

PDPG: METODOLOGIA PARA A ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL DE ESPECTROS OBTIDOS POR CÁLCULOS MM/QM.

Joanna Maria Ramos, Claudio Téllez Soto

UFF/ Depto de Química Inorgânica, Morro do Valonguinho s/nº - Niterói - RJ, joannamaria@uol.com.br

UFF/ Depto de Química Inorgânica, Morro do Valonguinho s/nº - Niterói - RJ, tellez@vm.uff.br

Resumo- A Percentagem de Desvio dos Parâmetros Geométricos (PDPG) de estruturas de não equilíbrio resultantes das vibrações moleculares podem ser empregadas para a atribuição dos espectros vibracionais. Neste trabalho se discute sucintamente a aplicação do procedimento PDPG para a molécula de amônia, utilizando as matrizes resultantes da soma da matriz da configuração de equilíbrio, com aquelas geradas pelos modos normais (matriz L). O procedimento pode ser aplicado em quaisquer compostos que haja a necessidade da caracterização espectroscópica dos modos vibracionais metal-ligante, visto a amplitude da metodologia proposta, fornecendo dessa forma uma maior exatidão na caracterização do complexo.

Palavras-chave: PDPG, espectro vibracional, cálculos MM/QM

Área do Conhecimento: Química

Introdução

As atribuições dos modos normais obtidos de cálculos mecânico-quânticos através dos programas GAUSSIAN 98 (FRISCH et al., 1998) e GAMESS (GRANOVSKY et al., 2008) são estimadas visualmente na maioria dos casos devido à falta da distribuição da energia potencial (DEP/PED), no entanto, esses programas fornecem a matriz dos modos normais na representação do espaço das coordenadas cartesianas. A soma da matriz das coordenadas cartesianas no equilíbrio estrutural da molécula, mais as matrizes dos modos normais tomados individualmente, proporcionam as matrizes das coordenadas cartesianas das geometrias fora do equilíbrio, das quais se podem determinar os parâmetros geométricos de cada modo normal. A comparação em percentagem de desvio desses parâmetros com aqueles da posição de equilíbrio permite quantificar qual ou quais coordenadas internas vibracionais têm maior participação na composição do modo, e dali se podem propor a atribuição vibracional (TÉLLEZ et a., 2001).

Por outra parte, existem programas de visualização dos modos normais que proporcionam não somente os parâmetros geométricos da posição de equilíbrio da molécula ou complexo em estudo, como também proporcionam os parâmetros geométricos dos modos normais.

Atribuir uma banda vibracional pertencente à deformação do esqueleto estrutural, não pode ser feito pela simples observação visual, porquanto não teríamos confiabilidade na atribuição, de tal forma que indicamos um método simples baseado nas considerações acima para a atribuição vibracional.

Metodologia

Dois procedimentos simples podem se obter para a atribuição vibracional a partir dos dados das matrizes dos modos normais fornecidos pelos cálculos mecânico-quânticos: I) Soma de matrizes: matriz das coordenadas cartesianas da configuração de equilíbrio, mais as matrizes dos modos normais tomadas individualmente, e II) Leitura de parâmetros geométricos por programas de assistência visual. Em ambos os casos, a partir das matrizes das geometrias de não equilíbrio se podem determinar a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos e proceder à atribuição vibracional. Abordaremos neste trabalho somente o primeiro procedimento.

A matriz dos modos normais na representação do espaço das coordenadas cartesianas podem ser adicionados algebricamente à matriz das coordenadas cartesianas da posição de equilíbrio para obter a geometria distorcida do modo, e poder assim quantificar quais parâmetros geométricos têm maior peso na sua composição (SOTO et al., 2001). Como exemplo de aplicação ilustraremos o procedimento considerando à molécula de amônia (Figura 1).

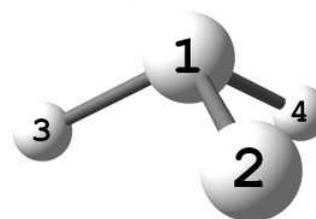


Figura 1- Molécula de amônia indicando a numeração dos átomos

Resultados

As coordenadas cartesianas da posição de equilíbrio para a molécula de amônia se apresentam na Tabela 1.

Tabela 1- Coordenadas cartesianas para o estado de equilíbrio da molécula de NH_3

Nº átomo	X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.119334
2	0.0	0.938692	-0.278469
3	0.812931	-0.469346	0.278469
4	-0.812931	0.469346	-0.278469

Dessa matriz se deduzem os seguintes parâmetros geométricos da configuração de equilíbrio: $d_{\text{NH}} = 1.01951 \text{ \AA}$ para as três ligações N-H, e ângulos interatômicos: H-N-H = 105.7604 graus.

O cálculo DFT/B3LYP:6-31G para a determinação do espectro molecular da molécula de amônia, proporciona as matrizes dos modos normais na representação das coordenadas cartesianas. Na Tabela 2 é apresentado a matriz para o número de onda 1132cm^{-1} , que corresponde a um modo de deformação angular de simetria a_1 .

Tabela 2- Matriz dos modos normais (L) para a molécula de NH_3 .

Nº átomo	X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.12
2	0.0	-0.21	-0.53
3	-0.18	0.11	-0.53
4	0.18	0.11	-0.53

Fazendo a soma algébrica entre as matrizes da posição de equilíbrio em coordenadas cartesianas, e a matriz dos modos normais na mesma representação espacial, obtemos as matrizes de não equilíbrio representativas de cada modo, representada na Tabela 3 (exemplo dado para o número de onda 1132cm^{-1}). Dessas matrizes se podem determinar os parâmetros geométricos das configurações distorcidas de cada modo vibracional aplicando simplesmente a equação da reta entre dois pontos.

