

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

GUSTAVO JULIANI COSTA

**AUTOMATIZAÇÃO DO USO DE SIMETRIA NO PROGRAMA PLACZEK,  
DESENVOLVIDO PARA CÁLCULOS DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E  
RAMAN**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO 2

CURITIBA

2014

GUSTAVO JULIANI COSTA

**AUTOMATIZAÇÃO DO USO DE SIMETRIA NO PROGRAMA PLACZEK,  
DESENVOLVIDO PARA CÁLCULOS DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E  
RAMAN**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso Superior de Bacharelado em Química Tecnológica do Departamento Acadêmico de Química e Biologia - DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - *Campus* Curitiba, Sede Ecoville, como requisito parcial para obtenção de título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal

Curitiba  
2014

**GUSTAVO JULIANI COSTA**

**AUTOMATIZAÇÃO DO USO DE SIMETRIA NO PROGRAMA PLACZEK,  
DESENVOLVIDO PARA CÁLCULOS DOS ESPECTROS INFRAVERMELHO E  
RAMAN**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em Química pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Prof(a). Dr(a). Dayane Mey Reis  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Membro 2** – Prof(a). Dr(a). Paula Cristina Rodrigues  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Orientador** – Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Coordenadora de Curso** – Prof(a). Dr(a). Danielle Carlorine Schnitzler  
Schnitzler

Curitiba, 31 de Outubro de 2014

Esta Folha de Aprovação encontra-se assinada na Coordenação do Curso

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais por fornecerem todos os recursos necessários para que eu pudesse chegar até este ponto e por sempre acreditarem que a educação é a coisa mais preciosa que se deixa a um filho. Agradeço por todas as demonstrações de amor e afeto para comigo. Agradeço aos meus avós e familiares por sempre estarem comigo nesta caminhada.

Agradeço muitíssimo ao Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal não só por esta oportunidade, mas por ter me aceito como aluno em duas iniciações científicas, as quais com certeza me fizeram ver com outros olhos a química. Agradeço por todas as orientações e por sempre ter extrema boa vontade e paciência comigo.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira por nunca deixar de me responder a menor das dúvidas e por aceitar participar deste trabalho, bem como as demais participações ao longo da minha trajetória no curso de química.

Agradeço a todos os bons professores que me proporcionaram de alguma forma um crescimento profissional.

À todos os amigos, que de alguma forma contribuíram e mostraram interesse em meu trabalho. Agradeço em especial aos amigos: Francielli, Patrick, André, Leonardo, Renan, Karin e Otávio que nunca me negaram uma ajuda sequer e pelas grandes conversas no laboratório.

## RESUMO

COSTA, Gustavo Juliani. Automatização do uso de simetria no programa PLACZEK, desenvolvido para cálculos dos espectros Infravermelho e Raman. 2014. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso 2. Bacharelado em Química Tecnológica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Desde a sua criação, séc. XIX, até os dias de hoje, a Teoria de Grupos tem sido aplicada com enorme sucesso em diversas áreas da ciência como espectroscopia e química quântica. Nosso grupo de pesquisa em particular, desenvolveu um *software* (PLACZEK) para cálculo dos espectros infravermelho e Raman que utiliza conhecimentos de Grupos Pontuais para prever e rotular transições ativas e também como ferramenta computacional que permite reduzir o tempo de processamento necessário para o cálculo desses espectros. Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresenta uma metodologia desenvolvida para automatizar o uso de simetria no programa PLACZEK, particularmente no que tange a classificação dos modos normais de vibração dentro das espécies de simetria do grupo pontual molecular e também na previsão das transições ativas. A exploração da simetria requer o uso da tabela de Caracteres do grupo pontual da molécula. Uma tabela de caracteres contém um conjunto de operações de simetria - por exemplo, uma rotação em torno de um eixo - e cada uma delas possui seu respectivo Elemento de Simetria, que pode ser um ponto, uma reta ou um plano. A orientação espacial destes elementos é determinada pela tabela de caracteres e a molécula precisa ser orientada espacialmente de forma que seus elementos de simetria coincidam com aqueles da Tabela. Esta exigência torna a preparação do arquivo de entrada do programa PLACZEK tediosa, pois o usuário terá que reorientar a molécula de forma a atender a exigência da tabela de caracteres. A metodologia descrita aqui elimina esta etapa, transferindo para o programa PLACZEK o problema da reorientação molecular. Ela abrange grupos pontuais comumente observados em aplicações químicas, ou seja, aqueles com eixo de rotação principal de ordem igual ou inferior a 6, e foi testada em 18 moléculas.

**Palavras-Chave:** Teoria de Grupo. Tabela de Caracteres. Operações de Simetria. Espectroscopia Vibracional.

## ABSTRACT

COSTA, Gustavo Juliani. Automation of the use of symmetry in PLACZEK program developed for calculations of Infrared and Raman spectra. 2014. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso 2. Bacharelado em Química Tecnológica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Since its creation, in 19th century, through present days, the Theory of Group have been applied with huge success in several areas of science like spectroscopy and quantum chemistry. Our research group, particularly, has developed a software (PLACZEK) for infrared and Raman spectra calculations that uses knowledge of point groups to predict and to label actives transitions and also as a computational tool that allows to reduce the CPU time necessary for the calculation of these spectra. This work presents a methodology developed to automate the use of symmetry in PLACZEK's program, specially concerning the classification of normal modes of vibration in the symmetry species of molecular point group and also in the prediction of actives transitions. The exploration of symmetry requires the use of character tables of point group of the molecule. The character tables have a symmetry operations set – e.g, a rotation around an axis – and each of these have its symmetry element, that can be a point, a line or a plane. The spacial orientation of these elements is determined by the character tables and the molecule needs to be spacially oriented in a way that its symmetry elements coincide the one of the table. This requirement makes the preparation of PLACZEK's program input be tedious, because the user should reorient the molecule in order to take into account the character tables' requirement. The methodology here described eliminates this step, transferring to PLACZEK's program the problem of molecular reorientation. It covers point groups commonly observed in chemical applications, in other words, those which the principal axis of rotation of order equal or lower than 6, and was tested in 18 molecules.

**Keywords:** Group Theory. Character Table. Symmetry operations. Vibrational Spectroscopy.

## Lista de Figuras

1	Exemplos do efeito de uma operação $C_2$ , rotação de $180^\circ$ em torno de um eixo. No topo (caso A), não é possível notar nenhuma mudança na posição dos átomos após a rotação e, conseqüentemente esta operação é permitida para a molécula. Já no caso B, após a rotação, percebe-se que os átomos foram movidos, logo a rotação $C_2$ em torno do eixo indicado não existe para esta molécula. . . . .	16
2	Exemplo do efeito de uma operação de simetria de reflexão através de um plano vertical, $\sigma_v$ . . . . .	17
3	Exemplo do efeito da operação de simetria de inversão, cujo centro de inversão coincide com a origem do sistema de coordenadas. . . . .	17
4	Exemplo de como ocorre uma operação de simetria de rotação-espelhamento $S_4$ , onde primeiramente ocorre uma rotação de $90^\circ$ em torno de um eixo, dada pela regra da mão direita, e em seguida a operação de simetria de espelhamento. . . . .	17
5	Fluxograma utilizado para a classificação do grupo pontual de moléculas. . . . .	19
6	Orientação espacial adotada para a molécula de água. . . . .	26
7	Representação esquemática dos três modos normais de vibração da molécula de água: (i) deformação axial assimétrica, (ii) deformação axial simétrica e (iii) deformação angular simétrica no plano. . . . .	31
8	Possível disposição do eixo de rotação $C_2$ num sistema de coordenadas cartesianas. . . . .	32
9	Representação dos vetores da matriz $S_{ij}$ . . . . .	35
10	Representação dos vetores das operações de simetria no espaço segundo exigências da Tabela de Caracteres do Grupo pontual. . . . .	36
11	Representação esquemática do efeito de rotação molecular sobre a posição do eixo de rotação da molécula de água. . . . .	37
12	Sequência de passos utilizados na rotação molecular deste grupo pontual. . . . .	39
13	Molécula de tetrafluoreto de enxofre. . . . .	39
14	Molécula de orto(o)-diclorobenzeno. . . . .	43
15	Molécula de bifenil com um certo ângulo de torção. . . . .	45
16	Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP $D_2$ . . . . .	48
17	Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP $D_{2h}$ . . . . .	50
18	Oxifluoreto de xenônio. Onde o maior átomo em amarelo corresponde ao xenônio, átomo em vermelho representa o oxigênio e os demais átomos são os átomos de flúor. . . . .	52
19	Representação esquemática de como as operações de simetria do GP $C_{4v}$ estão dispostas na molécula de oxifluoreto de xenônio. Os Planos de reflexão vertical estão representados em azul e os planos diédricos em laranja. . . . .	52
20	Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP $C_{4v}$ . . . . .	55
21	Visão tridimensional do <i>Cluster</i> de Germânio. . . . .	55
22	Representação esquemática de como os eixos rotacionais da Tabela 16 estão dispostos espacialmente. Retirado da referência: <i>Chemical Applications of theory Group</i> <sup>1</sup> . . . . .	56
23	Molécula de 1,4,7,10-tetratiociclooctano. . . . .	57
24	Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP $D_4$ . . . . .	58
25	Representação esquemática de como as operações de simetria do Grupo pontual $D_{4h}$ estão dispostas em um quadrado. Coordenada cartesiana (z) é perpendicular ao plano da folha. . . . .	60
26	Molécula de Ciclobutano. . . . .	61
27	Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP $D_{4h}$ . . . . .	62
28	Sequência de passos utilizados na rotação molecular dos GPs $C_{6v}$ e $D_{6h}$ . . . . .	64
29	Complexo de hexametilbenzenogálio (I). Os átomos de hidrogênio das metilas não estão representados para uma maior clareza na figura. . . . .	64

30	Representação esquemática das sugestões utilizadas na distinção dos planos de reflexão. . . .	65
31	Molécula de hexabenzobenzeno, <i>Coronene</i> . . . . .	67



## Lista de Tabelas

1	Tabela de Multiplicação das espécies de simetria do grupo pontual $C_{2v}$ . . . . .	18
2	Tabela de Caracteres do grupo pontual $C_{2v}$ . . . . .	20
3	Resultado da aplicação das operações de simetria do grupo pontual $C_{2v}$ no vetor de translação. .	24
4	Resultado da aplicação das operações de simetria identidade e rotação de $180^\circ$ no vetor de rotação.	25
5	Resultado da aplicação das operações de simetria do grupo pontual $C_{2v}$ no vetor de rotação. . .	26
6	Representação redutível obtida para a molécula de água. . . . .	29
7	Atividade dos modos normais de vibração da molécula de água nas espectroscopias de Infravermelho e Raman e suas respectivas frequências para o estado vapor. . . . .	31
8	Coordenadas Cartesianas (em angstrom) da molécula de água. . . . .	34
9	Coordenadas Cartesianas (em angstrom) obtidas para molécula de água após a reorientação da mesma para atender as exigências da tabela de caracteres do grupo $C_{2v}$ . . . . .	37
10	Coordenadas cartesianas atômicas iniciais (em angstrom) da molécula de tetrafluoreto de enxofre.	40
11	Coordenadas cartesianas atômicas reorientadas (em angstrom) da molécula de tetrafluoreto de enxofre. . . . .	41
12	Determinação de $\Gamma_r$ para a molécula de tetrafluoreto de enxofre. . . . .	42
13	Tabela de Caracteres do Grupo pontual $D_2$ . . . . .	45
14	Tabela de Caracteres do grupo pontual $D_{2h}$ . . . . .	47
15	Tabela de Caracteres do grupo pontual $C_{4v}$ . . . . .	51
16	Tabela de Caracteres do grupo pontual $D_4$ . . . . .	56
17	Tabela de Caracteres do Grupo pontual $D_{4h}$ . . . . .	59
18	Tabela de Caracteres do grupo pontual $C_{6v}$ . . . . .	62
19	Tabela de Caracteres do grupo pontual $D_{6h}$ . . . . .	66
20	Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula de orto-diclorobenzeno. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas. . . . .	72
21	Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula de bifenil. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas. . . . .	72
22	Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula de eteno. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas. . . . .	73
23	Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula oxifluoreto de xenônio. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas. . . . .	73
24	Coordenadas cartesianas (em angstrom) da molécula 1,4,7,10 - tetratiociclooctano. . . . .	74
25	Coordenadas cartesianas (em angstrom) da molécula de ciclobutano. . . . .	74
26	Coordenadas cartesianas (em angstrom) do hexametilbenzenogálio (I). O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas. . . . .	75
27	Coordenadas cartesianas (em angstrom) da molécula de hexabenzobenzeno. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas. . . . .	75

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>15</b>
3.1	SIMETRIA . . . . .	15
3.2	ELEMENTOS DE SIMETRIA E OPERAÇÕES DE SIMETRIA . . . . .	15
3.3	TEORIA DA REPRESENTAÇÃO . . . . .	18
3.4	TABELAS DE CARACTERES . . . . .	19
3.5	PROGRAMA SYMMETRY . . . . .	21
3.6	REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS DOS MOVIMENTOS DE TRANSLAÇÃO, ROTAÇÃO E VIBRAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÁGUA . . . . .	22
3.7	ORIENTAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE SIMETRIA NO ESPAÇO DE ACORDO COM AS EXIGÊNCIAS DAS TABELAS DE CARACTERES . . . . .	31
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>33</b>
4.1	OBJETIVOS GERAIS . . . . .	33
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . . .	33
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
6.1	GRUPO PONTUAL: $C_{2v}$ . . . . .	38
6.1.1	molécula de tetrafluoreto de enxofre . . . . .	39
6.1.2	molécula de orto-diclorobenzeno . . . . .	42
6.2	GRUPO PONTUAL: $D_2$ . . . . .	44
6.2.1	molécula de bifenil . . . . .	45
6.3	Grupo pontual: $D_{2h}$ . . . . .	47
6.3.1	molécula de eteno . . . . .	49
6.4	GRUPO PONTUAL: $C_{4v}$ . . . . .	51
6.4.1	oxifluoreto de xenônio . . . . .	52
6.5	GRUPO PONTUAL: $D_4$ . . . . .	56
6.5.1	1,4,7,10 - tetratiociclooctano . . . . .	57
6.6	GRUPO PONTUAL: $D_{4h}$ . . . . .	58
6.6.1	molécula de ciclobutano . . . . .	60
6.7	GRUPO PONTUAL: $C_{6v}$ . . . . .	62
6.7.1	complexo hexametilbenzenogálio (I) . . . . .	63
6.8	GRUPO PONTUAL: $D_{6h}$ . . . . .	65
6.8.1	molécula de hexabenzobenzeno, <i>coronene</i> . . . . .	66
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>68</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>70</b>
	<b>APÊNDICE A</b>	<b>72</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Em Química, a principal ferramenta utilizada na exploração sistemática da simetria molecular é a Teoria de Grupos. A Teoria de Grupos foi desenvolvida por Évariste Galois no século XIX, com o propósito inicial de resolver equações de quinto grau<sup>2</sup>. No entanto, devido ao seu grande potencial, a Teoria de Grupos cumpriu seu objetivo inicial e ainda proporcionou o desenvolvimento de várias outras áreas do conhecimento como, por exemplo, a Química. Os químicos em geral não utilizam toda a extensão da Teoria de Grupos, mas sim uma fração denominada de Teoria da Representação, desenvolvida por Ferdinand Frobenius<sup>2</sup>. A Teoria de Grupos foi inicialmente utilizada no estudo de estruturas cristalinas por Artur Schoenflies, em 1923. Sendo este, reavaliado e reelaborado com o desenvolvimento dos Raios X. Embora tal aplicação seja de suma importância, ela lida apenas com aspectos geométricos. A aplicação da Teoria de Grupos em química tomou um novo rumo, quando os pesquisadores Hennann Weyl e Eugene Paul Wigner estabeleceram a conexão da Teoria de Grupos com a Mecânica Quântica (MQ)<sup>2</sup>. Weyl criou uma teoria geral da representação matricial de grupos contínuos e percebeu que muitas das regularidades observadas na MQ podem ser mais bem compreendidas por meio da Teoria de Grupos<sup>2</sup>. A maior contribuição de Wigner foi à aplicação da Teoria de Grupos para os problemas atômicos e nucleares, tendo por isso recebido o Prêmio Nobel de Física de 1963, que foi dividido com os pesquisadores Maria Goeppert-Mayer e J. Hans D. Jensen.

Apesar da Teoria de Grupo ter ser mostrado de grande valia quando aplicada à química, a mesma só começou a ser realmente conhecida e divulgada na década de 60, quando começaram a surgir livros que abordavam o assunto com uma interpretação mais acessível<sup>3</sup>. Através das conexões obtidas entre a simetria (Teoria de Grupos) com a MQ foi possível realizar previsões qualitativas de várias propriedades físicas, determinar regras de seleção da espectroscopia molecular<sup>4</sup>, simplificar a resolução de equações seculares em cálculos de orbitais moleculares<sup>5</sup>. Tal simplificação é possível, pois o uso da simetria permite verificar quais integrais de superposição são nulas e com isso determinar os orbitais atômicos que realmente contribuem na formação de orbitais moleculares<sup>6</sup>, reduzindo o tempo de cálculos de estrutura eletrônica<sup>7</sup>. Hoje em dia, é possível utilizar a simetria como ferramenta em estudos de mecanismos de reação, análise do efeito Jahn-Teller, propriedades elétricas e magnéticas dos fulerenos e nanotubos, modelos bioquímicos<sup>8</sup>, tecnologia de dispositivos eletrônicos<sup>9</sup> entre outras aplicações. A simetria é uma ferramenta de grande importância na indústria de semi-condutores, pois permite projetar e avaliar o desempenho de moléculas individuais em circuitos eletrônicos e inovações nanotecnológicas<sup>9</sup>.

Embora a simetria já possa ser aplicada a um enorme número de problemas, a mesma ainda possui algumas limitações como, por exemplo, a simetria fechada, ou seja, uma molécula possui ou não possui simetria<sup>3</sup>. Visando resolver estas limitações, a área de simetria ainda continua em desenvolvimento, podendo-se citar como exemplo, os trabalhos sobre a medida de

simetria contínua<sup>10</sup>, metodologia desenvolvida por David Avnir e colaboradores, que tem por objetivo explorar a simetria parcial de moléculas. Stefan Grimme utilizou pela primeira vez a medida de simetria contínua em cálculos de função de onda eletrônica em 1998<sup>11</sup>, cuja primeira aplicação foi na investigação da quiralidade de moléculas orgânicas. Tendo apresentado um pouco do passado e do futuro da simetria em química, pode-se finalizar esta etapa através da evolução da cristalografia com a descoberta dos quasi-cristais em 1982 com auxílio da simetria<sup>12</sup>, o qual lhe proporcionou o prêmio Nobel de química de 2011. A grande aplicabilidade da simetria, aliada com o avanço da álgebra computacional, tem promovido cada vez mais o uso de simetria em implementações computacionais<sup>8</sup>.

A simetria molecular é estudada através de grupos de simetria ou grupos pontuais. Um Grupo pontual (GP) é definido como um grupo de simetrias geométricas que contém, no mínimo, um único ponto invariante a todas as transformações, que são chamadas de Operações de Simetria<sup>13</sup>. Uma operação de simetria é uma operação que move um corpo de tal maneira que a posição final seja igual à posição inicial<sup>14</sup>. O respectivo operador é denominado elemento de simetria e pode ser diferenciado entre: um ponto, uma linha, uma superfície ou combinação destes<sup>15</sup>. Toda molécula possui um Grupo pontual, que é determinado verificando quais operações de simetria são permitidas para esta molécula. Tendo determinado o grupo pontual ao qual a molécula pertence é possível determinar a simetria de todos os graus de liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais, através de tabelas denominadas Tabelas de Caracteres<sup>14</sup>. Analisando o processo de construção de uma Tabela de Caracteres é possível constatar que os caracteres translacionais e rotacionais são independentes do sistema de coordenadas adotado. Contudo, os caracteres vibracionais são dependentes do sistema de coordenadas externo<sup>15</sup>. Esta dependência causa problemas de ambiguidade nas espécies de simetria  $B_i$  ou  $B_{ip}$  onde  $i = 1, 2$  ou  $3$  e  $p = g$  ou  $u$ , dependendo do grupo pontual em questão. Por isso já em 1955, pesquisadores da espectroscopia vibracional propuseram recomendações de como os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  deveriam ser dispostos de acordo com o Grupo pontual. Dentre as espécies de simetria  $B_i$  ou  $B_{ip}$  os grupos pontuais que possuem ambiguidade são:  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ,  $D_n$ ,  $D_{nd}$  e  $D_{nh}$ , sendo  $n$  todos os números inteiros e pares<sup>16</sup>.

