

ANÁLISE VIBRACIONAL DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE NIQUEL(II): UMA ABORDAGEM AO ENSINO DOS GRUPOS PONTUAIS

Sergio Kogikoski Jr., Juliana dos Santos de Souza, Paula Homem-de-Mello, Herculano Martinho e Wendel Andrade Alves*
 Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, 09210-170 Santo André – SP, Brasil
Rômulo Augusto Ando
 Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo – SP, Brasil

Análise vibracional

Uma forma de se obter os modos vibracionais se baseia na construção nas matrizes de transformação que representam os 3N vetores base, 3N porque para cada átomo existem 3 vetores ortogonais entre si (x, y e z), para uma molécula com simetria C_{2v} (como a água, por exemplo, Figura 1S) para construir a representação gerada pelos nove vetores existentes deve-se construir uma matriz de transformação para cada uma das operações de simetria, no caso serão quatro matrizes 9×9 ,^{5, 17} uma para cada operação de simetria (Equações 1S-4S).

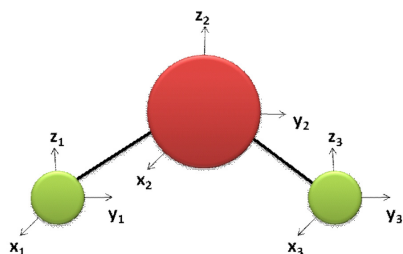


Figura 1S. Vetores presentes em cada um dos átomos de uma molécula com simetria C_{2v}

$$\sigma_{xz} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} \quad (1S)$$

$$\sigma_{yz} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} \quad (2S)$$

$$C_2 \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} \quad (3S)$$

$$E \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} \quad (4S)$$

*e-mail: wendel.alves@ufabc.edu.br

A necessidade de obter essa matriz fica clara agora, essas matrizes mostram o valor do caractere reduzível de cada uma das operações de simetria do sistema, e as suas determinantes são mostradas na tabela de caractere (Tabela 1S).

Tabela 1S. Caracteres para o modo normal reduzível do grupo de ponto C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
Γ_{3N}	9	-1	1	3

Essa representação pode ser reduzida utilizando-se a fórmula da Equação 5S:

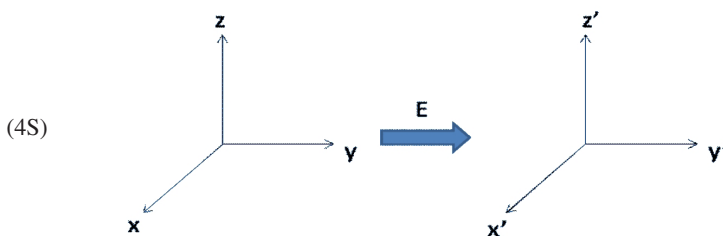
$$a_m = \frac{1}{h} \sum_K n \cdot \chi_{im}(K) \cdot \chi_r(K) \quad (5)$$

a_m é o número de graus de liberdade da espécie m, h é a ordem do grupo pontual (soma do número total de elementos de simetria), o somatório diz respeito a todas as classes, n é o número de elementos por classe (como, por exemplo, o n para o elemento de simetria $E=1$), $\chi_{im}(K)$ é o caractere irreduzível da espécie m da classe K, e $\chi_r(K)$ é o caractere reduzível da classe K. Reduzindo os caracteres mostrados acima se chega à representação irreduzível dos 3N vetores de base $\Gamma_{3N}=3A_1+A_2+2B_1+3B_2$.

Esse modo de se obter a representação irreduzível dos vetores de base é muitas vezes complicado, podendo se tornar quase impossível dependendo do número de átomos que existem na molécula, portanto, essa metodologia é utilizada para moléculas pequenas com até quatro átomos no máximo.

