

Espectroscopia Vibracional

Introducción

$T \geq 0$ K moléculas en continuo movimiento

↔ Cambios periódicos en distancias y ángulos de enlace

Los movimientos de vibración *aparentemente al azar* son el resultado de la superposición de movimientos vibratorios simples llamados **vibraciones normales** o **modos normales de vibración**

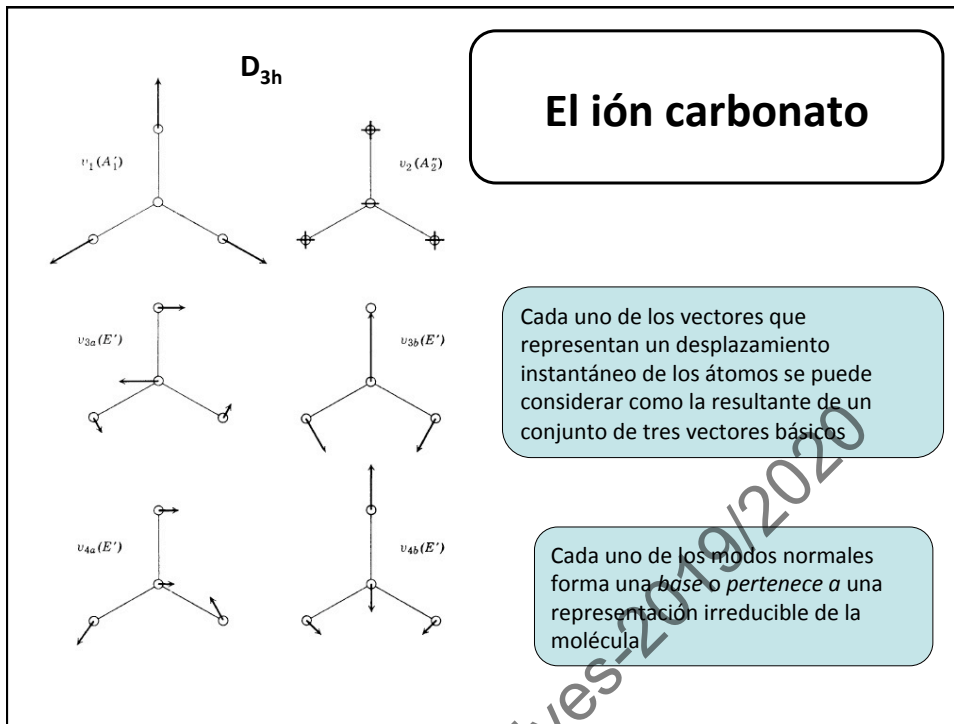
Grados de libertad vibracional

3N-6 moléculas no lineales
3N-5 moléculas lineales

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

fortaleza del enlace

masa reducida de átomos implicados



Descripción de las vibraciones

Pueden escogerse dos conjuntos de *vectores-base* para el estudio de los movimientos de los átomos:

(incluyen R y T)

- tres pequeños vectores en las direcciones (x,y,z) para cada átomo
- vectores asociados a cambios en las *distancias* y *ángulos de enlace* (**coordenadas internas**)