Atualmente, nosso grupo de pesquisa possui dois programas que exploram a simetria molecular: PLACZEK e SYMMETRY. O programa PLACZEK é um programa capaz de calcular as intensidades Infravermelho e Raman de moléculas em fase gasosa através da teoria da polarizabilidade de Placzek. O programa permite que as intensidades sejam obtidas em qualquer nível de teoria e dependendo da molécula explora a simetria molecular<sup>17</sup>. Porém, o uso da simetria não está totalmente automatizado e, portanto requer que o usuário possua algum conhecimento de simetria, mais precisamente o grupo pontual e a orientação dos elementos de simetria. Visando eliminar a intervenção do usuário na exploração da simetria no programa PLACZEK, desenvolveu-se o programa SYMMETRY<sup>13</sup>, programa que tem por objetivo descobrir quais elementos de simetria são permitidos à molécula e também atribuir seu grupo pontual. Contudo, só com o programa SYMMETRY, a automatização não está completa, pois os elementos de simetria encontrados pelo mesmo podem não atender as exigências da tabela de caracteres

do grupo pontual em questão. Os elementos de simetria descritos nas tabelas de caracteres possuem orientações muito bem definidas no espaço e, caso tais orientações não sejam seguidas, a interpretação dos resultados pode ser equivocada. Esta exigência faz com que o arquivo de entrada do programa PLACZEK seja tediosa, pois sempre que o usuário desejar utilizar a simetria molecular terá que reorientar a molécula de forma que as exigências espaciais da tabela de caracteres da molécula em questão sejam cumpridas. Neste estudo, será apresentada uma nova metodologia que irá eliminar esta etapa, ou seja, transferir para o programa PLACZEK o problema da reorientação molecular e com isso permitir a classificação dos modos normais de vibração da molécula e a previsão das transições ativas nas espectroscopias de Infravermelho e Raman. Assim, o programa PLACZEK terá total autonomia na exploração da simetria molecular.

## 2 JUSTIFICATIVA

A grande motivação para a realização deste trabalho é a automatização da exploração da simetria molecular em cálculos dos espectros infravermelho (IV) e Raman, que são realizados pelo programa PLACZEK. A primeira etapa deste processo já foi executada em outro trabalho de conclusão, através do desenvolvimento do programa SYMMETRY<sup>13</sup>. A segunda e última etapa, foi desenvolvida neste TCC e, busca resolver o problema de orientação espacial das operações de simetria encontradas através do programa SYMMETRY, permitindo que as tabelas de caracteres já existentes possam ser usadas. Feito isso, será possível classificar automaticamente as simetrias das transições IV e Raman calculadas pelo programa PLACZEK, assim como determinar as regras de seleção de cada uma destas espectroscopias.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 SIMETRIA

Para que o estudo seja bem compreendido é interessante formalizar a definição de simetria. Segundo G. M. de Oliveira<sup>15</sup> em estudos de simetria molecular, uma molécula é dita simétrica quando uma reorientação espacial pode levá-la a um estado final que seja indistinguível do estado inicial, ou seja, a mudança na orientação dos átomos no espaço não é percebida por um observador. Quando esta condição é satisfeita, diz-se que a molécula possui uma determinada simetria.

#### 3.2 ELEMENTOS DE SIMETRIA E OPERAÇÕES DE SIMETRIA

Em um estudo de simetria, elementos de simetria e operações de simetria sempre serão observados em conjunto, por esta razão torna-se interessante distinguí-los corretamente. Sendo assim, uma *operação de simetria* é uma operação que leva um “corpo” de um estado inicial para um estado final, o qual não pode ser diferenciado do estado inicial<sup>15</sup>. Já um *elemento de simetria* é uma entidade geométrica que pode ser: um ponto, uma reta, um plano ou combinações destes sobre o qual a operação de simetria é realizada<sup>1</sup>. É possível diferenciar os elementos de simetria através de duas classes, sendo estas a *classe simples* e a *composta*. A classe simples é formada por: rotação, espelhamento, inversão e translação, enquanto a classe composta é formada por: rotação-espelhamento, rotação-inversão, rotação-translação e espelhamento-deslizamento. Comumente, também diferencia-se as operações de simetria em *próprias*, que são as rotações ou em *impróprias*, referente as demais operações<sup>15</sup>.

Para moléculas livres, a simetria pode ser plenamente compreendida através de cinco elementos de simetria, sendo um destes a identidade, ou elemento neutro. Os demais elementos de simetria são: eixo de rotação, plano especular ou plano de reflexão, centro de inversão e eixo de rotação-espelhamento<sup>15</sup>. Como neste estudo utiliza-se simetria molecular, a simbologia adotada é a simbologia de Schoenfiles.

1. Eixo de rotação ( $C_n$ ): Este eixo produz a operação de simetria de rotação da molécula, ou seja, a molécula realiza um giro em torno deste eixo de um ângulo que varia de 0 a 360 graus. No entanto, só são permitidas as rotações que não provoquem uma mudança na posição da molécula, ficando o conceito mais evidente ao se observar a Figura 1. O subíndice  $n$  é a ordem da rotação e expressa a fração de um giro completo ( $2\pi/n$ ), sendo  $n$  o maior valor possível. A existência de uma alta simetria rotacional implica que também serão observados outros eixos rotacionais de simetria menor. Por exemplo, a existência de um eixo rotacional com  $n$  igual a 4 (quatro) implica na existência de um eixo rotacional de  $n$  igual a 2 (dois). A nomenclatura desta operação leva em consideração o eixo rotacional de maior ordem.

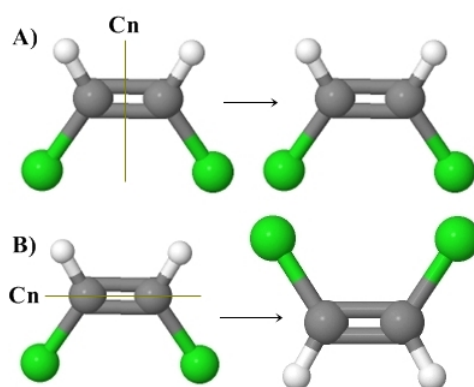


Figura 1 – Exemplos do efeito de uma operação  $C_2$ , rotação de  $180^\circ$  em torno de um eixo. No topo (caso A), não é possível notar nenhuma mudança na posição dos átomos após a rotação e, conseqüentemente esta operação é permitida para a molécula. Já no caso B, após a rotação, percebe-se que os átomos foram movidos, logo a rotação  $C_2$  em torno do eixo indicado não existe para esta molécula.

2. Plano especular ( $\sigma$ ): Produz a operação de simetria de reflexão e promove o intercâmbio dos átomos equivalentes. Um exemplo desta operação de simetria pode ser visualizado com o auxílio da Figura 2. A notação do plano de reflexão pode variar entre: (i)  $\sigma_v$  quando o plano contém o maior eixo de rotação e atravessa o maior número de átomos ou ligações da molécula; (ii)  $\sigma_h$  quando o plano é perpendicular ao eixo de maior ordem ou (iii)  $\sigma_d$ , este plano pode ser considerado como um caso particular de  $\sigma_v$  e pode ser identificado quando cortar ao meio um ângulo formado entre dois eixos rotacionais, bissetrizes destes ângulos. Os subíndices  $v$ ,  $h$  e  $d$  possuem os respectivos significados: vertical, horizontal e diédrico ou diagonal.
3. Centro de inversão ( $i$ ): É a inversão de todos os átomos em relação a um ponto, o centro de inversão. Esta operação promove a mudança nas coordenadas atômicas ( $x,y,z$ ) para  $(-x,-y,$



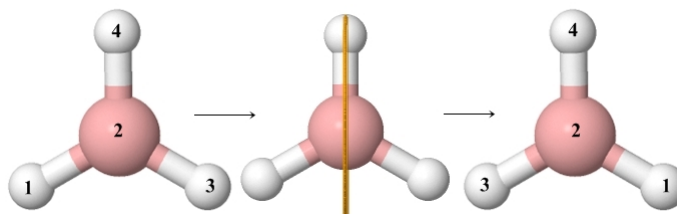


Figura 2 – Exemplo do efeito de uma operação de simetria de reflexão através de um plano vertical,  $\sigma_v$ .

-z). Pode-se visualizar o efeito da operação de simetria de inversão em duas dimensões através da Figura 3.

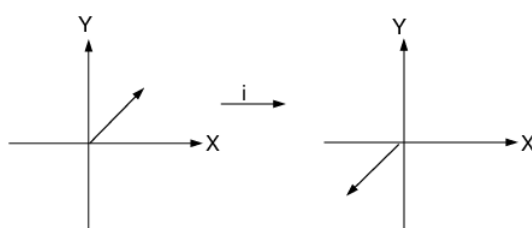


Figura 3 – Exemplo do efeito da operação de simetria de inversão, cujo centro de inversão coincide com a origem do sistema de coordenadas.

4. Eixo de rotação-espelhamento ( $S_n$ ): Produz duas operações de simetria em sequência: efetua-se primeiramente um giro de  $2\pi/n$  radianos e em seguida um espelhamento perpendicular ao eixo. Esta operação de simetria pode ser verificada com o auxílio da Figura 4.

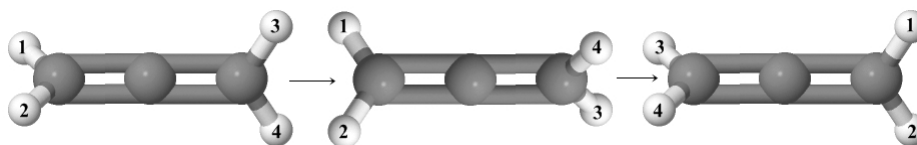


Figura 4 – Exemplo de como ocorre uma operação de simetria de rotação-espelhamento  $S_4$ , onde primeiramente ocorre uma rotação de  $90^\circ$  em torno de um eixo, dada pela regra da mão direita, e em seguida a operação de simetria de espelhamento.

### 3.3 TEORIA DA REPRESENTAÇÃO

Esta teoria foi desenvolvida pelo algebrista George Ferdinand Frobenius e permite representar grupos abstratos em termos de transformações lineares, ou seja, matrizes<sup>18</sup>. Este resultado permite simplificar o tratamento de elementos de grupos através de uma matriz, assim como também permite tratar operações do grupo por multiplicações entre matrizes. Resumidamente, a descoberta de uma representação matricial do grupo significa ter encontrado uma conexão entre manipulações simbólicas de operações e as manipulações algébricas de números<sup>6</sup>.

Uma matriz é a representação das diferentes operações de um grupo que representa o efeito de um operador sobre qualquer base. Para uma molécula pertencente a determinado grupo pontual é possível à existência de diversas bases como, por exemplo, as coordenadas dos átomos, os átomos, coordenadas e átomos ou os vetores dos graus de liberdade de Translações, Rotações e Vibrações. Essas representações podem ser feitas em formas de transformações (matrizes do tipo  $3n \times 3n$ , sendo  $n$  o número de átomos ou elementos), ou permutações (matrizes  $n \times n$ )<sup>15</sup>. Uma representação só é válida se a Tabela de multiplicação for rigorosamente satisfeita. Uma Tabela de multiplicação é uma tabela de  $h$  linhas e  $h$  colunas que é obtida através de uma propriedade da Teoria de Grupo. Tal Tabela lista todos os produtos entre os elementos de um grupo finito, sendo o máximo de elementos a ordem do grupo ao quadrado,  $h^2$ . Como em geral os elementos não são comutativos, os elementos devem ser obtidos na ordem: elemento da coluna vezes o elemento da linha, a intersecção é o elemento gerado<sup>1</sup>. Um exemplo deste tipo de Tabela é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Tabela de Multiplicação das espécies de simetria do grupo pontual  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$

Retirado da referência:  
*Simetria de moléculas e cristais: Fundamentos da Espectroscopia Vibracional*<sup>15</sup>.

Se as matrizes não obedecem à Tabela de multiplicação do grupo pontual, então as matrizes estão erradas. Isto vale para qualquer tipo de matriz do grupo pontual<sup>15</sup>.

### 3.4 TABELAS DE CARACTERES

Uma tabela de caracteres é o resultado final de todas as etapas da aplicação das técnicas formais da Teoria de Grupos em moléculas e resume as principais características de simetria de um determinado grupo pontual. A classificação de uma dada molécula no seu respectivo grupo pontual é um processo de comparação das operações de simetria permitidas para a molécula com as operações de simetria que caracterizam um determinado grupo pontual. Para facilitar a classificação do grupo, geralmente utiliza-se de Fluxogramas como o exemplificado na Figura 5.

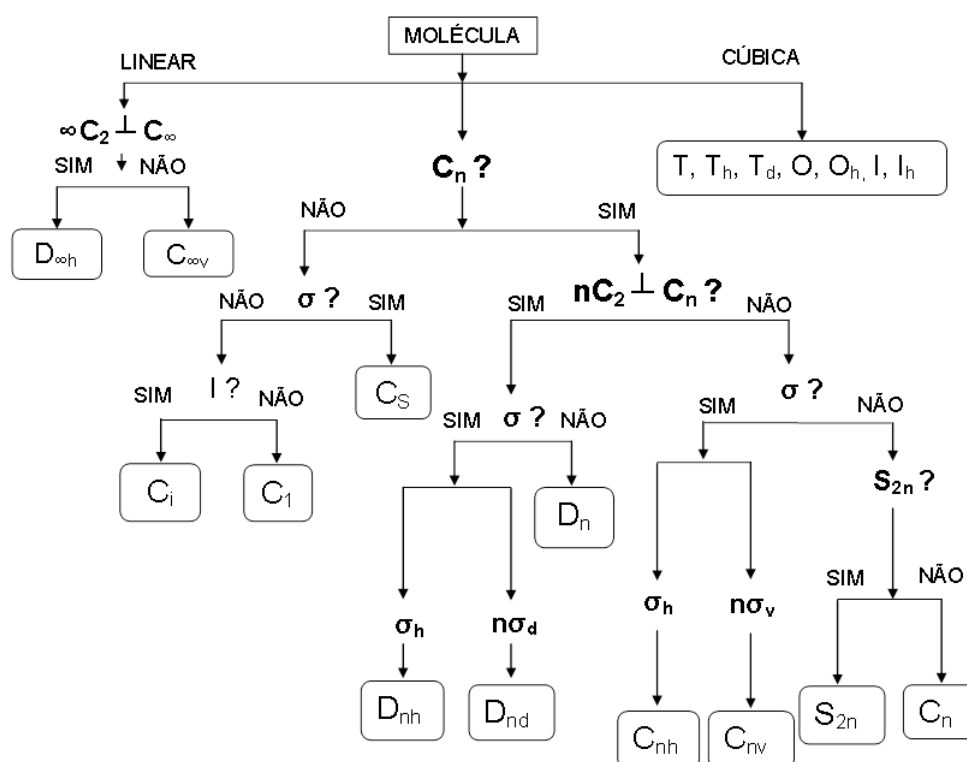


Figura 5 – Fluxograma utilizado para a classificação do grupo pontual de moléculas.

A nomenclatura caracteres é oriunda da utilização da Teoria da Representação, a qual fornece o caráter da matriz de coordenadas após operar determinada operação de simetria. O caráter de uma matriz é dado pela soma dos elementos da diagonal principal. A função do caractere é informar como uma molécula ou função como um orbital atômico, por exemplo, é

afetado por uma dada operação de simetria<sup>19</sup>. Da aplicação de uma operação de simetria, pode-se somente observar dois resultados: (i) um comportamento simétrico em relação à operação de simetria, representado pelo número (1), ou (ii) um comportamento antissimétrico, representado pelo número (-1)<sup>15</sup>. Em algumas tabelas de caracteres é possível encontrar valores como 0, 2 ou 3. Estes valores são obtidos através de espécies de simetria degeneradas e são obtidos através da soma dos caracteres. Pode-se separar os caracteres em: irreduzíveis (1 ou -1), os quais não podem ser mais simplificados ou redutíveis, caracteres que podem ser reduzidos à caracteres irreduzíveis através do uso da fórmula de redução. Caracteres redutíveis são obtidos quando determinada operação de simetria é operada sobre todos os graus de liberdade da molécula. O conjunto dos caracteres redutíveis é chamado de representação redutível,  $\Gamma_r$ , e pode ser obtido para todos os graus de liberdade ou para apenas um. Para deixar esta ideia mais clara, pode-se citar como exemplo o grau de liberdade rotacional, que possui a seguinte representação redutível: (3 -1 -1 -1). Tal representação é a soma dos graus de liberdade rotacionais.

Uma tabela de caracteres é composta por 3 (três) Campos, como exemplificado na Tabela 2.

Tabela 2 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$ .

Campo 1	Campo 2				Campo 3		
$C_{2v}$	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_v(XZ)$	$\sigma_v(YZ)$			
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$	$z^3, z(x^2 - y^2)$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$	$xyz$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$	$xz^2, x(x^2 - 3y^2)$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$	$yz^2, y(3x^2 - y^2)$

Fonte: Retirado da referência *Symmetry and Spectroscopy: An introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

Através da tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$  (Tabela 2), o processo de descrição de cada campo torna-se muito simples. No Campo 1, estão contidas as espécies de simetria de Mulliken. Tais espécies são fundamentais em uma tabela de caracteres e fornecem a informação sobre o conjunto de caracteres irreduzíveis de determinada linha, o qual é denominado de representação irreduzível,  $\Gamma_i$ . Os símbolos de Mulliken têm por objetivo fornecer duas informações. A primeira informação é retirada das letras como, por exemplo,  $A$  e  $T$  e é responsável por informar a degenerescência dos caracteres, mais precisamente a dimensão da matriz irreduzível<sup>15</sup>. Assim, usam-se as letras  $A$  e  $B$  para caracteres unidimensionais, para uma degenerescência igual a 2 usa-se  $E$  e para degenerescências maiores como 3, 4 e 5 utiliza-se  $T$ ,  $G$  e  $H$ , respectivamente. A segunda informação é obtida dos subíndices e é responsável por informar qual o efeito ocasionado na simetria dos graus de liberdade ou determinada função ao se operar as operações de

simetria  $C_n$ ,  $i$ ,  $\sigma_v$  e  $\sigma_v$ <sup>15</sup>. Por exemplo, a espécie de simetria  $B_1$ , apresentada na Tabela 2, tem por objetivo informar que os graus de liberdade de translação, no eixo  $x$ , e rotação, eixo  $y$ , possuem um comportamento antissimétrico com relação ao eixo de simetria. Acima das espécies de simetria, encontra-se disposto o grupo pontual ao qual a tabela de caracteres pertence. Na coluna do meio, Campo 2, encontram-se dispostas as operações de simetria do grupo pontual e seus respectivos caracteres. Neste campo também é possível identificar as classes em determinadas tabelas de caracteres. As classes são formadas quando um elemento de simetria dá origem a duas ou mais operações de simetria distintas como, por exemplo, a rotação ternária ( $2C_3$ ) no sentido horário e anti-horário na molécula da amônia. É também no Campo 2 que se obtém a ordem do grupo pontual. A ordem do grupo pontual é a soma das operações de simetria do grupo. Para concluir a explicação geral de uma tabela de caracteres falta apenas o Campo 3. Neste campo estão listados os graus de liberdade de translação, rotação e vibração das moléculas, os quais informam sobre as regras de seleção de algumas espectroscopias. As regras de seleção que determinam quais vibrações são ativas no infravermelho são obtidas analisando as espécies de simetria dos vetores de translação  $T_x$ ,  $T_y$  e  $T_z$ . De maneira análoga, as regras de seleção da espectroscopia Raman podem ser obtidas analisando-se os produtos das translações  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $xy$ , etc.

Uma tabela de caracteres pode ser sistematicamente construída com base nos Teoremas da ortogonalidade<sup>20</sup>, sendo eles:

1. A representação irredutível totalmente simétrica está presente em todos os grupos pontuais.
2. Para qualquer representação irredutível de uma tabela de caracteres, se seus caracteres forem elevados ao quadrado e multiplicados pelo número de operações de simetria e então forem somados o resultado será a ordem do grupo pontual.
3. O produto de qualquer duas representações irredutíveis multiplicadas pela sua classe e então somadas sempre é igual a zero.
4. Uma tabela de caracteres é sempre quadrada.
5. Caracteres são independentes da escolha do sistema de coordenadas.

