

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC

7600142 Introdução a Espectroscopia Física

Simetria e Espectroscopia

Prof. Dr. José Pedro Donoso

Agradescimentos

O docente da disciplina, Jose Pedro Donoso, gostaria de expressar o seu agradecimento a editora LTC (Livros Técnicos e Científicos) e a editora Oxford. Parte das figuras utilizadas nos slides foram obtidas dos livros textos *Física Moderna* de Tipler e Llewellyn, *Modern Spectroscopy* de J.M. Hollas e *Físico Química* de Atkins e de Paula, através do acesso ao material para professores disponibilizados pelas editoras.

Simetria molecular e Teoria de Grupos

A aplicação de argumentos de simetria a átomos e moléculas começou nos anos 20 e 30, e teve origem na **Teoria de Grupos** desenvolvida pelos matemáticos no século XIX. Ela constitui uma ferramenta essencial para compreender as propriedades de sistemas atômicos e moleculares.

Depois de descrever as propriedades de simetria das moléculas analisaremos o efeito das transformações de simetria sobre os estados (vibracionais e eletrônicos) e veremos que é possível deduzir **regras de seleção** que governam as transições espectroscópicas.

Transições espectroscópicas permitidas e proibidas podem ser **identificadas** pelos critérios de simetria para que o momento de transição entre os estados inicial e final não seja nulo (regra de seleção)

Elementos de simetria

Uma operação que deixa a aparência de um corpo inalterada depois de efetuada é uma **operação de simetria**

As operações de simetria típicas são as **rotações**, as **reflexões** e as **inversões**.

Para cada operação de simetria há um elemento de simetria correspondente, que é um **ponto**, uma **linha** (eixo de simetria) ou um **plano**, em relação ao qual se faz a operação de simetria

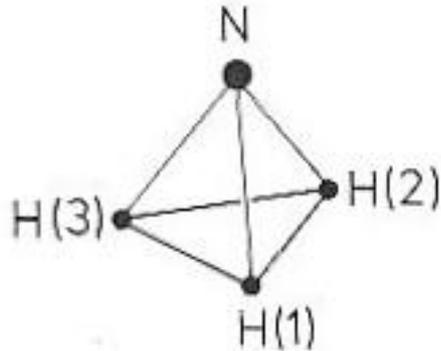


Fig. 6.1. The NH_3 molecule. The numbers 1, 2, and 3 are used to denote the positions of the hydrogen atoms

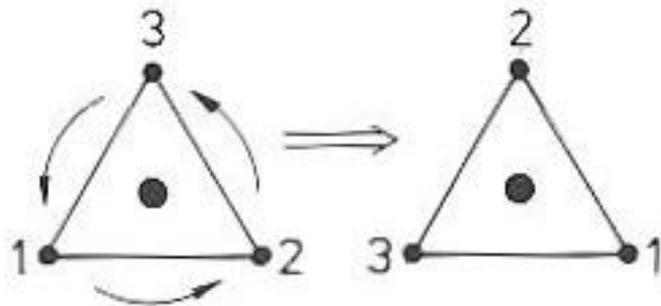
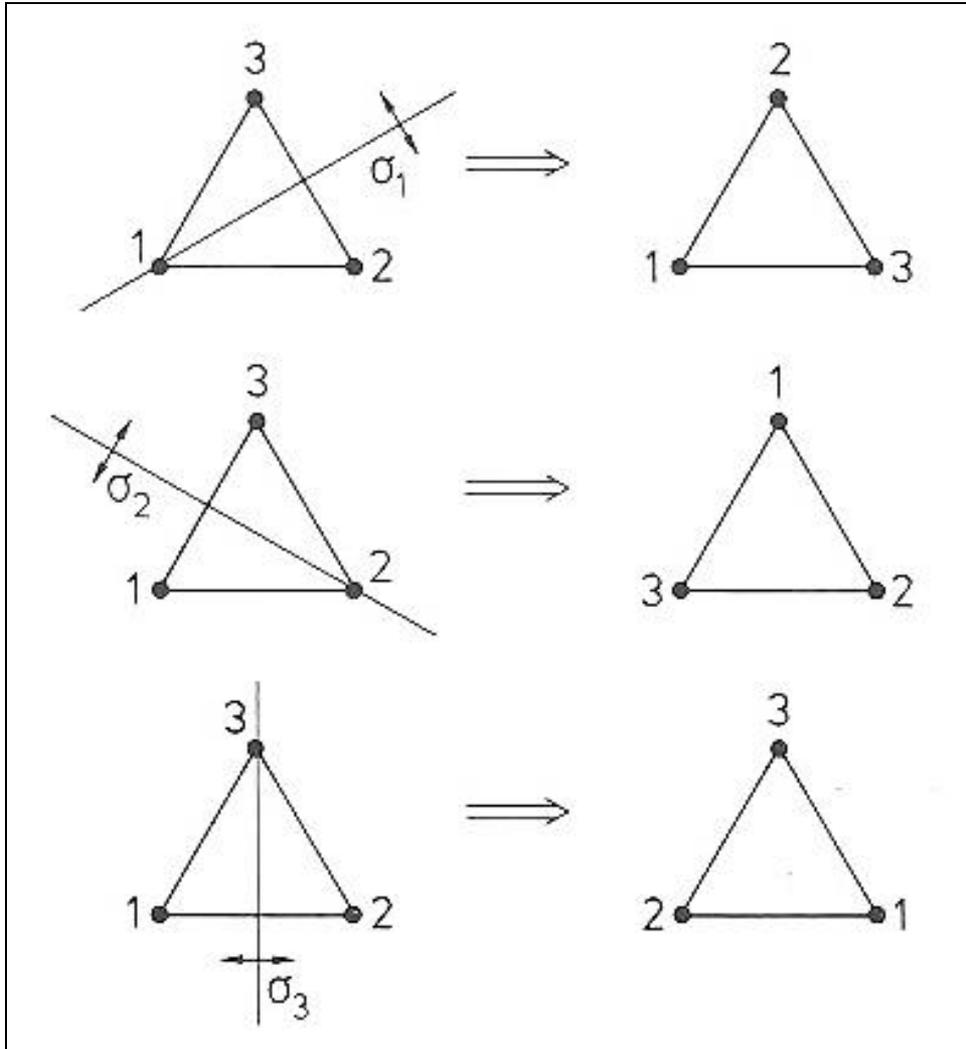


