

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPECTROS RAMAN E INFRA-VERMELHO DE
ALGUNS TRIMETAFOSFATOS DE ELEMENTOS
LANTANÍDICOS E DE ÍTRIO

YOSHIO KAWANO
Dissertação de Mestrado

Orientador :
Prof. Dr. OSWALDO SALA

SÃO PAULO
1971

A meus pais e a Kumi

*Ao saudoso Professor
Hans Stammreich*

AGRADEÇO

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, a quem devo os primeiros ensinamentos sobre espectroscopia molecular, pelos esclarecimentos, sugestões e orientação segura na realização da presente dissertação de Mestrado.

Ao saudoso Prof. Hans Stammreich, que nos proporcionou os alicerces e os instrumentos de trabalho.

Ao Prof. Dr. Kiyoyasu Kawai, pelas valiosas sugestões e esclarecimentos sobre várias partes do trabalho.

Ao colega Yoshitaka Gushikem, pelas sugestões que me levaram a realizar o presente trabalho e pela valiosa colaboração nas preparações e nas discussões da presente dissertação.

Ao Prof. Dr. Osvaldo A. Serra, pela colaboração e gentileza em ter cedido seus compostos.

Aos Profs. Dr. Sadaho Isotani, Dr. Fernando Galembeck, Viktória L. Osório, Darwin Bassi, aos amigos Peter W. Tiedemann, Kenji Hata e a todos os que contribuíram na realização deste trabalho.

Às equipes do Laboratório de Espectroscopia Molecular e de Química Geral e Inorgânica, pela colaboração na parte experimental.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas Bolsas de Iniciação Científica e de Aperfeiçoamento.

À Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara e ao Instituto Adolfo Lutz, por ter colocado a nossa disposição o espectrofotômetro infravermelho.

RESUMO

O espectro vibracional Raman e infravermelho, ao lado de outros métodos físicos, constitui um meio poderoso para a determinação de estruturas de compostos.

Na presente dissertação, apresentamos os espectros Raman e infravermelho de trimetafosfatos de alguns elementos lantanídicos e de ítrio, no estado sólido. Os espectros Raman dos trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados, e os de gadolínio e ítrio tetrahidratados, são originais.

Pela aplicação da teoria de grupos, fizemos uma análise dos espectros observados na tentativa de determinar a estrutura do ânion $P_3O_9^{3-}$.

Os resultados obtidos evidenciam, para os trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados, que a simetria do íon $P_3O_9^{3-}$ corresponde ao grupo pontual D_{3h} . Quanto aos trimetafosfatos de ítrio e gadolínio tetrahidratados, encontramos dificuldades em concluir se o ânion $P_3O_9^{3-}$ pertence ao grupo pontual C_{3v} ou C_s .

Fizemos um cálculo aproximado das constantes de forças, visando obter alguma informação sobre a ordem de ligação das ligações P-O envolvida nos trimetafosfatos, em particular no de sódio.

ÍNDICE

I	Introdução	1
II	Parte Experimental	
II.1	Preparação dos compostos	3
II.2	Procedimentos Espectroscópicos - Espectros Raman	3
II.3	Procedimentos Espectroscópicos - Espectros Infravermelho	4
III	Resultados Obtidos	5
IV	Aplicação da teoria de grupo na determinação de simetria molecular	13
IV.1	Número de vibrações fundamentais de cada espécie	14
IV.2	Atividade das vibrações fundamentais no efeito Raman	15
IV.3	Atividade das vibrações fundamentais no espectro de absorção no infravermelho	16
IV.4	Bandas de combinação e as harmônicas	17
IV.5	Cálculo do número de vibrações fundamentais de estiramento das ligações P-O, para os grupos pontuais D_{3h} , C_{3v} e C_s .	20
IV.6	Construção de coordenadas de simetria para a conformação do ânion $P_3O_9^{3-}$, grupo pontual D_{3h}	29
V	Tentativa de atribuição de frequências fundamentais de estiramento para o ânion $P_3O_9^{3-}$ com simetria D_{3h}	34
VI	Cálculo de constantes de força	41
VII	Conclusão	49
VIII	Bibliografia	51

I INTRODUÇÃO

Os trimetafosfatos são compostos cíclicos, contendo um anel hexagonal constituído por átomos de fósforo e oxigênio alternados. A cada átomo de fósforo ligam-se ainda dois átomos de oxigênio fora do anel.

A estrutura cíclica dos trimetafosfatos foi evidenciada por vários métodos experimentais¹.

Os trimetafosfatos apresentam um problema estrutural, pois, sua conformação pode variar com o estado físico, com a natureza do cation e com as condições de preparação.

Os espectros de absorção no infravermelho de trimetafosfatos de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, prata e alguns elementos da primeira série de transição, bem como os espectros de alguns sais duplos, foram obtidos por vários autores, porém, poucos se preocuparam com a determinação da estrutura dos compostos, limitando-se a apresentar os espectros.

Espectros Raman de trimetafosfatos foram pouco estudados. Steger² e Griffith³ fizeram um estudo sobre os espectros vibracionais Raman e infravermelho do trimetafosfato de sódio hexahidratado, no estado sólido e em solução aquosa. Steger concluiu, pela análise dos espectros observados, que o ânion $P_3O_9^{3-}$, em solução aquosa, apresenta a simetria do grupo pontual D_{3h} e em estado sólido, do grupo pontual C_{3v} . Griffith concluiu que a conformação do ânion $P_3O_9^{3-}$ pertence ao grupo pontual C_{3v} no estado sólido e também em solução aquosa.

Serra⁴ preparou, pela primeira vez, os trimetafos-

fatos de elementos lantanídicos tri e tetra hidratados e obt_uve os espectros infravermelho dos mesmos, no estado sólido. Estudos em solução não puderam ser efetuados, devido à baixa solubilidade dêstes compostos. Comparando os espectros de absorção no infravermelho dos trimetafosfatos tri hidratados com os espectros Raman e infravermelho do trimetafosfato de sódio, em solução aquosa, obtidos por Steger², concluiu que os compostos de fórmula geral $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresentam a con formação do grupo pontual D_{3h} . Comparando os espectros infravermelho dos trimetafosfatos tetra hidratados com o do trimetafosfato de sódio monohidratado, obtido por Corbridge e Lowe⁵, concluiu que os compostos de fórmula geral $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ devem possuir a mesma simetria que o trimetafosfato de sódio monohidratado.

A conclusão definitiva sôbre a conformação do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ nos trimetafosfatos de elementos lantanídicos poderia ser resolvida, conhecendo-se os espectros vibracionais Raman e infravermelho completos, pela aplicação das regras de seleção.

O objetivo da presente dissertação consistiu em obter os espectros vibracionais dos trimetafosfatos de elementos lantanídicos e de ítrio, em particular, dos de lantânio e cério tri hidratados e dos de ítrio e gadolínio tetra hidratados e pela análise dos espectros observados, tentar elucidar a simetria do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, nestes compostos.

II PARTE EXPERIMENTAL

II.1 Preparação dos Compostos

Os compostos foram preparados^{4,6} a partir de uma solução 0,100 M de LnCl_3 (pH $4,5 \pm 0,5$), à qual foi adicionado, lentamente e sob forte agitação, igual volume de uma solução 0,100 M de trimetafosfato de sódio, seguindo rigorosamente o procedimento descrito por Serra⁴.

Procedimentos Espectroscópicos

II.2 Espectros Raman

Os espectros Raman foram obtidos pela excitação com a radiação de hélio de comprimento de onda $5875 \text{ \AA}^{7,8,9}$, e registrados fotograficamente em chapa 103a-E, Kodak, usando um espectrógrafo com rede de difração plana, de reflexão, com 600 l/mm, 1200 l/mm e 1800 l/mm, brilho em primeira ordem em 7500 \AA , 5600 \AA e 5000 \AA , respectivamente.

Usamos câmara de distância focal 120 mm, 50 mm e 76 mm com aberturas $f/1,9$, $f/0,8$ e $f/0,87$, respectivamente.

Para isolar a radiação 5875 \AA^9 , usamos um filtro com camisa dupla de espessura de 1 mm, contendo uma solução saturada de dicromato de sódio na camada externa e uma solução de 2,5% de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 40% de LiCl_2 em metanol, na camada interna.

Para absorver eficientemente a radiação de grande intensidade devida ao espalhamento "Rayleigh", usamos um filtro secundário consistindo de uma solução saturada de nitra-

to de neodímio, numa cela de 5 mm de espessura.

As linhas Raman foram medidas num comparador, usando-se o espectro de neônio como referência.

No estado sólido, em geral, as linhas são finas e, portanto, pudemos medir com boa precisão. Estimamos que os valores das frequências estejam corretas dentro de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ para as linhas finas, e $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$, para as bandas largas e às vezes difusas.

Para os espectros em solução aquosa foram necessários tempos de exposição longos. (mais de 24 horas) e, para as amostras no estado sólido, algumas horas foram suficientes utilizando o arranjo de maior luminosidade.

II.3 Espectros Infravermelho

Os espectros infravermelho dos compostos, no estado sólido, foram obtidos de 4000 a 400 cm^{-1} no espectrofotômetro com rede de difração, Perkin-Elmer, modelo 337, usando-se a técnica de emulsão em nujol entre placas de brometo de potássio.

O espectro infravermelho do composto de sódio, em solução aquosa, foi obtido com celas de janelas de Irtran 2, (ZnS), de espessura aproximadamente igual a 25 μ , na região de 1300 a 700 cm^{-1} . Para obtermos a banda na região de 775 cm^{-1} , tivemos de fazer solução em água deuterada, em filme entre janelas de Irtran 2.

III RESULTADOS OBTIDOS

Como os trimetafosfatos de elementos lantanídicos são preparados a partir do trimetafosfato de sódio hexahidratados, achamos interessante obter os espectros Raman e infravermelho d'êste composto, em solução aquosa e no estado sólido, com os aparelhos de que dispomos, e comparar os resultados com aquêles obtidas por Steger e os obtidos por Griffith.

Os espectros Raman e infravermelho obtidos para os trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados, os de ítrio e gadolínio tetrahidratados e o de sódio hexahidratado, no estado sólido, bem como os espectros do composto de sódio em solução aquosa, são dados nas tabelas 1, 2 e 3. São apresentados também os resultados obtidos por Steger², Griffith³, Corbridge e Lowe⁵ e Serra⁴.

Nas tabelas 1, 2 e 3, são empregadas os seguintes símbolos:

R - para espectros Raman

IV - para espectros infravermelho

(ES) - espectros obtidos por Steger²

(WPG) - espectros obtidos por Griffith³

(CL) - espectros obtidos por Corbridge e Lowe⁵

(OAS) - espectros obtidos por Serra⁴

(YK) - espectros obtidos por nós

Os símbolos vs, s, m, w, vw significam intensidades de bandas muito forte, forte, média, fraca e muito fraca, respectivamente, e (p) significa banda polarizada.

As frequências fundamentais são expressas em unidades de cm^{-1} .