### 3.5 PROGRAMA SYMMETRY

Este programa foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa com o intuito de automatizar a localização de elementos de simetria de uma molécula qualquer. O procedimento para localizar os elementos de simetria é baseado na divisão da molécula em subgrupos de átomos

simetricamente equivalentes (ASE) que são analisados separadamente, como se fossem uma única molécula. ASE são átomos do mesmo elemento que são intercambiados entre si pela ação de uma operação de simetria<sup>13</sup>. Por exemplo, na Figura 2 representa-se esta operação através dos átomos de hidrogênio na molécula de borano ao sofrerem uma operação de simetria de reflexão de um plano vertical. Esta abordagem é vantajosa em vários aspectos, sendo eles: os algoritmos são invariantes à orientação molecular, custo computacional baixo e as principais informações necessárias para encontrar os elementos de simetria são as distâncias interatômicas e os momentos principais de Inércia dos átomos simetricamente equivalentes. Para maiores informações sobre a teoria e a metodologia utilizada no programa, recomenda-se a leitura das referências<sup>7, 13</sup>.

### 3.6 REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS DOS MOVIMENTOS DE TRANSLAÇÃO, ROTAÇÃO E VIBRAÇÃO DA MOLÉCULA DE ÁGUA

A fim de verificar quantos graus de liberdade vibracionais uma molécula não linear qualquer possui basta aplicar a regra  $(3N - 6)$ , onde o número 6 é referente a soma dos 3 graus de liberdade translacionais com os 3 graus de liberdade rotacionais e  $N$  é o número de átomos da molécula. Para moléculas lineares, a quantidade de modos normais de vibração é calculada por  $(3N - 5)$ , pois estas moléculas apresentam somente 2 graus de liberdade rotacionais. Aplicando a regra para a molécula de água é possível constatar que dos 9 graus de liberdade existentes, apenas 3 destes são modos normais de vibração.

Para identificar a simetria dos graus de liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais de uma dada molécula, é interessante ter o conhecimento de que a posição e o movimento dos átomos no espaço tridimensional são representados pelos vetores dispostos em (1).

$$\vec{r} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \text{ e } \vec{v} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (1)$$

onde  $\vec{r}$  é o vetor que representa a posição e  $\vec{v}$  o movimento linear. Por isso, é conveniente representar as operações de simetria na forma matricial. Por exemplo, sabendo que a molécula de água pertence ao grupo pontual  $C_{2v}$ , pode-se então representar as operações de simetria deste grupo de acordo com as matrizes apresentadas em (2).

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; C_{2(z)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \sigma_{v(xz)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}; \sigma_{v(yz)} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Apresentadas as matrizes das operações de simetria, Equação (2), para iniciar a determinação da representação irreduzível da molécula de água considerou-se o movimento de translação. Este movimento pode ser representado por um vetor velocidade do centro de massa, como mostra a Equação (3).

$$\vec{T} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \vec{i} T_x + \vec{j} T_y + \vec{k} T_z \quad (3)$$

Sendo,

$$\vec{i} T_x = \begin{bmatrix} x' \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \vec{j} T_y = \begin{bmatrix} 0 \\ y' \\ 0 \end{bmatrix} \text{ e } \vec{k} T_z = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ z' \end{bmatrix}$$

vetores que representam os movimentos de translação nas direções  $x, y$  e  $z$ , respectivamente. Agora, é analisado o comportamento de  $\vec{T}$  perante as operações do grupo. Primeiramente, operando a operação de simetria identidade sobre o vetor de translação, obtém-se:

$$E \cdot \vec{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \vec{i} T_x + \vec{j} T_y + \vec{k} T_z = \vec{T} \quad (4)$$

Ao analisar a Equação (4), pode-se verificar que os caracteres irreduzíveis da identidade são iguais a 1 para as 3 translações, isto deve-se ao fato de que a operação de simetria de identidade não realiza nenhum movimento na molécula. Já ao operar a operação de rotação sobre o vetor translação, obtém-se a Equação (5), a seguir.

$$C_2 \cdot \vec{T} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x' \\ -y' \\ z' \end{bmatrix} = -\vec{i}T_x - \vec{j}T_y + \vec{k}T_z \quad (5)$$

Note que a operação de simetria de rotação produz um movimento na molécula de água. Tal movimento permuta o sinal das translações  $x$  e  $y$  e, conseqüentemente obtém-se os caracteres (-1). Contudo, a translação no eixo  $z$  não é afetada pela operação e, portanto seu caractere permanece igual a (1). Ao se repetir o procedimento apresentado, para as demais operações do grupo, torna-se possível construir a Tabela 3.

Tabela 3 – Resultado da aplicação das operações de simetria do grupo pontual  $C_{2v}$  no vetor de translação.

	E	$C_{2z}$	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
$T_x$	1	-1	1	-1
$T_y$	1	-1	-1	1
$T_z$	1	1	1	1

Para determinar os caracteres do movimento de rotação, torna-se necessário compor um vetor que possa descrever este movimento. Este vetor é o momento angular  $\vec{L}$ . O momento angular de um objeto que executa um movimento de rotação pode ser consultado através da Equação (6), apresentada a seguir.

$$\vec{L} = m \cdot (\vec{r} \times \vec{v}) \quad (6)$$

Onde  $\vec{r}$  é a posição do objeto,  $\vec{v}$  sua velocidade linear e  $m$  a massa da partícula. É conhecido que o produto vetorial pode ser obtido resolvendo-se um determinante. A forma geral do determinante a ser resolvido é apresentada na Equação (7).

$$\vec{L} = m \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ x' & y' & z' \end{vmatrix} = \vec{i}L_x + \vec{j}L_y + \vec{k}L_z \quad (7)$$



Onde,  $\vec{i} L_x$ ,  $\vec{j} L_y$  e  $\vec{k} L_z$  representam o movimento de rotação em torno do eixo-x, eixo-y e eixo-z respectivamente, com:

$$\begin{aligned} L_x &= m(yz' - zy') \\ L_y &= m(zx' - xz') \\ L_z &= m(xy' - yx'). \end{aligned}$$

Portanto, o resultado de uma operação de simetria sobre  $\vec{L}$  é avaliado construindo um novo vetor momento angular, onde os vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{v}$  sofreram a ação da operação de simetria. Por exemplo:

$$\begin{aligned} C_{2(z)} \cdot \vec{L} &= m(C_{2(z)} \cdot \vec{r}) \times (C_{2(z)} \cdot \vec{v}) \\ C_{2(z)} \cdot \vec{L} &= m \cdot \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \\ C_{2(z)} \cdot \vec{L} &= m \cdot \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -x' \\ -y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ -x & -y & z \\ -x' & -y' & z' \end{bmatrix} \\ C_{2(z)} \cdot \vec{L} &= \vec{i} m(-yz' + zy') + \vec{j} m(-zx' + xz') + \vec{k} m(xy' + yx') \\ C_{2(z)} \cdot \vec{L} &= -\vec{i} L_x - \vec{j} L_y + \vec{k} L_z \end{aligned}$$

Assim, agrupando-se o resultado da operação de simetria identidade, que não produz nenhum movimento, e o resultado da operação de simetria de rotação de  $180^\circ$ , sobre o vetor de rotação obtido anteriormente, pode-se compor a Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado da aplicação das operações de simetria identidade e rotação de  $180^\circ$  no vetor de rotação.

	E	$C_{2(z)}$
$R_x$	1	-1
$R_y$	1	-1
$R_z$	1	1

Procedendo de forma análoga, obtém-se os caracteres das demais operações de simetria. Para facilitar as análises pode-se utilizar as seguintes regras: (i) Quando o vetor rotação é paralelo ao eixo de rotação, o sentido da rotação não é alterada e, portanto o carácter é 1; (ii) Quando o vetor rotação é perpendicular ao eixo de rotação o sentido da rotação é alterada, o carácter é -1; (iii) Quando o vetor rotação é perpendicular ao plano de reflexão o sentido da rotação permanece igual e; (iv) Quando o vetor rotação é paralelo ao plano de reflexão o sentido da rotação é alterada<sup>15</sup>. Os resultados obtidos pela aplicação de todas as operações de simetria sobre o vetor rotação podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado da aplicação das operações de simetria do grupo pontual  $C_{2v}$  no vetor de rotação.

	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
$R_x$	1	-1	-1	1
$R_y$	1	-1	1	-1
$R_z$	1	1	-1	-1

Os caracteres e as representações irreduzíveis dos movimentos de vibração da água serão obtidos a partir da orientação espacial apresentada na Figura 6. Para identificar a simetria dos modos normais de vibração, as operações de simetria serão aplicadas aos 9 graus de liberdade da molécula de água. O resultado deste procedimento é a representação redutível. A representação redutível é uma combinação linear de caracteres das representações irreduzíveis e a sua composição pode ser determinada usando operadores de projeção.

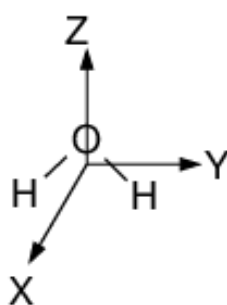


Figura 6 – Orientação espacial adotada para a molécula de água.

A representação matricial da operação identidade para os 9 graus de liberdade da água é dada em (8), a seguir.

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

A identidade, Eq. (8), quando aplicada em todos os graus de liberdade da molécula alvo (água) gera a Equação (9).

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{H_{A1}} \\ y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \\ x_{O_{A2}} \\ y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A3}} \\ y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{H_{A1}} \\ y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \\ x_{O_{A2}} \\ y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A3}} \\ y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \end{bmatrix} \quad (9)$$

Através da Equação (9), é possível verificar, matematicamente, que a operação de simetria de identidade não produz nenhum movimento na molécula de água, de modo que o caráter ( $\chi_r$ ), soma dos elementos da diagonal principal, da matriz é igual a 9. A operação de simetria de identidade é encontrada em todos os grupos pontuais e a mesma é necessária na definição formal de um grupo. A segunda operação de simetria a ser aplicada sobre todos os graus de liberdade da molécula de água é a rotação  $C_{2(z)}$ . Aplicando a rotação  $C_{2(z)}$  em todos os graus de liberdade obtém-se a Equação (10), apresentada a seguir.

$$C_{2(z)} \cdot \begin{bmatrix} x_{H_{A1}} \\ y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \\ x_{O_{A2}} \\ y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A3}} \\ y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{H_{A1}} \\ y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \\ x_{O_{A2}} \\ y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A3}} \\ y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_{H_{A3}} \\ -y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \\ -x_{O_{A2}} \\ -y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ -x_{H_{A1}} \\ -y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \end{bmatrix} \quad (10)$$

A primeira matriz ( $9 \times 9$ ), da Equação (10), é a matriz da operação de simetria  $C_{2(z)}$ , a segunda é a matriz coluna que representa as coordenadas iniciais de cada átomo da molécula, a base da representação, e finalmente a última matriz coluna que representa as coordenadas  $x, y, z$  da molécula após a operação de simetria. O caráter da matriz  $C_{2(z)}$  obtido é igual a -1.

A terceira operação de simetria é a reflexão  $\sigma_{v(xz)}$ , que quando operada sobre todos os graus de liberdade fornece a Equação (11), mostrada a seguir.

$$\sigma_{v(xz)} \cdot \begin{bmatrix} x_{H_{A1}} \\ y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \\ x_{O_{A2}} \\ y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A3}} \\ y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{H_{A1}} \\ y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \\ x_{O_{A2}} \\ y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A3}} \\ y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{H_{A3}} \\ -y_{H_{A3}} \\ z_{H_{A3}} \\ x_{O_{A2}} \\ -y_{O_{A2}} \\ z_{O_{A2}} \\ x_{H_{A1}} \\ -y_{H_{A1}} \\ z_{H_{A1}} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Visto o efeito de três das quatro operações de simetria permitidas para a água, para que as operações, permitidas, sejam finalizadas, basta operar o segundo plano de reflexão sobre as coordenadas da molécula de água. Operando o plano de reflexão  $\sigma_{v(yz)}$ , obtém-se a Equação (12).

$$\sigma_{v(yz)} \cdot \begin{bmatrix} x_{HA1} \\ y_{HA1} \\ z_{HA1} \\ x_{OA2} \\ y_{OA2} \\ z_{OA2} \\ x_{HA3} \\ y_{HA3} \\ z_{HA3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{HA1} \\ y_{HA1} \\ z_{HA1} \\ x_{OA2} \\ y_{OA2} \\ z_{OA2} \\ x_{HA3} \\ y_{HA3} \\ z_{HA3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x_{HA1} \\ y_{HA1} \\ z_{HA1} \\ -x_{OA2} \\ y_{OA2} \\ z_{OA2} \\ -x_{HA3} \\ y_{HA3} \\ z_{HA3} \end{bmatrix} \quad (12)$$

Os resultados obtidos até agora podem ser agrupados, de modo a gerar representação redutível ( $\Gamma_r$ ) da molécula, a qual pode ser consultada com o auxílio da Tabela 6.

Tabela 6 – Representação redutível obtida para a molécula de água.

	E	$C_{2(z)}$	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
$\Gamma_r$	9	-1	1	3

De posse dos resultados contidos nas Tabelas 3, 5 e 6, para que o processo de atribuição seja concluído, é necessário compará-los com a tabela de caracteres do grupo pontual ( $C_{2v}$ , Tabela 2). Sendo assim, observe que a primeira representação irreduzível da Tabela 2, primeira linha de cima para baixo, é composta por apenas caracteres irreduzíveis iguais a 1, devido a esta característica, a mesma é denominada de representação irreduzível totalmente simétrica,  $A_1$ , e está presente em todos os grupos pontuais. Logo em seguida nesta mesma linha é possível encontrar a letra  $z$ . Tal letra representa o vetor de translação no eixo- $z$  e foi obtida utilizando dos mesmos recursos aqui empregados. Utilizando-se deste raciocínio de comparação, pode-se distribuir todos os demais graus de liberdade no Campo 3, obtendo com isso seus símbolos de Mulliken. Isto será de grande importância na classificação dos modos normais de vibração. Para identificar e quantificar os modos normais de vibração da molécula de água é necessário realizar a decomposição da representação redutível (Tabela 6). Uma maneira de decompor uma representação redutível é utilizando a Equação de redução<sup>4</sup>, dada por:

$$a_i = (1/h) \sum_R (\chi^R \cdot \chi_i^R \cdot C^R) \quad (13)$$

onde,  $a_i$  o número de vezes que a representação irreduzível aparece na representação reduzível,  $h$  a ordem do grupo pontual,  $R$  é uma operação do grupo,  $\chi^R$  é o carácter da representação reduzível da operação  $R$  da representação reduzível,  $\chi_i^R$  é o carácter da representação irreduzível  $R$  e  $C^R$  é o número de membros da classe a que  $R$  pertence. Aplicando a Equação (13), obtém-se a seguinte representação total ( $\Gamma_{tot}$ ):

$$\Gamma_{tot} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 \quad (14)$$

Dada a Equação 14, a próxima etapa é determinar as representações irreduzíveis dos modos normais de vibração. Estas são obtidas subtraindo-se da representação total os graus de liberdade referentes aos movimentos de translação e rotação:

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot} \quad (15)$$

onde,  $\Gamma_{tot}$  é a representação reduzível dos  $3N$  graus de liberdade e  $\Gamma_{vib}$ ,  $\Gamma_{trans}$  e  $\Gamma_{rot}$  são, respectivamente, as representações reduzíveis dos graus de liberdade vibracional, translacional e rotacional<sup>4</sup>. Os dados sobre as representações translacionais e rotacionais são obtidos da consulta da tabela de caracteres do grupo pontual ou através do processo apresentado anteriormente. A Equação (15) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\Gamma_{vib} = (3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2) - (A_1 + B_1 + B_2) - (A_2 + B_1 + B_2) \quad (16)$$

Através da resolução da Eq. (16) é possível verificar que os três modos normais de vibração da molécula de água estão dispostos em duas simetrias  $A_1$  e uma simetria  $B_2$  e, portanto, a classificação de todos os graus de liberdade da molécula de água foi concluída. Obtidas as simetrias dos modos normais de vibração torna-se possível prever quais destes serão ativos nas espectroscopias de absorção no infravermelho e Raman. Como comentado anteriormente, tal informação pode ser obtida com auxílio das regras de seleção de ambas espectroscopias, as quais encontram-se resumidas no campo 3 de uma tabela de caracteres. Assim, ao consultar a tabela de caracteres do grupo pontual  $C_{2v}$ , pode-se prever que todos os modos normais de vibração da molécula de água irão ser ativos nas espectroscopias de infravermelho e Raman, ou seja, espera-se observar em espectro experimental três transições fundamentais para cada espectroscopia, não levando em consideração a intensidade do sinal ou a resolução da mesma. As respectivas frequências dos modos normais de vibração encontram-se dispostas na Tabela 7 e o tipo de vibração molecular observada é mostrado na Figura 7.

Tabela 7 – Atividade dos modos normais de vibração da molécula de água nas espectroscopias de Infravermelho e Raman e suas respectivas frequências para o estado vapor.

Transição	Frequência / $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	Simetria	Infravermelho	Raman
1	3756	$B_2$	Sim	Sim
2	3652	$A_1$	Sim	Sim
3	1596	$A_1$	Sim	Sim

<sup>1</sup> Retirado da referência *Spectrometric identification of Organic Compounds*<sup>21</sup>.

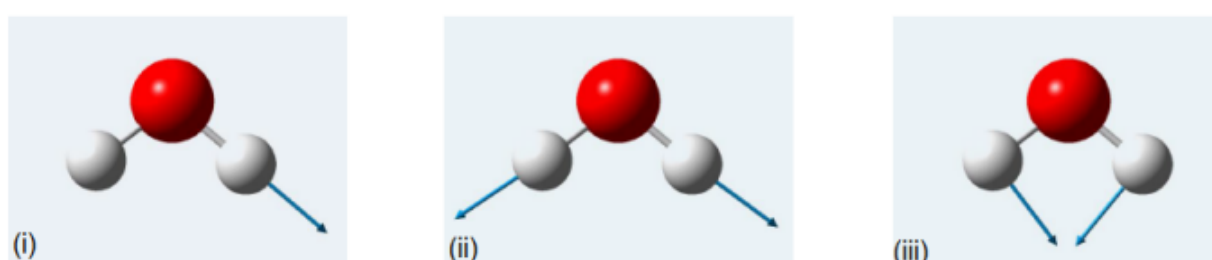


Figura 7 – Representação esquemática dos três modos normais de vibração da molécula de água: (i) deformação axial assimétrica, (ii) deformação axial simétrica e (iii) deformação angular simétrica no plano.

### 3.7 ORIENTAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE SIMETRIA NO ESPAÇO DE ACORDO COM AS EXIGÊNCIAS DAS TABELAS DE CARACTERES

Nas Tabelas de Caracteres disponíveis em livros de simetria e espectroscopia, os elementos de simetria de cada uma das operações de simetria do grupo pontual em questão possuem uma orientação espacial bem definida e que deve ser respeitada ao se utilizar a tabela. Caso isso não aconteça, pode haver equívocos na atribuição das representações irredutíveis. Em algumas tabelas de caracteres, a orientação das operações de simetria pode ser verificada através de uma simples leitura, já em outras um maior conhecimento sobre a construção da tabela de caracteres é requerido. Felizmente, a orientação dos elementos de simetria pode ser “descoberta” através de um simples procedimento de comparação dos caracteres dos movimentos de translação (ou rotação) e seus produtos.

Para ilustrar o processo de descoberta das orientações das operações de simetria será utilizada a molécula de água. De acordo com a ordem da tabela de caracteres, a primeira operação

de simetria a ser apresentada é a operação de rotação própria de  $180^\circ$ . A localização da operação de simetria de rotação de maior ordem é sempre a localização mais trivial, pois por convenção o maior eixo de rotação própria sempre deve ser disposto de modo a coincidir com o eixo  $z$ . No entanto, mesmo sem o conhecimento desta convenção é possível determinar a disposição espacial do eixo desta rotação. Como trata-se de um procedimento do tipo “tentativa e erro”, vamos supor que o eixo  $C_2$  seja paralelo ao eixo  $y$ , conforme é ilustrado na Figura 8. O próximo passo é operar este  $C_2$ , por exemplo, sobre as translações  $T_x$  e  $T_y$ , conforme é mostrado em (17).