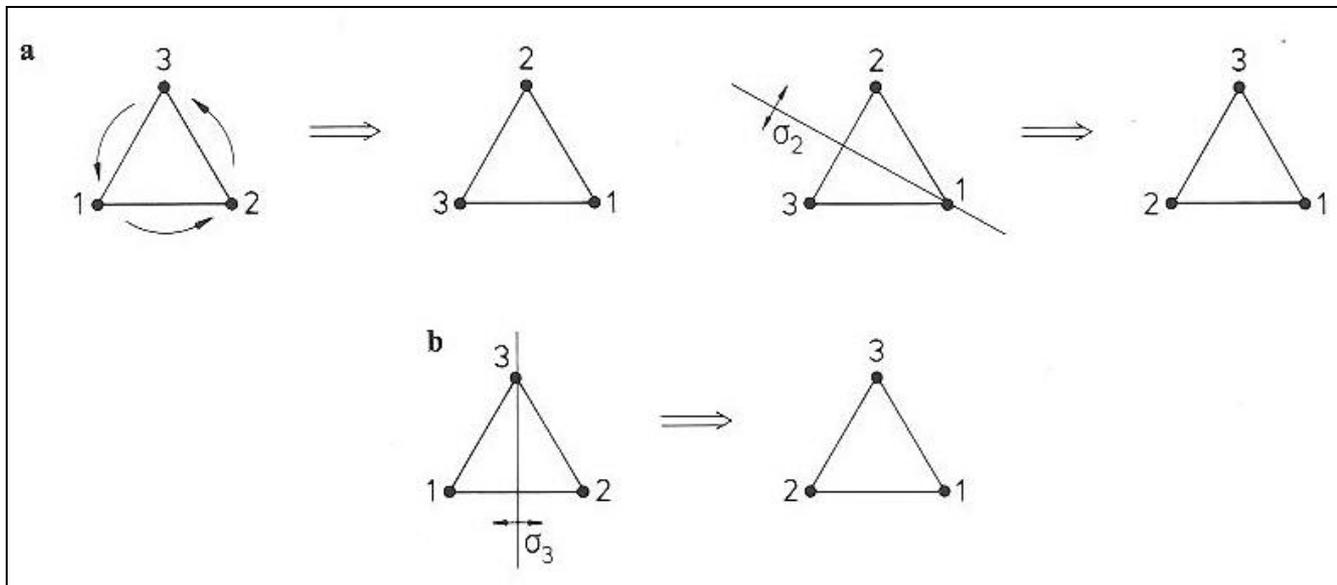
Fig. 6.2. The effect of the symmetry operation C_3 , i.e. a rotation of 120° about a vertical axis