Esse método se baseia no fato de que os vetores dos átomos que não mudam são os que contribuem para o caractere reduzível da matriz, dessa forma sabendo-se quais átomos não mudam de posição após a aplicação de certa operação de simetria. Isso torna possível se encontrar o valor de Γ_{3N} . O próximo passo é encontrar o valor de χ_r para cada átomo que não mudou de posição em cada operação de simetria. Esse valor de χ_r pode ser encontrado em tabelas, mas aqui mostramos como encontrar esse valor para algumas operações de simetria.¹⁷

- Identidade (E), todos os vetores permanecem constantes para cada átomo invariante (Esquema 1S):



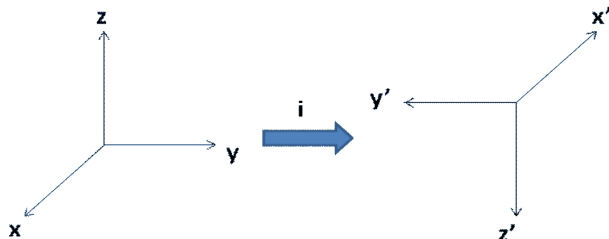
Esquema 1S. Aplicação da identidade (E) sobre os vetores cartesianos

Com isso a matriz de transformação pode ser construída através da Equação 6S.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} E = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6S)$$

então, o valor de χ_r é encontrado como sendo +3.

- Inversão no centro de simetria (i), todos os vetores são invertidos



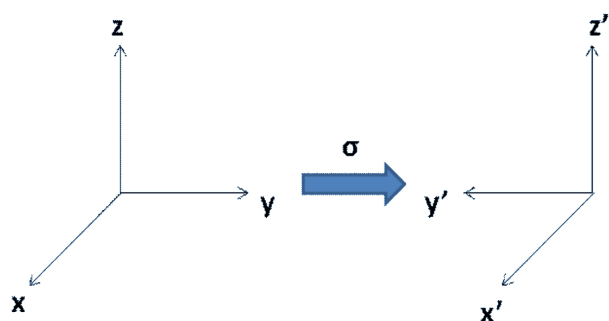
Esquema 2S. Aplicação da inversão no centro de simetria (i) sobre os vetores cartesianos

A matriz de transformação obtida é dada pela Equação 7S.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} i = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (7S)$$

obtendo-se o valor de χ_r como sendo -3.

- Reflexão em um plano de simetria (σ), geralmente o efeito de qualquer σ é a mudança da direção de um dos vetores (Esquema 3S):



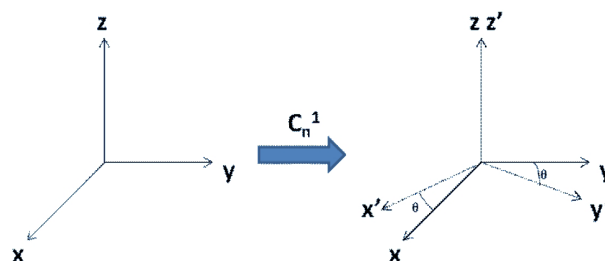
Esquema 3S. Aplicação da reflexão em um plano de simetria (σ) sobre os vetores cartesianos

No caso, houve a troca do sentido do vetor y e a matriz de representação é fornecida pela Equação 8S:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \sigma = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8S)$$

e o valor de χ_r obtido é +1.

- Rotação própria (C_n^1), rotação da molécula por $(360/n)^\circ$, geralmente ocorre em relação ao eixo z (Esquema 4S):



Esquema 4S. Aplicação da rotação própria (C_n^1) sobre os vetores cartesianos

onde $\theta = (360/n)^\circ$, no caso $z = z'$ contribuindo com mais +1 para o χ_r , e os vetores x e y vão para a posição x' e y' , respectivamente. O valor desses elementos x' e y' é dado pela componente desses vetores em relação aos eixos cartesianos x e y, isso é, esses vetores terão componente $\cos(360/n)^\circ$ e a matriz de transformação é obtida pela Equação 9s.

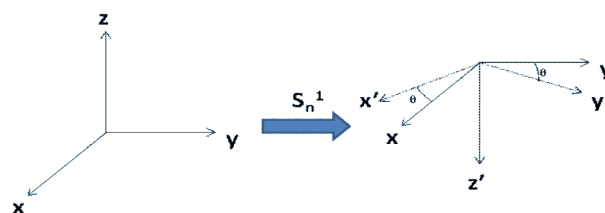
$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} C_n^1 = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} +\cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ & 0 & 0 \\ 0 & +\cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (9S)$$

Dessa forma, a contribuição por átomo que não mudou de posição para C_n^1 é dada pela Equação 10S

$$\chi_r = +1 + 2 \cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ \quad (10S)$$

O mesmo ocorre para quaisquer outros eixos de rotação própria.