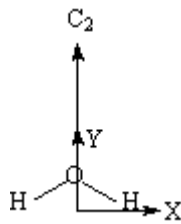


Figura 8 – Possível disposição do eixo de rotação  $C_2$  num sistema de coordenadas cartesianas.

$$C_{2y} \cdot \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -T_x \\ T_y \end{bmatrix} \quad (17)$$

De acordo com a Eq. (17), a rotação  $C_{2y}$  troca o sinal da translação  $T_x$ , mas não da  $T_y$ . Portanto, o carácter da operação  $C_{2y}$  sobre o produto  $T_x T_y$  será -1:

$$T_x T_y \xrightarrow{C_{2y}} (-T_x) T_y$$

O produto  $T_x T_y$  aparece no campo 3 da tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$  como “xy”, no entanto, seu carácter para a operação  $C_2$  é igual a 1. Portanto, o elemento de simetria da operação  $C_2$  não é o eixo  $y$  e um novo eixo deve ser escolhido. Numa nova tentativa, pode-se escolher o eixo  $x$ . Neste caso temos a Eq. (18), apresentada a seguir.

$$C_{2x} \cdot \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_x \\ T_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_x \\ -T_y \end{bmatrix} \quad (18)$$

Como apenas uma translação trocou de sinal, o carácter do produto  $T_x T_y$  será novamente -1, excluído também este eixo. Por eliminação, o eixo correto é o eixo  $z$ .



## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho contém a segunda parte da metodologia utilizada para automatizar o uso de simetria dentro do programa PLACZEK. Numa primeira etapa, que foi abordada no TCC do aluno Otávio Beruski<sup>13</sup>, foi desenvolvido o programa SYMMETRY para encontrar as operações de simetria e o grupo pontual molecular. Este TCC trata do problema de como correlacionar as operações de simetria encontradas pelo programa SYMMETRY com as operações de simetria das tabelas de caracteres disponíveis em livros de simetria e espectroscopia. Esta associação permite que estas tabelas possam ser usadas pelo programa PLACZEK para atribuir as representações irreduzíveis dos modos normais de vibração e também prever quais transições serão ativas nos espectros de infravermelho e Raman.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Explicar detalhadamente como é construída a matriz de rotação usada para reorientar uma molécula de forma que seus elementos de simetria coincidam com aqueles da tabela de caracteres.
- Estudar as tabelas de caracteres para determinar quais grupos pontuais possuem ambiguidade na atribuição das operações de simetria.
- Apresentar as convenções adotadas internacionalmente para rotular as operações de simetria dos grupos pontuais.
- Implementar o cálculo da matriz de rotação em um programa escrito em linguagem Fortran e testá-lo em diversas moléculas pertencentes a diferentes grupos pontuais.

## 5 METODOLOGIA

Em química teórica, uma das informações mais necessárias para realização de um cálculo é a geometria molecular, ou seja, as coordenadas dos átomos que compõe a molécula. Normalmente, as coordenadas são obtidas usando programas especializados como, por exemplo, o MOLDEN<sup>22</sup>. Estes programas produzem um conjunto de coordenadas que não leva em conta as exigências das tabelas de caracteres, por isso raramente um elemento de simetria terá a orientação demandada pela tabela do grupo da molécula em estudo. Um exemplo disto é mostrado na Tabela 8, onde através das coordenadas da molécula de água é possível constatar que esta molécula está contida no plano  $xz$  e, portanto o eixo de rotação  $C_2$  que esta molécula possui, encontra-se em algum lugar deste plano. Conforme vimos na tabela de caracteres do grupo da água ( $C_{2v}$ , Tabela 2), o eixo  $C_2$  deve ser o eixo  $z$ . Isto posto, para que possamos usar a Tabela 2, precisamos reorientar a molécula de água de forma que este eixo e os dois planos de reflexão sejam aqueles indicados pela tabela.

Tabela 8 – Coordenadas Cartesianas (em angstrom) da molécula de água.

Átomos	x	y	z
O	-0,02183	0,00000	-0,01538
H	0,01971	0,00000	0,94521
H	0,89778	0,00000	-0,29650

Através das coordenadas atômicas da molécula é possível executar o programa SYMMETRY e com isso obter tanto o grupo pontual ao qual a molécula pertence quanto uma matriz constituída pelos vetores dos elementos de simetria deste grupo, denominada de  $\mathbf{S}_u$ . A matriz  $\mathbf{S}_u$  sempre será do tamanho  $\mathbf{S}_u^{3 \times N}$ , onde  $N$  é o número de vetores que serão usados no processo de reorientação molecular. A forma geral de  $\mathbf{S}_u$  é apresentada em (19).

$$\mathbf{S}_u = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_n \\ y_1 & y_2 & \cdots & y_n \\ z_1 & z_2 & \cdots & z_n \end{bmatrix}_{3 \times N} \quad (19)$$

Para a molécula de água, que possui 3 operações de simetria, a matriz  $\mathbf{S}_u$  determinada após executar o programa SYMMETRY encontra-se disposta em (20).

$$\mathbf{S}_{\mathbf{u}} = \begin{matrix} & C_2 & \sigma_v & \sigma_v \\ \begin{bmatrix} 0,81656 & -0,57737 & 0,00000 \\ 0,00000 & -0,00000 & 1,00000 \\ 0,57726 & 0,81648 & 0,00000 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (20)$$

Os elementos de simetria mostrados na Eq. (20) estão ilustrados na Figura 9. De posse de  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ , o segundo passo para a reorientação molecular é obter a matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  do grupo pontual da molécula. A matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  tem as mesmas dimensões da matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$  e cada coluna sua corresponde as mesmas operações de simetria de  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ . A matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  diferencia-se da matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$  através dos vetores que caracterizam cada operação de simetria. Em  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$ , estes vetores são determinados pela tabela de caracteres do grupo pontual da molécula. A matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  para o grupo  $C_{2v}$  é mostrada na Eq. (21).

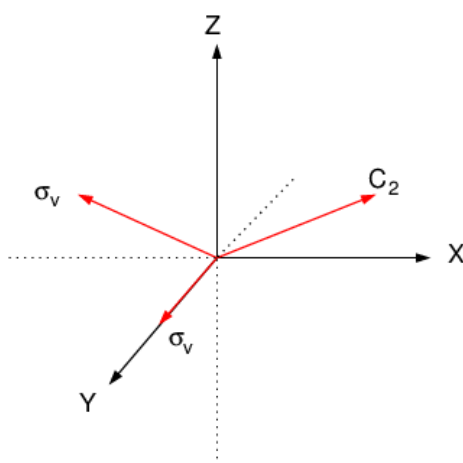


Figura 9 – Representação dos vetores da matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ .

$$\mathbf{S}_{\mathbf{t}} = \begin{matrix} & C_{2(z)} & \sigma_v(xz) & \sigma_v(yz) \\ \begin{bmatrix} 0,00000 & 0,00000 & 1,00000 \\ 0,00000 & 1,00000 & 0,00000 \\ 1,00000 & 0,00000 & 0,00000 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (21)$$

A primeira coluna de  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  corresponde ao versor  $\vec{k}$  pois o elemento de simetria da rotação  $C_2$  é colinear ao eixo z. Com relação aos planos de reflexão verticais, os vetores dispostos em (21) são referentes aos vetores que são perpendiculares aos planos, ou seja, os vetores normais dos planos. O mesmo raciocínio é empregado na matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ . A disposição dos vetores de  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  no espaço pode ser verificada com o auxílio da Figura 10.

Visto que o programa SYMMETRY utiliza as coordenadas cartesianas geradas através

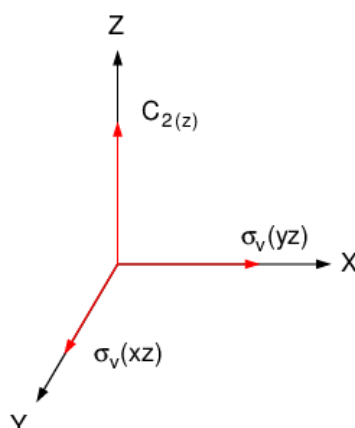


Figura 10 – Representação dos vetores das operações de simetria no espaço segundo exigências da Tabela de Caracteres do Grupo pontual.

de programas que não levam em conta as exigências das tabelas de caracteres, os elementos de simetria encontrados podem ter qualquer orientação espacial. A metodologia de reorientação propõe que a molécula alvo sofra uma rotação para que os elementos de simetria na nova orientação coincidam com aqueles da tabela de caracteres. A matriz de rotação é construída a partir de  $\mathbf{S}_u$  e  $\mathbf{S}_t$ , conforme é mostrado a seguir:

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}_t \mathbf{S}_t^T (\mathbf{S}_u \mathbf{S}_t^T)^{-1} \quad (22)$$

Onde,  $\mathbf{S}_t^T$  é a matriz transposta de  $\mathbf{S}_t$  e  $(\mathbf{S}_u \mathbf{S}_t^T)^{-1}$  é a inversa do produto entre as matrizes  $\mathbf{S}_u$  e  $\mathbf{S}_t$  transposta. Para o exemplo da água temos:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 0,00000 & 1,00000 & 0,00000 \\ -0,57726 & 0,00000 & 0,81656 \\ 0,81648 & 0,00000 & 0,57737 \end{bmatrix} \quad (23)$$

De posse da matriz de rotação, basta multiplicá-la pelas coordenadas iniciais da molécula alvo (água, Tabela 8) para obter as coordenadas atômicas da nova orientação, dispostas na Tabela 9.

Executando novamente o programa SYMMTERY, mas desta vez com as coordenadas cartesianas da Tabela 9, obteve-se uma nova matriz  $\mathbf{S}_u$ . Contudo, esta nova matriz é idêntica a matriz  $\mathbf{S}_t$  e, portanto o problema da orientação foi resolvido. O efeito da matriz de rotação sobre o eixo  $C_2$  da água é mostrado na Figura 11. Para os demais elementos de simetria o procedimento é análogo e acontecem na mesma etapa. Após a reorientação, o eixo  $C_2$  é colinear ao eixo z,

Tabela 9 – Coordenadas Cartesianas (em angstrom) obtidas para molécula de água após a reorientação da mesma para atender as exigências da tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$ .

Átomos	x	y	z
O	0,00000	0,00004	-0,02670
H	0,00000	0,76044	0,56183
H	0,00000	-0,76036	0,56184

conforme exige a tabela do grupo  $C_{2v}$ .

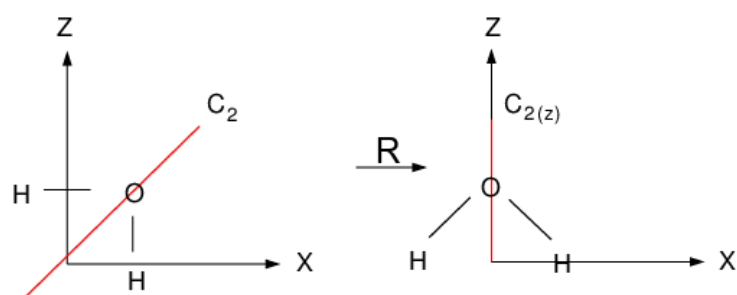


Figura 11 – Representação esquemática do efeito de rotação molecular sobre a posição do eixo de rotação da molécula de água.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão discutidos separadamente para cada grupo pontual (GP). As coordenadas cartesianas atômicas foram geradas pelo programa MOLDEN e são expressas com uma precisão de  $10^{-3}$  Angstrom para questão de clareza. Em alguns grupos pontuais incorporou-se à metodologia de reorientação as sugestões dadas segundo Mulliken<sup>16</sup> para resolver o problema de ambiguidade nas espécies de simetria  $B_{ip}$ , as quais serão comentadas ao longo do texto. Para todas as moléculas avaliadas no estudo a convenção do maior eixo de simetria foi seguida, e estará disposta na primeira coluna da matriz  $\mathbf{S}_u$  que contém as coordenadas cartesianas do vetor colinear ao  $C_n$ .

### 6.1 GRUPO PONTUAL: $C_{2v}$

Avaliar a metodologia proposta em moléculas pertencentes a este GP é de muito interesse, pois é muito comum encontrar moléculas desta simetria. Pode-se citar como exemplo deste GP as seguintes moléculas: tetrafluoreto de enxofre, orto-diclorobenzeno e a molécula de perileno. Para avaliar se a metodologia de reorientação seria eficaz neste GP utilizou-se as moléculas de tetrafluoreto de enxofre e orto-diclorobenzeno. A maneira de trabalho utilizada na rotação molecular do GP  $C_{2v}$  é ilustrada no fluxograma mostrado na Figura 12. Neste fluxograma, Fig. 12, a primeira ação é obter as coordenadas cartesianas atômicas da molécula alvo. Logo em seguida, executa-se o programa e com isso obtém-se duas informações: a de planaridade da molécula, o qual indicará se as recomendações dadas pela referência<sup>16</sup> serão acatadas ou não e as coordenadas cartesianas dos elementos de simetria do GP. O modo como essas recomendações serão incorporadas à metodologia estão descritas nas seções seguintes. Em seguida, obtém-se a matriz de rotação e, conseqüentemente as novas coordenadas da molécula, as quais atendem as exigências da tabela de caracteres. Após a rotação molecular serão realizadas as análises de simetria, ou seja, obter as representações irreduzíveis vibracionais da molécula. A partir destas representações e da consulta à tabela de caracteres, pode-se realizar o último passo, que consiste em prever as transições ativas nas espectroscopias de Infravermelho e Raman.

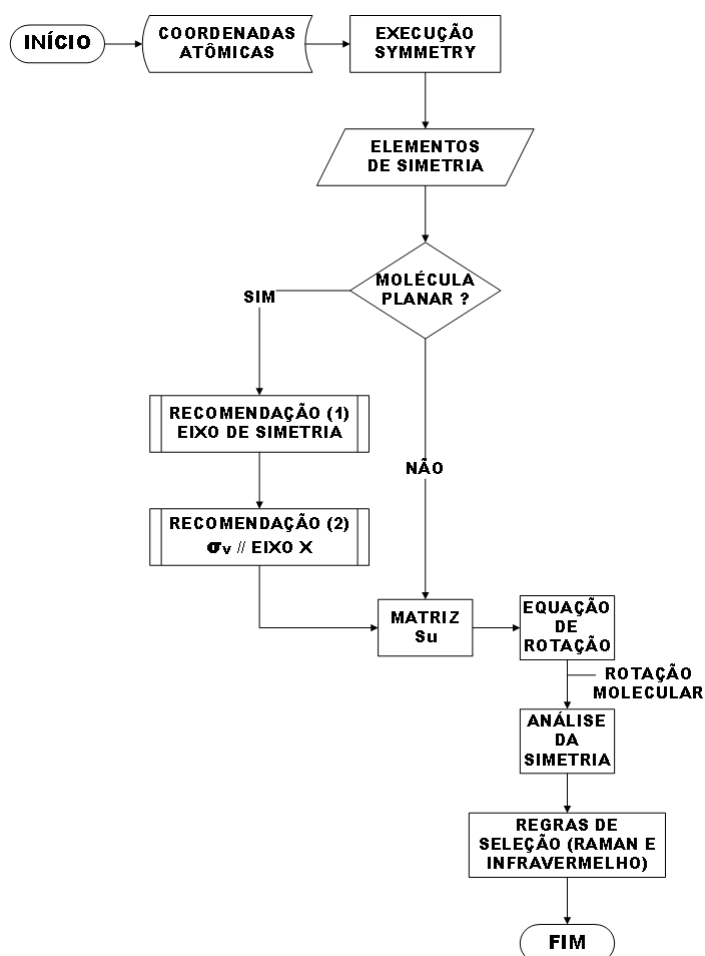


Figura 12 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular deste grupo pontual.

### 6.1.1 molécula de tetrafluoreto de enxofre

As coordenadas cartesianas atômicas do tetrafluoreto de enxofre (Fig. 13) estão listadas na Tabela 10. A matriz  $S_u$  obtida após a execução do programa SYMMETRY é mostrada na Eq. (24).

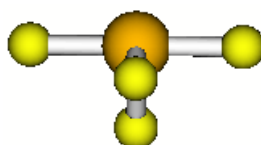


Figura 13 – Molécula de tetrafluoreto de enxofre.

Tabela 10 – Coordenadas cartesianas atômicas iniciais (em angstrom) da molécula de tetrafluoreto de enxofre.

Átomos	X	Y	Z
S	0,000	0,000	0,000
F	0,740	1,282	0,523
F	-0,262	-0,453	1,480
F	1,356	-0,552	-0,566
F	-0,744	-1,282	-0,523

$$\mathbf{S}_{\mathbf{u}} = \begin{matrix} & C_2 & \sigma_v & \sigma_v \\ \begin{bmatrix} -0,627 & 0,471 & -0,620 \\ 0,576 & 0,816 & 0,038 \\ -0,524 & 0,333 & 0,784 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (24)$$

A matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  do grupo  $C_{2v}$  corresponde a Eq. (25) mostrada a seguir.

$$\mathbf{S}_{\mathbf{t}} = \begin{matrix} & C_{2(z)} & \sigma_v(xz) & \sigma_v(yz) \\ \begin{bmatrix} 0,000 & 0,000 & 1,000 \\ 0,000 & 1,000 & 0,000 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (25)$$

A matriz  $\mathbf{R}$  correspondente ao par  $\mathbf{S}_{\mathbf{t}}$  e  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$  das Eqs. (24) e (25) é dada por:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} -0,620 & 0,038 & 0,784 \\ 0,471 & 0,816 & 0,333 \\ -0,627 & 0,576 & -0,524 \end{bmatrix} \quad (26)$$

As novas coordenadas do tetrafluoreto de enxofre, após a rotação dada por  $\mathbf{R}$  são mostradas na Tabela 11.



Tabela 11 – Coordenadas cartesianas atômicas reorientadas (em angstrom) da molécula de tetrafluoreto de enxofre.

Átomos	X	Y	Z
S	0,000	0,000	0,000
F	0,000	1,570	0,000
F	1,305	0,000	-0,872
F	-1,305	0,000	-0,872
F	0,000	-1,570	0,000

A matriz  $S_u$  obtida a partir das coordenadas da Tabela 11 é igual a  $S_t$ . Portanto, os elementos de simetria da molécula de tetrafluoreto, orientados de acordo com a Tabela 11, atendem as exigências da tabela de caracteres do grupo  $C_{2v}$ . As representações irreduzíveis dos 9 modos normais de vibração do  $SF_4$  serão determinadas segundo o método apresentado nas referências<sup>4, 15</sup> para classificar a simetria dos modos normais de vibração. O método consiste em duas etapas:

1. Determinar o número de átomos que não sofrem mudança em sua posição após serem submetidos a uma determinada operação de simetria. O número de átomos imóveis para cada operação de simetria serão armazenados em uma nova variável, a qual é denominada  $N_i$ .
2. Multiplicar  $N_i$  pela representação redutível associada a forma matricial das operações de simetria no espaço tridimensional  $\Gamma_{xyz}$ . A representação  $\Gamma_{xyz}$  é encontrada na última linha da tabela de caracteres.

Após realizar as etapas (1) e (2) obtém-se a representação redutível,  $\Gamma_r$ , dos movimentos dos átomos no espaço tridimensional que pode ainda ser decomposta em contribuições dos movimentos de translação, rotação e vibração molecular. Este método leva em conta o comportamento dos átomos perante uma operação de simetria onde apenas os átomos que não sofrem uma mudança da posição inicial após sofrer uma operação de simetria podem contribuir para o caráter da operação<sup>15</sup>. O uso desta sistemática dispensa a construção das matrizes transformacionais integrais, como aquelas da seção Fundamentação Teórica. Este método ainda apresenta as vantagens de não requerer que o usuário possua uma boa visão espacial, a qual é necessária na obtenção das matrizes transformacionais, e é de fácil implementação computacional.

A representação redutível dos movimentos atômicos,  $\Gamma_r$ , é mostrada na Tabela 12, juntamente com os caracteres de  $\Gamma_{xyz}$  e os valores de  $N_i$  para cada operação de simetria.

Tabela 12 – Determinação de  $\Gamma_r$  para a molécula de tetrafluoreto de enxofre.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma_{xyz}$	3	-1	1	1
$N_i$	5	1	3	3
$\Gamma_r$	15	-1	3	3

Como dito anteriormente, obtida  $\Gamma_r$  utilizou-se a Equação de redução (Eq. 13) e subtraiu-se os graus de liberdade translacional e rotacional para obter as representações irreduzíveis vibracionais da Eq. (27).

$$\Gamma_{vib} = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2 \quad (27)$$

A partir de  $\Gamma_{vib}$  e da tabela de caracteres do GP  $C_{2v}$ , pode-se prever o número de transições ativas nos espectros IV e Raman. Assim, ao se medir um espectro Raman espera-se observar as bandas correspondentes às transições fundamentais de todos os modos normais, enquanto para um espectro de IV espera-se 8 transições fundamentais. Evidentemente, o número de bandas no espectro pode ser inferior a este valor em virtude da baixa intensidade de uma transição ou porque as bandas não estão resolvidas no espectro.

