



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

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

Disciplina QUIM7007 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ELETRÔNICA

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Regras de seleção

Prof. Dr. João Batista Marques Novo

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Regras de seleção

As regras de seleção são importantes pois através delas podemos prever quando um modo normal será ativo (originará banda no espectro) ou quando será inativo (não originará banda espectral).

A intensidade ou probabilidade de transição é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição: $P_{v'v} = M_{v'v}^2 = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{v'}^* \hat{O} \Psi_v d\tau \right]^2$

Para o infravermelho:

Operador de momento de dipolo elétrico :

$$\hat{O} = \hat{\mu} = \sum_i (e_i x_i + e_i y_i + e_i z_i) \quad (3 \text{ componentes que se transformam como } \textit{translações } x,y,z)$$

Atividade no infravermelho:

$\Gamma[\Psi_{v'}] \times \Gamma[\mu] \times \Gamma[\Psi_v]$ deve conter a representação totalmente simétrica do grupo puntual para ser ativa no infravermelho, ou seja, gerar banda no espectro.

Para o Raman:

Operador polarizabilidade:

$\hat{O} = \hat{\alpha} = (\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ (6 componentes que se transformam como produtos binários $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ ou como combinações lineares x^2-y^2 , etc., ou seja, as **funções quadráticas**). Em geral, um vetor campo elétrico na direção x (E_x) induz um dipolo tanto na direção x como nas direções y e z. Assim, a polarizabilidade α é representada como um tensor (uma matriz quadrada):

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ind}}(x) &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_{\text{ind}}(y) &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_{\text{ind}}(z) &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned}$$
$$\begin{bmatrix} \mu_{\text{ind}}(x) \\ \mu_{\text{ind}}(y) \\ \mu_{\text{ind}}(z) \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}}_{\text{polarizability tensor}} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

Atividade no Raman:

$\Gamma[\Psi_{v'}] \times \Gamma[\alpha] \times \Gamma[\Psi_v]$ deve conter a representação totalmente simétrica do grupo puntual para ser ativa no Raman, ou seja, gerar banda no espectro.

Se forem transições fundamentais, $\Psi_{v=0}$ (estado fundamental) é sempre a representação totalmente simétrica e, portanto, $\Gamma[\Psi_v]$ deve ter a representação de:

- uma das componentes do operador de momento de dipolo elétrico, μ , para o infravermelho ou
- uma das componentes do operador polarizabilidade, α , para o Raman

Análise vibracional do N₂: 3N-5 = 3.2-5 = 1 modo normal de vibração (estiramento N-N)

Table 3-18. Vibrational Analysis of N≡N

$D_{\infty h}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_{\infty}^{\phi}$	∞C_2
$\Gamma_{x,y,z}$	3	$1+2c\phi$	1	-3	$-1+2c\phi$	-1
<i>unmoved atoms</i>	2	2	2	0	0	0
Γ_{tot}	6	$2+4c\phi$	2	0	0	0
$\Gamma_{trans} = \Sigma_u^+ + \Pi_u$	3	$1+2c\phi$	1	-3	$-1+2c\phi$	-1
$\Gamma_{rot} = \Pi_g$	2	$2c\phi$	0	2	$-2c\phi$	0
$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$	1	1	1	1	1	1 = σ_g^+

Para transição $v=0 \rightarrow 1$:

Espectro infravermelho:

$$M_{01} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(1) \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi(0) d\tau$$

$$\psi(1) \hat{\mu} \psi(0) \sim \sigma_g^+ \begin{pmatrix} \sigma_u^+ \\ \pi_u \end{pmatrix} \sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \sigma_u^+ \\ \pi_u \end{pmatrix}$$

Não resulta na representação totalmente simétrica σ_g^+ , portanto $M_{01}=0$ e é proibida no infravermelho (a vibração do N₂ não muda o momento dipolar da molécula)

Espectro Raman:

$$M_{01} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(1) \cdot \hat{\alpha} \cdot \Psi(0) d\tau$$

$$\psi(1) \hat{\alpha} \psi(0) \sim \sigma_g^+ \begin{pmatrix} \sigma_g^+ \\ \pi_g \\ \delta_g \end{pmatrix} \sigma_g^+ = \begin{pmatrix} \sigma_g^+ \\ \pi_g \\ \delta_g \end{pmatrix}$$

Apresenta a representação totalmente simétrica σ_g^+ , portanto $M_{01} \neq 0$ e é ativa no Raman em 2331 cm⁻¹ (é polarizada). Somente vibrações com representações totalmente simétricas são polarizadas no Raman.