TABELA 1

LaP ₃ O ₉ .3H ₂ O - sólido			CeP ₃ O ₉ .3H ₂ O - sólido		
IV (OAS)	IV (YK)	R (YK)	IV (OAS)	IV (YK)	R (YK)
1276	1285 s		1277	1285 s	
		1245 m			1245 m
		1172 s			1174 s
1105	1103 vs	1104 vw	1106	1104 s	1103 vw
1028	1032 vs		1031	1032 vs	
761	763 s		762	763 s	
		655 w			658 w
	500 s			500 s	
YP ₃ O ₉ .4H ₂ O - sólido			GdP ₃ O ₉ .4H ₂ O - sólido		
IV (OAS)	IV (YK)	R (YK)	IV (OAS)	IV (YK)	R (YK)
1323	1318 vw		1340	1340 w	
1297	1295 w		1292	1290 s	1294 w
1253	1265 s	1257 w	1259	1255 s	1253 w
					1202 w
1183	1180 m	1184 m	1190	1190	1184 m
1124	1115 s		1129	1130 s	
1111		1109 w	1105	1103 s	1105 vw
1015	1023 s		1010	1018 vs	
781	772 m		772	772 m	
769			758		
671	675 w	682 m	671	674 w	667 s
	500 s			510 s	

TABELA 2

 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - sólido

IV (CL)	IV (WPG)	IV (YK)	R (WPG)	R (YK)
3485				
1640				
1312		1315 w		1321 vw
1294	1297 s	1295 s		1284 w
1270		1272 w		1272 m
	1256 s	1255 w	1240(1)	1252 w
1159	1157 m	1158 m	1166(10)	1157 vs
		1120 vw		
1100	1099 s	1102 s		1090 vw
975		975 vs		
776	773 s	776 m	788(4)	
	760 s			
756	756 s	756 m		
		738 w	730(1)b	
698	697 s	698 w	695(3)	692 s
		686 w		
	637 m	638 w	643(1)	
	532 m		540(1)	
	524 s	520 s		
	375 vs		374(2)	
	328 s		300(1/2)	
	210 s, br		220(3)	

TABELA 3

 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ - solução aquosa

IV (ES)	IV (YK)	R (ES)	R (WPG)	R (YK)
1277	1270 vs			
		1243	1240(2)p	1247 m
	1156 vw	1158	1157(10)p	1157 vs(p)
1098	1089 vs	1119	1120(1)	1091 w
1015	1005 s	1000		
783	775 s	763		
			654(4)p	665 s(p)
		634	630(1)	638 w
			530(1)	
			468(1/2)	
			368(2)p	
			300(1)	
			220(1)	

Comparando-se os espectros de absorção no infravermelho obtidos por Serra, Corbridge e Lowe, Steger e Griffith com os obtidos por nós, podemos verificar a correspondência entre os espectros, para o mesmo composto.

Observamos um pequeno deslocamento em algumas bandas, principalmente nas muito largas, que apresentam dificuldades para a localização precisa do centro.

Por exemplo, as bandas em 1285 e 1032 cm^{-1} do $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e em 1285 e 1032 cm^{-1} do $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que obtivemos, foram verificadas em 1276 e 1028 cm^{-1} e 1277 e 1031 cm^{-1} , respectiva-

mente, por Serra. Bandas largas, em geral, estão sujeitas a um erro de aproximadamente $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros de absorção no infravermelho.

As bandas finas em 1103 e 763 cm^{-1} do $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1104 e 763 cm^{-1} do $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que obtivemos, concordam bem com as medidas efetuadas por Serra, isto é, 1105 e 761 cm^{-1} e 1106 e 762 cm^{-1} , respectivamente.

Outro fato, que notamos, refere-se a bandas duplas. Por exemplo, Serra obteve as bandas em 1124 e 1111 cm^{-1} e 781 e 769 cm^{-1} , para o $\text{YP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e 772 e 758 cm^{-1} , para o $\text{GdP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, enquanto nós obtivemos, somente, as bandas em 1115 cm^{-1} e 772 cm^{-1} , para o $\text{YP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e 773 cm^{-1} , para o $\text{GdP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Podemos explicar êste fato baseando-nos na dispersão do espectrofotômetro, pois o aparelho Perkin-Elmer, modelo 221, com prisma, usado por Serra apresenta maior dispersão, nestas regiões, do que o espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 337, com rêde de difração, que nós usamos. No nosso espectro podemos observar um pequeno ombro na banda, mas, sua medida exata é difícil.

Salvo as observações acima, os espectros dos trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados, são perfeitamente correspondentes.

Comparando-se os espectros vibracionais, obtidos por Steger e por Griffith, do trimetafosfato de sódio em solução aquosa, com os nossos resultados, observamos, no espectro infravermelho, um pequeno deslocamento de aproximadamente 10 cm^{-1} para a região de número de onda menor, para tôdas as bandas registradas. Quanto ao espectro Raman, somente 3 bandas são comparáveis, aquelas em 1243 , 1158 e 634 cm^{-1} obtidas por Steger e 1240 , 1157 e 630 cm^{-1} obtidas por Griffith e as obtidas por nós em 1247 , 1157 e 638 cm^{-1} . A banda em 1119

cm^{-1} , obtida por Steger e em 1120 cm^{-1} , obtida por Griffith, poderia corresponder à obtida por nós em 1091 cm^{-1} . A banda que obtivemos em 665 cm^{-1} , não foi citada no trabalho de Steger, por questões de atribuição de frequências. Griffith obteve esta banda em 654 cm^{-1} . Steger analisou o espectro em base às frequências de estiramento das ligações P-O fora do anel e do anel, e a banda em 665 cm^{-1} foi por êle atribuída à vibração normal de deformação de ângulo.

Não conseguimos observar a banda em 763 cm^{-1} , obtida por Steger, no espectro Raman, pois, nesta região, a lâmpada de hélio apresenta uma radiação muito intensa, que mascara a linha Raman. Griffith também não obteve esta banda.

Griffith e nós não observamos a banda que Steger obteve em 1000 cm^{-1} . Nesta região é esperada uma banda que seria coincidente com aquela em 1005 cm^{-1} observada no espectro infravermelho.

Os resultados que obtivemos no espectro infravermelho do trimetafosfato de sódio hexahidratado apresentam boa concordância com os obtidos por Corbridge e Lowe, com exceção de algumas bandas, que mencionamos a seguir.

A banda, que observamos em 1255 cm^{-1} , não foi relatada por Corbridge e Lowe. Pode ser considerada como duvidosa, pois, em alguns espectros, ela aparece como um pequeno ombro e, em outros, como uma banda muito fraca. Sua detecção é difícil por estar próxima à uma banda muito intensa. Uma causa que reforça a sua existência, porém, é a linha Raman que observamos em 1252 cm^{-1} .

Obtivemos bandas em 1120 e 1102 cm^{-1} , enquanto Corbridge e Lowe observaram uma única banda, em 1100 cm^{-1} . Como esta banda é larga e intensa e a banda em 1120 cm^{-1} é de intensidade muito fraca, provavelmente êles deixaram de ob-

servá-la.

A banda em 738 cm^{-1} não foi obtida por Corbridge e Lowe. Observamos que a sua intensidade relativa varia de espectro para espectro. Não encontramos explicação para este comportamento e assim não podemos considerá-la como uma frequência genuína.

Comparando-se os espectros infravermelho e Raman do $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido, obtidos por Griffith com os obtidos por nós, constatamos algumas diferenças.

No espectro Raman, a única banda que apresenta boa concordância é aquela que obtivemos em 692 cm^{-1} e foi obtida por Griffith em 695 cm^{-1} . As bandas, que registramos em 1157 e 1252 cm^{-1} , poderiam corresponder às obtidas por Griffith em 1166 e 1240 cm^{-1} , respectivamente. As bandas que obtivemos em 1272 , 1284 e 1321 cm^{-1} não foram observadas por Griffith.

No espectro infravermelho obtido por Griffith, verificamos a ausência das bandas em 975 cm^{-1} , muito intensa, e em 1120 cm^{-1} , muito fraca.

Um estudo mais completo, visando esclarecer tais discrepâncias, deverá ser posteriormente efetuado.

As observações anteriores, a respeito dos espectros vibracionais obtidos, nos confirmam a identidade dos compostos. Por outro lado, para o trimetafosfato de sódio hexahidratado, no estado sólido, não excluimos a possibilidade de presença de impurezas, devido ao comportamento da banda em 738 cm^{-1} e a ausência da banda 975 cm^{-1} no espectro de Griffith.

Na obtenção do espectro Raman, tivemos duas dificuldades que prejudicaram nossos estudos, ou seja, a fraca intensidade do espalhamento Raman apresentado pelos compos-

tos, no estado sólido e em solução aquosa, e a presença de linhas moleculares de hélio nas regiões abaixo de 650 cm^{-1} e em algumas regiões acima da mesma. Acredito que a segunda dificuldade será superada pela utilização do laser como fonte de radiação excitante, enquanto que a primeira dificuldade, talvez, seja diminuída com o uso do laser e também melhorando a qualidade da amostra.

IV APLICAÇÃO DA TEORIA DE GRUPO NA DETERMINAÇÃO DE SIMETRIA MOLECULAR

Uma molécula, não linear, com N átomos, apresenta $3N-6$ modos normais de vibração. O ânion $P_3O_9^{3-}$, com 12 átomos, terá, portanto, 30 modos vibracionais.

A teoria de grupo permite calcular como as vibrações normais se distribuem nas diferentes espécies de cada grupo pontual e as respectivas atividades no efeito Raman e/ou no espectro de absorção no infravermelho, permitindo concluir qual a estrutura mais provável do composto.

Estudos de difração de raio-X^{10,11,12} de compostos contendo o ânion $P_3O_9^{3-}$ revelam que os conjuntos PO_4 se conservam aproximadamente tetraédricos na estrutura do ânion $P_3O_9^{3-}$, com as ligações P-O do anel um pouco mais longas do que as ligações P-O fora do anel. Três conjuntos PO_4 , aproximadamente tetraédricos, ligados entre si através de dois vértices, formando um anel hexagonal, constituem a configuração do ânion $P_3O_9^{3-}$. Para esta configuração, três conformações são possíveis:

- a) anel planar, com a simetria do grupo pontual D_{3h} .
- b) anel em forma de cadeira, ou trans, com a simetria do grupo pontual C_{3v} .
- c) anel em forma de bote, ou cis, com a simetria do grupo pontual C_s .

Achamos muito provável que o mesmo aconteça com os trimetafosfatos de elementos lantanídicos tri e tetrahidratados, isto é, que o ânion $P_3O_9^{3-}$, nestes compostos, apresente uma das três conformações D_{3h} , C_{3v} ou C_s .

A seguir, calculamos o número de vibrações fundamentais, de cada espécie, esperadas para cada um dos três grupos

pontuais, a atividade destas vibrações no efeito Raman e no espectro de absorção no infravermelho, e a possibilidade de ocorrência de bandas de combinação e de harmônicas.

IV.1 Número de vibrações fundamentais de cada espécie¹³.

Para um dado grupo pontual, o número de vibrações fundamentais de cada espécie depende do número de átomos na molécula, considerando-se moléculas de conformação semelhante.

A expressão abaixo permite o cálculo do número de vibrações fundamentais de cada espécie.

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum n_e \chi_i(R) \quad (4.1)$$

onde a somatória é estendida às classes de operações;

N_i é o número de vibrações fundamentais do tipo i ,

N_g é o número total de operações de simetria do grupo pontual,

n_e é o número de operações de simetria de cada classe,

$\chi_i(R)$ são os caracteres da representação irredutível, da vibração de espécie i e operação de simetria R , que se encontram tabeladas,

$$\chi(R) = \begin{cases} (U_R - 2)(1 + 2\cos \varphi) & \text{para rotações próprias} \\ (U_R - 1)(-1 + 2\cos \varphi) & \text{para rotações impróprias,} \end{cases}$$

onde U_R é o número de átomos que permanecem fixos ao executarmos a operação de simetria, e φ é o ângulo envolvido na operação de rotação própria ou imprópria.