- Rotação Imprópria (S_n^1) ocorre o mesmo que para a rotação própria, porém agora o valor de $z' = -z$ (Esquema 5S):



Esquema 5S. Aplicação da rotação imprópria (S_n^1) sobre os vetores cartesianos

Então, a matriz de representação encontrada para a operação de simetria é a Equação 11S.

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} S_n^1 = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} +\cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ & 0 & 0 \\ 0 & +\cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (11S)$$

Portanto, o valor de χ_r será dado por Equação 12S.

$$\chi_r = -1 + 2 \cos\left(\frac{360}{n}\right)^\circ \quad (12S)$$

Com isso realizado, pode ser montada uma tabela com os valores de χ_r (Tabela 2S).

A partir disso podem-se estudar simetrias mais complexas e com mais átomos presentes na molécula como, por exemplo, a molécula

Tabela 2S. Valores de contribuição para cada átomo invariante χ_r

Elemento de simetria	χ_r
E	+3
i	-3
σ	+1
C_2	-1
C_3^1, C_3^2	0
C_4^1, C_4^3	+1
C_6^1, C_6^5	+2
S_3^1, S_3^5	-2
S_4^1, S_4^3	-1
S_6^1, S_6^5	0

de amônia que possui simetria C_{3v} .

Essa molécula apresenta as operações de simetria E, C_3 e σ_v , construindo-se a tabela de átomos que não varia para cada operação de simetria e, depois, multiplicando-se pelo valor de χ_r são obtidas as configurações dos modos normais (Tabela 3S).

Tabela 3S. Valor de contribuição para cada átomo invariante após a aplicação da operação de simetria

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Átomos invariantes	4	1	2
χ_r (contribuição de cada átomo)	3	0	1
Γ_{3N}	12	0	2

A rotação C_3 deixa apenas o nitrogênio central invariante e as reflexões em qualquer um dos casos só deixa o nitrogênio e um dos hidrogênios invariantes. Realizando agora a redução dos caracteres obtidos (utilizando a Equação 12S) obtêm-se as Equações 13S-15S.

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} [(1 * 12 * 1) + (2 * 0 * 1) + (3 * 2 * 1)] = 3 \quad (13S)$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} [(1 * 12 * 1) + (2 * 0 * 1) + (3 * 2 * -1)] = 1 \quad (14S)$$

$$a_E = \frac{1}{6} [(1 * 12 * 2) + (2 * 0 * -1) + (3 * 2 * 0)] = 4 \quad (15S)$$

Dessa forma, obtêm-se os 3N graus de liberdade da molécula, com representação dada pela Equação 16S.

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 4E \quad (16S)$$

Tabela 5S. Valor de contribuição para cada átomo invariante após a aplicação da operação de simetria em um grupo de ponto O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$
Átomos invariantes	7	1	1	3	3	1	1	1	5	3
χ_r	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
Γ_{3N}	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3

Tabela 6S. Caracteres para uma molécula pertencente ao grupo de ponto C_{3v} , geometria piramidal, como a molécula amônia (NH_3)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

z x^2+y^2, z^2
 R_z
 $(x,y)(R_x, R_y)$ $(x^2-y^2, 2xy)(xz, yz)$

Para se obter os modos vibracionais, devem ser retirados os modos translacionais e rotacionais (que são apresentados na tabela de caracteres) na terceira coluna da mesma; no caso, existem 3 modos translacionais e 3 modos rotacionais, esses modos são $1A_1 + 1A_2 + 2E$, retirando-se esses modos do valor dos 3N graus de liberdade encontrados chega-se à Equação 17S:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{rot+trans} = 3A_1 + A_2 + E - A_1 - A_2 - 2E =$$

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 + 2E \quad (17S)$$

Com isso, a atividade dessas vibrações no IR e no Raman pode ser encontrada, sabendo-se que as vibrações ativas no IR só ocorrem nos modos que apresentam vetores translacionais e as vibrações Raman ativas só ocorrem em modos que apresentam vetores quadráticos gerando por fim que serão ativas no IR os modos vibracionais A_1+E e no Raman serão ativos os modos A_1+E . Nesses dois casos isso constitui a formação de três bandas no espectro, já que o modo A_1 não apresenta degeneração, gerando assim uma vibração, e o modo E é duplamente degenerado, ou seja, apresenta duas bandas de vibração no espectro.

O mesmo tratamento pode ser realizado para as outras duas simetrias apresentadas no trabalho, T_d e O_h (Tabelas 4S e 5S).