Análise vibracional do CO: $3N-5 = 3 \cdot 2 - 5 = 1$ modo normal de vibração (estiramento C-O)

Table 3-19. Vibrational Analysis of CO

$C_{\infty v}$	E	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	$1+2c\phi$	1
<i>unmoved atoms</i>	2	2	2
Γ_{tot}	6	$2+4c\phi$	2
Γ_{trans}	3	$1+2c\phi$	1
Γ_{rot}	2	$2c\phi$	0
Γ_{vib}	1	1	1 = σ^+

Para transição $v=0 \rightarrow 1$:

Espectro infravermelho:

$$M_{01} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(1) \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi(0) d\tau$$

$$\text{infrared: } \psi(1) \hat{\mu} \psi(0) \sim \sigma^+ \begin{pmatrix} \sigma^+ \\ \pi \end{pmatrix} \sigma^+ = \begin{pmatrix} \sigma^+ \\ \pi \end{pmatrix}$$

Resulta na representação totalmente simétrica σ^+ , portanto $M_{01} \neq 0$, sendo permitida no infravermelho (a vibração do CO muda o momento dipolar da molécula). A banda é ativa em 2143cm^{-1} e é polarizada no eixo z.

Espectro Raman:

$$M_{01} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(1) \cdot \hat{\alpha} \cdot \Psi(0) d\tau$$

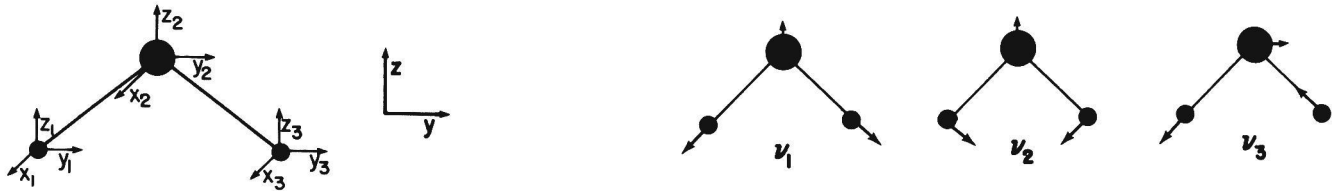
$$\text{Raman: } \psi(1) \hat{\alpha} \psi(0) \sim \sigma^+ \begin{pmatrix} \sigma^+ \\ \pi \\ \delta \end{pmatrix} \sigma^+ = \begin{pmatrix} \sigma^+ \\ \pi \\ \delta \end{pmatrix}$$

Resulta na representação totalmente simétrica σ^+ , portanto $M_{01} \neq 0$ e é ativa no Raman em 2331cm^{-1} (é polarizada). Somente vibrações com representações totalmente simétricas são polarizadas no Raman.

Análise vibracional da água, H₂O: $3.N-6=3.3-6= 3$ modos normais de vibração

Grupo puntual C_{2v},

C _{2v}	E	C ₂	σ(xz)	σ(yz)
ν ₁ = a ₁	1	1	1	1
ν ₂ = a ₁	1	1	1	1
ν ₃ = b ₂	1	-1	-1	1



Para o espectro infravermelho:

$$M_{01} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(1) \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi(0) d\tau$$

onde ψ_0 é sempre a representação totalmente simétrica (a₁ no grupo C_{2v}) e $\mu = a_1(z) + b_1(x) + b_2(y)$

$$\nu_1 \text{ or } \nu_2: \quad \psi(1) \hat{\mu} \psi(0) \sim a_1 \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} a_1 = \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

$$\nu_3: \quad \psi(1) \hat{\mu} \psi(0) \sim b_2 \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} a_1 = \begin{pmatrix} b_2 \\ a_2 \\ a_1 \end{pmatrix}$$

Tem-se portanto 3 bandas ativas no infravermelho:

ν₁ ≈ a₁ → 3657 cm⁻¹ (polarizada no eixo z)

ν₂ ≈ a₁ → 1595 cm⁻¹ (polarizada no eixo z)

ν₃ ≈ b₂ → 3756 cm⁻¹ (polarizada no eixo y)