A seguir, apresentamos o número de vibrações fundamentais de cada espécie, para os grupos pontuais D_{3h} , C_{3v} e C_s , obtidos pela expressão (4.1).

$$D_{3h} = 4A_1' + A_1'' + 2A_2' + 3A_2'' + 6E' + 4E''$$

$$C_{3v} = 7A_1 + 3A_2 + 10E$$

$$C_s = 17A' + 13A''$$

IV.2 Atividade das vibrações fundamentais no efeito Raman.

No efeito Raman, a atividade de uma vibração fundamental está intimamente ligada à variação, com a vibração, da polarizabilidade da molécula. Dado um grupo pontual, a teoria de grupo permite calcular as frequências fundamentais, cujas espécies são ativas no efeito Raman, pela seguinte expressão:

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum n_e \chi_\alpha(R) \chi_i(R) \quad (4.2)$$

onde, N_i é o número de vezes que o caráter $\chi_i(R)$ da vibração de espécie i aparece em $\chi_\alpha(R)$,

$\chi_\alpha(R)$ é o caráter da polarizabilidade, para a operação de simetria R , e é dado pela expressão:

$$\chi_\alpha(R) = 2 \cos \psi (\pm 1 + 2 \cos \psi) \quad (4.3)$$

onde, ψ é o ângulo envolvido na rotação própria (sinal +) ou imprópria (sinal -).

Os demais símbolos são idênticos aos referidos na expressão (4.1).

Abaixo, apresentamos o número de vezes que o caráter $\chi_i(R)$, da vibração de espécie i dos grupos pontuais D_{3h} , C_{3v} e C_s , aparecem em $\chi_\alpha(R)$.

$$D_{3h} = 2A_1' + E' + E''$$

$$C_{3v} = 2A_1 + 2E$$

$$C_s = 4A' + 2A''$$

As espécies de vibrações fundamentais, cujos caracte-

res aparecem em $\chi_i(R)$ serão ativas no efeito Raman.

IV.3 Atividade das vibrações fundamentais no espectro de absorção no infravermelho.

Uma vibração fundamental é ativa no infravermelho, quando o movimento vibracional produz uma variação no momento dipolar da molécula.

Para determinarmos as espécies de vibração ativas ou inativas no espectro de absorção no infravermelho aplicamos a seguinte expressão:

$$N_i(M) = \frac{1}{N_g} \sum_n \chi_M(R) \chi_i(R) \quad (4.4)$$

onde $N_i(M)$ é o número de vezes que o caráter $\chi_i(R)$ da vibração de espécie i aparece em $\chi_M(R)$.

$\chi_M(R)$ é o caráter do momento dipolar, para a operação de simetria R , sendo dada pela expressão:

$$\chi_M(R) = \pm 1 + 2\cos\varphi \quad (4.5)$$

onde φ é o ângulo envolvido na operação de rotação própria (sinal +) ou imprópria (sinal -).

Os demais símbolos são análogos aos da expressão (4.1)

Abaixo apresentamos o número de vezes que o caráter $\chi_i(R)$, da vibração de espécie i dos grupos pontuais D_{3h} , C_{3v} , C_s , aparece em $\chi_M(R)$.

$$D_{3h} = A_2'' + E'$$

$$C_{3v} = A_1 + E$$

$$C_s = A' + A''$$

IV.4 Bandas de combinação e as harmônicas

Juntamente com as frequências fundamentais, observamos, nos espectros de vários compostos, algumas frequências de combinação e as harmônicas. Em geral, estas frequências aparecem com intensidade mais fracas do que as da fundamentais.

Para obter a atividade das frequências de combinação $\nu_i \pm \nu_j$, efetuamos o produto direto dos caracteres das espécies de vibração que participam da combinação, multiplicando-se os caracteres das espécies de vibrações, classe por classe. No caso em que os caracteres resultantes são iguais aos de uma dada espécie de vibração, a frequência de combinação será ativa, no Raman ou no infravermelho, se a espécie a que pertence o produto direto o for.

Para as frequências de combinação de espécie degeneradas, os caracteres do produto direto conterão mais de uma espécie de vibração, assim, será necessário determinar quais as espécies de vibrações contidas no produto direto. A seguinte fórmula de redução nos permite este cálculo:

$$N_i = \frac{1}{N_g} \sum n_e \chi_{ExE}(R) \chi_i(R) \quad (4.6)$$

onde N_i é o número de vezes que $\chi_i(R)$ está contido em $\chi_{ExE}(R)$,

$\chi_{ExE}(R)$ é o caráter da frequência de combinação.

Os demais termos são análogos aos da expressão (4.1).

Sempre que uma das espécies de vibrações contidas no produto direto for ativa no efeito Raman ou no infravermelho, a frequência de combinação será permitida.

A tabela 4 apresenta as frequências de combinações permitidas e proibidas no efeito Raman e no infravermelho. As abreviações ia e a significam, respectivamente, inativa e

ativa.

TABELA 4

Grupo pontual	Produto direto	Atividade	
		R	IV
D_{3h}	$A'_1 \times A''_2 = A''_2$	ia	a
	$A'_1 \times E' = E'$	a	a
	$A'_1 \times E'' = E''$	a	ia
	$A''_1 \times A'_2 = A''_2$	ia	a
	$A''_1 \times E' = E''$	a	ia
	$A''_1 \times E'' = E'$	a	a
	$A'_2 \times E' = E'$	a	a
	$A'_2 \times E'' = E''$	a	ia
	$A''_2 \times E' = E''$	a	ia
	$E' \times E'' = A''_1 + A''_2 + E'$	a	a
C_{3v}	$A_1 \times E = E$	a	a
	$A_2 \times E = E$	a	a
	$E \times E = A_1 + A_2 + E$	a	a
C_s	$A' \times A'' = A''$	a	a

As frequências harmônicas aparecem nos espectros, devido à anarmonicidade mecânica do oscilador harmônico, e, no efeito Raman, devido, também, ao termo não linear na polarizabilidade, isto é, $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \neq 0$. Na vibração harmônica está envolvido o processo de transição $\Delta v = \pm 2$, e a sua frequência, em geral, é igual ou pouco menor do que o dôbro da frequência fundamental correspondente.

O cálculo das frequências harmônicas permitidas é feito de modo análogo ao das frequências de combinação, exceto para vibrações degeneradas, que requerem um tratamento especial.

A regra de seleção para as frequências harmônicas de

espécies degeneradas, em particular, para as duplamente degeneradas, é obtida através da expressão:

$$\chi_E^n(R) = \sqrt{2}(\chi_E^{n-1}(R)\chi_E(R) + \chi_E(R^n)) \quad (4.7)$$

onde $\chi_E^n(R)$ é o caráter do n-ésimo harmônico para a operação de simetria R,

$\chi_E^{n-1}(R)$ é o caráter do (n-1)-ésimo harmônico,

$\chi_E(R)$ é o caráter da frequência fundamental e

$\chi_E(R^n)$ é o caráter correspondente à operação R efetuada n vezes sucessivamente.

Para o primeiro harmônico temos a seguinte expressão:

$$\chi_E^2(R) = \sqrt{2}((\chi_E(R))^2 + \chi_E(R^2)) \quad (4.8)$$

Se o caráter do n-ésimo harmônico não coincidir com o caráter de qualquer espécie fundamental, então êle deve conter dois ou mais componentes, que poderão ser determinados pela fórmula de redução abaixo:

$$N_i = \sqrt{N_g} \sum n_e \chi_E^2(R) \chi_i(R) \quad (4.9)$$

Se uma das espécies componentes do caráter do n-ésimo harmônico fôr ativa no efeito Raman ou no infravermelho, a frequência harmônica será permitida.

A tabela 5 apresenta as frequências harmônicas permitidas ou proibidas no efeito Raman e infravermelho. As abreviações ia e a significam, respectivamente, inativa e ativa.

TABELA 5

Grupo pontual	Harmônico	Espécies Resultantes	Atividade	
			R	IV
D_{3h}	$A_1'^2$	A_1'	a	ia
	$A_1''^2$	A_1'	a	ia
	$A_2'^2$	A_1'	a	ia
	$A_2''^2$	A_1'	a	ia
	E'^2	$A_1'+E'$	a	a
	E''^2	$A_1'+E'$	a	a
C_{3v}	A_1^2	A_1	a	a
	A_2^2	A_1	a	a
	E^2	A_1+E	a	a
C_s	A'^2	A'	a	a
	A''^2	A'	a	a

Nos cálculos precedentes, limitamo-nos às combinações binárias e aos primeiros harmônicos. Os cálculos poderão ser estendidos às combinações ternárias e aos segundos ou terceiros harmônicos, de maneira análoga.

IV.5 Cálculo do número de vibrações fundamentais de estiramento das ligações P-O para os grupos pontuais D_{3h} , C_{3v} e C_s .

Uma molécula, com 12 átomos, não linear, apresenta 30 vibrações normais e, de acôrdo com o grupo pontual a que pertence a molécula, êste número poderá ser menor, devido à existência de vibrações degeneradas. Por exemplo, para o grupo pontual D_{3h} , esperamos 20 vibrações normais, para o grupo pontual C_{3v} , 20 vibrações normais e para o grupo pontual C_s , que é o de simetria mais baixa e não apresenta vibrações degeneradas, esperamos as 30 vibrações normais.

A partir das expressões (4.2), (4.3), (4.4) e (4.5), deduzimos as espécies ativas no Raman e no infravermelho, respectivamente. Conhecendo o número de vibrações fundamentais de cada espécie, para cada grupo pontual, e as atividades no Raman e no infravermelho, podemos calcular o número de vibrações esperadas no Raman e no infravermelho, para os três grupos pontuais considerados:

$$D_{3h} : 14 \text{ R, } 9 \text{ IV com } 6 \text{ R=IV}$$

$$C_{3v} : 17 \text{ R, } 17 \text{ IV com } 17 \text{ R=IV}$$

$$C_s : 30 \text{ R, } 30 \text{ IV com } 30 \text{ R=IV}$$

Observando os espectros obtidos, o número de vibrações normais, suas coincidências e confrontando com o número de vibrações normais esperadas, verificamos a impossibilidade de efetuar uma análise vibracional completa, por falta de dados.

Por outro lado, é possível analisar o espectro vibracional, considerando-se, somente, as frequências de estiramento das ligações interatômicas.

A conformação do ânion $P_3O_9^{3-}$ depende da orientação relativa de suas ligações, e, para diferentes orientações, é esperado o espectro correspondente, que permitirá tirar conclusões sobre a estrutura do ânion.

A seguir, vamos determinar o número de vibrações normais correspondente ao movimento vibracional de estiramento das ligações P-O, do anel e fora do anel, para os três grupos pontuais, D_{3h} , C_{3v} e C_s .

Os movimentos vibracionais podem ser descritos pelas coordenadas internas, que representam variações nas distâncias de ligações interatômicas e nos ângulos entre estas ligações. Como limitamos o estudo apenas às frequências de estiramento

das ligações, consideraremos as coordenadas internas correspondentes às variações das distâncias de ligações interatômicas.

Convencionamos designar as ligações P-O, do anel, como P-O', quando fôr necessário distingui-las das ligações P-O fora do anel.