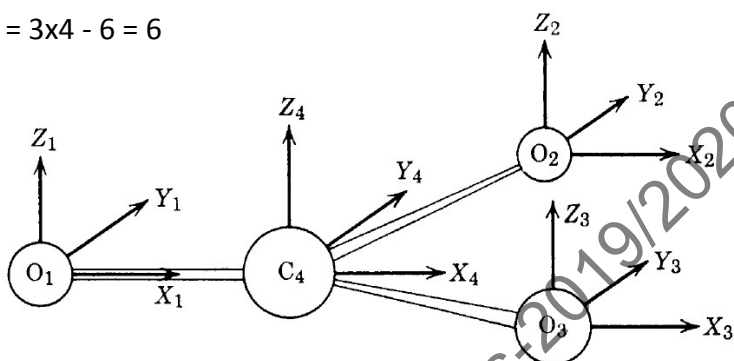
Sistema de ejes para CO_3^{2-}

3R

3T

$$V = 3 \times 4 - 6 = 6$$

D_{3h}



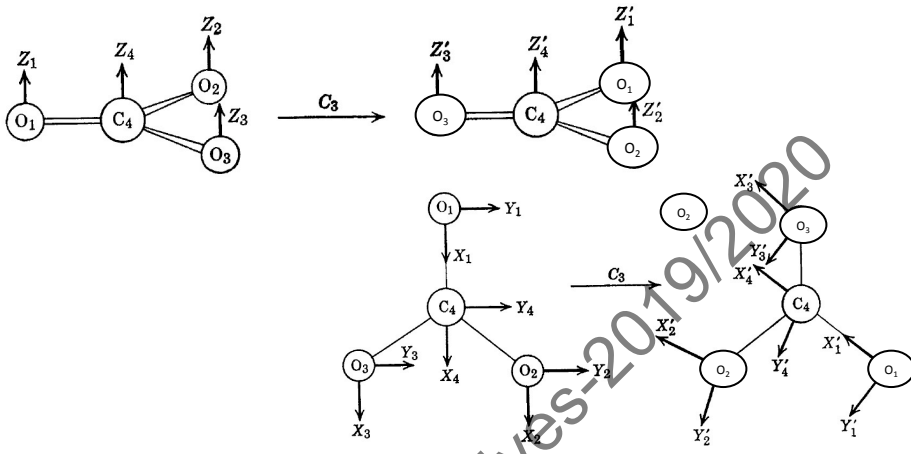
Operación identidad, E

		original											
posiciones		X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
tras la operación	X'_1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Y'_1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Z'_1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	X'_2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	Y'_2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
	Z'_2	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	X'_3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
	Y'_3	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	Z'_3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	X'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	Y'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	Z'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Característica = 12

Operación rotación C_3^1

Eje C_3 coincide con eje z a través del átomo de carbono



Matriz de transformación para C_3^1

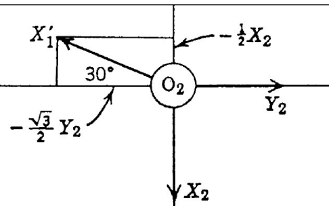
Los vectores asociados a los átomos que cambian de posición contribuyen 0 al carácter de la representación

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X'_1	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
Y'_1	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
Z'_1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X'_2	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0
Y'_2	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0
Z'_2	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X'_3	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_3	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z'_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$\begin{matrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{matrix}$

carbono
característica = 0

Para C_3 los tres átomos de oxígeno intercambian sus posiciones



Matriz de transformación para C₂(O1)

Este eje C₂ pasa por el carbono y el O(1)

Los oxígenos O(2) y O(3) intercambian posiciones

	X ₁	Y ₁	Z ₁	X ₄	Y ₄	Z ₄
X' ₁	1	0	0	0	0	0
Y' ₁	0	-1	0	0	0	0
Z' ₁	0	0	-1	0	0	0
X' ₄	0	0	0	1	0	0
Y' ₄	0	0	0	0	1	0
Z' ₄	0	0	0	0	0	-1

característica = -2

Tabla de caracteres para D_{3h}

D _{3h}	E	2C ₃	3C ₂	σ _h	2S ₃	3σ _v	
A' ₁	1	1	1	1	1	1	
A' ₂	1	1	-1	1	1	-1	R _z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x ² + y ² , z ²)
A'' ₁	1	1	1	-1	-1	-1	(x ² - y ² , xy)
A'' ₂	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R _x , R _y)
Γ _t	12	0	-2	4	-2	2	

