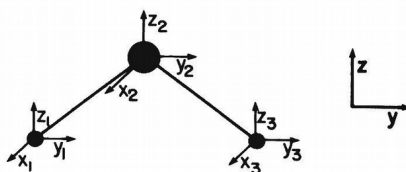
Fig. 3-30. The C_2 operation changes the direction of motion of each atom when the molecule is vibrating in the normal mode v_3 .

Table 3-9. Determining the Symmetries of the Three Modes of Vibration of H_2O

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
v_1	1	1	1	1	$= a_1$
v_2	1	1	1	1	$= a_1$
v_3	1	-1	-1	1	$= b_2$

Procedimento sistemático para se determinar as simetrias dos modos normais de vibração para qualquer molécula

Exemplo: H_2O onde o plano da molécula é σ_{yz} . Representação dos 3N graus de liberdade= 9 vetores deslocamento para a H_2O :



A operação E sobre estes vetores é trivial (os vetores não mudam de posição e nem de sentido):

$$E \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

Traço da matriz= soma dos elementos diagonais=9= caráter para E na representação reduzível

Para a operação C_2 , ocorrem mudanças nas posições e sentidos dos vetores:

$$\begin{array}{lll} x_1 \rightarrow -x_3 & x_2 \rightarrow -x_2 & x_3 \rightarrow -x_1 \\ y_1 \rightarrow -y_3 & y_2 \rightarrow -y_2 & y_3 \rightarrow -y_1 \\ z_1 \rightarrow +z_3 & z_2 \rightarrow +z_2 & z_3 \rightarrow +z_1 \end{array}$$

A matriz para C_2 é então:

$$C_2 \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

Caráter para C_2 = soma dos elementos diagonais = -1 = caráter para C_2 na representação reduzível

SIMPLIFICAÇÃO: somente contribuem para o traço da matriz os vetores sobre os átomos que não mudam de posição durante a operação de simetria (neste caso é o átomo 2, ou seja, o O que não muda de lugar). Deve-se portanto, ao se efetuar as operações de simetria, olhar apenas para os átomos que não mudam de posição. São estes átomos que contribuirão para o caráter na representação reduzível.

Procedimento para se encontrar a representação reduzível dos movimentos da molécula (incluindo translações, rotações e vibrações)

1. Determinar o número de átomos que não mudam de posição durante cada operação de simetria
2. Para cada operação: multiplicar este número de átomos imóveis pelo caractere $\Gamma_{x,y,z} = \Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z$ (que representa o movimento de um vetor deslocamento [x,y,z] genérico). O resultado disso dá Γ_{total} , ou seja, a representação reduzível de todos os graus de liberdade da molécula (incluindo translação, rotação e vibração)
3. Decompor Γ_{total} nas representações irreduzíveis do grupo puntual considerado utilizando-se a fórmula:

$$n_i = \frac{1}{h} \sum_R (C^R \cdot \chi_{irr}^R \cdot \chi_{total}^R)$$

onde

n_i = número de vezes que a representação irreduzível Γ_{irr} aparece na representação reduzível Γ_{total}

h = ordem do grupo puntual (soma de todas as operações do grupo puntual)

C^R = número de membros na classe à qual R pertence

χ_{irr}^R = caráter da operação R na representação irreduzível Γ_{irr}

χ_{total}^R = caráter da operação R na representação reduzível Γ_{total} , obtida no item 2

Exemplo para a água: Determinação da representação reduzível que representa os $3N = 9$ graus de liberdade para a água:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	-1	1	1
number of unmoved atoms	3	1	1	3
Γ_{tot}	9	-1	1	3

$= 3a_1 + a_2 + 2b_1 + 3b_2$

Portanto Γ_{total} é a representação reduzível de todos os movimentos da molécula.

Para se encontrar as representações irreduzíveis dos modos normais vibracionais, basta subtrair

$\Gamma_{translacional}$ e $\Gamma_{rotacional}$ de Γ_{total} :

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{total} - \Gamma_{translacional} - \Gamma_{rotacional}$$

$$\Gamma_{vib} = (3a_1 + a_2 + 2b_1 + 3b_2) - (a_1 + b_1 + b_2) - (a_2 + b_1 + b_2)$$

$$\Gamma_{vib} = 2a_1 + b_2 \rightarrow \text{A água possui } 3N-6=3 \text{ modos normais de vibração}$$

Exemplos de aplicação: Determinação de modos normais

BCl_3

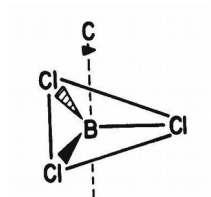


Table 3-16. Determination of Γ_{vib} for BCl_3

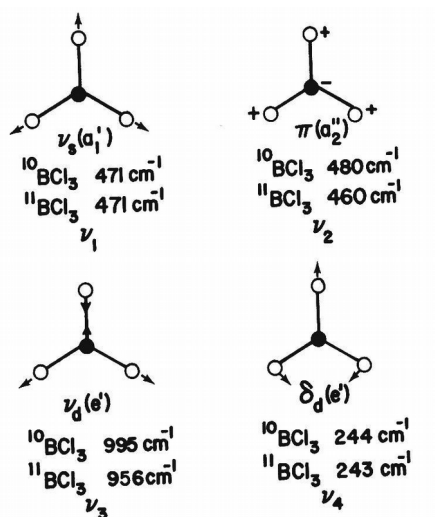
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	-1	1	-2	1
<i>unmoved atoms</i>	4	1	2	4	1	2
Γ_{tot}	12	0	-2	4	-2	2

$$\Gamma_{\text{tot}} = a_1' + a_2' + 3e' + 2a_2'' + e''$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = e' + a_2''$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = a_2' + e''$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = a_1' + 2e' + a_2''$$