A figura 1 mostra as coordenadas internas escolhidas para os três grupos pontuais em questão.

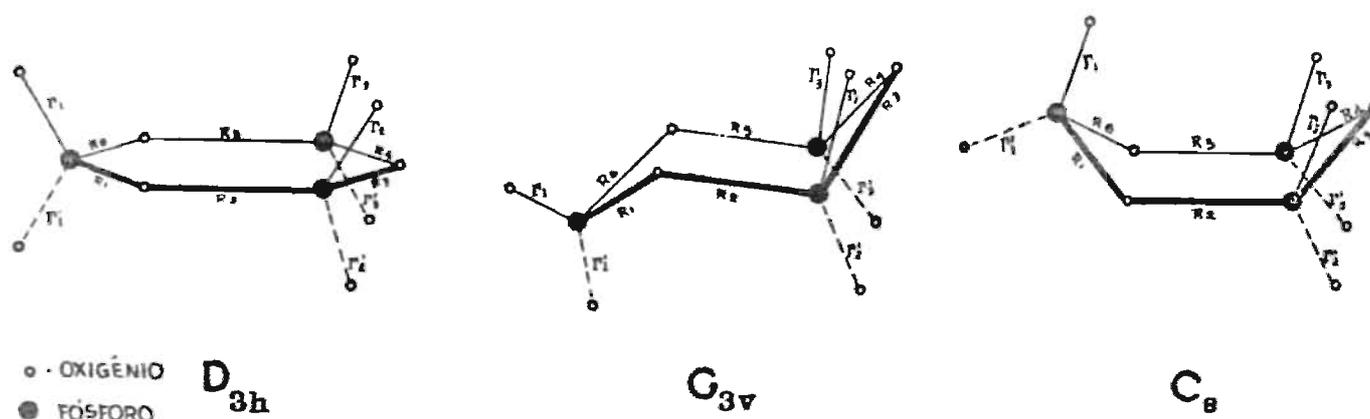


Figura 1

Para o grupo pontual D_{3h} , temos as seguintes coordenadas internas de variação de distâncias de equilíbrio das ligações P-O:

$6 \Delta r$, equivalentes, variação da distância de equilíbrio das ligações P-O fora do anel.

$6 \Delta R$, equivalentes, variação da distância de equilíbrio das ligações P-O' do anel.

Para o grupo pontual C_{3v} , temos:

$3 \Delta r$, equivalentes, para ligações P-O fora do anel.

$3 \Delta r'$, equivalentes, para ligações P-O' fora do anel.

$6 \Delta R$, equivalentes, para ligações P-O' do anel.

Para o grupo pontual C_s , temos:

7 conjuntos de coordenadas internas equivalentes, $\Delta r_1, \Delta r'_1, (\Delta r'_2, \Delta r'_3), (\Delta r_2, \Delta r_3)$ e $(\Delta R_1, \Delta R_6), (\Delta R_2, \Delta R_5), (\Delta R_3,$

ΔR_4), respectivamente, para as ligações P-O fora do anel e P-O do anel.

Para calcular o número de vibrações normais envolvendo as coordenadas internas acima definidas, determinamos os caracteres $\chi_j(K)$ da representação redutível para as coordenadas internas equivalentes K . Estes caracteres são determinados pelo número de coordenadas internas que não são permutadas por qualquer uma das operações de simetria da classe j . Aplicando-se a fórmula de redução (4.1), substituindo-se $\chi(R)$ por $\chi_j(K)$, obteremos os n_k respectivos.

As tabelas 6, 7 e 8 mostram os números de vibrações de estiramento das ligações P-O de cada espécie para os grupos pontuais D_{3h} , C_{3v} e C_s , respectivamente. Como o ânion $P_3O_9^{3-}$ tem 12 ligações P-O, ao todo, são esperadas 12 frequências de estiramento das ligações P-O.

O grupo pontual D_{3h} apresenta um plano de simetria horizontal σ_h , que contém o anel P_3O_3' , com as 6 ligações P-O equivalentes, e, simetricamente ao plano, ligado a cada átomo de fósforo, temos duas ligações P-O, equivalentes. Portanto, temos dois tipos de coordenadas internas que representamos por ΔR e Δr , referentes às variações de distâncias da ligação P-O no anel e fora do anel, respectivamente.

TABELA 6

D_{3h}	I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$n_{\Delta R}$	$n_{\Delta r}$	n_{total}	atividade
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1	2	R
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	0	0	0	
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	1	0	1	inativa
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	0	1	1	IV
E'	2	-1	0	2	-1	0	2	1	3	R=IV
E''	2	-1	0	-2	1	0	0	1	1	R
$\chi_j(\Delta R)$	6	0	0	6	0	0				
$\chi_j(\Delta r)$	6	0	0	0	0	2				

Verificamos que, para o grupo pontual D_{3h} , são esperadas 4 frequências de estiramento da ligação P-O fora do anel, sendo 2 ativas só no Raman, de espécies A_1' e E'' , uma ativa só no infravermelho, de espécie A_2'' , e apenas 1 frequências coincidente no Raman e no infravermelho, de espécie E' . Para vibrações normais de estiramento P-O do anel, são esperadas 4 frequências, sendo uma de espécie A_1' ativa só no Raman, uma de espécie A_2' inativa e duas de espécie E' ativas no Raman e no infravermelho.

O grupo pontual C_{3v} apresenta 6 ligações P-O do anel equivalentes, ΔR , e dois tipos de coordenadas internas equivalentes, $(\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3)$ e $(\Delta r'_1, \Delta r'_2, \Delta r'_3)$ para as 6 ligações P-O fora do anel, dando a conformação em cadeira para o ânion $P_3O_9^{3-}$.

TABELA 7

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$	$n_{\Delta R}$	$n_{\Delta r}$	$n_{\Delta r'}$	n_{total}	atividade
A_1	1	1	1	1	1	1	3	R,IV
A_2	1	1	-1	1	0	0	1	inativa
E	2	-1	0	2	1	1	4	R,IV
$\chi_j(\Delta R)$	6	0	0					
$\chi_j(\Delta r)$	3	0	1					
$\chi_j(\Delta r')$	3	0	1					

Podemos verificar, na tabela 7, que o número de vibrações normais esperadas para as frequências de estiramento P-O do anel são 4, sendo uma de espécie A_1 , uma A_2 e duas E, mas, como a espécie A_2 é inativa, esperamos obter, apenas, 3 frequências Raman e infravermelho, coincidentes. Para as vibrações de estiramento P-O fora do anel esperamos 4 frequências, 2 de espécies A_1 e 2 de espécies E, coincidentes no Raman e no infravermelho.

O ânion $P_3O_9^{3-}$, na conformação de bote, pertence à simetria do grupo pontual C_{3v} . No anel P_3O_3 , temos 3 tipos de coordenadas internas equivalentes, $\Delta R = (\Delta R_1, \Delta R_6)$, $\Delta R' = (\Delta R_2, \Delta R_5)$ e $\Delta R'' = (\Delta R_3, \Delta R_4)$, e, fora do anel, temos mais 4 tipos de coordenadas internas equivalentes, (Δr_1) , $(\Delta r_1')$, $\Delta r' = (\Delta r_2, \Delta r_3)$ e $\Delta r'' = (\Delta r_2', \Delta r_3')$

TABELA 8

C_{3v}	I	Γ	$n_{\Delta R}$	$n_{\Delta R'}$	$n_{\Delta R''}$	$n_{\Delta r_1}$	$n_{\Delta r_1'}$	$n_{\Delta r'}$	$n_{\Delta r''}$	n_{total}	ativ.
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	7	R, IV
A''	1	-1	1	1	1	0	0	1	1	5	R, IV
$\chi_j(\Delta R)$	2	0									
$\chi_j(\Delta R')$	2	0									
$\chi_j(\Delta R'')$	2	0									
$\chi_j(\Delta r_1)$	1	1									
$\chi_j(\Delta r_1')$	1	1									
$\chi_j(\Delta r')$	2	0									
$\chi_j(\Delta r'')$	2	0									

Para este grupo pontual, esperamos 6 frequências de estiramento P-O do anel e 6 frequências de estiramento P-O fora do anel totalizando 12 frequências ativas no Raman e no infravermelho.

Podemos observar que o número de frequências esperadas é diferente para cada grupo pontual. Isto nos possibilitará concluir qual a estrutura provável do ânion $P_3O_9^{3-}$. Se fosse possível obter os espectros dos compostos em estudo, em solução, teríamos outro parâmetro, a polarização das linhas, que poderia ajudar na conclusão decisiva da estrutura do composto. Para cristais, somente quando a orientação for conhecida, é possível obter valiosas informações estudando-se o espectro polari-

zado.

Nos espectros vibracionais dos íons PO_2^- ,¹⁴ PO_4^{3-} ,¹⁵ e $P_2O_7^{4-}$,¹⁶ que são bem conhecidos, constatamos que as vibrações fundamentais de deformação de ângulos são menores do que 600 cm^{-1} e as de estiramento das ligações P-O são maiores do que 700 cm^{-1} . Achamos muito provável que o mesmo aconteça com os trimetafosfatos. Assim, dividimos as frequências fundamentais do ânion $P_3O_9^{3-}$ em dois grupos, uma com frequências maiores e outra com frequências menores do que 600 cm^{-1} . O primeiro grupo compreende, essencialmente, as vibrações normais de estiramento de ligações P-O, fora do anel e do anel, e o segundo grupo engloba as vibrações normais de deformações de ângulos.

Como referimos anteriormente, limitamos nossos estudos ao primeiro grupo.

A tabela 9, mostra as vibrações fundamentais de estiramento das ligações P-O do anel e fora do anel, esperadas nos espectros Raman e infravermelho para os três grupos pontuais considerados.

TABELA 9

Grupo pontual	Vibr. normal	R	IV	R=IV
D_{3h}	(P-O)	3	2	1
	(P-O \sim P)	3	2	2
C_{3v}	(P-O)	4	4	4
	(P-O \prime P)	3	3	3
C_s	(P-O)	6	6	6
	(P-O \prime P)	6	6	6

Para os grupos pontuais C_{3v} e C_s as frequências fundamentais ativas no Raman e no infravermelho são coincidentes. Para o grupo pontual D_{3h} temos 3 frequências fundamentais coin-

cidentes, 3 frequências ativas só no Raman e uma frequência ativa só no infravermelho.

Analizando os espectros vibracionais dos trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados, constatamos a ausência, no espectro infravermelho, das bandas em 1245, 1172 e 655 cm^{-1} do $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1245, 1174 e 658 cm^{-1} do $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obtidos no espectro Raman, e a ausência, no espectro Raman, da banda em 1285 cm^{-1} , iguais para os dois compostos, observadas no espectro infravermelho. Estes dados nos permitem excluir, definitivamente, a possibilidade de o ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ pertencer aos grupos pontuais C_{3v} e C_s . Portanto, concluímos que a conformação do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ nos referidos compostos pertence à simetria do grupo pontual D_{3h} , isomorfo com o ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ no trimetafosfato de sódio em solução aquosa.

Os espectros vibracionais dos trimetafosfatos de ítrio e gadolínio tetrahidratados, indicam, sem dúvida, que o ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ não pertence ao grupo pontual D_{3h} , por duas razões, uma devida ao número de bandas observadas acima de 1100 cm^{-1} , que são características das frequências de estiramento P-O fora do anel, e a outra devida à coincidência das linhas no Raman e no infravermelho.