### 6.1.2 molécula de orto-diclorobenzeno

Para uma segunda avaliação da metodologia utilizou-se a molécula de *o*-diclorobenzeno, cuja estrutura está representada na Figura 14. Ao visualizar a Figura 14, pode-se facilmente perceber que a molécula possui uma estrutura planar e, portanto permite acrescentar à metodologias recomendações de como os eixos cartesianos devem estar dispostos no espaço. Segundo Mulliken<sup>16</sup>, os eixos cartesianos devem estar de acordo com as seguintes condições:

1. O eixo de simetria da molécula deve ser colinear com a coordenada cartesiana  $z$ ;
2. A coordenada  $x$  sempre deve ser perpendicular ao plano da molécula.

Para saber se uma molécula é planar a partir das coordenadas, isto é, sem desenhar a molécula, basta analisar os momentos principais de inércia A, B e C, que são calculados a partir das coordenadas e das massas dos átomos. O programa SYMMETRY informa o usuário quando a molécula é planar.

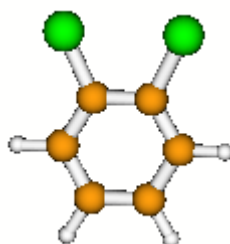


Figura 14 – Molécula de orto(o)-diclorobenzeno.

Para facilitar a implementação das recomendações, considerou-se inicialmente as coordenadas cartesianas da molécula de  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , cujo centro de massa coincide com a origem do sistema de coordenadas cartesianas. Pode-se consultar as coordenadas iniciais da molécula de  $o$ -diclorobenzeno na Tabela 20, a qual encontra-se disposta no apêndice.

Através das coordenadas atômicas, Tab. 20 executou-se o programa SYMMETRY e obteve-se como resultado a matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ , mostrada em (28).

$$\mathbf{S}_{\mathbf{u}} = \begin{matrix} & C_2 & \sigma_v & \sigma_v \\ \begin{bmatrix} -0,999 & -0,031 & -0,020 \\ -0,033 & 0,525 & 0,851 \\ -0,016 & 0,851 & -0,525 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (28)$$

Dada a simplicidade da matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ , para que a primeira recomendação fosse satisfeita bastou dispor a operação de simetria  $C_2$  na primeira coluna, como mostrado em (28). No entanto, para a inclusão da segunda recomendação se faz necessário classificar as duas colunas  $\sigma_v$ . Tal distinção foi realizada mediante o cálculo do vetor normal ao plano da molécula,  $\vec{v}_{\perp}$ , o qual é obtido através do produto vetorial das coordenadas de dois átomos quaisquer da molécula, desde que os mesmos não sejam paralelos entre si. O vetor normal obtido a partir das coordenadas em negrito da Tabela 20, é  $\vec{v}_{\perp} = [-0,016\vec{i}, 0,668\vec{j}, -0,413\vec{k}]$ .

De posse de  $\vec{v}_{\perp}$ , para terminar a inclusão da recomendação número (2) na metodologia, foi necessário verificar qual dos planos  $\sigma_v$  é paralelo ao vetor  $\vec{v}_{\perp}$ . Utilizando conhecimentos de geometria espacial, constatou-se que o vetor normal da terceira coluna de  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$  é paralelo a  $\vec{v}_{\perp}$  e, portanto, este plano deve ser associado ao  $\sigma_{yz}$ . Uma vez determinada  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ , pode-se calcular a matriz de rotação, apresentada em (29).

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} -0,020 & 0,851 & -0,525 \\ -0,031 & 0,525 & 0,851 \\ -0,999 & -0,033 & -0,016 \end{bmatrix} \quad (29)$$

As novas coordenadas da molécula de orto-diclorobenzeno, após a rotação dada pela matriz  $\mathbf{R}$  da Eq. (29), são mostradas na Tabela 20, onde é possível verificar que para todos os átomos a componente ( $x$ ) é nula, indicando que o procedimento realizado está de acordo com as orientações obtidas da referência<sup>16</sup>. Esta molécula possui 12 átomos e 36 graus de liberdade, sendo 30 destes modos normais de vibração. Seguindo o método descrito na seção anterior, foi possível obter as seguintes representações irreduzíveis vibracionais:

$$\Gamma_{vib} = 11A_1 + 5A_2 + 4B_1 + 10B_2 \quad (30)$$

Diante da Equação (30), pode-se prever que, novamente, todos os modos normais de vibração são Raman ativos, ao passo que somente 25 são Infravermelho ativos, sendo inativos os modos de vibração que possuem simetria  $A_2$ .

## 6.2 GRUPO PONTUAL: $D_2$

Este GP possui três eixos de rotação de  $180^\circ$  para serem correlacionados com os eixos encontrados pelo SYMMETRY. De acordo com a Tabela 13, estes eixos são paralelos aos eixos cartesianos.

A matriz  $\mathbf{S}_t$  para estas três operações de simetria é mostrada abaixo:

$$\mathbf{S}_t = \begin{matrix} & C_{2(z)} & C_{2(y)} & C_{2(x)} \\ \begin{bmatrix} 0,000 & 0,000 & 1,000 \\ 0,000 & 1,000 & 0,000 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (31)$$

Ao consultar a tabela de caracteres deste grupo, Tab. 13, e sabendo que o programa SYMMETRY encontra os eixos rotacionais  $C_2$ , mas não os distingue, para que a matriz  $\mathbf{S}_u$  fosse computada corretamente, ou seja, a convenção do eixo de simetria fosse satisfeita, utilizou-se do conceito de um ponto pertencente a uma reta. Este conceito consiste em obter as equações da reta para os três  $C_2$  encontrados pelo SYMMETRY e então contar o número de átomos contidos nos respectivos eixos, o eixo que conter mais átomos é o eixo de simetria e estará disposto na primeira coluna de  $\mathbf{S}_u$ . A metodologia de reorientação para este GP foi testada através da

Tabela 13 – Tabela de Caracteres do Grupo pontual  $D_2$ .

$D_2$	E	$C_{2(z)}$	$C_{2(y)}$	$C_{2(x)}$			
$A_1$	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$	$xyz$
$B_1$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$	$z^3, z(x^2 - y^2)$
$B_2$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$	$yz^2, y(3x^2 - y^2)$
$B_3$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$	$xz^2, x(x^2 - 3y^2)$
$\Gamma_{xyz}$	3	-1	-1	-1			

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

molécula de bifenil.

### 6.2.1 molécula de bifenil

Um rotâmero da molécula de bifenil terá simetria  $D_2$  sempre que os anéis benzênicos não forem coplanares, por exemplo como é mostrado na Figura 15.

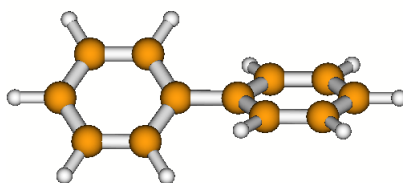


Figura 15 – Molécula de bifenil com um certo ângulo de torção.

A matriz  $\mathbf{S}_u$  obtida a partir das coordenadas da Tabela 21, disposta no apêndice, é dada por:

$$\mathbf{S}_u = \begin{matrix} & C_2 & C_2 & C_2 \\ \begin{bmatrix} 1,000 & -0,010 & -0,020 \\ 0,022 & 0,525 & 0,851 \\ -0,003 & 0,851 & -0,525 \end{bmatrix} & & & \end{matrix} \quad (32)$$

Tendo em vista que o programa SYMMETRY encontra os eixos  $C_2$  mas não os distingue, como mostrado na Eq. (32). Para que na primeira coluna esteja disposto o eixo de rotação que

coincide com a coordenada  $z$ , utilizou-se do conceito de um ponto pertencente a uma reta. Para que se possa utilizar esta estratégia o primeiro passo é obter a Equação da reta de cada um dos três eixos rotacionais.

Segundo Venturi<sup>23</sup>, a representação cartesiana da reta no espaço tridimensional é construída com pelo menos duas equações. Seja uma reta,  $r$ , que passa pelo ponto  $P_0 = (x_0, y_0, z_0)$  é paralela a um vetor não nulo,  $\vec{r} = \vec{l}i + \vec{m}j + \vec{n}k$ . Um ponto  $P = (x, y, z)$  pertence à reta  $r$  se, e somente se, os vetores  $(\overrightarrow{P - P_0})$  e  $\vec{r}$  forem paralelos, ou seja:

$$P - P_0 = t \vec{v}$$

ou simplesmente:

$$r : \begin{cases} x = x_0 + tl \\ y = y_0 + tm \\ z = z_0 + tk \end{cases} \quad (33)$$

A forma como a Equação da reta está apresentada na Equação (33) é conhecida como a Equação paramétrica da reta, onde  $t$  é o parâmetro<sup>23</sup>. Pode-se isolar o parâmetro em cada uma das equações paramétricas a fim de obter a Equação simétrica da reta, dada por:

$$\frac{x - x_0}{l} = \frac{y - y_0}{m} = \frac{z - z_0}{n} = t \quad (34)$$

O vetor diretor necessário na construção da Equação da reta sempre será as coordenadas  $x, y, z$  dos eixos rotacionais encontrados pelo programa SYMMETRY e o ponto  $P_0$  sempre será o centro de massa da molécula, que coincide com a origem do sistema de coordenadas cartesianas. Por este motivo, as coordenadas atômicas das moléculas são expressas com o centro de massa na origem, já calculadas pelo programa SYMMETRY. Após gerar as equações da reta e contar os átomos que estão contidos nos três eixos rotacionais, concluiu-se que a reta, cujo vetor diretor é composto pelas coordenadas da primeira coluna de  $\mathbf{S}_u$  atravessa o maior número de átomos e, portanto, a matriz dada em (32) segue a convenção do eixo de simetria e, assim pode ser utilizada no cálculo da matriz de rotação,  $\mathbf{R}$ . Após reorientar a molécula de bifênol, o próximo passo foi determinar a simetria dos 60 modos normais de vibração mostrada em (35).

$$\Gamma_{vib} = 15A_1 + 13B_1 + 16B_2 + 16B_3 \quad (35)$$

Determinadas as representações irreduzíveis dos modos normais de vibração para a molécula de bifenil, consultou-se a tabela de caracteres para inferir sobre a atividade dos mesmos nas espectroscopias Raman e Infravermelho. Sobre a atividade Raman é possível prever que todos os 60 modos serão observados em um espectro experimental, enquanto para um espectro experimental de Infravermelho serão somente observadas 45 bandas. As bandas que possuem simetria  $A$  são inativas nesta espectroscopia.

Conforme foi visto, este GP não possui recomendações na literatura de como dispor os elementos de simetria no espaço e, portanto somente é necessário que se satisfaça a convenção do eixo de simetria. Assim, o procedimento utilizado na reorientação da molécula de bifenil pode ser generalizado. O método de trabalho para este GP em geral é ilustrado no fluxograma da Figura 16. As coordenadas cartesianas atômicas marcadas com (\*) representam as coordenadas atômicas que correspondem a molécula com seu centro de massa na origem.

### 6.3 Grupo pontual: $D_{2h}$

Este GP possui um acréscimo na simetria quando comparado aos grupos anteriores. Sendo composto por três operações de rotação de  $180^\circ$ , três planos de reflexão vertical e o centro de inversão. A tabela de caracteres deste GP pode ser consultada com o auxílio da Tabela 14.

Tabela 14 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$	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	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	
$\Gamma_{xyz}$	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

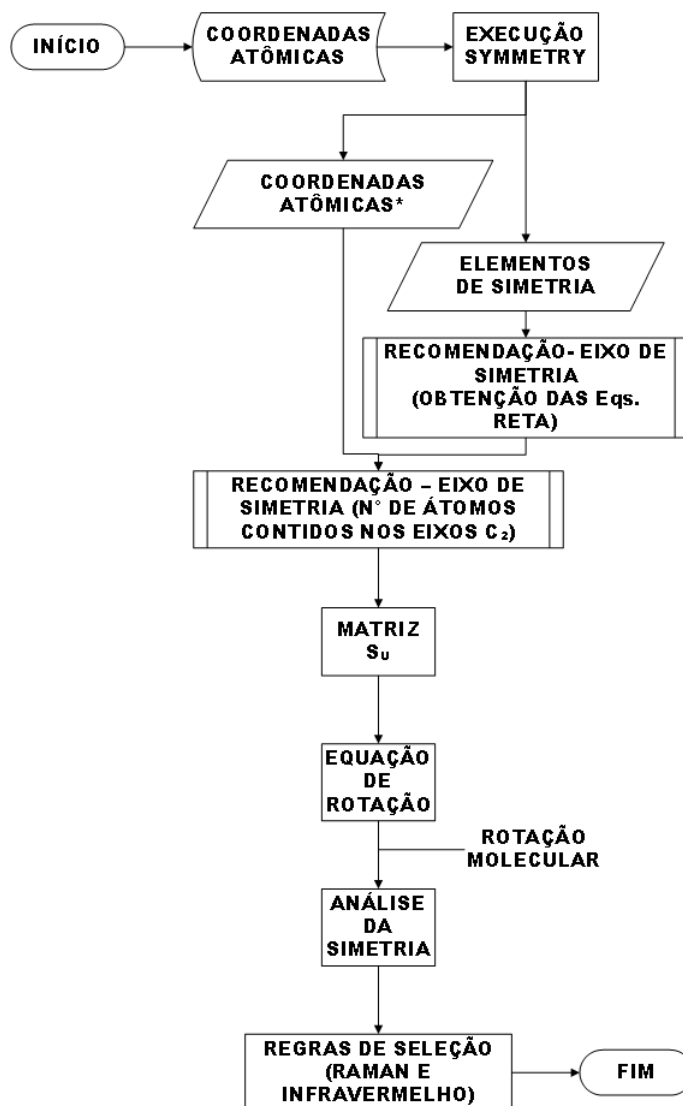


Figura 16 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP  $D_2$ .

Embora este grupo pontual possua mais operações de simetria do que os grupos pontuais anteriores, pode-se utilizar  $S_t$  como apresentada em (36) devido a repetição dos vetores diretores das operações de simetria. Por exemplo, as operações de simetria  $C_{2(z)}$  e  $\sigma_{xy}$  possuem o mesmo vetor diretor (0,0,1).

$$S_t = \begin{matrix} C_{2(z)} & C_{2(y)} & C_{2(x)} \\ \begin{bmatrix} 0,000 & 0,000 & 1,000 \\ 0,000 & 1,000 & 0,000 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (36)$$

Para este GP também se encontra recomendações, referência<sup>16</sup>, de como os eixos cartesianos devem estar dispostos no espaço para moléculas planares. Novamente, é recomendado



que o eixo- $x$ , seja perpendicular ao plano da molécula e que eixo- $z$  corte o maior número de átomos da molécula ou, se esta recomendação não for suficiente, o eixo- $z$  deve cortar o maior número de ligações da molécula. As moléculas utilizadas para a avaliação da metodologia para este GP foram: eteno, diborano e para-difluorbenzeno. Contudo, somente a molécula de eteno será reportada.

A sequência de passos utilizados neste GP para reorientar a molécula-alvo pode ser consultada no fluxograma mostrado na Figura (17). Novamente, o primeiro passo é obter as coordenadas atômicas da molécula a ser avaliada para que se possa criar o arquivo de entrada do programa SYMMETRY. Em seguida, o próximo passo é executar o programa de forma a obter, a informação de planaridade e as coordenadas cartesianas dos elementos de simetria, no caso, as coordenadas dos três eixos de rotação  $C_2$ . Como a convenção do eixo de simetria deve ser satisfeita em todos os GP, executa-se o passo denominado recomendação (1). Neste passo, a estratégia utilizada é análoga à empregada no grupo  $D_2$ . Após este passo, caso a molécula seja planar, é implementada a segunda recomendação, a qual é seguida mediante a estratégia de paralelismo de vetores, apresentada no GP  $C_{2v}$ . Feito isso, a matriz  $\mathbf{S}_u$  pode ser construída de maneira correta e, conseqüentemente realizar a rotação molecular. Concluída a rotação molecular, o passo seguinte consiste em realizar a análise da vibração através do método também apresentado no grupo  $C_{2v}$ . E por fim, prever as transições ativas nas espectroscopias IV e Raman.

### 6.3.1 molécula de eteno

Devido à simplicidade da molécula de eteno, a mesma foi a primeira a ser estudada. Através das coordenadas cartesianas da Tabela 22, disposta no apêndice, executou-se o programa SYMMETRY e obteve-se a matriz  $\mathbf{S}_u$  dada em (37).

$$\mathbf{S}_u = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} C_2 & C_2 & C_2 \\ \left[ \begin{array}{ccc} -1,000 & -0,020 & -0,009 \\ -0,022 & 0,851 & 0,525 \\ 0,002 & -0,525 & 0,851 \end{array} \right] \end{array} \end{array} \quad (37)$$

Note que, a matriz  $\mathbf{S}_u$  apresentada em (37) possui a mesma problemática encontrada na matriz (32) do Grupo pontal  $D_2$ . À vista disso, um raciocínio análogo será empregado na resolução do problema. Após gerar as equações da reta para cada um dos eixos de rotação e contar o número de átomos chegou-se a seguinte relação coluna de  $\mathbf{S}_u$  / número de átomos contidos: coluna (1) / 2 átomos, coluna (2) / 0 átomo e coluna (3) / 0 átomo. Das relações obtidas, pode-se

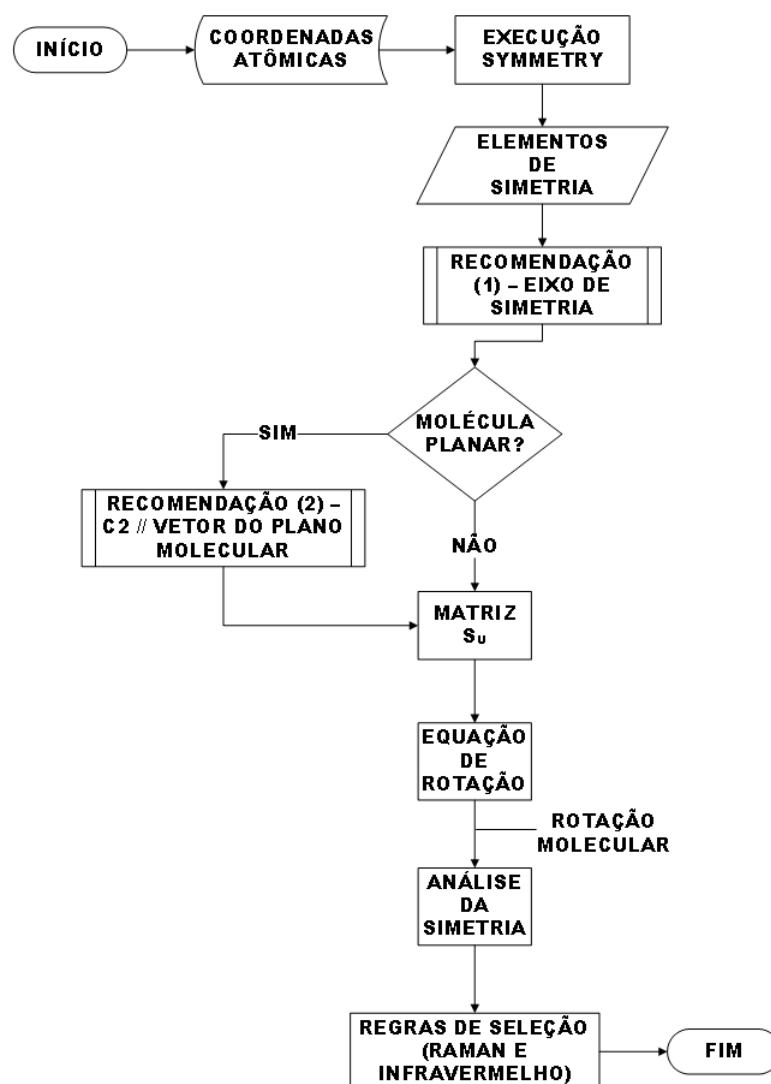


Figura 17 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP  $D_{2h}$ .

concluir que o eixo que corta o maior número de átomos está na coluna correta e, portanto a condição do eixo de simetria, recomendação (1), está satisfeita. Para a recomendação do eixo  $x$ , mais uma vez, utilizou-se o conceito de vetores paralelos, apresentado no Grupo pontual  $C_{2v}$ . Calculada a matriz de rotação, foi possível concluir o procedimento de modo a obter as novas coordenadas atômicas da molécula, dispostas na Tabela 22. Uma análise das coordenadas contidas na Tabela 22 é interessante, pois pode-se perceber que a molécula está contida no plano  $(yz)$  e que os dois átomos de carbono estão dispostos apenas no eixo de simetria da molécula, prova real de que as duas sugestões foram incorporadas na metodologia de reorientação.

