



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

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

Disciplina QUIM7007 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E ELETRÔNICA

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Coordenadas de Simetria

Prof. Dr. João Batista Marques Novo

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

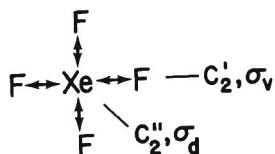
Coordenadas de simetria

As coordenadas de simetrias são figuras que apresentam as simetrias adequadas dos modos normais de vibração. As coordenadas de simetrias são representações muito próximas das vibrações normais; entretanto, somente a análise de coordenadas normal numérica, que faz uso de constantes de força derivadas dos espectros vibracionais pode estabelecer a relação entre coordenadas de simetria e coordenadas normais.

Exemplos:

$$\text{XeF}_4: \Gamma_{\text{vib}} = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + 2e_u$$

Vetores base para vibrações de estiramento:



Análise de estiramento do XeF₄: Somente contribui para o traço das matrizes os vetores que não mudam de lugar para cada operação de simetria:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ_{stretch}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	$= a_{1g} + b_{1g} + e_u$

Portanto $\Gamma_{\text{estiramento}} = a_{1g} + b_{1g} + e_u$

e assim $\Gamma_{\text{deformação}} = \Gamma_{\text{vib}} - \Gamma_{\text{estiramento}} = b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + e_u$

1) Para uma molécula com eixo principal C_n , a tabela de caracteres do grupo puntual C_n geralmente contém toda a informação necessária para construir as coordenadas de simetria (válido apenas para os estiramentos). Obs: Ocorrem complicações em grupos cúbicos e icosaédricos, onde existem mais de um eixo de simetria C_2 .

2) Transformar, para as representações degeneradas, os pares de caracteres imaginários em pares de caracteres reais:

$$\begin{array}{ll}
C_4: & E \left\{ \begin{array}{llll} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{line a} \\ \text{line b} \end{array} \\
\text{add } (a + b): & \begin{array}{llll} 2 & 0 & -2 & 0 \end{array} \quad \text{line c} \\
\text{subtract } (a - b): & \begin{array}{llll} 0 & 2i & 0 & -2i \end{array} \quad \text{line d} \\
\text{divide c by 2:} & \begin{array}{llll} 1 & 0 & -1 & 0 \end{array} \\
\text{divide d by } 2i: & \begin{array}{llll} 0 & 1 & 0 & -1 \end{array} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{real characters for the } E \\ \text{representation} \end{array}$$

Portanto converteu-se os caracteres imaginários da verdadeira tabela C_4 em caracteres reais:

$$\begin{array}{c|cccc} C_4 & E & C_4 & C_2 & C_4^3 \\ \hline A & 1 & 1 & 1 & 1 \\ B & 1 & -1 & 1 & -1 \\ E & \left\{ \begin{array}{llll} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{array} \right\} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c|cccc} C_4 & E & C_4 & C_2 & C_4^3 \\ \hline A & 1 & 1 & 1 & 1 \\ B & 1 & -1 & 1 & -1 \\ E & \left\{ \begin{array}{llll} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{array} \right\} \end{array}$$

3) Para gerar a coordenada de simetria S_i a partir de um único vetor de estiramento Δs usa-se a fórmula:

$$S_{irr} \propto \sum_R R \cdot \chi_{irr}^R \cdot \Delta s$$

onde:

S_{irr} = coordenada de simetria da representação irreduzível irr

α = proporcional porque as coordenadas de simetria traçadas não estarão normalizadas

R = operação do grupo puntual C_n (válido apenas para os estiramentos)