A dificuldade reside em concluir entre as duas outras conformações, isto é, grupos pontuais C_{3v} e C_s . O mesmo problema parece existir para o trimetafosfato de sódio hexahidratado, que Steger concluiu pertencer ao grupo pontual C_{3v} .

Para os grupos pontuais C_{3v} e C_s , esperamos 7 e 12 frequências fundamentais de estiramento das ligações P-O, respectivamente.

Observamos 8 bandas no infravermelho e 4 bandas no Raman para o $\text{YP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo as 4 bandas Raman coincidentes com as correspondentes no infravermelho, e 9 bandas no infraverme -

lho e 6 bandas no Raman para o $\text{GdP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo as 5 bandas no Raman coincidentes com as correspondentes no infravermelho, e uma linha, em 1202 cm^{-1} , no Raman, não observada no infravermelho.

Para as vibrações normais de estiramento das ligações P-O fora do anel, são esperadas 4 e 6 bandas, e para as vibrações normais de estiramento das ligações P-O do anel, são esperadas 3 e 6 bandas, para os grupos pontuais C_{3v} e C_s , respectivamente.

Em geral, as vibrações normais de estiramento das ligações P-O fora do anel, ocorrem na região acima de aproximadamente 1100 cm^{-1} e das ligações P-O do anel, na região entre 600 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} .

Observamos no espectro infravermelho do ítrio, 5 bandas, e do gadolínio 6 bandas, na região acima de 1100 cm^{-1} . Na região entre 600 e 1100 cm^{-1} , observamos, no espectro infravermelho do ítrio e do gadolínio, 3 bandas. Serra obteve 4 bandas, nesta região, para ambos os compostos.

Considerando-se todas as bandas observadas como sendo fundamentais, verificamos que para o grupo pontual C_{3v} , temos excesso de bandas e para o grupo pontual C_s , temos carência de bandas.

Como existe a possibilidade de ocorrer bandas de combinação ou harmônicas, nos espectros infravermelho observados, não pudemos determinar a conformação do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ nos referidos compostos, pela análise vibracional dos espectros observados.

Serra⁴ se refere às dificuldades em preparar e obter os trimetafosfatos de ítrio e gadolínio tetrahidratados puros. Uma impureza de aproximadamente 2% de tripolifosfato sempre é verificada na análise, o que não acontece com os trimetafosfa -

tos de lantânio e cério trihidratados. Este fato pode ter afetado um pouco a qualidade dos espectros observados. No Raman, a qualidade do espectro depende da pureza e também do tamanho dos cristais.

A presença de impurezas, o espectro incompleto e a possível deformação local do ânion, devido à perturbação externa, evidenciada pelo desdobramento de bandas no espectro infravermelho, dificulta a análise vibracional destes compostos.

IV.6 Construção de coordenadas de simetria para a conformação do ânion $P_3O_9^{3-}$, grupo pontual D_{3h} .

Para fazer as atribuições das frequências obtidas aos modos vibracionais pertencentes ao grupo pontual D_{3h} , será interessante sabermos aproximadamente os movimentos vibracionais correspondentes às espécies do referido grupo pontual.

Os movimentos vibracionais podem ser descritos através das coordenadas internas.

Uma molécula, não linear, contendo N átomos, terá $3N-6$ graus de liberdade vibracionais e $3N-6$ coordenadas serão necessárias para descrever as vibrações da molécula.

Para o grupo pontual D_{3h} , escolhemos o conjunto de coordenadas internas representadas na figura 2, na página seguinte.

As coordenadas internas ΔR_i e Δr_i já foram definidas. As demais coordenadas internas representam a variação entre o ângulo formado por duas ligações interatômicas adjacentes, numa configuração distorcida, e o correspondente ângulo na posição de equilíbrio. Temos as seguintes coordenadas internas deste tipo:

$\Delta \alpha_i$ se refere à variação do ângulo formado pelas ligações P-O

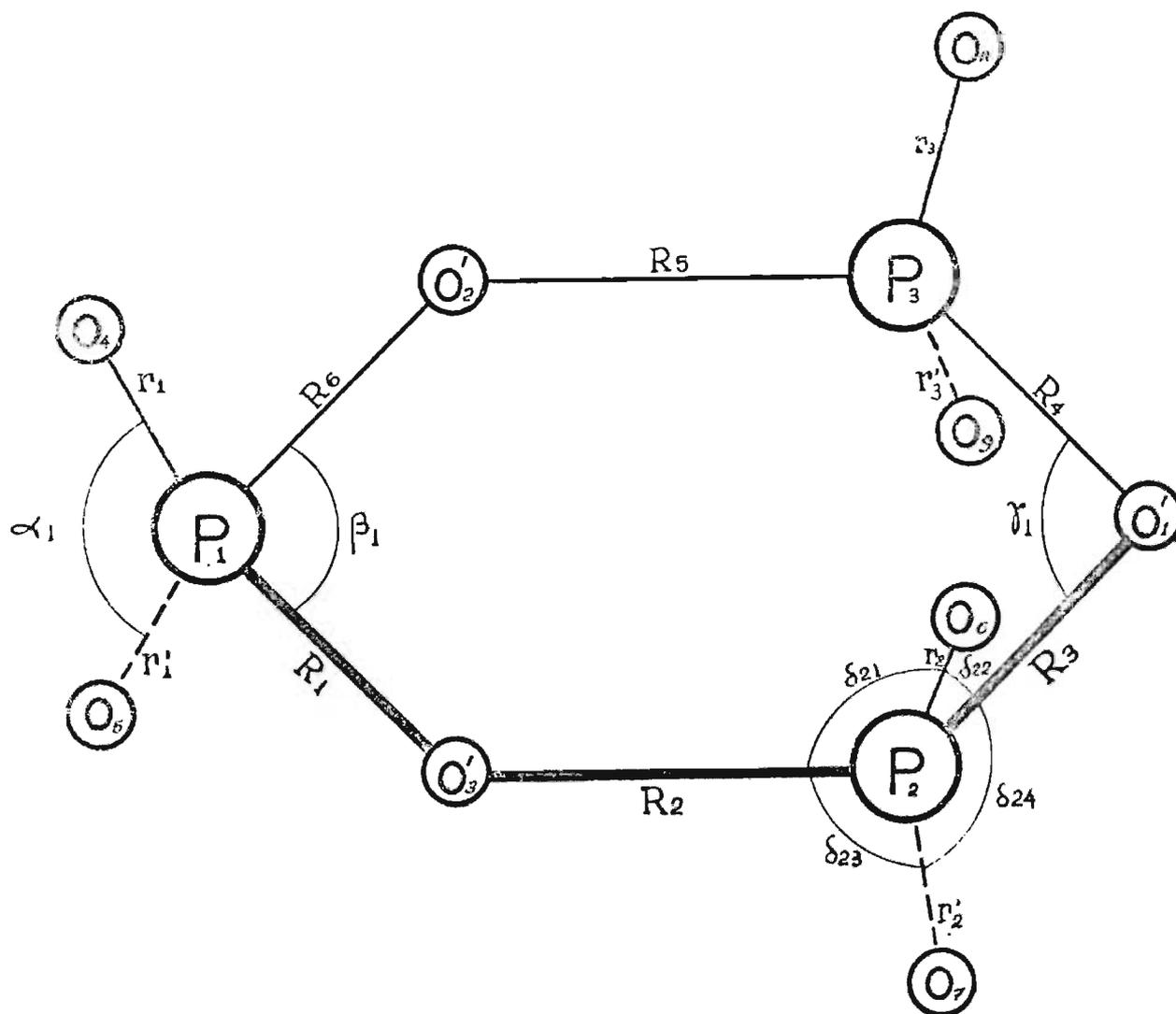


FIG.-2 Coordenadas internas para o Trimetafosfato de Sódio. Grupo de ponto D_{3h} .

fora do anel.

$\Delta\beta_i$ se refere à variação do ângulo formado pelas ligações P-O' do anel.

$\Delta\gamma_i$ se refere à variação do ângulo P-O'-P do anel.

$\Delta\delta_{ij}$ se refere à variação do ângulo O-P-O', formado pela ligação P-O fora do anel com a ligação P-O' do anel. O primeiro índice se refere à numeração que adotamos para os átomos de fósforos e o segundo índice, ao ângulo propriamente dito.

Para moléculas que apresentam plano de simetria horizontal, além das coordenadas internas anteriores, devemos levar em conta ainda as coordenadas de deformação de ângulo fora do

plano horizontal. Representaremos estas coordenadas internas por $\Delta\zeta$. Ao todo, teremos 6 coordenadas deste tipo. Para vibrações de deformação de ângulo fora do plano, o vetor de deslocamento é perpendicular ao plano da molécula.

Teremos, portanto, um total de $6Ar + 6AR + 3A\alpha + 3A\beta + 3A\delta + 12A\delta + 6A\zeta = 39$ coordenadas internas. Como são necessárias somente $3N-6$ coordenadas internas para descrever todos os movimentos vibracionais da molécula, concluímos que as coordenadas internas escolhidas não são todas independentes.

Com tal conjunto de coordenadas internas, podemos construir 39 coordenadas de simetria para a molécula, 9 delas sendo coordenadas de redundância, isto é, vibração de frequência nula.

No grupo pontual D_{3h} , os modos fundamentais de vibração são distribuídos nas seguintes espécies: $4A_1' + 2A_2' + A_1'' + 3A_2'' + 6E' + 4E''$, ou seja, 10 vibrações não degeneradas e 10 vibrações duplamente degeneradas.

Para vibrações duplamente degeneradas, é necessário construir apenas uma coordenada de simetria, pois elas dão origem a fatores idênticos do determinante secular. Portanto, necessitamos construir, somente, 20 coordenadas de simetria.

Coordenadas de simetria são combinações lineares de coordenadas internas. A escolha das combinações lineares não é arbitrária, mas deve ser feita de tal modo que as coordenadas de simetria se transformem de acordo com os caracteres para os tipos de vibrações referidas e sejam ortonormais.

Em geral, uma coordenada de simetria pode ser obtida através da equação:

$$S_j^s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum X_j(R) R K_1 \quad (4.10)$$

onde $1/\sqrt{N}$ é um fator de normalização

$\chi_j(R)$ é o caráter da espécie j correspondente à operação de simetria R .

R é a operação de simetria,

K_1 é um conjunto de coordenadas internas equivalentes,

RK_1 representa a coordenada interna resultante da aplicação da operação de simetria R sobre a coordenada K_1 .

No caso de termos degenerescência^{17,18}, esta expressão ainda poderá ser usada se tivermos um só conjunto de coordenadas internas na espécie degenerada, isto é, $n^{(\delta)}=1$. Caso contrário, para uma das coordenadas de simetria procedemos como antes, mas, para as outras, devemos observar uma orientação conveniente, ou seja, escolhemos, em vez de K_1 , uma combinação linear de coordenadas internas que tenha exatamente as mesmas propriedades de simetria de K_1 usadas para a construção da primeira coordenada.