Tabela 4S. Valor de contribuição para cada átomo invariante após a aplicação da operação de simetria em uma molécula com grupo de ponto T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Átomos invariantes	5	2	1	1	3
χ_r	3	0	-1	-1	+1
Γ_{3N}	15	0	-1	-1	3

Reduzindo os caracteres de Γ_{3N} encontra-se os 15 graus de liberdade da molécula $A_1 + E + T_1 + 3T_2$, retirando-se então os 6 modos translacionais e rotacionais encontram-se os modos vibracionais da molécula, $\Gamma_{rot+trans} = T_1+T_2$, os modos vibracionais ativos são então encontrados $\Gamma_{vib} = A_1+E+2T_2$, obtendo-se os 3N-6 graus de liberdade vibracionais. De modo análogo à molécula com simetria C_{3v} , os modos ativos no IR e no Raman são obtidos $\Gamma_{IR} = T_2$ e $\Delta_{Raman} = A_1 + E + T_2$.

Para finalizar, os modos vibracionais das moléculas com simetria O_h são encontrados da mesma forma.

Dessa forma, os caracteres irredutíveis encontrados para os graus de liberdade da simetria O_h são $\Gamma_{3N} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ e retirando-se os graus de liberdade rotacionais e translacionais, $\Gamma_{rot+trans} = T_{1u} + T_{1g}$, os modos vibracionais são então $\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$. Olhando-se na tabela de caracteres encontram-se

os modos ativos no IR e os ativos no Raman como sendo $\Gamma_{\text{IR}} = T_{1u}$ e $\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + T_{2g}$, nesse caso observa-se ainda que o modo


T_{2u} apesar de ser considerado um modo vibracional não é ativo em nenhum dos dois tipos de espectroscopia (Tabelas 6S, 7S e 8S).

Tabela 7S. Caracteres para uma molécula pertencente ao grupo de ponto T_d , geometria tetraédrica, como o íon perclorato (ClO_4^-) e o íon tetrafluoroborato (BF_4^-)

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		$(2z^2-x^2-y^2, \sqrt{3}(x^2-y^2))$
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)

Tabela 8S. Tabela de caracteres pra uma molécula pertencente ao grupo de ponto O_h , geometria octaédrica, como a molécula do complexo estudado ou como o íon hexafluorofosfato (PF_6^-).

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$3\sigma_d$		
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		$(2z^2-x^2-y^2, \sqrt{3}(x^2-y^2))$
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		(xy, xz, yz)
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		

		 Universidade Federal do ABC				
AVALIAÇÃO DE DISCIPLINA - LIGAÇÕES QUÍMICAS						
QUESTIONÁRIO DO ALUNO						
Este questionário é anônimo. Fique a vontade para adicionar comentários em relação à disciplina e						
ÁREA	TEMA A SER AVALIADO	CONCEITO				
		ÓTIMO	BOM	REGULAR	RUIZ	Nenhuma das respostas
Planejamento e cumprimento do programa da disciplina	1. O professor apresentou ementa no início do curso					
	2. Os objetivos da disciplina foram esclarecidos no início do quadrimestre					
	3. Há uma seqüência lógica na apresentação dos assuntos da ementa					
	4. O professor cumpriu o programa da disciplina					
	5. Capacidade do aluno para acompanhar a disciplina					
	6. A bibliografia adotada está disponível na biblioteca					
	7. Comparecimento do professor às aulas					
Comunicação e uso de técnicas e recursos didáticos	8. Clareza na apresentação dos conteúdos em sala de aula					
	9. Uso de recursos didáticos (lousa, slides power point, vídeos, textos de apoio, trabalho em grupo etc.)					
	10. Experimentos - correlação com conceitos apresentados na teoria					
	11. Experimentos - técnicas empregas					
	12. Relacionamento entre professor e alunos					
	13. Disponibilidade do professor para atendimento extraclasse					
Avaliação e resultados	14. Capacidade do professor para ministrar a disciplina					
	15. O conteúdo da avaliação aplicada está de acordo com os temas do programa trabalhado no quadrimestre					
	16. O tipo de avaliação aplicada é adequado para mensurar o aprendizado do aluno					
	17. A execução dos experimentos auxiliou na avaliação final					
	18. Os critérios de avaliação foram esclarecidos					
OBSERVAÇÕES E SUGESTÕES:						