As representações irreduzíveis vibracionais obtidas para a molécula de eteno é mostrada em (38).

$$\Gamma_{vib} = 3A_g + B_{2g} + 2B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 2B_{2u} + B_{3u} \quad (38)$$

Obtida  $\Gamma_{vib}$  e de posse da tabela de caracteres, Tabela 14, é possível prever quantos modos normais de vibração serão IV ou Raman ativos. Para a espectroscopia Raman apenas os seis modos simétricos,  $g$ , em relação ao centro de inversão da molécula irão ser ativos, ao passo que, a espectroscopia de IV irá apresentar apenas 5 modos normais de vibração ativos ( $2B_{1u}, 2B - 2ueB_{3u}$ ). Os modos normais de simetria  $A_u$  são inativos em ambas as espectroscopias. Note que, como essa molécula possui centro de inversão pode-se rapidamente prever a atividade dos modos normais através da regra da exclusão, muito útil na interpretação dos espectros experimentais de IV e Raman. A regra da exclusão informa que: Se uma molécula possui centro de inversão, nenhum de seus modos podem ser simultaneamente ativos no IV e no Raman. Porém, um modo normal de vibração pode ser inativo em ambos<sup>19</sup>.

## 6.4 GRUPO PONTUAL: $C_{4v}$

Neste GP estão contidas as moléculas de estrutura quadrado piramidal como, por exemplo, a molécula de oxifluoreto de xenônio,  $XeOF_4$ . Este é o primeiro grupo pontual a ser reportado que possui modos normais de vibração degenerados. As operações de simetria permitidas para este grupo podem ser consultadas na Tabela 15. A molécula selecionada para o teste da metodologia de reorientação foi a molécula oxifluoreto de xenônio.

Tabela 15 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $C_{4v}$ .

$C_{4v}$	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	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	1	-1	1	1		

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

### 6.4.1 oxifluoreto de xenônio

Esta molécula é frequentemente utilizada para exemplificar sistemas com simetria  $C_{4v}$ . A disposição espacial dos seus átomos é mostrada na Figura 18.

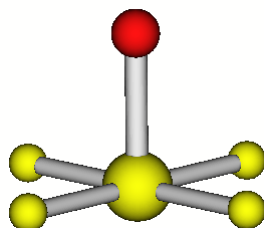


Figura 18 – Oxifluoreto de xenônio. Onde o maior átomo em amarelo corresponde ao xenônio, átomo em vermelho representa o oxigênio e os demais átomos são os átomos de flúor.

A orientação espacial dos elementos de simetria usados na construção da matriz  $S_t$  é mostrada na Figura 19.

$$S_t = \begin{matrix} & C_4 & \sigma_v & \sigma_v & \sigma_d & \sigma_d \\ \begin{bmatrix} 0,000 & 0,000 & 1,000 & 0,707 & 0,707 \\ 0,000 & 1,000 & 0,000 & -0,707 & 0,707 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} & & & & & \end{matrix} \quad (39)$$

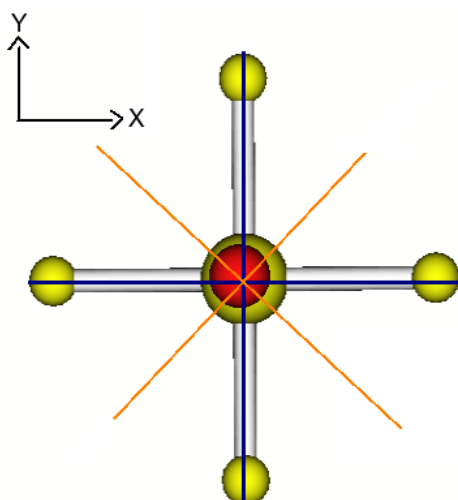


Figura 19 – Representação esquemática de como as operações de simetria do GP  $C_{4v}$  estão dispostas na molécula de oxifluoreto de xenônio. Os Planos de reflexão vertical estão representados em azul e os planos diédricos em laranja.

De acordo com a Figura 19, os eixos de rotação são colineares ao eixo  $z$ , ou seja, passam pelos átomos de xenônio e oxigênio. Os dois planos de reflexão verticais correspondem aos planos  $xz$  e  $yz$  na figura. Por definição, eles devem conter o maior número de átomos na molécula e esta informação será usada para encontrar os elementos de simetria destes planos no arquivo de saída do programa SYMMETRY. A matriz  $\mathbf{S}_t$  obtida encontra-se apresentada em (39).

As coordenadas cartesianas com o centro de massa na origem iniciais para a molécula de oxifluoreto de xenônio utilizadas na rotação molecular podem ser consultadas com o auxílio da Tabela 23, disposta no apêndice, e a matriz  $\mathbf{S}_u$  é mostrada em (40), a seguir.

$$\mathbf{S}_u = \begin{matrix} & C_4 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma \\ \begin{bmatrix} 1,000 & 0,020 & -0,021 & -0,007 & 0,009 \\ 0,022 & 0,851 & 0,973 & 0,230 & -0,525 \\ -0,002 & -0,525 & 0,230 & -0,973 & -0,851 \end{bmatrix} & & & & \end{matrix} \quad (40)$$

Com relação a matriz  $\mathbf{S}_u$  apresentada em (40), somente pode-se afirmar que a convenção do eixo de simetria está satisfeita, pois o programa SYMMETRY não diferencia os planos  $\sigma_v$  dos  $\sigma_d$ . A identificação dos planos de reflexão deste grupo também foi realizada mediante a contagem do número de átomos contidos em cada plano de reflexão.

Segundo Venturi<sup>23</sup>, pode-se deduzir a Equação de um plano, dado um ponto,  $P_0$ , e um vetor diretor. O ponto utilizado na obtenção do plano, sempre será o ponto do centro de massa da molécula, que na implementação do programa SYMMETRY está na origem do sistema de coordenadas cartesianas. Sendo assim,  $P_0 = \vec{0}$ . Apresentado o ponto  $P_0$ , para gerar a Equação do plano basta obter o vetor diretor da reta, o qual é ortogonal a  $P_0$ . O vetor diretor utilizado será o vetor normal  $\vec{N} = (a\vec{i} + b\vec{j} + c\vec{k})$ . Assim, se um ponto  $P = (x, y, z)$  está contido no plano, então  $\vec{PP}_0 = P$  deve ser ortogonal ao vetor  $\vec{N}$ ; logo o produto interno é nulo:

$$\vec{N} \cdot \vec{PP}_0 = 0$$

e, portanto, pode-se escrever:

$$ax + by + cz = 0 \quad (41)$$

onde  $(x, y, z)$  são as coordenadas de um ponto contido no plano e  $(a, b, c)$  são as coordenadas do vetor diretor dos planos de reflexão encontrados pelo programa SYMMETRY. Se um átomo

está contido no plano de reflexão, então suas coordenadas serão solução da Eq. (41). Com isso é possível identificar os dois  $\sigma_v$  como sendo os planos que contém 4 átomos cada, enquanto os restantes serão  $\sigma_d$  pois contém dois átomos cada.

Descoberto os dois planos de reflexão verticais, tornou-se possível ordenar as colunas da matriz  $\mathbf{S}_u$  de acordo com a matriz  $\mathbf{S}_t$ . Para dispor as colunas da matriz  $\mathbf{S}_u$  de maneira correta, calculou-se através do produto escalar o ângulo formado entre os pares  $(c_2, c_3)$ ,  $(c_2, c_4)$  e  $(c_2, c_5)$ , onde  $c_i$  são as colunas da matriz  $\mathbf{S}_t$ . A relação de ângulos obtida foi:  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  e  $45^\circ$ . Portanto, para que  $\mathbf{S}_u$  seja considerada correta, suas colunas devem formar os mesmos ângulos. Após realizar todos os cálculos, chegou-se a matriz  $\mathbf{S}_u$  disposta em (42).

$$\mathbf{S}_u = \begin{matrix} & C_4 & \sigma_v & \sigma_v & \sigma_d & \sigma_d \\ \begin{bmatrix} 1,000 & 0,009 & -0,020 & -0,021 & -0,007 \\ 0,022 & -0,525 & 0,851 & 0,973 & 0,230 \\ -0,002 & -0,851 & -0,525 & 0,230 & -0,973 \end{bmatrix} & & & & & \end{matrix} \quad (42)$$

Obtida  $\mathbf{S}_u$ , deu-se continuidade ao processo de reorientação obtendo-se a matriz de rotação e em seguida as coordenadas atômicas finais da molécula, as quais podem ser consultadas com o auxílio da Tabela 23. As representações irredutíveis encontradas para a molécula é mostrada em (43).

$$\Gamma_{vib} = 3A_1 + 2B_1 + 1B_2 + 3E \quad (43)$$

Da consulta à tabela de caracteres verificou-se que as simetrias  $A_1, B_1, B_2$  e  $E$  são Raman ativas. Porém, somente os modos com simetria:  $A_1$  e  $E$  são IV ativos. Ou seja, em um espectro experimental da molécula de oxifluoreto de xenônio obtido através da espectroscopia Raman deverá ser observado doze bandas, uma vez que para um espectro de Infravermelho espera-se observar seis bandas. As espécies degeneradas,  $E$ , correspondem a dois modos vibracionais semelhantes, vibrando com a mesma frequência<sup>15</sup>.

Acompanhado o procedimento de reorientação molecular para à molécula de oxifluoreto de xenônio, pode-se generalizar o mesmo para todas as moléculas contidas neste grupo. O método de trabalho deste grupo pontual encontra-se resumido no fluxograma ilustrado na Figura (20). Através do fluxograma, apresentado na Fig. (20), pode-se verificar que até o passo, “Uso da definição ajuda?” o procedimento é idêntico aos demais grupos pontuais. Este passo em particular, é referente as moléculas em que a definição de plano de reflexão vertical,  $\sigma_v$ , não é suficiente para distinguir os planos encontrados pelo programa SYMMETRY, um exemplo disto é observado no *cluster* de germânio, Figura (21), onde todos os  $\sigma$  cortam o mesmo número de átomos. Para situações como essa, a solução utilizada no estudo é o passo seguinte, que

consiste em ordenar os planos encontrados através do cálculo dos ângulos formados entre os  $\sigma$ . Moléculas em que a definição pode ser utilizada, o procedimento é idêntico ao apresentado para a molécula de oxifluoreto de xenônio. Os passos seguintes, são exatamente iguais para todas as moléculas e aos grupos pontuais anteriores.

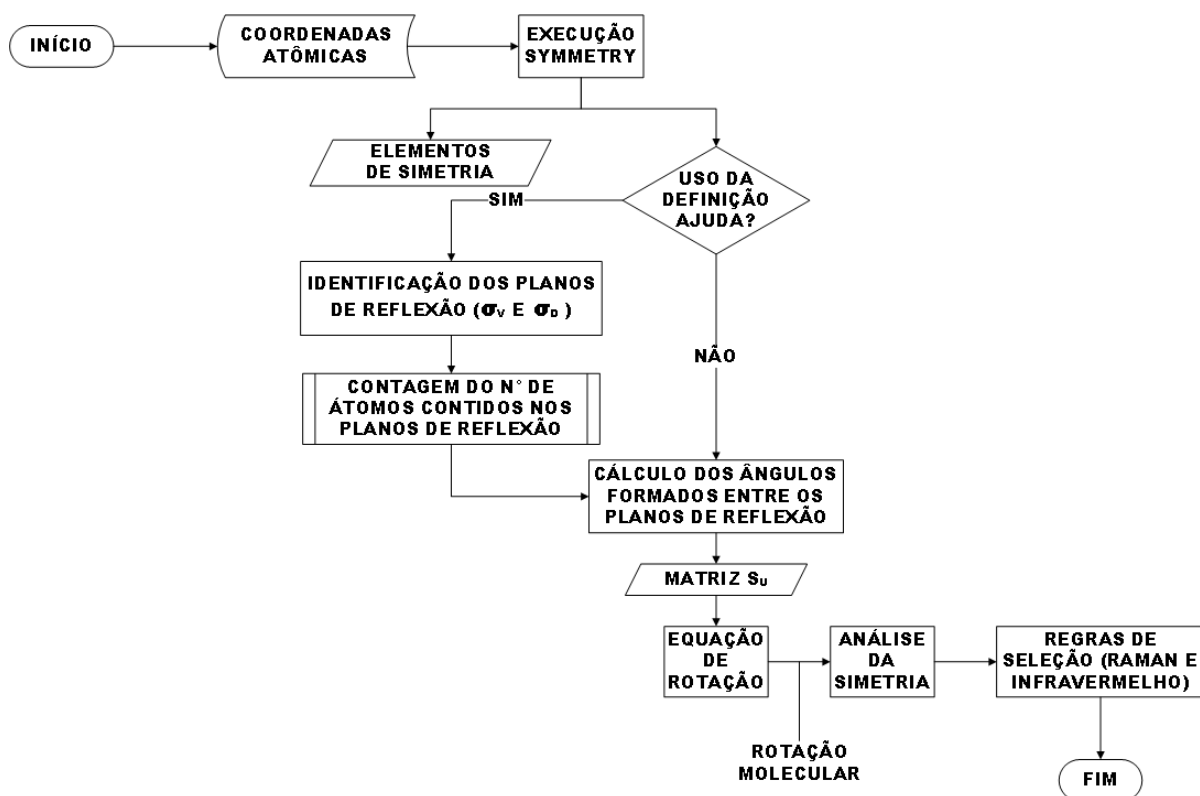


Figura 20 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP  $C_{4v}$ .

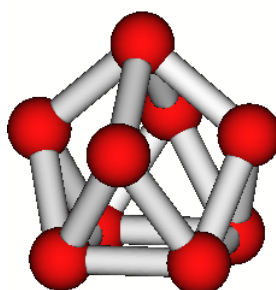


Figura 21 – Visão tridimensional do *Cluster* de Germânio.

## 6.5 GRUPO PONTUAL: $D_4$

Este grupo pontual é semelhante ao GP  $D_2$ , sendo de maior simetria por possuir um eixo de rotação de ordem 4. Da mesma forma que para o GP  $D_2$ , não há sugestões na literatura de como os eixos cartesianos devem estar dispostos no espaço para este grupo. A tabela de caracteres para este GP pode ser consultada com o auxílio da Tabela 16. Como este grupo possui basicamente a simetria de um quadrado, sua matriz  $S_u$  pode ser construída tanto com os eixos rotacionais que dividem ao meio o quadrado quanto os eixos rotacionais que bisseitam o ângulo formado pelos dois eixos rotacionais anteriores, como exemplificado na Figura 22. Devido a simplicidade do grupo a matriz  $S_t$  é idêntica a do GP  $D_2$ . A Figura 22 está de acordo com a tabela de caracteres do GP e isto pode ser confirmado através do procedimento descrito na Fundamentação Teórica.

Tabela 16 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $D_4$ .

$D_4$	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C'_2$	$2C''_2$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E$	2	0	-2	0	0		
$\Gamma_{xyz}$	3	1	-1	-1	-1		

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

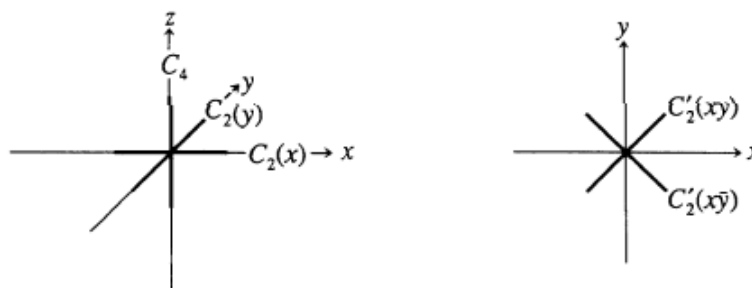


Figura 22 – Representação esquemática de como os eixos rotacionais da Tabela 16 estão dispostos espacialmente. Retirado da referência: *Chemical Applications of theory Group*<sup>1</sup>.

Escolheu-se a molécula de 1,4,7,10-tetratiociclooctano para ilustrar o processo de reorientação para este GP.



### 6.5.1 1,4,7,10 - tetratiociclooctano

O composto de enxofre avaliado pode ser visualizado com auxílio da Figura 23 e suas coordenadas cartesianas iniciais consultadas na Tabela 24, disposta no apêndice.

$$\begin{array}{cccc}
 C_2 & C_2 & C_2 & C_2 \\
 \left[ \begin{array}{cccc}
 0,056 & -0,967 & 0,724 & -0,644 \\
 -0,955 & 0,021 & -0,690 & -0,660 \\
 0,293 & 0,253 & 0,028 & 0,386
 \end{array} \right] & & & (44)
 \end{array}$$

Ao utilizar as coordenadas dispostas na Tabela 24 como dados de entrada para o programa SYMMETRY, obteve-se as coordenadas dos quatro eixos rotacionais de  $180^\circ$ , as quais podem ser consultados em (44).

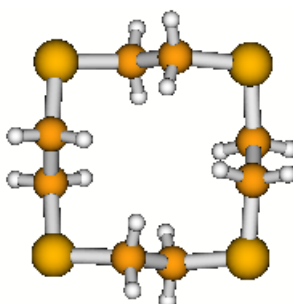


Figura 23 – Molécula de 1,4,7,10-tetratiociclooctano.

Diante da coordenadas cartesianas dos quatros eixos rotacionais, dada em (44), pode-se verificar que não há distinção entre os mesmos e, portanto se fez necessário identificá-los. Para isso, calculou-se o ângulo formado com relação ao primeiro eixo rotacional. Obtendo assim, os pares que formam  $90^\circ$ , sendo eles:  $(c_1, c_2)$  e  $(c_3, c_4)$ . Como não há problema em escolher qualquer um dos pares, pois somente é necessário que os formem  $90^\circ$  entre si, o par selecionado para compor a matriz  $\mathbf{S}_u$  foi  $(c_3, c_4)$ , de modo que, a matriz  $\mathbf{S}_u$  completa é mostrada em (45).

$$\begin{array}{ccc}
 C_4 & C_2 & C_2 \\
 \mathbf{S}_u = \left[ \begin{array}{ccc}
 0,248 & 0,724 & -0,644 \\
 0,297 & -0,690 & -0,660 \\
 0,922 & 0,028 & 0,386
 \end{array} \right] & & (45)
 \end{array}$$

Composta  $S_u$ , calculou-se a matriz de rotação e em seguida gerou-se as coordenadas cartesianas reorientadas, as quais encontram-se dispostas na Tabela 24. De posse das novas coordenadas atômicas executou-se o programa SYMMETRY e obteve-se como resultado a matriz  $S_t$  e, portanto o processo ocorreu de maneira satisfatória. As representações irreduzíveis vibracionais para a molécula analisada estão dispostas em (46).

$$\Gamma_{vib} = 10A_1 + 9A_2 + 11B_1 + 10B_2 + 19E \quad (46)$$

Sendo  $E$  duplamente degenerado, para que se obtenha 78 os modos normais de vibração se faz necessário duplicar os 19 modos normais de vibração. Da representação irreduzível encontrada pode-se prever que 69 modos normais serão Raman ativos e que 47 serão IV ativos.

O procedimento de reorientação utilizado para a moléculas de 1,4,7,10 - tetratiociclooctano pode ser generalizado e aplicado para todas às molécula pertencentes a este GP. A seqüência de passos utilizados neste grupo encontra-se ilustrada no fluxograma mostrado na Figura (24).