Operação de simetria σ

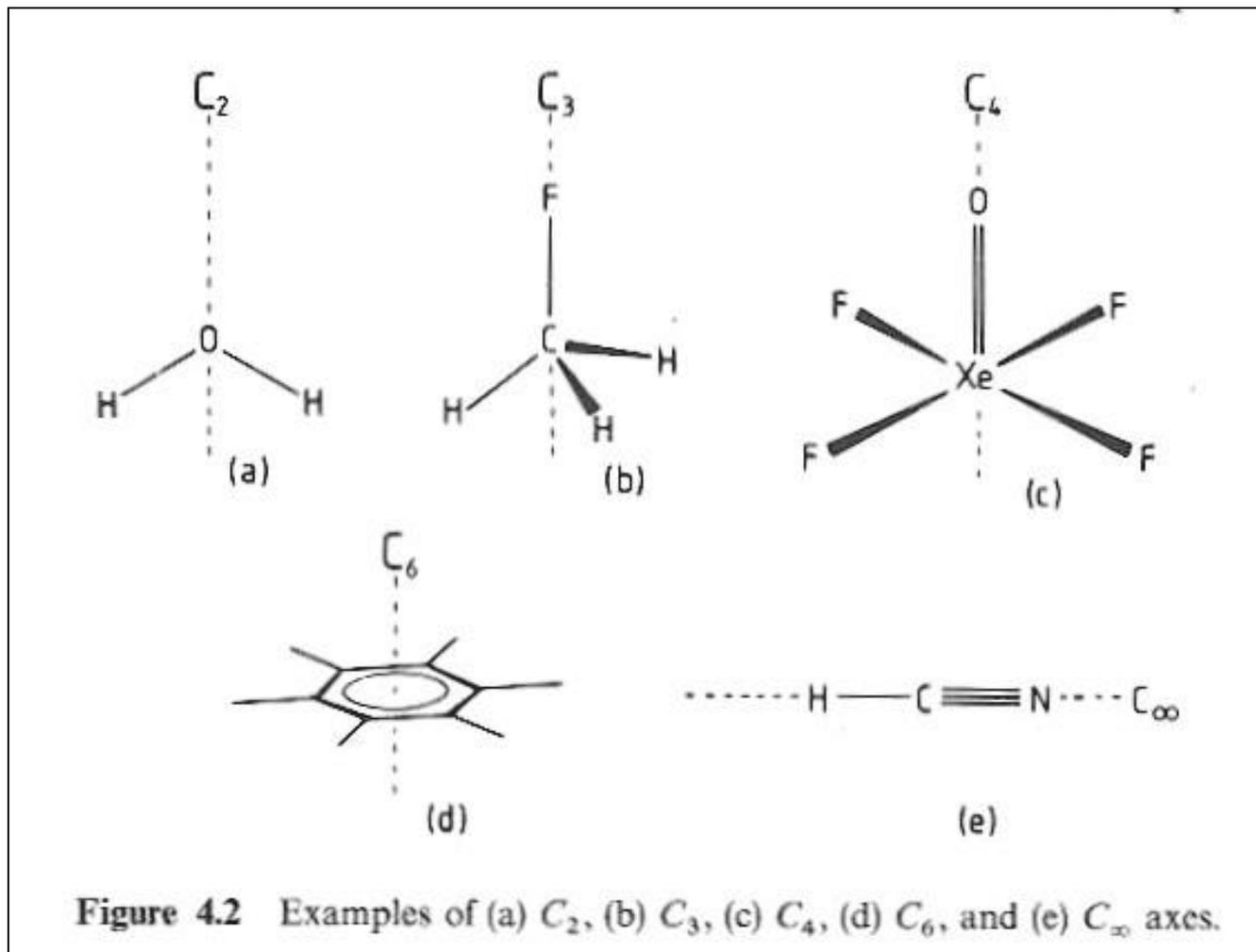
A figura mostra o efeito das operações de simetria σ_1 , σ_2 e σ_3 (reflexões num plano) num arranjo molecular de simetria triangular

A figura mostra o efeito da uma operação C_3 (rotação) seguida de uma operação de simetria σ_2 (reflexão num plano)



Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry. Haken & Wolf

Rotação em torno de um eixo de simetria

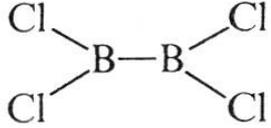


Símbolo	Significado
E	Operação identidade.
σ	Reflexão. σ_h (h = horizontal) representa uma reflexão num plano perpendicular ao eixo principal. σ_v (v = vertical) representa uma reflexão num plano contendo o eixo principal. σ_d (d = diedral) representa uma reflexão num plano contendo o eixo principal e bissectando dois eixos binários perpendiculares ao eixo principal.
C_n	Rotação de $2\pi/n$. O eixo de maior n é designado por eixo principal.
i	Inversão num centro de simetria.
S_n	Rotação de $2\pi/n$ seguida de reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação.