irreducible $\Gamma_t = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$

T = E' + A''₂

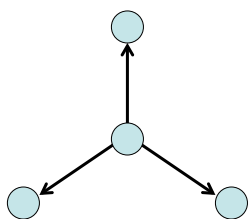
R = E'' + A''₂

vibraciones

$\Gamma_g = A'_1 + 2E' + A''_2$

Coordenadas internas para CO_3^{2-} distancias de enlace

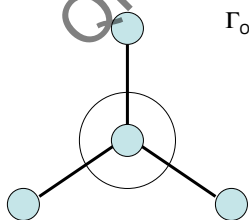
D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{C-O}}$	3	0	1	3	0	1



$$\Gamma_{\text{C-O}} = A'_1 + E'$$

Coordenadas internas para CO_3^{2-} : ángulos de enlace

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{O-C-O}}$	3	0	1	3	0	1



$$\Gamma_{\text{O-C-O}} = A'_1 + E'$$

A'_1 corresponde a que los tres ángulos aumentan o disminuyen simultáneamente, lo cual es imposible (*coordenada redundante*)

$$\Gamma_{\text{O-C-O}} = E'$$

$$\Gamma_g = A'_1 + 2E' + A''_2$$

A''_2 corresponderá a una deformación angular fuera del plano

Reglas de selección

Todas las funciones de onda correspondientes a vibraciones normales en su estado fundamental, ψ_i^0 , son bases para la representación totalmente simétrica del grupo puntual al que pertenece la molécula

Una transición fundamental $\psi_v^0 \rightarrow \psi_v^i$

será activa si el *producto directo* correspondiente a la integral

$$\int \psi_v^0 P \psi_v^i d\tau$$

contiene a la representación totalmente simétrica

La representación completamente simétrica es el elemento neutro del producto directo. Por tanto, es preciso que la representación del estado excitado coincida con la del operador de momento de transición, P

IR P = operador de dipolo eléctrico (x,y,z)
Raman P = tensor de polarizabilidad (funciones cuadráticas y de producto)

Producto directo

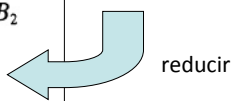
Los caracteres de la representación de un producto directo son iguales a los productos de los caracteres de las representaciones basadas en los conjuntos individuales de funciones

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
$A_1 A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1 E$	2	-2	0	0	0
$A_1 E B_2$	2	-2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

$$A_1 A_2 = A_2 \quad E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

$$B_1 E = E$$

$$A_1 E B_2 = E$$



Actividad IR y Raman de CO₃²⁻

<i>D_{3h}</i>	<i>E</i>	<i>2C₃</i>	<i>3C₂</i>	<i>σ_h</i>	<i>2S₃</i>	<i>3σ_v</i>		
<i>A₁'</i>	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
<i>A₂'</i>	1	1	-1	1	1	-1	<i>R_z</i>	$(x^2 - y^2, xy)$
<i>E'</i>	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$\int \psi_v^0 P \psi_v^i d\tau$
<i>A₁''</i>	1	1	1	-1	-1	-1	<i>z</i>	
<i>A₂''</i>	1	1	-1	-1	-1	1	(R_x, R_y)	(xz, yz)
<i>E''</i>	2	-1	0	-2	1	0		
Γ_i	12	0	-2	4	-2	2		

$$\Gamma_g = A_1' + 2E' + A_2''$$

-	IR	IR
R	R	-

3 bandas }
3 bandas } dos coincidentes

La representación completamente simétrica es el elemento neutro del producto directo. Por tanto, es preciso que la representación del estado excitado coincida con la del operador de momento de transición, *P*

Principio de exclusión mutua

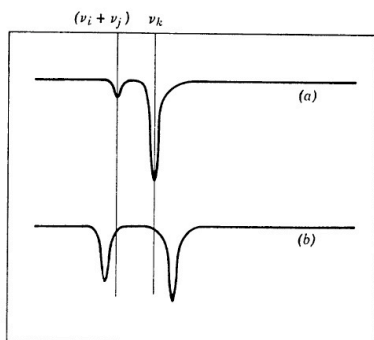
En moléculas con centro de inversión las representaciones generadas por *x, y, z* son de tipo *u* (antisimétricas respecto al centro de inversión *i*).

Las representaciones generadas por funciones *cadráticas* o producto serán de tipo *g*.