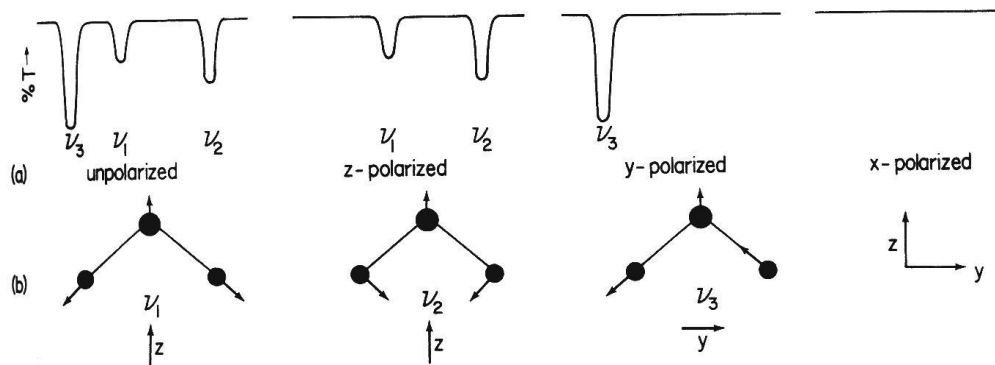


Figura: a) Espectro infravermelho polarizado *hipotético* da água. b) As vibrações ν₁ e ν₂ mudam apenas a componente z do momento dipolar da água, enquanto que ν₃ muda somente a componente y.

Análise vibracional do XeF₄: 3N-6 = 3.5-6= 9 modos normais de vibração

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	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
<i>unmoved atoms</i>	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
Γ_{tot}	15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

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

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

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

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

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

Análise simples somente para modo vibracional b_{1g} :

Espectro infravermelho:

$$\hat{\mu} \sim a_{2u}(z) + e_u(x, y)$$

$$M_{01} \sim b_{1g} \cdot \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} \cdot a_{1g} = \begin{pmatrix} b_{2u} \\ e_u \end{pmatrix}$$

onde ψ_0 é sempre a representação totalmente simétrica (a_{1g} no grupo D_{4h})

Portanto o modo vibracional b_{1g} é inativo no infravermelho

Espectro Raman:

$$\hat{\alpha} \sim a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$$

$$M_{01} \sim b_{1g} \cdot \begin{pmatrix} a_{1g} & b_{1g} \\ b_{2g} & a_{2g} \\ e_g & e_g \end{pmatrix} \cdot a_{1g} = \begin{pmatrix} a_{1g} \\ a_{2g} \\ e_g \end{pmatrix}$$

onde ψ_0 é sempre a representação totalmente simétrica (a_{1g} no grupo D_{4h})

Portanto o modo vibracional b_{1g} é ativo no Raman

Observação: Como ψ_0 é sempre a representação totalmente simétrica, resta portanto que:

- As transições fundamentais ativas no infravermelho devem ter as simetrias de pelo menos uma das 3 componentes do momento de dipolo elétrico μ : $\Psi(1) \sim \hat{\mu}_{x,y,z}$

- As transições fundamentais ativas no Raman devem ter as simetrias de pelo menos uma das 6 componentes do tensor polarizabilidade α : $\Psi(1) \sim \hat{\alpha}$

Portanto, dos 9 modos normais tem-se:

3 bandas ativas no infravermelho: 1 banda do modo a_{2u} polarizada em z + 2 bandas do modo e_u polarizadas no plano x,y

3 bandas ativas no Raman: 1 banda do modo a_{1g} polarizada + 1 banda do modo b_{1g} despolarizada + 1 banda do modo b_{2g} despolarizada

Princípio da Exclusão Mútua: válido para molécula com centro de simetria

$\mu \approx$ simetria u \rightarrow somente modos u podem ser ativos no infravermelho

$\alpha \approx$ simetria g \rightarrow somente modos g podem ser ativos no Raman

Portanto, nenhum modo ativo no infravermelho pode ser ativo no Raman e vice-versa

Assim, se forem encontradas bandas fortes nas mesmas frequências nos espectros de um composto, o composto não deve ter centro de simetria.

Análise vibracional do BCl₃: 3N-6 = 3.4-6= 6 modos normais de vibração

Table 3-16. Determination of Γ_{vib} for BCl₃

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

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

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

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

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

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

Espectro infravermelho:

$$\hat{\mu} \sim a_2''(z) + e'(x, y)$$

Modos ativos no infravermelho: a_2'' e $2e'$ (3 bandas):

1 banda a_2'' em 480cm⁻¹, polarizada em z

2 bandas e' em 995cm⁻¹ e 244cm⁻¹, polarizadas no plano x,y

Espectro Raman:

$$\hat{\alpha} \sim a_1' + e' + e''$$

Modos ativos no Raman: a_1' e $2e'$ (3 bandas)

1 banda a_1' em 471cm⁻¹ polarizada

2 bandas e' despolarizadas

Lista de exercícios (Livro do Harris)

Exercício 3-23 – pag 150: Obter as simetrias dos modos normais de vibração

Exercício 3-25 – pag 159: Determinar a atividade dos modos vibracionais no IV e Raman

Exercício 3-28 – pag 164: Determinar a polarização das bandas espectrais

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

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