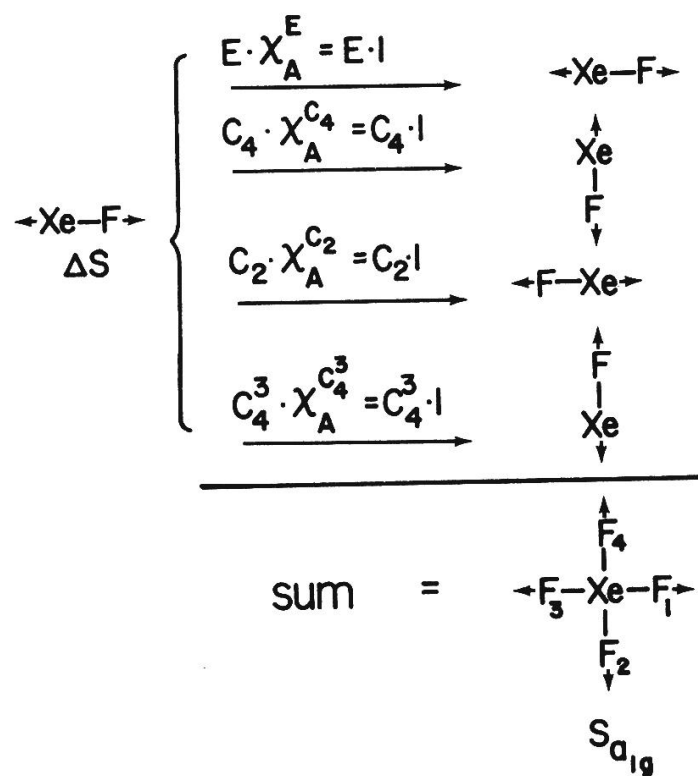
χ_{irr}^R = caráter da operação R na irr-esima representação irreduzível

Δs = vetor estiramento

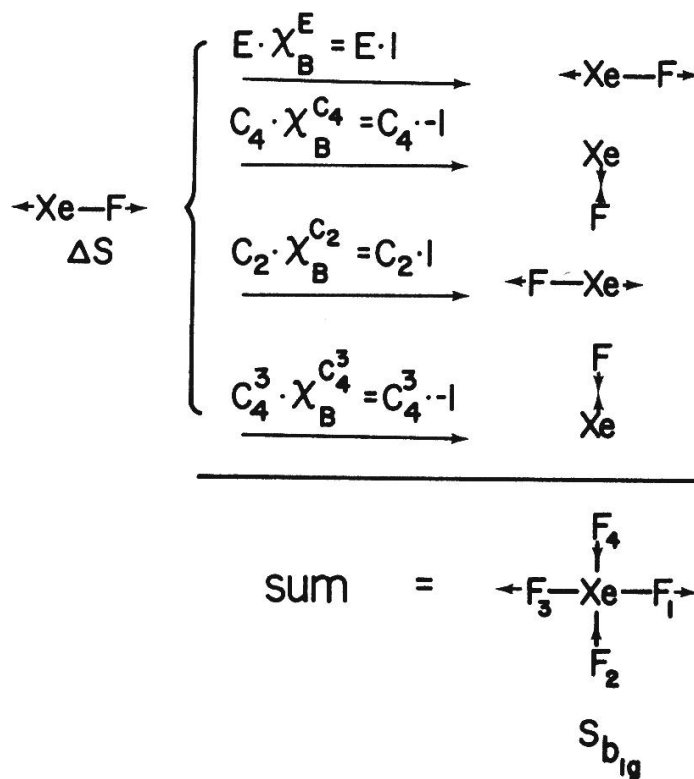
$\sum_r R \cdot \chi_{irr}^R$ é a forma rudimentar de um operador de projeção. Também será útil em Teoria de Orbitais

Moleculares

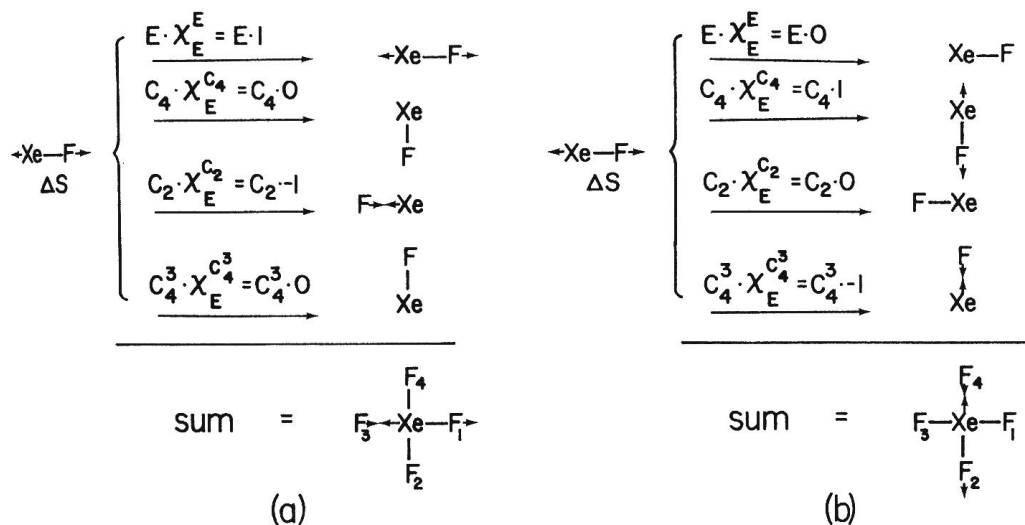
Para se construir a coordenada de simetria de estiramento a_{1g} :