En moléculas centrosimétricas los modos activos en Raman no lo son en infrarrojo, y viceversa

PERO: puede haber vibraciones inactivas tanto en infrarrojo como en Raman

Resonancia de Fermi



$\nu_i + \nu_j \approx \nu_k$ Dos bandas (habitualmente una fundamental y otra combinación o sobretono) con la misma simetría y energías parecidas

Interacción (como OA/OM)

$$\left| \begin{matrix} (\nu_i + \nu_j) - \nu_k & W_{ij,k} \\ W_{ij,k} & \nu_i - \nu_j \end{matrix} \right| = 0$$

magnitud de la interacción

$$W_{ij,k} = \int \Psi_{ij} W \Psi_k d\tau$$

Funciones de las nuevas bandas

$$\Psi'_{ij} = N(\Psi_{ij} + x\Psi_k) \quad \Psi'_k = N(\Psi_k + x\Psi_{ij})$$

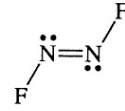
Resonancia de Fermi

Se registran dos nuevas bandas por encima y por debajo de las posiciones teóricas y con un trasvase de intensidad desde la fundamental al sobretono o combinación

CO₂

ν_2	667	$667 \times 2 = 1334$	667
ν_1	1350		1285 1388
ν_3	2350		2350

Ejemplo: N₂F₂



C _{2h}	E	C ₂	i	σ _h
Γ	12	0	0	4

C _{2h}	E	C ₂	i	σ _h		
A _g	1	1	1	1	R _z	x ² , y ² , z ² , xy
B _g	1	-1	1	-1	R _x , R _y	xz, yz
A _u	1	1	-1	-1	z	
B _u	1	-1	-1	1	x, y	

$$\Gamma = 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_u$$

$$\text{R+T} \quad A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$$

$$\text{vib} \quad 3A_g + A_u + 2B_u$$

R IR IR

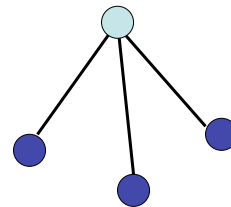
principio de exclusión mutua

Se pueden tratar por separado agrupaciones atómicas "no equivalentes"

C _{2h}	E	C ₂	i	σ _h	
Γ _{NF}	2	0	0	2	= A _g + B _u
Γ _{NNF}	2	0	0	2	= A _g + B _u
Γ _{NN}	1	1	1	1	= A _g

A_g deformación fuera del plano

Ejemplo: NH₃



C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v
Γ	12	0	2

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$$

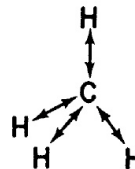
$$\text{R+T} = A_1 + A_2 + 2E$$

$$\text{vib} \quad 2A_1 + 2E$$

C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v		
A ₁	1	1	1	z	x ² + y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	R _z	
E	2	-1	0	(x, y)(R _x , R _y)	(x ² - y ² , xy)(xz, yz)

	C _{3v}	E	2C ₃	3σ _v	
distancias de enlace	Γ _{AB}	3	0	1	A ₁ + E
ángulos de enlace	Γ _δ	3	0	1	A ₁ + E

Ejemplo: CH₄



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	15	0	-1	-1	3

$\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{CH}	4	1	0	0	2
Γ_{HCH}	6	0	2	0	2

$\Gamma_{CH} = A_1 + T_2$
 $\Gamma_{HCH} = A_1 + E + T_2$

Ejemplo: SF₆

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3
Γ_{SF}	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_{FSF}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

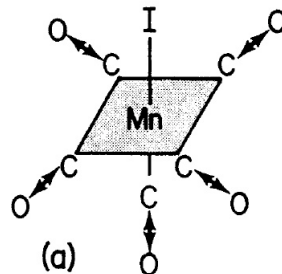
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

$$\Gamma_{SF} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma_{FSF} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