Table 6.1. Elementary and composite symmetry operations with the corresponding symmetry elements

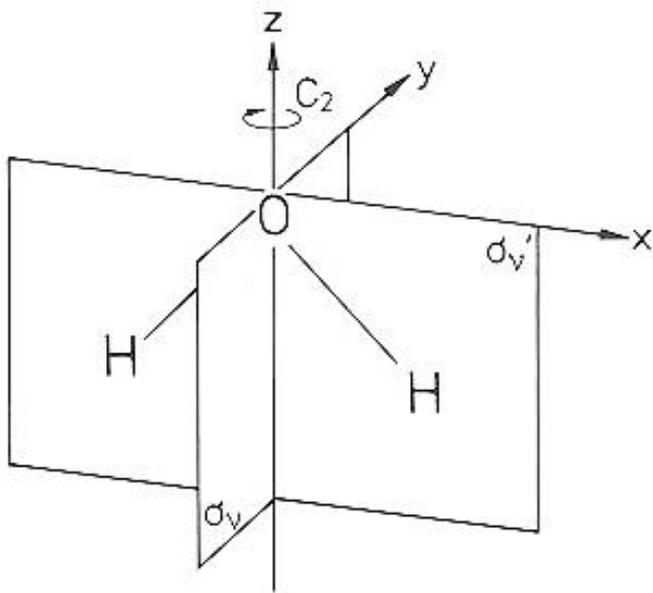
Symbol	Symmetry operation	Symmetry element
E	“Identity operation”	Identity
C_n	Rotation through $2\pi/n$	n -fold axis of rotation
σ	Reflection	Mirror plane
i	Inversion (reflection at an inversion centre)	Centre of inversion symmetry
S_n	Rotation through $2\pi/n$ followed by reflection (Improper rotation)	n -fold axis of rotary reflection symmetry
$\bar{\sigma}$	Translation-reflection (translation followed by a reflection)	Translation-reflection plane
\bar{C}_n	Screw operation (Translation followed by a rotation through $2\pi/n$)	Screw axis

TABLE 1-1. A Summary of Symmetry Elements and Symmetry Operations

Symmetry Operation	Symmetry Element	Symbol	Examples
identity		E	all molecules
reflection	plane	σ	H ₂ O, BF ₃ (planar)
inversion	point (center of symmetry)	i	
proper rotation	axis	C_n (n -order)	NH ₃ , H ₂ O
improper ^a rotation (rotation by $2\pi/n$ followed by reflection in plane perpendicular to axis)	axis <i>and</i> plane	S_n (n -order)	ethane, ferrocene (staggered structures)

^aFerrocene is staggered and possesses an S_{10} improper rotation axis.

Exemplo: operações de simetria na molécula de água



A molécula de água tem dois **planos** de simetria. Ambos são verticais (contem o eixo principal) e são simbolizados por σ . O grupo de simetria da molécula tem o elemento **identidade** (E) e um **eixo de simetria** C_2 correspondente a uma operação de uma rotação de $(2\pi/2)$. Por ter planos de simetria verticais, ela pertence ao Grupo C_{2v} constituído pelos seguintes elementos:

$$C_{2v} = \{E, C_2, 2\sigma_v\}$$

A ordem do grupo, ou seja o número de seus elementos, é $h = 4$

Um **Grupo pontual** é um grupo de operações de simetria que deixa pelo menos um ponto inalterado. Para classificar as moléculas pelas respectivas simetrias, relacionamos os elementos de simetria que elas possuem e reunimos num grupo todas as moléculas que apresentam esses elementos.