Para se construir a coordenada de simetria de estiramento b_{1g} :



Para se construir a coordenada de simetria de estiramento e_u : utilizar a tabela de caracteres transformada em caracteres reais

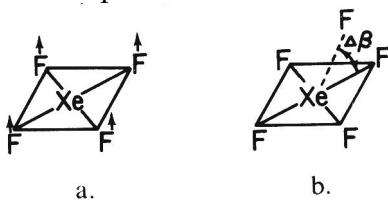


Para se gerar as coordenadas de simetria de deformação:

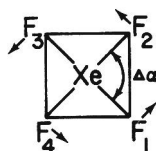
1) Considerar aqui a tabela de caracteres verdadeira do grupo puntual da molécula para gerar as coordenadas de simetria

2) Considerar primeiro as deformações fora do plano e depois as deformações no plano:

Vetores base para deformações fora do plano:



Vetores base para deformações no plano:



Análise de deformação do XeF_4 : Somente contribui para o traço da matriz os vetores que não mudam de lugar para cada operação de simetria:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma_{\text{out-of-plane}}$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0	$= a_{2u} + b_{2u} + e_g$
$\Gamma_{\text{in-plane}}$	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0	$= a_{2g} + b_{2g} + e_u$

Portanto:

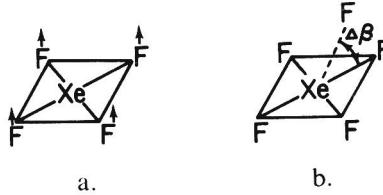
$\Gamma_{\text{fora do plano}}: a_{2u} + b_{2u} + e_g$

$\Gamma_{\text{no plano}}: a_{2g} + b_{2g} + e_u$

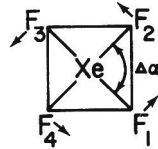
3) Aplicar a mesma fórmula para se obter as coordenadas de simetria a partir das funções de base $\Delta\beta$ e $\Delta\alpha$:

$$\delta_{irr} \propto \sum_R R \cdot \chi_{irr}^R \cdot \Delta\alpha \quad \text{ou} \quad \delta_{irr} \propto \sum_R R \cdot \chi_{irr}^R \cdot \Delta\beta$$

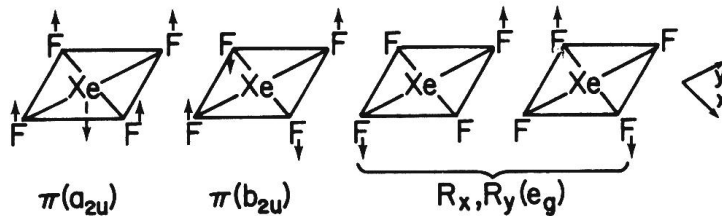
Função de base $\Delta\beta$ para deformações fora do plano:



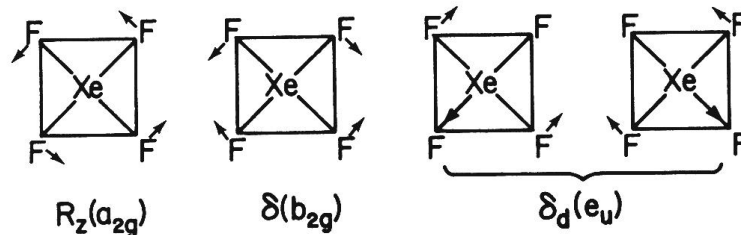
Função de base $\Delta\alpha$ para deformações no plano:



Aplicando-se a equação para deformações fora do plano, gera-se 4 movimentos fora do plano:
 $a_{2u} + b_{2u} + e_g$ (e_g é movimento de rotação e não vibração)



Aplicando-se a equação pra deformações no plano, gera-se 4 movimentos no plano, sendo apenas 3 de deformações verdadeiras:



Observação: $\delta_d(e_u)$ é uma combinação linear de dois modos normais

Resumindo para XeF₄:

$3N-6 = 3 \cdot 5 - 6 = 9$ modos normais

- 4 estiramentos: $a_{1g} + b_{1g} + e_u$

- 5 deformações: 2 fora do plano ($a_{2u} + b_{2u}$) e 3 no plano ($b_{2g} + e_u$)

BCl₃: Grupo puntual D_{3h}

Construção das coordenadas de estiramento:

1) Transformação dos caracteres imaginários em reais no grupo puntual C₃:

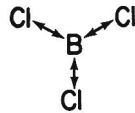
$$C_3: E \begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} \end{Bmatrix} \begin{matrix} \text{line a} \\ \text{line b} \end{matrix}$$

$$\begin{array}{lll} \text{add (a + b):} & 2 & -1 & -1 & \text{line c} \\ \text{subtract (a - b):} & 0 & i\sqrt{3} & -i\sqrt{3} & \text{line d} \\ \text{divide d by } i\sqrt{3}: & 0 & 1 & -1 & \end{array}$$

$$\begin{array}{c|ccc} C_3 & E & C_3 & C_3^2 \\ \hline A & 1 & 1 & 1 \\ E & \begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c|ccc} C_3 & E & C_3 & C_3^2 \\ \hline A & 1 & 1 & 1 \\ E & \begin{Bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{Bmatrix} \end{array}$$

2) Análise de estiramento do BCl₃:

Base para todas as vibrações de estiramento:

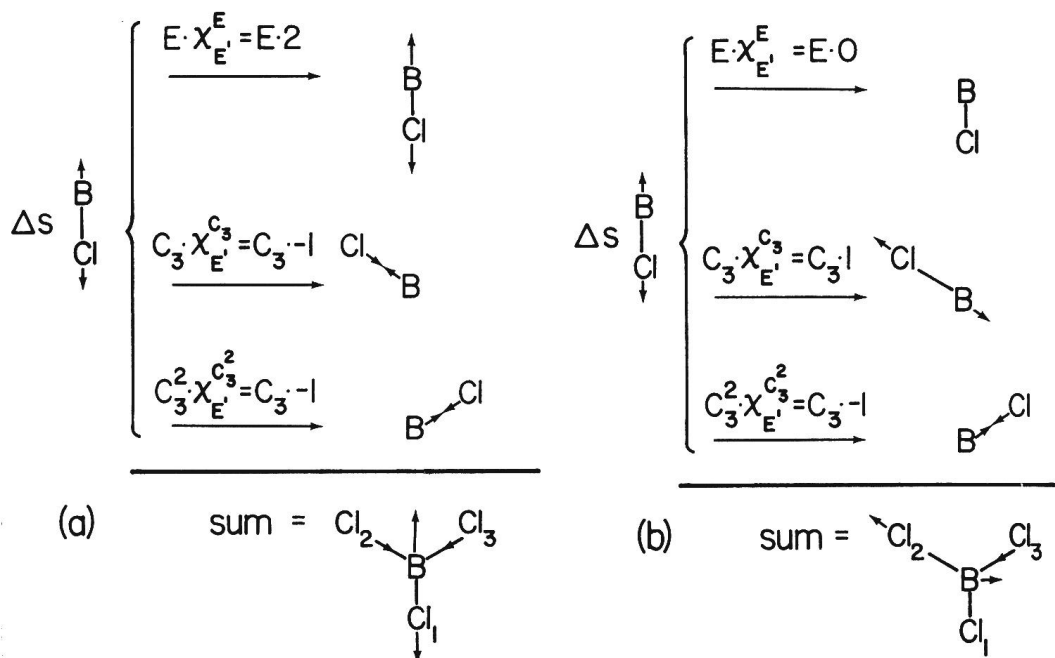


$$\begin{array}{c|cccccc} D_{3h} & E & 2C_3 & 3C_2 & \sigma_h & 2S_3 & 3\sigma_v \\ \hline \Gamma_{\text{stretch}} & 3 & 0 & 1 & 3 & 0 & 1 & = a_1' + e' \end{array}$$

3) Para se gerar as coordenadas de simetria de estiramento:

A coordenada de simetria a₁' (totalmente simétrica) é trivial: estiramento simultâneo de todas as ligações B-Cl

Para gerar as 2 vibrações degeneradas e':



Lista de exercícios (Livro do Harris)

Exercício 3-31 – pag 184: Obter as coordenadas de simetria dos modos normais de estiramento e deformação da fosfina, PH_3 .

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

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