Assim para o número de onda calculado em 3567.0cm^{-1} (tipo de simetria e), a percentagem de desvio das ligações N-H foi em média igual a

70,2% relativo aos seus valores de equilíbrio, e a percentagem de desvio dos ângulos H-N-H foi da ordem de 29,8% relativos aos seus valores de equilíbrio. Para o modo normal com número de onda igual a 3435cm^{-1} (tipo de simetria a_1), as distorções das distâncias N-H foram da ordem de 49.8%, e a dos ângulos H-N-H foi de 50.2%. Para o modo normal degenerado calculado em 1727cm^{-1} as distorções das distâncias N-H foram em média da ordem de 42,4% e dos ângulos H-N-H atingiu 57,8% em média. Para o modo normal calculado em 1132cm^{-1} (a_1), O desvio dos parâmetros angulares atingiu 50,2% em média, e o desvio das distâncias N-H foi da ordem de 49.8%.

Tabela 3- Matriz da representação das geometrias distorcidas geradas pelo modo normal (L), com energia vibracional de 1132cm^{-1}

Nº átomo	X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.23934
2	0.0	0.72869	-0.80487
3	0.63293	-0.35935	-0.80487
4	0.63293	-0.35935	-0.80487

Os resultados da atribuição vibracional podem se resumir da seguinte forma: 3567cm^{-1} (e): $\nu(\text{NH})$ 70,2% + $\delta(\text{HNH})$ 29,7%; 3435cm^{-1} (a_1): $\nu(\text{NH})$ 49.8% + $\delta(\text{HNH})$ 50.2%; 1727cm^{-1} (e): $\delta(\text{HNH})$ 57,7% + $\nu(\text{NH})$ 42,4%; 1132cm^{-1} (a_1): $\delta(\text{HNH})$ 50,2% + $\nu(\text{NH})$ 49,8%. A forma das vibrações se ilustram na Figura 2, seguindo a ordem decrescente de números de onda.

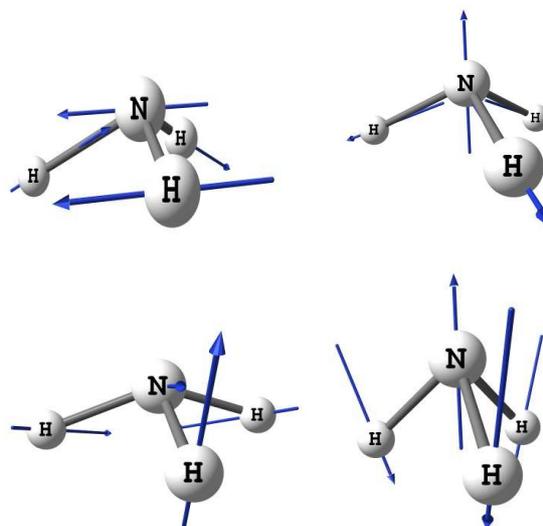


Figura 2- Formas dos modos normais da amônia

Discussão

Em princípio devemos ressaltar que não existe uma única solução para o problema vibracional inverso se o cálculo se realiza resolvendo a equação de Wilson – El `Yasevich, $GFL = LA$, soluções que dependem do modelo de campo de potencial utilizado, do número de passos de iteração e do refinamento das constantes de força. As matrizes dos modos normais apresentaram diferentes valores dos vetores de deslocamento, daqui que as porcentagens de variação dos parâmetros geométricos também são variáveis, mais apesar dessa dificuldade, existindo acordo entre os números de onda experimentais e calculados e valores razoáveis das constantes de força, as diferentes soluções são aceitas por ser próximas entre si. Por sua vez, se o cálculo do espectro vibracional se realiza por procedimentos mecânico-quanticos, a escolha do modelo de cálculo, as bases que se utilizam originarão para a mesma molécula valores diferentes de matrizes de modos normais, no entanto, o acordo entre os valores dos números de onda calculados e experimentais será um índice de boa aproximação do método utilizado.

Conclusão

Pelo fato de que os programas GAUSSIAN 98 (FRISCH et al., 1998) e GAMESS (GRANOVSKY et al., 2008) e outros que se usam para diversos cálculos que têm com base a mecânica quântica, não proporcionam a distribuição da energia potencial como dado adicional na determinação de espectros vibracionais, se faz necessário deixar por explícito dois procedimentos baseados na interpretação e/ou leitura das matrizes dos modos normais na representação do espaço de coordenadas cartesianas fornecidas por esses programas.

A matriz dos modos normais (L) é também conhecida como matriz da “forma das vibrações”, e uma interpretação apropriada dela, na ausência da distribuição da energia potencial conduzirão à atribuição vibracional. Neste artigo apresentamos um método para interpretar os resultados fornecidos pelas matrizes dos modos normais por procedimentos mecânico-quântico: obtenção da matriz em coordenadas cartesianas das configurações de não equilíbrio da molécula e/ou complexo, mediante a soma algébrica das matrizes: coordenadas cartesianas da configuração de equilíbrio, mais as matrizes dos modos normais tomadas em somas individuais.

A atribuição vibracional baseada nesse procedimento permite ter maior confiabilidade sobre atribuições feitas meramente por aproximação visual.

Referências

- FRISCH, M. J et al. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- GRANOVSKY A. A. PC GAMESS version 7.1. Disponível em: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html> . Acesso em 02 jun. 2008.
- SOTO, C.A.T. Density functional theory study of the Fourier transform infrared and Raman spectra of dichloro-bis(2,4-pentanedionato)tin(IV). **Spectrochim Acta A**. V. 57, p. 1149-1161, 2001.
- TÉLLEZ, C.A. Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of therephtalic acid and related compounds. **Spectrochim Acta A**. V. 57, p. 993-1007, 2001.