Exemplo: Grupo C_n : uma molécula pertence a este grupo se tiver um eixo n-ário

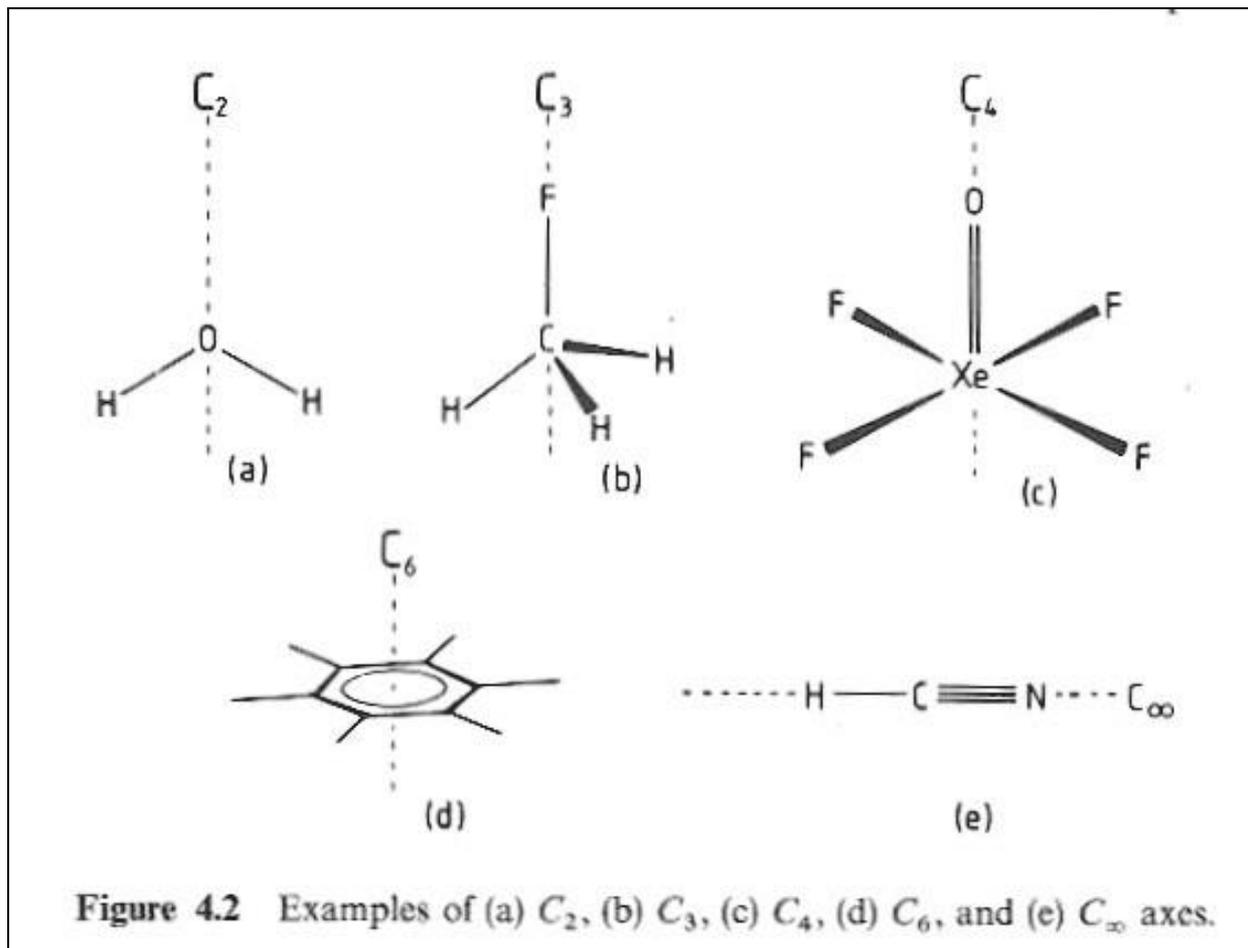


TABLE 1-2. Symmetry Elements in Some Common Point Groups

Point Group	Symmetry Elements ^a	Examples
C_1	no symmetry	SiBrClFI
C_2	one C_2 axis	H_2O_2
C_{nh}	one n -fold axis and a horizontal plane σ_h which must be perpendicular to the n -fold axis	<i>trans</i> - $C_2H_2Cl_2$ (C_{2h})
C_{2v}	one C_2 axis and two σ_v planes	H_2O , SO_2Cl_2 , $SiCl_2Br_2$
C_{3v}	one C_3 axis and three σ_v planes	NH_3 , CH_3Cl , $POCl_3$
D_{2h}	three C_2 axes all \perp , two σ_v planes, one σ_h plane, and a center of symmetry	N_2O_4 (planar)
D_{3h}	one C_3 , three C_2 axes \perp to C_3 , three σ_v planes, and one σ_h	BCl_3
D_{2d}	three C_2 axes, two σ_d planes, and one S_4 (coincident with one C_2)	$H_2C=C=CH_2$
T_d	three C_2 axes \perp to each other, four C_3 , six σ , and three S_4 containing C_2	CH_4 , $SiCl_4$

^aAll point groups possess the identity element, E .