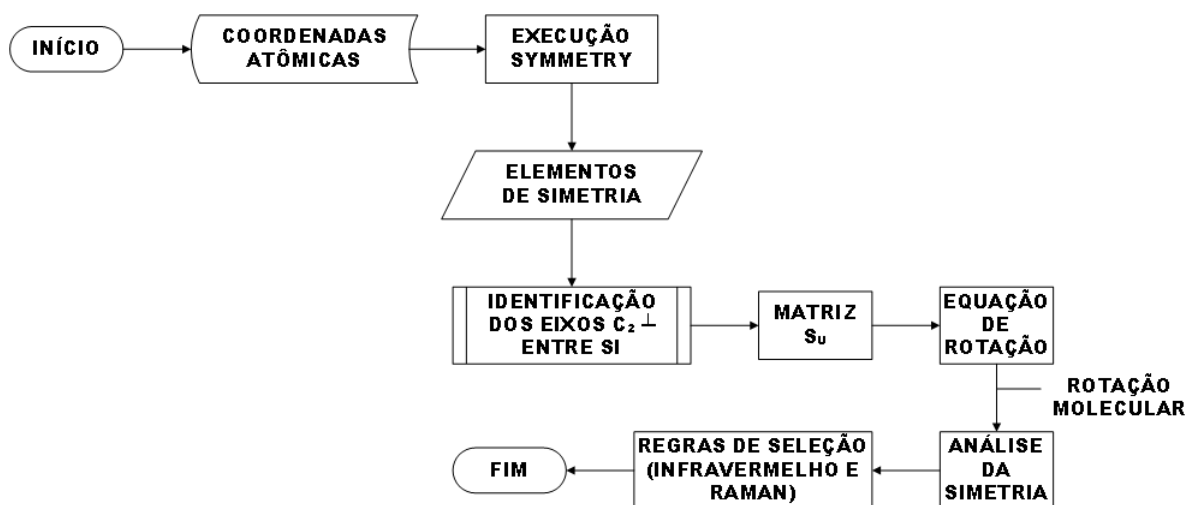


Figura 24 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP  $D_4$ .

## 6.6 GRUPO PONTUAL: $D_{4h}$

Neste Grupo pontual estão contidas todas as moléculas que possuem a geometria de um quadrado como, por exemplo, o ânion  $[PtCl_4]^{2-}$ . As operações de simetria permitidas para este grupo são: (i) uma rotação de  $90^\circ$  em torno do eixo ( $z$ ), (ii) quatro rotações de  $180^\circ$

perpendiculares a rotação de  $90^\circ$ , (iii) cinco operações de reflexão, sendo duas reflexões verticais, duas reflexões diédricas e uma reflexão horizontal e (iv) a operação de simetria de inversão. Todas as operações de simetria e seus respectivos caracteres irreduzíveis podem ser consultadas com o auxílio da tabela de caracteres deste grupo, apresentada na Tabela 17. A matriz  $\mathbf{S}_t$  deste grupo encontra-se disposta em (47) e pode ser melhor compreendida através da Figura 25, gerada de acordo com a referência<sup>16</sup>. Desta referência, obteve-se que a distinção entre os planos verticais e planos diédricos é realizada através dos pares de  $C_2$ . Portanto, o plano de reflexão vertical é caracterizado pela seguinte relação:  $\sigma_v = i \cdot C_2'$ , onde  $i$  é a operação de inversão. Assim, para que não haja ambiguidade nas espécies de simetria  $B_{ip}$  os pares de  $C_2$  são distinguidos mediante as seguintes sugestões:

1. O eixo  $C_2''$  deve cortar o maior número de átomos, e em caso de ambiguidade deve-se usar a próxima recomendação.
2. O eixo  $C_2''$  deve cortar o maior número de ligações.

Tabela 17 – Tabela de Caracteres do Grupo pontual  $D_{4h}$ .

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		$(R_x, R_y)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		$(x, y)$
$\Gamma_{xyz}$	3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1		

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

Os vetores que compõe a matriz  $\mathbf{S}_t$ , Eq. (47), podem ser rapidamente identificados como sendo basicamente os vetores unitários  $\vec{x}$  e  $\vec{y}$  e o vetores unitários dos eixos que bissetam os quadrantes 1 e 4. Os planos de reflexão não estão apresentados em  $\mathbf{S}_t$ , pois suas coordenadas coincidem com os eixos  $C_2$ .

$$\mathbf{S}_t = \begin{matrix} & C_4 & C_{2(y)} & C_{2(x)} & C''_{2(xy)} & C''_{2(-xy)} \\ \begin{bmatrix} 0,000 & 0,000 & 1,000 & 0,707 & 0,707 \\ 0,000 & 1,000 & 0,000 & -0,707 & 0,707 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} & & & & & \end{matrix} \quad (47)$$

Para que a matriz  $\mathbf{S}_u$  tenha a mesma ordem que  $\mathbf{S}_t$ , novamente utilizou-se o cálculo dos ângulos formados entre os eixos  $C_2$ , onde a relação utilizada foi:  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  e  $45^\circ$  e a contagem de átomos para diferenciar os eixos em  $C'_2$  e  $C''_2$ . A orientação utilizada para os eixos cartesianos é mostrada na Figura 25.

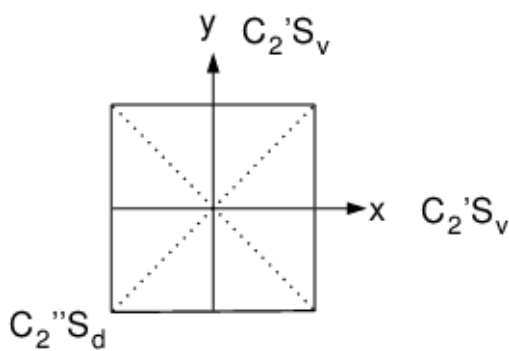


Figura 25 – Representação esquemática de como as operações de simetria do Grupo pontual  $D_{4h}$  estão dispostas em um quadrado. Coordenada cartesiana ( $z$ ) é perpendicular ao plano da folha.

Neste GP avaliou-se as moléculas de: tetrafluoreto de xenônio, ciclobutano, o ânion de rênio (octaclorodirrenato(III)) e o complexo de ósmio (trans-tetracarbonildicloroósio (II)), mas apenas o ciclobutano será apresentado aqui.

### 6.6.1 molécula de ciclobutano

Esta molécula é ilustrada na Figura 26 e suas coordenadas cartesianas utilizadas no processo de reorientação consultadas na Tabela 25, disposta no apêndice.

De posse das coordenadas atômicas, executou-se o programa SYMMETRY e, obteve-se os quatro vetores diretores dos eixos rotacionais de  $180^\circ$  perpendiculares ao eixo de simetria da molécula, os quais foram submetidos as análises citadas anteriormente. Após a realização

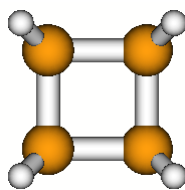


Figura 26 – Molécula de Ciclobutano.

dos cálculos encontrou-se a ordem correta dos eixos rotacionais, sendo então possível compor a matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$ , apresentada em (48).

$$\mathbf{S}_{\mathbf{u}} = \begin{matrix} & C_4 & C_{2(y)} & C_{2(x)} & C''_{2(xy)} & C''_{2(-xy)} \\ \begin{bmatrix} 0,677 & -0,421 & 0,604 & 0,725 & 0,130 \\ 0,091 & 0,862 & 0,499 & -0,257 & 0,962 \\ 0,731 & 0,282 & -0,622 & 0,639 & -0,240 \end{bmatrix} & & & & & \end{matrix} \quad (48)$$

Conforme já sabemos, uma vez determinada uma matriz  $\mathbf{S}_{\mathbf{u}}$  capaz de gerar uma matriz  $\mathbf{R}$  ortogonal, como é o caso da Eq. (48), basta reorientar a molécula para que se possa obter as representações irredutíveis das vibrações. As representações irredutíveis vibracionais obtidas são mostradas em (49).

$$\Gamma_{vib} = 3A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 3E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + 3B_{1u} + B_{2u} + 4E_u \quad (49)$$

De uma consulta à tabela de caracteres, pode-se prever que dos 30 modos normais de vibração da molécula de ciclobutano, 11 irão apresentar bandas em um espectro experimental Raman e de que 6 irão apresentar atividade IV.

Todo o procedimento aplicado para a molécula de ciclobutano, pode ser utilizado às demais moléculas deste GP. O procedimento geral para a reorientação de moléculas de simetria  $D_{4h}$  encontra-se disposto no fluxograma mostrado na Figura (28).

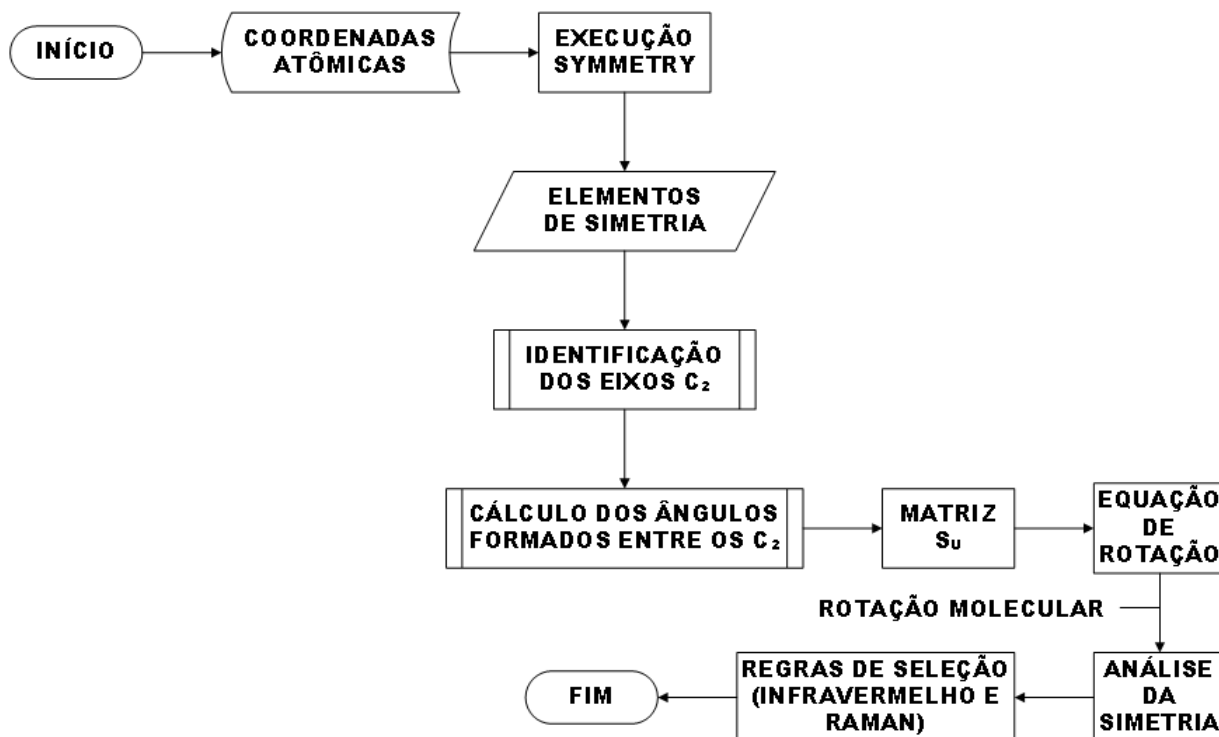


Figura 27 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular do GP  $D_{4h}$ .

## 6.7 GRUPO PONTUAL: $C_{6v}$

Este GP possui uma simetria relativamente alta e por este motivo encontrar moléculas desta simetria torna-se uma tarefa relativamente difícil. Segundo Oliveira<sup>15</sup>, moléculas de simetria  $C_{nv}$  que possuem  $n > 4$  são muito raras, com exceção do GP  $C_{\infty v}$ . As operações de simetria que compõe esse grupo são: (i) duas rotações de rotação de  $60^\circ$ , (ii) duas rotações de  $120^\circ$ , (iii) uma rotação de  $180^\circ$ , (iv) três planos de reflexão vertical e, (v) três planos de reflexão diédrico. A tabela de caracteres deste grupo pode ser consultada na Tabela 18.

Tabela 18 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $C_{6v}$ .

$C_{6v}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\Gamma_{xyz}$	3	2	0	-1	1	1		

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

Para este grupo pontual também encontram-se sugestões na literatura<sup>16</sup> de como diferenciar os planos de reflexão  $\sigma_v$  e  $\sigma_d$ , sendo elas:

1. Os planos de reflexão verticais devem passar pelo maior número de átomos que estão em um arranjo quadrado ou hexagonal.
2. Caso a recomendação (1) não seja decisiva, o plano de reflexão vertical deve cortar o maior número de ligações.

Novamente, para que as sugestões fossem incorporadas à metodologia de reorientação, utilizou-se o conceito de um ponto pertencente a um plano e o ângulo formado entre os respectivos planos de reflexão. A matriz  $\mathbf{S}_t$  obtida para este grupo pode ser verificada em (50).

$$\mathbf{S}_t = \begin{matrix} & C_6 & \sigma_v & \sigma_v & \sigma_v & \sigma_d & \sigma_d & \sigma_d \\ \begin{bmatrix} 0,000 & 1,000 & 0,500 & -0,500 & 0,866 & 0,000 & -0,866 \\ 0,000 & 0,000 & 0,866 & 0,866 & 0,500 & 1,000 & 0,500 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} & & & & & & & \end{matrix} \quad (50)$$

Devido a similaridade dos grupos,  $C_{6v}$  e  $D_{6h}$ , os passos a serem seguidos na reorientação molecular são muito parecidos e, conseqüentemente o método de trabalho são semelhantes. Assim, o primeiro passo na reorientação da molécula é obter suas coordenadas cartesianas atômicas. Em seguida, o próximo passo é executar o programa SYMMETRY, nesta etapa, serão obtidas as coordenadas cartesianas dos planos de reflexão, em ambos  $3\sigma_v$  e  $3\sigma_d$ . Assim, para identificá-los, passo quatro, utiliza-se das recomendações obtidas da literatura<sup>16</sup>, para cada GP. Após esta etapa, calcula-se o ângulo formado entre os planos de reflexão, para que os elementos de simetria coincidam com a matriz  $\mathbf{S}_t$  e, assim torna-se possível concluir o processo.

Os ângulos formados com relação ao eixo ( $x$ ), são respectivamente:  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $150^\circ$ , novamente serão utilizados como referência na construção das matriz  $\mathbf{S}_u$ . O método de trabalho para este grupo pontual e para o grupo  $D_{6h}$  pode ser consultado no fluxograma ilustrado na Figura (28). Para exemplificar o procedimento para este GP, utilizou-se o complexo hexametilbenzenogálio (I).

### 6.7.1 complexo hexametilbenzenogálio (I)

O complexo de Gálio é um bom exemplo, pois é basicamente um hexágono (anel benzênico) com um o átomo de gálio sobreposto. Pode-se visualizar o complexo de hexame-

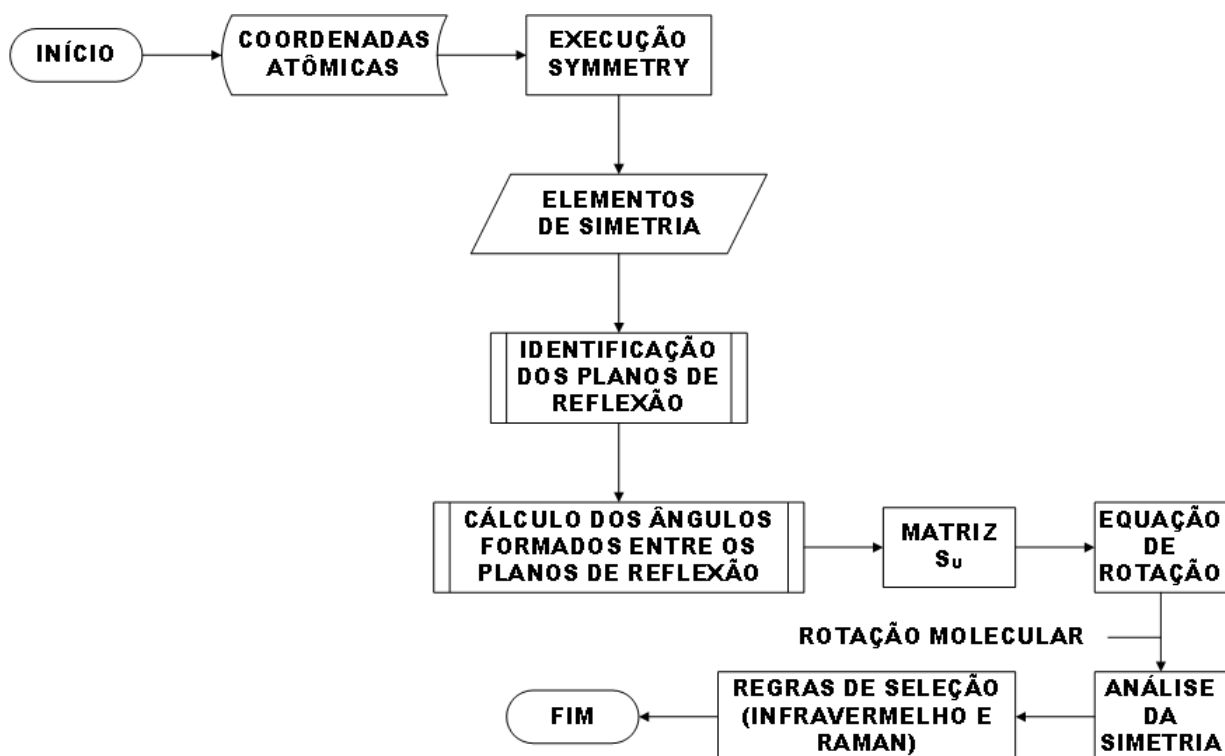


Figura 28 – Sequência de passos utilizados na rotação molecular dos GPs  $C_{6v}$  e  $D_{6h}$ .

tilbenzenogálio (I) através da Figura 29 e consultar as coordenadas cartesianas iniciais, com o centro de massa na origem, utilizadas no processo de reorientação no apêndice, Tabela 26.

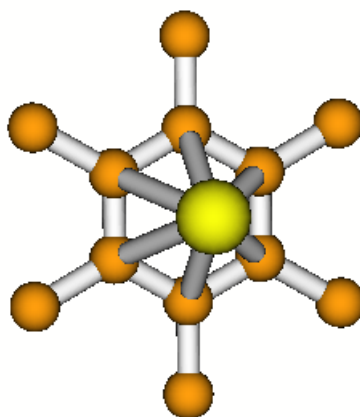


Figura 29 – Complexo de hexametilbenzenogálio (I). Os átomos de hidrogênio das metilas não estão representados para uma maior clareza na figura.

Após realizar todo o procedimento de reorientação, determinou-se as representações das vibrações, mostradas a seguir:

$$\Gamma_{vib} = 4A_1 + A_2 + 4B_1 + 2B_2 + 5E_1 + 6E_2 \quad (51)$$



Encontrada a simetria dos modos normais de vibração, Eq. (51), e com uma consulta à tabela de caracteres, Tabela (18), pode-se prever que ao se medir um espectro Raman para o complexo de gálio será possível visualizar quinze bandas, as quais estão distribuídas nas seguintes simetrias:  $A_1$ ,  $E_1$  e  $E_2$ . Já para um espectro de IV espera-se observar nove bandas, contidas apenas nas simetrias  $A_1$  e  $E_1$ .

## 6.8 GRUPO PONTUAL: $D_{6h}$

A avaliação da metodologia para este GP é de grande valia, pois a molécula de benzeno, molécula fundamental da química dos aromáticos, está contida neste grupo. Este grupo possui uma alta simetria e por este motivo moléculas pertencentes ao grupo  $D_{nh}$ , com  $n > 6$  são raras, com exceção do grupo  $D_{\infty h}$ <sup>15</sup>. As operações de simetria permitidas para este grupo pontual podem ser verificadas na Tabela de Caracteres disposta na Tabela 19.

Para este GP também há recomendações na literatura<sup>16</sup>, de como diferenciar os planos de reflexão  $\sigma_v$  e  $\sigma_d$ . O plano de reflexão vertical é dado por:  $i \times C_2'$  e o plano de reflexão diédrico é igual a  $i \times C_2''$ , onde  $i$  é a operação de inversão. Resumidamente, o plano de reflexão vertical deve cortar o maior número de átomos ou caso isso não seja decisivo, o plano de reflexão vertical é caracterizado por cortar o maior número de ligações. Pode-se melhor compreender as recomendações na Figura 30.

A matriz  $S_t$  deste grupo foi construída com base na Figura 30 e com o uso de trigonometria. A matriz  $S_t$  obtida encontra-se apresentada em (52).

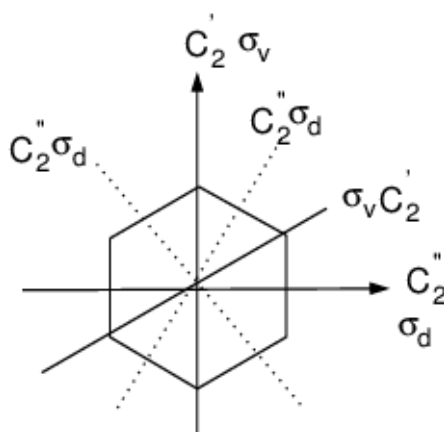


Figura 30 – Representação esquemática das sugestões utilizadas na distinção dos planos de reflexão.