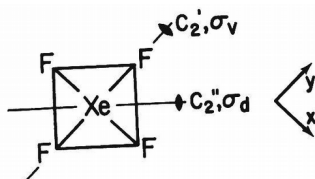


Table 3-15. Determination of Γ_{vib} for XeF4

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{X,F,Z}}$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
unmoved atoms	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
Γ_{tot}	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

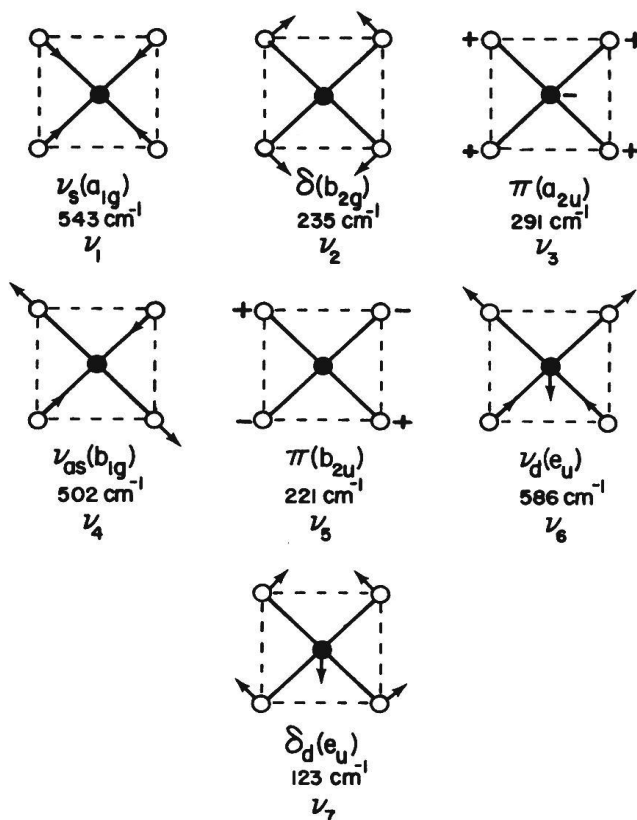
$$\Gamma_{\text{tot}} = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g + 2a_{2u} + b_{2u} + 3e_u$$

$$\Gamma_{\text{trans}} = a_{2u} + e_u$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = a_{2g} + e_g$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + 2e_u$$

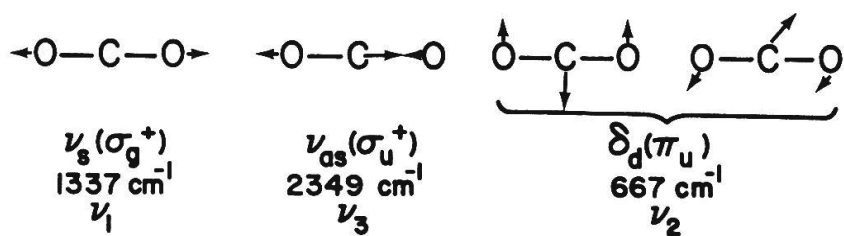
Fig. 3-36. The normal modes of vibration of a square planar ML_4 molecule. The vibrational frequencies listed are those of XeF4. Only one of each set of degenerate vibrations is drawn.



CO₂

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2	
Σ_g^+	1	1	1	1	1	1	R_z (R_x, R_y)
Σ_g^-	1	1	-1	1	1	-1	
Π_g	2	$2c\phi$	0	2	$-2c\phi$	0	
Δ_g	2	$2c2\phi$	0	2	$2c2\phi$	0	
Σ_u^+	1	1	1	-1	-1	-1	z
Σ_u^-	1	1	-1	-1	-1	1	
Π_u	2	$2c\phi$	0	-2	$2c\phi$	0	(x, y)
Δ_u	2	$2c2\phi$	0	-2	$-2c2\phi$	0	
$\Gamma_{x,y,z}$	3	$1+2c\phi$	1	-3	$-1+2c\phi$	-1	
unmoved atoms	3	3	3	1	1	1	
Γ_{tot}	9	$3+6c\phi$	3	-3	$-1+2c\phi$	-1	

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
Γ_{tot}	9	$3+6c\phi$	3	-3	$-1+2c\phi$	-1
Γ_{trans}	3	$1+2c\phi$	1	-3	$-1+2c\phi$	-1
Γ_{rot}	2	$2c\phi$	0	2	$-2c\phi$	0
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$	4	$2+2c\phi$	2	-2	$2c\phi$	0
π_u	2	$2c\phi$	0	-2	$2c\phi$	0
$\Gamma_{vib} - \pi_u$	2	2	2	0	0	0



Abreviações usadas para a descrição de vibrações:

ν — stretching	π — out of plane
δ — deformation (bending)	as — asymmetric
ρ_w — wagging	s — symmetric
ρ_r — rocking	d — degenerate
ρ_t — twisting	

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. D.C. Harris, M.D. Bertolucci, “Symmetry and Spectroscopy- An introduction to vibrational and electronic spectroscopy”, Dover Publications, New York, 1989.