Tabelas de caracteres

Para dar expressão matemática às operações de simetria é necessário considerar a sua aplicação a vetores e funções. Consideremos a representação matricial das operações de simetria na molécula de água na base de vetores (x, y)

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v(xz) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \sigma_v'(yz) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A soma dos elementos da diagonal de uma matriz constitui o **caracter** da matriz (χ). O carater de uma representação é o conjunto dos caracteres das matrizes que compõem essa representação. A notação matricial têm grande utilidade na Teoria de Grupos porque é possível decompor uma representação numa soma direta das representações constituídas pelas submatrizes correspondentes. Uma representação indecomponível em outras de menores dimensões se chama **representação irreduzível**.

Estrutura das tabelas de caracteres

Table 6.14. Character table for C_{2v}

Símbolo do grupo	C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	operações de simetria	
	Espécies de simetria	A_1	1	1	1	1	z
	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
							Funções base

Cada linha corresponde a uma dada representação (**espécie**). Na espectroscopia vibracional vamos associar cada modo normal de vibração a uma destas espécies, de acordo com suas propriedades de simetria frente as operações do grupo. Na espectroscopia eletrônica se faz o mesmo com os orbitais moleculares. Na mecânica quântica analisamos as propriedades de simetria das funções de onda e dos operadores, e os associamos a espécies de simetria de grupo correspondente. Considerando como transforma o operador de uma transição, por exemplo, poderemos identificar quais transições são permitidas e proibidas.

Estrutura das tabelas de caracteres

Table 6.14. Character table for C_{2v}

Símbolo do grupo	C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v	operações de simetria
Espécies de simetria	A_1	1	1	1	1	z, x^2, y^2, z
	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
						Funções base

↓

Caracteres

As representações (espécies) unidimensionais são rotuladas por A e B ; as bi-dimensionais por E (não confundir com E : operação identidade) e as tri-dimensionais por T ou F . Na espectroscopia eletrônica usam-se os símbolos $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ correspondentes ao número quântico de momento angular.

Table 6.14. Character table for C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z
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

↓

Caracteres

Símbolo do grupo

Espécies de simetria

operações de simetria

Funções base

As **funções de base** resumem as propriedades das transformação da espécie. Elas podem ser lineares (x, y, z ; funções de traslação T_x, T_y e T_z) ou quadráticas ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$). R_x, R_y e R_z indicam rotações em torno de eixos de simetria.

D_{3h} $(\bar{6})_{m2}$	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)	$(x^2 - y^2, 2xy)$
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)	(xy, yz)



Caracteres χ

- 1 - Espécies unidimensionais que são simétricas em relação ao eixo de simetria são rotuladas **A** (carater $\chi(C_n) = +1$). Caso contrario são rotuladas **B** ($\chi(C_n) = -1$).
- 2 - Os sub-índices **1** ou **2** referem-se a simetria em relação aos eixos C_n ou S_n . No grupo C_{2v} estes sub-índices indicam a simetria em relação ao plano $\sigma(xz)$.
- 3 - A simetria em relação ao centro de simetria é indicada pelos sub-índices **g** (*gerade*) e **u** (*ungerade*)
- 4 - Os caracteres da operação identidade (E) revelam a degenerescência da espécie.

Table 6.14. Character table for C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z
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

↓

Caracteres χ

1- As espécies do grupo C_{2v} são A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . A espécie A_1 *transforma* como z . As espécies B_1 e B_2 *transformam* como x e y , respectivamente.

2 - A função de base z na linha da espécie A_1 indica que a coordenada z não muda de sinal quando são aplicadas todas as operações de simetria: E , C_2 , $\sigma_v(xz)$, $\sigma'_v(yz)$

Os caracteres, então: $\chi(E) = +1$, $\chi(C_2) = +1$, $\chi(\sigma_v) = +1$ e $\chi(\sigma') = +1$

3 - A função de base x na linha da espécie B_1 indica que a coordenada x muda de sinal se é aplicada uma rotação C_2 ou uma reflexão $\sigma'(yz)$: $\chi(C_2) = -1$ e $\chi(\sigma') = -1$

Regras de seleção e momentos de transição

A interação entre uma molécula e a componente elétrica (oscilante) da radiação eletromagnética, para a absorção ou emissão de um foton de frequência ν , só ocorre se a molécula tiver um dipolo elétrico oscilando na frequência do campo. Na mecânica quântica, isto se expressa em termos do

momento de dipolo da transição, M_{fi}

$$M_{fi} = \langle \psi_f^* | \hat{\mu} | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* \hat{\mu} \psi_i d\tau$$

$\hat{\mu}$ é o operador momento de dipolo elétrico (na espectroscopia infravermelha e eletrônica) ou o operador polarizabilidade (na espectroscopia Raman)

A teoria de perturbações dependente do tempo estabelece que a probabilidade de transição é proporcional a $|M_{fi}|^2$. Somente se o momento de transição for diferente de zero a transição contribuirá para o espectro.