Tabela 19 – Tabela de Caracteres do grupo pontual  $D_{6h}$ .

$D_{6h}$	E	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$ $(x^2 - y^2, xy)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		
$\Gamma_{xyz}$	3	2	0	-1	-1	-1	-3	-2	0	1	1	1		

Retirado da referência: *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*<sup>4</sup>.

$$\mathbf{S}_t = \begin{bmatrix} C_6 & \sigma_v & \sigma_v & \sigma_v & \sigma_d & \sigma_d & \sigma_d \\ 0,000 & 1,000 & 0,500 & -0,500 & 0,866 & 0,000 & -0,866 \\ 0,000 & 0,000 & 0,866 & 0,866 & 0,500 & 1,000 & 0,500 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 & 0,000 \end{bmatrix} \quad (52)$$

Para verificar se a metodologia proposta seria eficaz para este GP utilizou-se a molécula de hexabenzeno.

### 6.8.1 molécula de hexabenzobenzeno, *coronene*

A molécula de *coronene* também chamada de superbenzeno é um hidrocarboneto aromático policíclico de alto peso molecular, sendo basicamente sete benzenos fundidos. Pode-se visualizar a estrutura do hexabenzobenzeno através da Figura 31 e suas coordenadas cartesianas, centro de massa na origem do sistema de coordenadas, utilizadas no processo de reorientação encontram-se disponíveis para consulta na Tabela 27, disposta no apêndice.

Note que, a matriz  $\mathbf{S}_t$  é composta por 6 colunas de planos de reflexão e, como os planos encontrados pelo programa SYMMETRY não são previamente rotulados, novamente contou-se

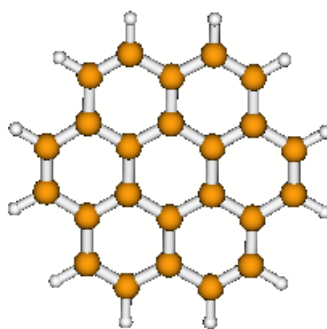


Figura 31 – Molécula de hexabenzobenzeno, *Coronene*.

o número de átomos contidos nos planos e em seguida o cálculo dos ângulos para compor corretamente a matriz  $\mathbf{S}_u$ . As coordenadas finais da molécula podem ser consultas na Tabela 27, disposta no apêndice.

Obtidas as coordenadas cartesianas finais pode-se obter as representações irreduzíveis vibracionais, mostradas em (53).

$$\Gamma_{vib} = 6A_{1g} + 5A_{2g} + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 5E_{1g} + 12E_{2g} + 2A_{1u} + 3A_{2u} + 5B_{1u} + 7B_{2u} + 11E_{1u} + 6E_{2u}. \quad (53)$$

Após consultar a tabela de caracteres deste grupo pode-se prever que dos 102 modos normais de vibração do hexabenzobenzeno, 23 irão apresentar atividade Raman, ao passo que para a espectroscopia de Infravermelho espera-se visualizar 14 bandas.

## 7 CONCLUSÕES

Com o propósito de concluir o processo de automatização de simetria molecular em cálculos dos espectros infravermelho e Raman executados com o programa PLACZEK, este TCC apresenta uma metodologia para correlacionar os elementos de simetria das operações de simetria encontradas pela sub-rotina SYMMETRY, com seus correspondentes elementos da tabela de caracteres do grupo pontual molecular. Cada elemento de simetria das tabelas de caracteres disponíveis em livros de simetria e espectroscopia possui uma orientação espacial bem definida. Por outro lado, quando as coordenadas cartesianas atômicas são geradas em programas especializados, como o MOLDEN, a disposição espacial dos elementos de simetria, em geral, não corresponde àquela da tabela de caracteres. Consequentemente, para que as operações de simetria encontradas pela sub-rotina SYMMETRY possam ser usadas com as tabelas de caracteres mencionadas dentro do programa PLACZEK, é preciso que a molécula seja reorientada espacialmente. Após essa reorientação, o programa é então capaz de classificar corretamente as representações irreduzíveis de cada modo normal de vibração e também prever quais transições serão ativas nos espectros infravermelho e Raman.

A matriz de rotação necessária para o processo de reorientação é construída a partir de duas matrizes, uma contendo a informação de como as operações de simetria encontram-se espacialmente dispostas na tabela de caracteres ( $S_t$ ), e outra matriz análoga com informação correspondente a orientação espacial da molécula no arquivo de entrada do programa PLACZEK ( $S_u$ ). A matriz  $S_t$  tem uma forma fixa determinada pela tabela de caracteres do grupo pontual. Já a matriz  $S_u$  depende da orientação espacial da molécula e deve ser construída cada vez que a sub-rotina SYMMETRY é executada. No processo de construção de  $S_u$ , é levado em conta as recomendações de Mulliken para classificar as diversas operações de simetria e também a relação geométrica (ângulos) existentes entre os diversos elementos de simetria. A orientação relativa entre os elementos de simetria listados na matriz  $S_u$  deve corresponder exatamente àquela da matriz  $S_t$ , caso contrário, a matriz de rotação não será ortogonal e a molécula será distorcida após o procedimento de “rotação”.

Felizmente, nem todos os grupos pontuais requerem a reorientação molecular, mas para aqueles onde ela se faz necessária, caso o procedimento não seja executado, existe o risco das representações irreduzíveis serem atribuídas de forma incorreta ou ainda o programa PLACZEK pode ser incapaz de usar a simetria na classificação dos modos normais de vibração. Os grupos pontuais que demandam a reorientação e que foram tratados neste trabalho são:  $D_n$ ,  $C_{nv}$  e  $D_{nh}$ , com  $n = 2, 4$  e  $6$ . Em nenhum dos grupos pontuais reportados observou-se algum tipo de limitação do método em relação à planaridade ou complexidade da molécula. As estratégias de contagem de átomos e cálculo dos ângulos entre as colunas das matrizes  $S_u$  e  $S_t$  mostraram-se independentes do grupo pontual e, portanto foram bem-sucedidas quando empregadas. O método

de reorientação proposto foi testado em 18 moléculas pertencentes aos grupos acima citados.

Para os Grupos pontuais que ainda não foram avaliados, acredita-se que a extensão da nova metodologia para os mesmos não será um problema, requerendo apenas a determinação da posição espacial dos elementos de simetria na tabela de caracteres do grupo pontual e o desenvolvimento de sub-rotinas para correlacionar as operações de simetria encontradas pela sub-rotina SYMMETRY com as operações da tabela de caracteres.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 COTTON, F. A. **Chemical applications of group theory**. 3. ed. Canadá: Jonh Wiley & Sons, 1990.
- 2 BISHOP, D. M. **Group Theory and Chemistry**. 1. ed. New York: Dover Publications, 1993.
- 3 ECHEVERRÍA, J. et al. Concurrent symmetries: The interplay between local and global molecular symmetries. **Chem. Eur. J.**, v. 17, p. 359–367, jan. 2011.
- 4 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy: an Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy**. New York: Dover Publications, 1989.
- 5 WHITE, J. E. An introduction to group theory for chemists. **J. Chem. Educ.**, v. 44, p. 128–135, mar. 1967.
- 6 ATKINS, W. P.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: RJ: LTC, 2008.
- 7 BERUSKI, O.; VIDAL, L. N. Algorithms for computer detection of symmetry elements in molecular systems. **J. Comput. Chem.**, v. 35, p. 290–299, nov. 2013.
- 8 FRITZSCHE, S. Application of point-group symmetries in chemistry and physics: A computer-algebraic approach. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 106, p. 98–129, jun. 2006.
- 9 LORTSCHER, E. The role of symmetry in single-molecule junctions. **ChemPhysChem.**, v. 12, p. 2887–2889, nov. 2011.
- 10 ZABRODSKY, H.; PELEG, S.; AVNIR, D. Continuous symmetry measures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 7843–7851, nov. 1992.
- 11 GRIMME, S. Continuous symmetry measures for eletronic wavefunctions. **Chem. Phys. Lett.**, v. 297, p. 15–22, set. 1998.
- 12 HARGITTAI, M.; HARGITTAI, I. Symmetry in chemistry. **European Review**, v. 13, p. 61–75, set. 2005.
- 13 BERUSKI, O. **Método para determinação do Grupo pontual de moléculas**. 2011. 79 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Curso de Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2011.
- 14 JUNIOR, S. K. et al. Análise vibracional de compostos de coordenação de níquel(ii): uma abordagem ao ensino dos grupos pontuais. **Quim. Nova**, v. 35, p. 1264–1270, mar. 2012.
- 15 OLIVEIRA, G. M. de. **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional**. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- 16 MULLIKEN, R. S. Report on notation for the spectra of polyatomic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 23, p. 1997–2011, nov. 1955.

- 17 VIDAL, L. N. **CÁLCULO DE PERFIS DE EXICTAÇÃO RAMAN DE SISTEMAS MOLECULARES EM FASE GASOSA UTILIZANDO A TEORIA DA RESPOSTA LINEAR**. 2004. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 2011.
- 18 FULTON, W.; HARRIS, J. **Representation Theory: A First Course**. 1. ed. New York Inc: Springer-Verlag, 1991.
- 19 SHIRIVER, D. F.; ATKINS, W. P. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- 20 KETTLE, S. F. A. **Symmetry and Structure: Readable Group theory for Chemists**. 3. ed. England: John Wiley & Sons Inc, 2007.
- 21 SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2005.
- 22 SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. **Molden: a pre-and post-processing program for molecular and electronic structures**. J. Comput. Aided. Mol. Design, v. 14, p. 123-134, 2000.
- 23 VENTURI, J. J. **Álgebra vetorial e Geometria analítica**. 9. ed. Curitiba: Autores Paranaenses, 2009.

## APÊNDICE A - COORDENADAS CARTESIANAS ATÔMICAS DAS MOLÉCULAS ESTUDADAS

Neste apêndice encontram-se as tabelas com as coordenadas cartesianas antes e depois do processo de reorientação molecular. As Tabelas encontram-se por ordem de citação.

Tabela 20 – Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula de orto-diclorobenzeno. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
C	<b>-1,334</b>	<b>0,699</b>	<b>1,182</b>	0,000	1,413	1,291
C	<b>-0,111</b>	<b>0,367</b>	<b>0,599</b>	0,000	0,706	0,089
C	-0,067	-0,373	-0,602	0,000	-0,706	0,089
C	-1,247	-0,784	-1,222	0,000	-1,413	1,291
C	-2,500	-0,455	-0,642	0,000	-0,708	2,524
C	-2,544	0,288	0,563	0,000	0,708	2,524
Cl	1,432	0,811	1,259	0,000	1,452	-1,477
Cl	1,521	-0,713	-1,212	0,000	-1,452	-1,477
H	-3,416	-0,776	-1,127	0,000	-1,261	3,457
H	-1,384	1,275	2,117	0,000	2,513	1,308
H	-1,229	-1,362	-2,158	0,000	-2,513	1,308
H	-3,494	0,547	1,019	0,000	1,261	3,457

Tabela 21 – Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula de bifenil. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
C	-2,863	-0,319	-1,171	0,402	-1,138	-2,866
C	-1,466	-0,285	-1,178	0,405	-1,139	-1,468
C	-0,746	-0,016	0,002	0,000	0,000	-0,746
C	-1,470	0,221	1,187	-0,405	1,139	-1,468
C	-2,868	0,193	1,188	-0,402	1,138	-2,866
C	-3,570	-0,078	0,011	0,000	0,000	-3,570
C	0,746	0,016	-0,002	0,000	0,000	0,746
C	1,450	0,975	0,752	0,405	1,139	1,468
C	2,847	1,002	0,748	0,402	1,138	2,866
C	3,570	0,078	-0,011	0,000	0,000	3,571
C	2,884	-0,877	-0,766	-0,402	-1,138	2,866
C	1,486	-0,911	-0,761	-0,406	-1,139	1,468

*Continua na próxima página.*



Tabela 21 – (Conclusão.)

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
H	0,961	-1,678	-1,333	-0,747	-2,024	0,928
H	-3,402	-0,522	-2,100	0,728	-2,031	-3,406
H	-0,925	-0,449	-2,112	0,746	-2,024	-0,928
H	-0,931	0,408	2,117	-0,746	2,024	-0,928
H	-3,409	0,373	2,120	-0,728	2,031	-3,406
H	-4,662	-0,103	0,014	-0,001	0,000	-4,663
H	0,895	1,718	1,328	0,746	2,024	0,928
H	3,372	1,760	1,336	0,727	2,031	3,406
H	4,662	0,101	-0,013	-0,002	0,001	4,663
H	3,438	-1,611	-1,356	-0,728	-2,031	3,406

Tabela 22 – Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula de eteno. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
<b>C</b>	<b>-0,667</b>	<b>-0,015</b>	<b>0,002</b>	0,000	0,000	0,000
C	0,667	0,015	-0,002	0,000	0,000	-1,335
<b>H</b>	<b>-1,231</b>	<b>0,776</b>	<b>-0,492</b>	0,000	0,943	0,544
H	1,231	-0,776	0,492	0,000	-0,943	-1,880
H	-1,193	-0,829	0,498	0,000	-0,943	0,544
H	1,193	0,829	-0,498	0,000	0,943	-1,879

Tabela 23 – Coordenadas atômicas (em angstrom) da molécula oxifluoreto de xenônio. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
Xe	-0,184	-0,004	0,000	0,000	0,000	0,000
O	2,393	0,053	-0,006	0,000	0,000	2,577
F	-0,235	2,155	-1,333	2,538	0,000	0,000
F	-0,133	-2,163	1,334	-2,538	0,000	0,000
F	-0,160	-1,337	-2,159	0,000	2,538	0,000
F	-0,208	1,329	2,160	0,000	-2,538	0,000

Tabela 24 – Coordenadas cartesianas (em angstrom) da molécula 1,4,7,10 - tetratiociclooctano.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
S	-2,031	-2,082	1,217	0,000	3,153	0,000
S	2,282	-2,174	0,088	3,153	0,000	0,000
S	2,031	2,082	-1,217	0,000	-3,153	0,000
S	-2,282	2,744	-0,088	-3,153	0,000	0,000
C	-0,218	-2,042	1,327	1,287	2,001	0,563
C	0,480	-2,397	0,033	2,001	1,287	-0,563
C	2,417	-0,363	0,078	2,001	-1,287	0,563
C	2,081	0,266	-1,256	1,287	-2,001	-0,563
C	0,497	2,376	-0,289	-1,287	-2,001	0,563
C	-0,759	2,062	-1,072	-2,001	-1,287	-0,563
C	-2,137	0,697	0,960	-2,001	1,287	0,563
C	-2,360	-0,601	0,218	-1,287	2,001	-0,563
H	0,058	-2,666	2,002	1,936	2,496	1,068
H	0,050	-1,156	1,583	0,878	1,342	1,128
H	0,295	-3,317	-0,167	2,496	1,936	-1,067
H	0,126	-1,841	-0,664	1,342	0,878	-1,128
H	3,318	-0,125	0,306	2,496	-1,936	1,068
H	1,816	-0,011	0,739	1,342	-0,878	1,128
H	2,744	-0,004	-1,894	1,936	-2,496	-1,068
H	1,220	-0,054	-1,534	0,878	-1,342	-1,128
H	0,471	3,301	-0,033	-1,936	-2,496	1,067
H	0,509	1,827	0,498	-0,878	-1,342	1,128
H	-0,824	2,683	-1,801	-2,496	-1,936	-1,068
H	-0,685	1,170	-1,416	-1,342	-0,878	-1,128
H	-2,789	0,760	1,662	-2,496	1,936	1,068
H	-1,257	0,681	1,342	-1,342	0,878	1,128
H	-3,274	-0,631	-0,075	-1,936	2,496	-1,068
H	-1,779	-0,616	-0,547	-0,878	1,342	-1,128

Tabela 25 – Coordenadas cartesianas (em angstrom) da molécula de ciclobutano.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
C	0,139	1,031	-0,257	0,758	0,758	0,000
C	0,777	-0,276	-0,685	0,758	-0,758	0,000
H	0,650	1,657	0,071	1,175	1,175	0,642
H	1,639	-0,369	-0,593	1,175	-1,175	0,642
C	-0,777	0,276	0,685	-0,758	0,758	0,000
H	-0,219	1,540	-0,868	1,175	1,175	-0,642
C	-0,139	-1,031	0,257	-0,758	-0,758	0,000
H	0,770	-0,486	-1,532	1,175	-1,175	-0,642
H	-1,639	0,369	0,593	-1,175	1,175	-0,642

*Continua na próxima página.*

Tabela 25 – (Conclusão.)

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
H	-0,770	0,486	1,532	-1,175	1,175	0,642
H	-0,650	-1,657	-0,071	-1,175	-1,175	-0,642
H	0,219	-1,540	0,868	-1,175	-1,175	0,642

Tabela 26 – Coordenadas cartesianas (em angstrom) do hexametilbenzenogálio (I). O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
Ga	1,650	0,036	-0,004	0,000	0,000	1,650
C	-0,791	0,636	-1,210	0,000	1,377	-0,774
C	-0,760	-0,740	-1,169	1,192	0,688	-0,774
C	-0,842	1,352	-2,541	0,000	2,889	-0,806
C	-0,778	-1,535	-2,456	2,501	1,444	-0,806
C	-0,786	0,706	1,173	-1,192	-0,688	-0,774
C	-0,743	-1,393	0,042	1,192	-0,688	-0,774
C	-0,804	1,359	-0,039	-1,192	0,688	-0,774
C	-0,756	-0,670	1,214	0,000	-1,377	-0,774
C	-0,833	1,499	2,460	-2,501	-1,444	-0,806
C	-0,742	-2,904	0,087	2,501	-1,444	-0,806
C	-0,870	2,869	-0,083	-2,502	1,444	-0,806
C	-0,770	-1,387	2,545	0,000	-2,889	-0,806

Tabela 27 – Coordenadas cartesianas (em angstrom) da molécula de hexabenzobenzeno. O centro de massa encontra-se na origem do sistema de coordenadas.

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
C	0,018	0,086	1,441	0,722	1,251	0,000
C	0,223	1,273	0,645	-0,722	1,251	0,000
C	0,205	1,187	-0,796	-1,444	0,000	0,000
C	-0,018	-0,086	-1,441	-0,722	-1,251	0,000
C	-0,223	-1,273	-0,645	0,722	-1,251	0,000
C	-0,205	-1,187	0,796	1,444	0,000	0,000
C	0,036	0,169	2,847	1,426	2,470	0,000
C	0,441	2,514	1,274	-1,426	2,470	0,000
C	-0,405	-2,344	1,573	2,852	0,000	0,000
C	0,405	2,344	-1,573	-2,852	0,000	0,000
C	-0,441	-2,514	-1,274	1,426	1,426	0,000
C	-0,036	-0,169	-2,847	-1,426	-2,470	0,000

*Continua na próxima página.*

Tabela 27 – (Conclusão.)

Átomo	Inicial			Após reorientação		
	x	y	z	x	y	z
C	0,260	1,444	3,463	0,686	3,698	0,000
C	-0,170	-1,024	3,615	2,860	2,443	0,000
C	0,455	2,572	2,706	-0,686	3,698	0,000
C	0,642	3,677	0,461	-2,860	2,443	0,000
C	-0,382	-2,233	3,003	3,546	1,255	0,000
C	-0,625	-3,596	0,909	3,546	-1,255	0,000
C	0,625	3,596	-0,909	-3,546	1,255	0,000
C	0,382	2,233	-3,003	-3,546	-1,255	0,000
C	-0,642	-3,677	-0,461	2,860	-2,443	0,000
C	-0,455	-2,572	-2,706	0,686	-3,698	0,000
C	0,170	1,024	-3,615	-2,860	-2,443	0,000
C	-0,260	-1,444	-3,463	-0,686	-3,698	0,000
H	0,275	1,517	4,538	1,217	4,636	0,000
H	-0,158	-0,968	4,692	3,406	3,372	0,000
H	0,621	3,518	3,195	-1,217	4,636	0,000
H	0,809	4,631	0,934	-3,406	3,372	0,000
H	-0,534	-3,114	3,604	4,624	1,264	0,000
H	-0,779	-4,487	1,496	4,624	-1,264	0,000
H	0,779	4,487	-1,496	-4,624	1,264	0,000
H	0,534	3,114	-3,604	-4,624	-1,264	0,000
H	-0,809	-4,631	-0,934	3,406	-3,372	0,000
H	-0,621	-3,518	-3,195	1,217	-4,636	0,000
H	0,158	0,968	-4,692	-3,406	-3,372	0,000
H	-0,275	-1,517	-4,538	-1,217	-4,636	0,000