Mn(CO)₅I

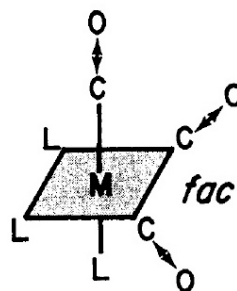


C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

$$\begin{array}{c|ccccc} C_{4v} & E & 2C_4 & C_2 & 2\sigma_v & 2\sigma_d \\ \hline \Gamma_{\text{stretch}} & 5 & 1 & 1 & 3 & 1 \end{array} = 2a_1 + b_1 + e$$

IR,R R IR,R

Isómeros fac-mer

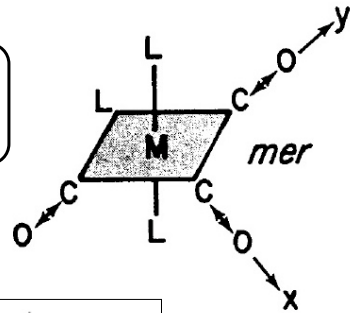


$$\begin{array}{c|ccc} C_{3v} & E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline \Gamma_{\text{stretch}} & 3 & 0 & 1 \end{array} = a_1 + e$$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Isómeros fac-mer

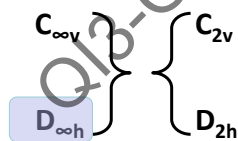
C_{2v}



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

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
Γ_{stretch}	3	1	1	3	$\Rightarrow 2a_1 + b_2$

Moléculas lineales



D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_t	15	-5	-1	-1	-3	1	5	5

$$\Gamma_t = 2A_g + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + 2B_{3g} + 3B_{3u}$$

$$R + T = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} + B_{2g} + B_{3g}$$

$$\text{vibraciones} = 2A_g + 2B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$$

Correlación a través de los vectores - base

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		R_z xy xz yz
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z y x	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\circ$	\dots	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\circ$	\dots	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1	x^2, y^2, z^2	
Σ_g^-	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1		R_z (R_x, R_y) (xz, yz) (x^2, y^2, xy)
Π_g	2	$2 \cos \Phi$	\dots	0	2	$-2 \cos \Phi$	\dots	0		
Δ_g	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0		
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots		
Σ_u^+	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1	z (x, y)	
Σ_u^-	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1		
Π_u	2	$2 \cos \Phi$	\dots	0	-2	$2 \cos \Phi$	\dots	0		
Δ_u	2	$2 \cos 2\Phi$	\dots	0	-2	$-2 \cos 2\Phi$	\dots	0		
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots		

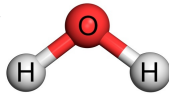
Moléculas lineales

D_{2h}	Vector base	$D_{\infty h}$
A_g	z^2	Σ_g^+
B_{2g}	xz	Π_g
B_{3g}	yz	
B_{1u}	z	Σ_u^+
B_{2u}	y	Π_u
B_{3u}	x	

$$\text{vib} = 2 \Sigma_g^+ + 2 \Sigma_u^+ + \Pi_g + 2 \Pi_u$$

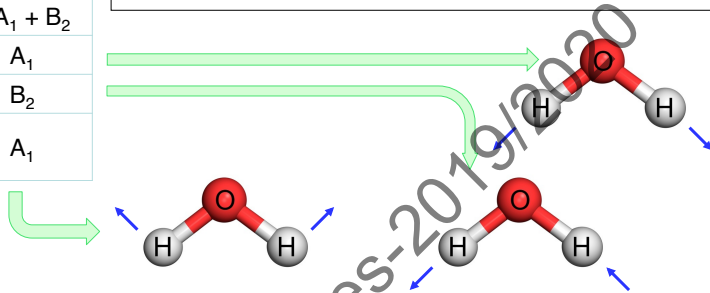
R IR R IR

¿Podemos “visualizar” las vibraciones?



vibración	simetría
Total	$2 A_1 + B_2$
Tensiones	A_1
	B_2
Def. angular	A_1

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



Q13-GQ-USAL-V.Rives-2019/2020