Espectroscopia infravermelha

A regra de seleção para a absorção de radiação por uma vibração molecular é a de que o momento de dipolo elétrico da molécula varie quando os átomos forem deslocados uns em relação aos outros.

As vibrações desse tipo são ditas **ativas no infravermelho**. A base da regra é a da geração de um campo eletromagnético oscilante devido à vibração de um dipolo variável, e vice-versa.

A regra não impõe a existência de um dipolo permanente, mas somente a variação do momento de dipolo.

Algumas vibrações não afetam o momento de dipolo da molécula (por exemplo, a vibração de estiramento de uma molécula diatômica homonuclear), e são chamadas de **inativas no infravermelho**.

Modos normais ativos no infravermelho

A probabilidade de transição da molécula de um estado vibracional inicial (função de onda Ψ_i) para um estado final (função de onda Ψ_f) depende do operador momento de dipolo elétrico, de componentes e_x , e_y e e_z . Dizemos então que o operador **transforma** como as coordenadas x , y , z

$$M_{x\,fi} = -e \int \psi_f^* x \psi_i d\tau$$

As funções de onda vibracionais tem a simetria dos polinómio de Hermite, ou seja a simetria de uma coordenada. O operador dipolo elétrico transforman como os produtos cartesianos x , y , z . Se a espécie de simetria de um modo normal de vibração tem a espécie de simetria de uma coordenada (x , y , z) esta vibração será **ativa no infravermelho**. Por tanto, para saber se um dado modo normal é ativo no infravermelho basta observar na tabela de caracteres se sua espécie de simetria tem alguma coordenada como função base.

Espectroscopia Raman

A regra de seleção para a espectroscopia Raman de uma vibração é a de que a *polarizabilidade* da molécula deve mudar durante a vibração.

Moléculas diatômicas

Como as moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares se expandem e se contraem durante a vibração, a polarizabilidade da molécula se altera e as vibrações são *ativas no Raman*.

Moléculas poliatômicas

Os modos normais de vibração são ativos no Raman se forem acompanhados por mudança na polarizabilidade. Em geral, é necessário o uso da *Teoria de Grupos* para prever se um modo é ativo no infravermelho ou no Raman. Se a molécula tiver um centro de simetria (*i*), nenhum modo de vibração pode ser simultaneamente ativo no infravermelho e na espectroscopia Raman.

Modos normais ativos no Raman

A polarizabilidade α mede a deformação da molécula num campo elétrico E .

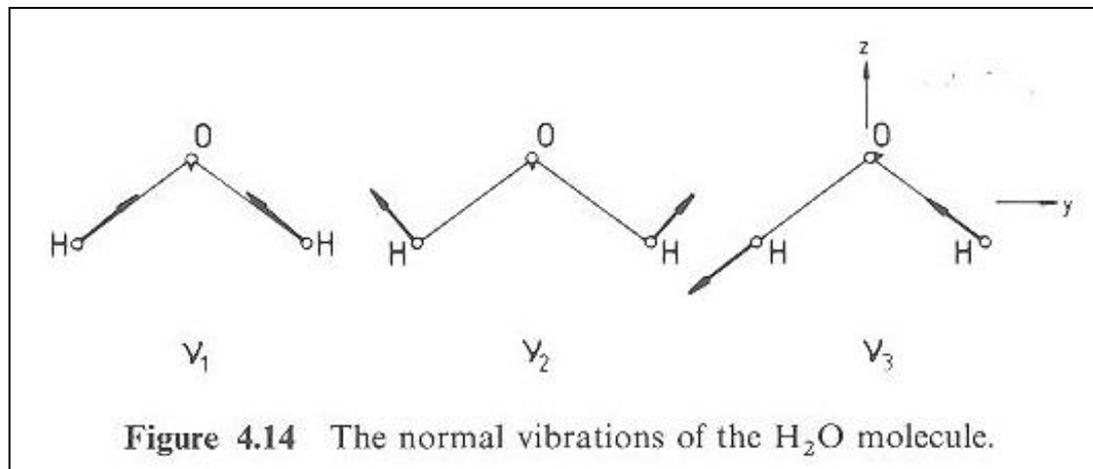
O momento da transição, M_{fi} é dada por:

$$M_{fi} = \langle v_f | \alpha(x) | v_i \rangle E$$

O operador tensorial da polarizabilidade têm seis componentes: α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} . Estas componentes transformam como os produtos cartesianos quadráticos (x^2 , y^2 , z^2 , xy , etc.). A Teoria de Grupos proporciona uma regra explícita para analisar a atividade Raman de um modo normal de vibração: se a espécie de simetria de um modo normal tem a espécie de simetria de uma forma quadrática (x^2 , y^2 , z^2 , xy , etc.) essa vibração será **Raman ativa**. Por tanto, para saber se um dado modo normal de vibração é Raman ativo basta observar na tabela de caracteres se sua espécie de simetria tem uma função base de forma quadrática.