As coordenadas de simetria obtidas foram:

Espécie A_1'	Descrição aproximada do modo vibracional
$S_1 = 1/\sqrt{6} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_1' + \Delta r_2' + \Delta r_3')$	estiramento simétrico $\nu(P-O)$
$S_2 = 1/\sqrt{6} (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_5 + \Delta R_4 + \Delta R_6)$	pulsção do anel
$S_3 = 1/\sqrt{3} (\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3)$	"bending" $\delta(OPO)$
$S_4 = 1/\sqrt{6} (\Delta \beta_1 - \Delta \beta_1' + \Delta \beta_2 - \Delta \beta_2' + \Delta \beta_3 - \Delta \beta_3')$	deformação do anel
Espécie A_2'	
$S_5 = 1/\sqrt{6} (\Delta R_1 - \Delta R_2 + \Delta R_3 - \Delta R_4 + \Delta R_5 - \Delta R_6)$	estiramento $\nu(P-O')$
$S_6 = 1/\sqrt{12} (\Delta \delta_{11} - \Delta \delta_{12} + \Delta \delta_{13} - \Delta \delta_{14} + \Delta \delta_{21} - \Delta \delta_{22} + \Delta \delta_{23} - \Delta \delta_{24} + \Delta \delta_{31} - \Delta \delta_{32} + \Delta \delta_{33} - \Delta \delta_{34})$	"wagging" $\int_w(PO_2)$ em fase
Espécie E'	
$S_7 = 1/\sqrt{12} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + 2\Delta r_1' - \Delta r_2' - \Delta r_3')$	estiramento $\nu(P-O)$ fora de fase

$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2\Delta R_1 + \Delta R_2 - \Delta R_3 + \Delta R_4 - \Delta R_5 - 2\Delta R_6)$	estiramento degenerado do anel
$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2\Delta R_1 - \Delta R_2 - \Delta R_3 - \Delta R_4 - \Delta R_5 + 2\Delta R_6)$	estiramento degenerado do anel
$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$	"bending" fora de fase $\sigma(P_{O_2})$
$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{8}}(\Delta\delta_{21} - \Delta\delta_{22} + \Delta\delta_{23} - \Delta\delta_{24} - \Delta\delta_{31} + \Delta\delta_{32} - \Delta\delta_{33} + \Delta\delta_{34})$	"wagging" fora de fase $\rho_w(P_{O_2})$
$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3 + 2\Delta\delta'_1 - \Delta\delta'_2 - \Delta\delta'_3)$	"bending" do anel no plano

Espécie A''

$S_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\delta_{11} - \Delta\delta_{12} - \Delta\delta_{13} + \Delta\delta_{14} + \Delta\delta_{21} - \Delta\delta_{22} - \Delta\delta_{23} + \Delta\delta_{24} + \Delta\delta_{31} - \Delta\delta_{32} - \Delta\delta_{33} + \Delta\delta_{34})$	"twisting" em fase $\rho_t(P_{O_2})$
--	--------------------------------------

Espécie A''

$S_{14} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r'_1 - \Delta r'_2 - \Delta r'_3)$	estiramento assimétrico $\gamma(P-O)$ em fase
$S_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\delta_{11} + \Delta\delta_{12} - \Delta\delta_{13} - \Delta\delta_{14} + \Delta\delta_{21} + \Delta\delta_{22} - \Delta\delta_{23} - \Delta\delta_{24} + \Delta\delta_{31} + \Delta\delta_{32} - \Delta\delta_{33} - \Delta\delta_{34})$	"rocking" em fase $\rho_r(P_{O_2})$
$S_{16} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2 + \Delta\tau_3)$	deformação do anel fora do plano

Espécie E''

$S_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 - 2\Delta r'_1 + \Delta r'_2 + \Delta r'_3)$	estiramento assimétrico fora de fase
$S_{18} = \frac{1}{\sqrt{8}}(\Delta\delta_{21} - \Delta\delta_{22} - \Delta\delta_{23} + \Delta\delta_{24} - \Delta\delta_{31} + \Delta\delta_{32} + \Delta\delta_{33} - \Delta\delta_{34})$	"twisting" fora de fase $\rho_t(P_{O_2})$
$S_{19} = \frac{1}{\sqrt{24}}(2\Delta\delta_{11} + 2\Delta\delta_{12} - 2\Delta\delta_{13} - 2\Delta\delta_{14} - \Delta\delta_{21} - \Delta\delta_{22} + \Delta\delta_{23} + \Delta\delta_{24} - \Delta\delta_{31} - \Delta\delta_{32} + \Delta\delta_{33} + \Delta\delta_{34})$	"rocking" fora de fase $\rho_r(P_{O_2})$
$S_{20} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\tau_1 - \Delta\tau_2 - \Delta\tau_3)$	deformação do anel fora do plano

V TENTATIVA DE ATRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS FUNDAMENTAIS DE ESTIRAMENTO PARA O ÂNION $P_3O_9^{3-}$ COM SIMETRIA D_{3h}

A seguir faremos a tentativa de atribuição das frequências fundamentais dos espectros vibracionais obtidos para os trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados, simultaneamente com o espectro do trimetafosfato de sódio em solução aquosa, pois os ânions respectivos apresentam a mesma conformação, conforme evidenciado pela análise vibracional efetuada. Veremos, somente, a região de interesse anteriormente referida.

Espécie A_1'

O espectro Raman de compostos em solução é interessante devido à possibilidade de podermos determinar as vibrações totalmente simétricas, através da medida da polarização.

Observamos, no espectro Raman do trimetafosfato de sódio em solução aquosa, na região em estudo, duas bandas polarizadas em 1157 e 665 cm^{-1} . Estas duas bandas são, definitivamente, de espécie A_1' por duas razões, primeira, por serem polarizadas e, segunda, por não serem ativas no infravermelho. A banda em 1157 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração correspondente à vibração normal de estiramento da ligação P-O fora do anel. No espectro infravermelho em solução aquosa saturada, observamos uma banda, muito fraca, em 1156 cm^{-1} . Tal banda é proibida no infravermelho, pela regra de seleção, mas pode aparecer como resultado de uma pequena distorção na conformação do ânion. A banda em 665 cm^{-1} , intensa, foi atribuída à vibração de deformação de ângulo por Steger², e à pulsação de anel por Bues e Gehrke¹⁹. Steger atribuiu a banda em 634 cm^{-1} , muito fraca, à vibração ν_2 , isto é, pulsação de anel. É difícil decidir entre as duas atribuições, vis-

to que ambas são de espécie A'_1 e a separação entre as mesmas é pequena, aproximadamente 30 cm^{-1} .

Por apresentar intensidade forte e ser uma linha polarizada no Raman, atribuímos a banda em 665 cm^{-1} , à vibração ν_2 , pulsação do anel, concordando com a atribuição feita por Bues e Gehrke.

Os trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados foram estudados no estado sólido. Baseando-nos nas atividades das vibrações nos espectros Raman e infravermelho, e comparando com o espectro do composto de sódio em solução aquosa, fizemos uma atribuição das bandas observadas, segundo a conformação do grupo pontual D_{3h} .

A banda ν_1 , correspondente à vibração totalmente simétrica de estiramento da ligação P-O fora do anel, nos dois compostos, sofreu pequeno deslocamento para a região de número de onda maior, em relação ao de sódio. Para o composto de sódio, tal banda apareceu em 1157 cm^{-1} enquanto para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e para o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, apareceu em 1172 e 1174 cm^{-1} , respectivamente.

A banda ν_2 , correspondente à vibração de pulsação de anel, nos dois compostos, sofreu pequeno deslocamento para a região de número de onda menor, em relação ao de sódio. A banda ν_2 apareceu em 655 cm^{-1} para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em 658 cm^{-1} para o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e em 665 cm^{-1} para o composto de sódio.

A ausência destas duas bandas, ν_1 e ν_2 , nos espectros infravermelho dos dois compostos, evidencia definitivamente que a sua espécie é A'_1 .

Espécie A'_2

Esta banda é inativa em ambos os espectros. Poderia se tornar ativa se a conformação do ânion sofresse distor-

ções, baixando a sua simetria.

Espécie E'

Esta espécie é ativa em ambos os espectros, e, no Raman em solução, as linhas são depolarizadas.

Temos três vibrações normais desta espécie. De acôrdo com as coordenadas de simetria, designaremos estas bandas por ν_7 , ν_8 e ν_9 . A primeira corresponde à vibração degenerada de estiramento da ligação P-O fora do anel, a segunda, à vibração de estiramento degenerado da ligação P-O do anel e a última, à vibração normal de estiramento degenerado das ligações P-O do anel.

Os resultados de Steger, para o trimetafosfato de sódio em solução aquosa evidenciam um pequeno deslocamento entre as bandas obtidas no infravermelho e no Raman para as vibrações desta espécie. Considerando, apenas, as bandas obtidas no infravermelho, Steger fez as seguintes atribuições:

$$\nu_7 = 1098, \quad \nu_8 = 1015 \quad \text{e} \quad \nu_9 = 783 \text{ cm}^{-1}$$

No infravermelho observamos as bandas em 1089, 1005 e 775 cm^{-1} . Para detectarmos a banda em 775 cm^{-1} tivemos de fazer o espectro em solução de água deuterada, usando celas com janelas de IRTRAN 2. No espectro Raman, não conseguimos obter as bandas em 1005 e 775 cm^{-1} . A banda observada no infravermelho, em 1089 cm^{-1} , foi observada no espectro Raman em 1091 cm^{-1} , sendo o deslocamento observado da ordem de grandeza da precisão das medidas, e portanto, podemos considerá-las como coincidentes.

Em vista da boa concordância obtida entre as bandas observadas no infravermelho e Raman para vibrações permitidas pela regra de seleção, em ambos os espectros, achamos provável que as bandas que deixamos de observar no espectro Raman em

1005 e 775 cm^{-1} , podem ser consideradas coincidentes com as respectivas bandas observadas no infravermelho.

Nesta espécie, onde as bandas são bem separadas uma das outras, as atribuições não oferecem muita dificuldade.

Atribuimos a banda em 1089 cm^{-1} à vibração ν_7 , que é de mesma natureza que a vibração normal ν_1 , a diferença está no defasamento dos estiramentos P-O fora do anel, ou melhor, enquanto um dos conjuntos PO_2 se contrai, outros dois conjuntos PO_2 se estiram. A atribuição desta banda não apresenta dúvida, pois pela regra de seleção, é a única vibração normal de estiramento da ligação P-O fora do anel, ativa em ambos os espectros.

No composto P_4O_{10} , Chapman²⁰ atribuiu à vibração normal de estiramento assimétrico das ligações P-O, da ponte, a banda em 1010 cm^{-1} .

Hildbrand e Kaufmann²¹ atribuíram à vibração normal de estiramento das ligações P-O, da ponte, no composto $\text{OP}(\text{OCH}_2)_3 \cdot \text{CCH}_3$, a banda em 856 e 766 cm^{-1} , para as vibrações normais de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente.

Hezel e Ross²² estudaram os espectros vibracionais do íon pirofosfato de vários metais divalentes e encontraram para as vibrações normais de estiramento das ligações P-O, da ponte, bandas na região abaixo de 1000 cm^{-1} .

Para o ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, as bandas observadas em 1005 e 775 cm^{-1} achamos provável pertencer à vibração normal ν_8 e ν_9 , de estiramento degenerado das ligações P-O, no plano.

No espectro infravermelho, observamos as bandas em 1103, 1032 e 763 cm^{-1} para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1104, 1032 e 763 cm^{-1} para o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

No espectro Raman, detectamos, somente, a banda em 1104 cm^{-1} para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 1103 cm^{-1} para o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

as duas bandas na região de 1030 e 760 cm^{-1} , não conseguimos detectá-las, a primeira, talvez por ser muito fraca, e a segunda, por causa da existência de linhas moleculares de hélio nesta região.