Simetria dos modos de vibração da molécula de água

Número de modos normais de vibração: $(3N - 6) = 3$



Simetria dos três modos normais (no Grupo 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

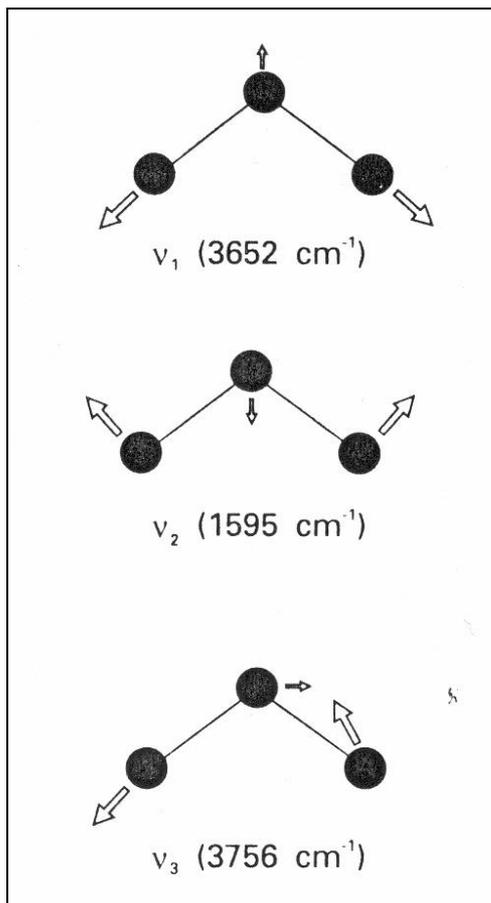
O modo normal de vibração v_1 transforma como a espécie A_1 em C_{2v} , v_2 também transforma como A_1 , e v_3 transformam como B_2

Table 6.14. Character table for C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z
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

Como a espécie A_1 tem uma coordenada (z) como função base, os modos de vibração ν_1 e ν_2 são **ativos no infravermelho**. E como B_2 também tem uma coordenada como função base (y) ν_3 também é **ativo no infravermelho**. Consultando a tabela de caracteres de C_{2v} verificamos que todos os três modos normais da H_2O também são ativos na espectroscopia Raman (as espécie A_1 e B_2 tem produtos quadráticos como funções base).

Modos normais de vibração na molécula de água



Banda (cm^{-1})	Intensidade	Identificação
1595.0	very strong	$\nu_2(A_1)$
3151.4	medium	$2\nu_2$
3651.7	strong	$\nu_1(A_1)$
3755.8	vs	$\nu_3(B_2)$
5332.0	m	$\nu_2 + \nu_3$
6874	weak	$2\nu_2 + \nu_3$

A banda em 5332 cm^{-1} resulta da combinação $\nu_2 + \nu_3$
 Espectroscopicamente $\nu_2 + \nu_3 = 1595 + 3755.8 = 5350.8 \text{ cm}^{-1}$
 Verifica-se que $A_1 \times B_2 = B_2$, espécie ativa no infravermelho:

	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_1	1	1	1	1
B_2	1	-1	-1	1
$A_1 \times B_2$	1	-1	-1	1

Physical Chemistry
 Alberty & Silbey

Bibliografia

- 1 - **Atkins & de Paula**, *Físico Química*.
- 2 - **Haken & Wolf**, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*.
- 3 - **Harris & Bertolucci**, *Symmetry and Spectroscopy*.
- 4 – **Nussbaum**, *Teoria de Grupos Aplicada*.
- 5 – **Cotton**, *Chemical Applications of Group Theory*.
- 6 – **Sala**, *Fundamentos da espectroscopia Raman e Infravermelha*
- 7 – **Teixeira Dias**, *Espectroscopia molecular*.
- 8 – **Schrader** (editor) *Infrared and Raman Spectroscopy*.

Tabelas de Caracteres:

www.oup.com/uk/orc/bin/9780198700722/01student/tables/