Podemos observar um pequeno deslocamento das bandas destes dois compostos em relação às bandas do trimetafosfatos de sódio em solução aquosa.

Por analogia com as atribuições efetuadas para o espectro do trimetafosfatos de sódio em solução aquosa, fizemos a atribuição para os dois compostos em estudo.

Para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\nu_7=1103$, $\nu_8=1032$ e $\nu_9=763 \text{ cm}^{-1}$

Para o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\nu_7=1104$, $\nu_8=1032$ e $\nu_9=763 \text{ cm}^{-1}$

Espécie A_1''

Esta espécie é inativa em ambos os espectros.

Espécie A_2''

Esta espécie é ativa, somente no infravermelho, e corresponde à vibração normal de estiramento assimétrico das ligações P-O fora do anel.

Para o sódio em solução aquosa, Steger atribuiu a banda em 1277 cm^{-1} , à vibração normal ν_{14} . Nós a obtivemos em 1270 cm^{-1} . Para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nós a observamos em 1285 cm^{-1} e, para o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em 1282 cm^{-1} .

A atribuição desta banda não permite dúvida, pois ela foi observada, somente no infravermelho.

Espécie E''

A vibração normal pertencente a esta espécie também não dá margem a dúvidas, pois ela é ativa somente no Raman, e não foi observada no infravermelho. Esta espécie corres-

ponde ao modo vibracional degenerado de estiramento das ligações P-O fora do anel, e, de acôrdo com as coordenadas de simetria, ela é designada por ν_{17} . Steger atribuiu a banda em 1243 cm^{-1} a esta espécie, enquanto nós a obtivemos em 1247 cm^{-1} . Para o $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obtivemos o mesmo número de onda, 1245 cm^{-1} , para a vibração normal ν_{17} .

Portanto, os espectros vibracionais dos trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados nos permitem concluir, definitivamente, que a conformação do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, nestes compostos, apresenta a simetria do grupo pontual D_{3h} . Isto confirma as previsões feitas por Serra, em base aos espectros infravermelho.

A tabela 10 apresenta os números de onda e as atribuições das bandas obtidas para o trimetafosfato de sódio em solução aquosa, por Steger², os espectros infravermelho do $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obtidos por Serra⁶, e os espectros Raman e infravermelho, que obtivemos para os três compostos referidos, bem como as atribuições por nós efetuadas.

Na tabela 10, da página seguinte, são empregados os seguintes símbolos:

- (1) refere-se a $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, solução aquosa, resultados de Steger
- (2) refere-se a $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, solução aquosa, nossos resultados
- (3) refere-se a $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sólido, resultados de Serra
- (4) refere-se a $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sólido, nossos resultados
- (5) refere-se a $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sólido, resultados de Serra
- (6) refere-se a $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sólido, nossos resultados

as significa assimétrica

s significa simétrica

ia significa inativa

a significa ativa

no significa não observado

TABELA 10

Atribuições		as(P-O)		s(P-O)		as(P-O-P)		s(P-O-P)	
Espécies		A ₂ ⁿ	E ⁿ	A ₁ ^r	E ^r	A ₂ ^r	E ^r	A ₁ ^r	E ^r
(1)	IV	1277	ia	ia	1089	ia	1015	ia	783
	R	ia	1243	1158	1119	ia	1000	634	763
(2)	IV	1270	ia	ia	1089	ia	1005	ia	775
	R	ia	1247	1157	1091	ia	no	665	no
(3)	IV	1276	ia	ia	1105	ia	1028	ia	761
(4)	IV	1285	ia	ia	1103	ia	1034	ia	762
	R	ia	1245	1172	1104	ia	no	655	no
(5)	IV	1277	ia	ia	1106	ia	1031	ia	762
(6)	IV	1282	ia	ia	1103	ia	1034	ia	762
	R	ia	1245	1174	1103	ia	no	658	no

As frequências fundamentais acima estão em unidades de cm^{-1} .

VI CÁLCULO DE CONSTANTES DE FÔRÇAS

Os espectros vibracionais parciais, que obtivemos, nos impediram de fazer o cálculo completo das constantes de fôrça.

Com a finalidade de saber a ordem de grandeza das constantes de fôrça da ligação P-O nos trimetafosfatos, efetuamos um cálculo aproximado, considerando apenas as vibrações normais de estiramento das ligações P-O e desprezando as vibrações de deformações de ângulo e suas interações. O modelo, que consideramos, trata as vibrações de estiramento na direção da ligação de valência como sendo puras. Sabemos, porém, que isto não é verdade, pois, na vibração normal de estiramento totalmente simétrico, o movimento não é exatamente na direção da ligação química, apresentando acoplamento com as vibrações de deformação de ângulo, que em alguns casos extremos atinge aproximadamente 50%. Em vista disso, o cálculo que fizemos não é apropriado para a análise das constantes de fôrça das ligações envolvidas no ânion $P_3O_9^{3-}$. Para fins de comparação com constantes de fôrça de outros compostos e ajuda nas atribuições de frequências normais, êste tipo de cálculo se presta.

Para obter a equação que permite calcular as frequências vibracionais, devemos calcular os elementos de matriz F, relacionados à energia potencial, e os elementos de matriz G, relacionados à energia cinética.

Para o cálculo dos elementos de matriz G, necessitamos conhecer as distâncias internucleares e os ângulos entre as ligações.

Para o trimetafosfato de sódio, consideramos os valores de distâncias e ângulos extraídos de dados obtidos por estudos de difração de raios-X²³ de $Na_3P_3O_9 \cdot 3H_2O$ e $Na_3P_3O_9$, toman-

do-se aproximadamente a média dos valores, efetuamos o cálculo dos elementos de matriz G e das constantes de fôrça.

Deixamos de efetuar os cálculos para os trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados por duas razões: primeira, por não conhecer os parâmetros geométricos do ânion respectivo, e segunda, devido as frequências de vibrações normais observadas, dos referidos compostos apresentarem, somente pequenos deslocamentos (menor do que 30 cm^{-1}), em relação às vibrações normais correspondentes observadas para o trimetafosfato de sódio em solução aquosa. Para o modelo que consideramos para calcular as constantes de fôrça, um deslocamento menor do que 30 cm^{-1} , não introduzirá variação significativa nos resultados obtidos.

A energia potencial pode ser expressa em termos das coordenadas de simetria, por meio da equação $2V = \sum F_{jl} R_j R_l$, onde j e l estendem-se sobre todas as coordenadas de simetria.

Construímos as matrizes F para cada espécie do grupo pontual D_{3h} utilizando um modelo de campo de fôrça simplificado, onde são consideradas somente as coordenadas de simetria correspondentes às vibrações normais de estiramento das ligações $P-O$ e $P-O'$, e obtivemos, para as respectivas espécies, os seguintes elementos de matriz F :

Espécie A_1'

$$F_{11} = f_r + f_{rr}$$

$$F_{22} = f_R + f_{RR}^{(O)} + f_{RR}^{(P)}$$

Espécie E'

$$F_{11} = f_r + f_{rr}$$

$$F_{22} = f_R - 2f_{RR}^{(O)} + f_{RR}^{(P)}$$

$$F_{12} = 2f_{rR}$$

$$F_{33} = f_R + \frac{1}{2}f_{RR}^{(O)} - f_{RR}^{(P)}$$

Espécie A_2''

$$F_{11} = f_r - f_{rr}$$

Espécie E''

$$F_{11} = f_r - f_{rr}$$

onde as constantes de força se referem a :

f_r estiramento da ligação P-O fora do anel

f_R estiramento da ligação P-O' do anel

f_{rr} interação entre dois estiramento P-O

f_{rR} interação entre estiramento P-O e P-O'

$f_{RR}^{(O)}$ interação entre dois estiramentos P-O' com átomo de oxigênio comum

$f_{RR}^{(P)}$ interação entre dois estiramento P-O' com o átomo de fósforo em comum

Consideramos, na matriz F , somente os elementos da diagonal principal, exceto na espécie E' , onde tivemos de introduzir um elemento fora da diagonal principal, F_{12} , para que os cálculos convergissem.

Para o cálculo das matrizes G das espécies do grupo pontual D_{3h} , que contém vibração normal de estiramento das ligações P-O e P-O', usamos a tabela de elementos de matriz G de Wilson²⁴.

Os seguintes valores foram considerados para os parâmetros geométricos do ânion $P_3O_9^{3-}$, do trimetafosfato de sódio em solução aquosa:

$$\begin{array}{llll}
 r = 1,48 \text{ \AA} & \alpha = 121^\circ & \gamma = 127^\circ & m_0 = 15,9994 \\
 R = 1,60 \text{ \AA} & \beta = 102^\circ & \delta = 108^\circ & m_p = 30,9738
 \end{array}$$

Usando êstes valores para os parâmetros, obtivemos os seguintes resultados para os elementos de matriz G, para as espécies A_1' , E' , A_2'' e E'' do grupo pontual D_{3h} .

Espécie A_1'

$$G_{11} = 0,078157 \quad G_{22} = 0,050734 \quad G_{12} = -0,019953$$

Espécie E'

$$\begin{array}{lll}
 G_{11} = 0,078157 & G_{22} = 0,107154 & G_{33} = 0,082414 \\
 G_{12} = -0,019953 & G_{23} = 0 & G_{13} = 0
 \end{array}$$

Espécie A_2''

$$G_{11} = 0,111412$$

Espécie E''

$$G_{11} = 0,111412$$

Os elementos de matriz F e G anteriormente obtidos foram substituídos na matriz da equação secular $|GF - E\lambda| = 0$ com $\lambda = 0,58915 \left(\frac{\bar{\nu}}{1000}\right)^2$ e $\bar{\nu} = 1302,83\sqrt{\lambda} \text{ cm}^{-1}$.

Para as espécies A_1' , E' , A_2'' e E'' , os seguintes conjuntos de elementos da matriz F, cujos valores permitem o cálculo aproximado das frequências observadas, foram obtidas:

Espécie A_1'

$$F_{11} = 9,52 \text{ md/\AA} \quad F_{22} = 6,12 \text{ md/\AA}$$

Espécie E'

$$F_{11} = 9,20 \text{ md/\AA} \quad F_{22} = 5,88 \text{ md/\AA} \quad F_{33} = 4,40 \text{ md/\AA}$$

$$F_{12} = 1,20 \text{ md/\AA}$$

Espécie A_2''

$$F_{11} = 8,60 \text{ md/\AA}$$

Espécie E''

$$F_{11} = 8,30 \text{ md/\AA}$$

Para as constantes de força em coordenadas internas, obtivemos os seguintes valores aproximados :

$$f_r = 8,8 \text{ md/\AA}$$

$$f_R = 5,3 \text{ md/\AA}$$

$$f_{rr} = 0,6 \text{ md/\AA}$$

$$f_{rR} = 0,6 \text{ md/\AA}$$

$$f_{RR}^{(O)} = 0,1 \text{ md/\AA}$$

$$f_{RR}^{(P)} = 0,7 \text{ md/\AA}$$

Gushikem²⁵ fez um cálculo aproximado e obteve para o ânion $P_4O_{12}^{4-}$ as constantes de força da ligação P-O fora do anel e P-O' do anel, os valores aproximados $f_r = 8,9 \text{ md/\AA}$ e $f_R = 6,1 \text{ md/\AA}$, respectivamente.

Chapman²⁰ obteve para o P_4O_{10} , as constantes de força $f_{P=O} = 10,949 \text{ md/\AA}$ e $f_{P-O} = 5,262 \text{ md/\AA}$, para as ligações P=O e P-O' da ponte, respectivamente.

Hildbrand e Kaufmann²¹ obtiveram para o $OP(OCH_2)_3CCH_3$ as constantes de força $f_{P=O} = 10,3 \text{ md/\AA}$ e $f_{P-O} = 5,0 \text{ md/\AA}$ para as ligações P=O e P-O' da ponte, respectivamente.

Mooney, Toma e Brunvoll¹⁶ obtiveram para o ZrP_2O_7 , as constantes de força $f_r = 7,21 \text{ md/\AA}$ e $f_d = 6,42 \text{ md/\AA}$ para as

ligações P-O terminais e P-O da ponte, respectivamente.

Tôdas as constantes de fôrça, referidas anteriormente, com exceção da primeira, foram calculadas usando o campo de fôrça de valência.

Comparando-se as constantes de fôrça de estiramento que obtivemos para o ânion $P_3O_9^{3-}$, com aquelas obtidas pelos autores referidos, para seus respectivos compostos, verificamos que para a ligação P-O fora do anel (8,8 md/Å), nosso resultado concorda bem com aquêle obtido por Gushikem (8,9 md/Å), e é menor do que aquelas correspondentes à ligação P=O, obtidas por Chapman (10,949 md/Å) para o P_4O_{10} e Hildbrand e Kaufmann (10,3 md/Å) para o $OP(OCH_2)_3CCH_3$.

Para as ligações P-O do anel, verificamos que, sua constante de fôrça (5,3 md/Å) é aproximadamente igual àquelas correspondentes às ligações P-O da ponte, nos compostos P_4O_{10} (5,262 md/Å) e $OP(OCH_2)_3CCH_3$ (5,0 md/Å), e menor do que as constantes de fôrça calculadas para o ZrP_2O_7 (7,21 e 6,42 md/Å).

Para compostos contendo átomos de fósforos e oxigênio Robinson²⁶ propôs a expressão correlacionando as constantes de fôrça com as distâncias internucleares :

$$K_{PO} r_{PO}^8 = 2,0 \times 10^7 \quad (6.1)$$

onde K_{PO} é a constante de fôrça aproximada em d/cm

r_{PO} é a distância internuclear.

Cálculos de constantes de fôrça para ortofosfatos, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4 levaram Robinson a propor a expressão que correlaciona a ordem de ligação total n_{PO} com a constante de fôrça:

$$n_{PO} = 1,19 \times 10^{-6} K_{PO} + 0,74 \quad (6.2)$$

Para classes de moléculas onde o átomo de fósforo é ligado tetraèdricamente a 4 átomo de oxigênio, Beagley, Cruickshank e Hewitt²⁷, propuseram uma expressão, correlacionando a ordem de ligação π com a distância internuclear:

$$r_{PO} = 1,665 - 0,24p \quad (6.3)$$

onde $p = (n_{PO} - 1)$ é a ordem de ligação π .

Calculamos as distâncias internucleares e a ordem de ligação, substituindo-se as constantes de força dos compostos P_4O_{10} , $OP(OCH_2)_3CCH_3$ e ZrP_2O_7 e dos ânions $P_4O_{12}^{4-}$ e $P_3O_9^{3-}$, nas expressões (6.1) e (6.2).

Em seguida, calculamos as distâncias internucleares substituindo-se as ordens de ligação π , calculadas anteriormente, para os compostos referidos, na expressão (6.3).

A tabela 11, da página seguinte, apresenta os resultados calculados e as distâncias internucleares experimentais.

São empregados os seguintes símbolos:

K_{PO} para a constante de força da ligação P-O ou P=O terminal

K_{PO}' para a constante de força da ligação P-O' da ponte

r_{PO} c. para a distância internuclear calculada através da expressão (6.1)

r_{PO} e. para a distância internuclear experimental extraído de dados da literatura

r_{PO}^* c. para a distância internuclear calculada a partir da expressão (6.3)

TABELA 11

Compostos	P_4O_{10}	$OP(OCH_2)_3OCH_3$	ZrP_2O_7	$P_4O_{12}^{4-}$	$P_3O_9^{3-}$
K_{PO} (md/A)	10,95	10,30	7,21	8,9	8,8
r_{PO} (A) c.	1,44	1,45	1,52	1,48	1,48
r_{PO} (A) e.	1,43	1,46	1,52	1,48	1,48
n_{PO} c.	2,04	1,97	1,60	1,80	1,79
r_{PO}^* (A) c.	1,43	1,43	1,52	1,47	1,47
$K_{PO'}$ (md/A)	5,26	5,00	6,42	6,1	5,3
$r_{PO'}$ (A) c.	1,58	1,59	1,54	1,55	1,58
$r_{PO'}$ (A) e.	1,60	1,57	1,56	1,60	1,60
$n_{PO'}$ c.	1,37	1,34	1,50	1,47	1,37
$r_{PO'}^*$ (A) c.	1,58	1,58	1,54	1,55	1,58

Observamos que para um desvio de 10% nas constantes de força resulta um desvio de aproximadamente 2% nas distâncias internucleares, para o ânion $P_3O_9^{3-}$.

Verificamos que os resultados obtidos, para as distâncias internucleares das ligações P-O, a partir das expressões (6.1) e (6.3) apresentam boa concordância com as distâncias internucleares experimentais, para todos os compostos.

Este fato nos permitem concluir que, apesar de o modelo escolhido ser simplificado, o cálculo das constantes de força para o ânion $P_3O_9^{3-}$, é satisfatório.

Quanto à ordem de ligação π envolvida nas ligações P-O, verificamos que há grande contribuição nas ligações P-O fora do anel, da ordem de 3/4, e uma participação da ordem de 1/3, nas ligações P-O do anel.

VII CONCLUSÃO

Os espectros Raman e infravermelho dos trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados e de ítrio e gadolínio tetra-hidratados, que obtivemos, nos permitiu elucidar a estrutura do ânion $P_3O_9^{3-}$ nos dois primeiros compostos, enquanto que, para os dois últimos, pudemos concluir que a conformação do ânion $P_3O_9^{3-}$ não pertence ao grupo pontual D_{3h} .

Devido à dificuldade experimental encontrada em obter as bandas abaixo de 600 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de deformação de ângulos, fizemos a análise vibracional considerando, somente, as vibrações normais de estiramento das ligações P-O do ânion $P_3O_9^{3-}$.

Nos espectros infravermelho do $LaP_3O_9 \cdot 3H_2O$ e do $CeP_3O_9 \cdot 3H_2O$ conseguimos obter tôdas as bandas previstas para o grupo pontual D_{3h} , correspondentes às vibrações normais de estiramento das ligações P-O fora do anel e P-O do anel.

No espectro Raman, não conseguimos obter duas bandas esperadas, uma na região de 1030 cm^{-1} , talvez por ser um modo vibracional de intensidade muito fraca, e outra na região de 760 cm^{-1} , que coincide com bandas da lâmpada de hélio. A ausência destas duas bandas não prejudicou as atribuições, pois as mesmas são ativas em ambos os espectros e nós as obtivemos no infravermelho.

A existência de duas bandas, apenas no espectro Raman em 1245 e 1172 cm^{-1} para o $LaP_3O_9 \cdot 3H_2O$, em 1245 e 1174 cm^{-1} para o $CeP_3O_9 \cdot 3H_2O$, o fato de haver uma única banda, ativa só no infravermelho, em 1285 cm^{-1} para composto de lantânio e em 1282 cm^{-1} para o de cério, a existência de uma banda coincidente na região de 1103 cm^{-1} , para ambos os compostos, na região caracte-

rística das vibrações normais de estiramento da ligação P-O fora do anel, e, além disso, a ausência da banda, no espectro infravermelho, na região de 655 cm^{-1} , evidencia conclusivamente que a conformação do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ pertence ao grupo pontual D_{3h} .

Nenhum outro grupo pontual considerado satisfaz a análise dos espectros observados.

Fizemos as atribuições das vibrações normais observadas para o grupo pontual D_{3h} , fazendo correlação com o espectro vibracional do trimetafosfato de sódio, em solução aquosa, em que a estrutura do ânion $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, determinada por Steger é D_{3h} , portanto isomorfo dos trimetafosfatos de lantânio e cério trihidratados.

VIII BIBLIOGRAFIA

- 1 D.E.C. Corbridge, M.S. Pearson e C. Walling, Topics in Phosphorus Chemistry, V. 3, pag. 261 (Interscience-1966)
- 2 E. Steger, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 305 (1958)
- 3 W.P. Griffith, J. Chem. Soc. A, 905 (1967)
- 4 O.A. Serra, Tese de Doutorado apresentado à FFCLUSP, pag. 52 (1969)
- 5 D.E.C. Corbridge e E.J. Lowe, J. Chem. Soc. 493, (1954)
- 6 O.A. Serra e E. Giesbrecht, J. Inorg. Nucl. Chem., V. 30, 793 (1968)
- 7 H. Stammreich, Spectrochim. Acta, 8, 41 (1956)
H. Stammreich, Pure Appl. Chem., 4, 97 (1962)
- 8 O. Sala, Tese de Doutorado apresentado à FFCLUSP, (1961)
- 9 R.I.M.G. Forneris, Tese de Doutorado apresentado à FFCLUSP (1961)
- 10 J.C. Grenier e R. Masse, Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr., 91, 428 (1968)
- 11 H.M. Ondik, Acta Cryst., 18, 226 (1965)
- 12 E.A. Eanes e H.M. Ondik, Acta Cryst., 15, 1280 (1962)
- 13 A.G. Meister, F.F. Cleveland e M.J. Murray, Am. J. Physics, 11, 239 (1943)
- 14 J.S. Ziomek, J.R. Ferraro e D.F. Peppard, J. Mol. Spectroscopy, 8, 212 (1962)
- 15 K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, pag. 111, 2ª Ed. (John-Wiley-1970)
- 16 R.W. Mooney, S.Z. Toma e J. Brunvoll, Spectrochim. Acta, 23A, 1541 (1967)
- 17 E.B. Wilson, J.C. Decius e P.C. Cross, Molecular Vibrations, pag. 119 e 135 (McGraw-Hill-1955)
- 18 Referência (8), pag. 35
- 19 W.Bues e H.W. Gehrke, Z. Anorg. Allg. Chem., 288, 322 (1956)

- 20 A.C. Chapman, Spectrochim. Acta, 24A, 1687 (1968)
- 21 J. Mildbrand e G. Kaufmann, Spectrochim. Acta, 26A, 1407 (1970)
- 22 A. Hezel e S.D. Ross, Spectrochim. Acta 23A, 1583 (1967)
- 23 Referência (1), pag. 262
- 24 Referência (17), pag. 304 e 305
- 25 Y. Gushikem, Comunicação Particular
- 26 D.W.J. Cruickshank e E.A. Robinson, Spectrochim. Acta , 22, 555 (1966)
- 27 B. Beagley, D.W.J. Cruickshank e T.G. Hewitt, Trans. Far. Soc. 63, 836 (1967)

ABSTRACT

The infrared and Raman spectra of the following compounds have been recorded: $\text{LaP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{YP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{GdP}_3\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

We have studied the spectra of these compounds, in an attempt to determine the structures of the $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ anions.

The analysis of the vibrational spectrum of the $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ anion in the P-O stretching region indicates D_{3h} symmetry for the first and second compounds. For the third and fourth compounds, it is difficult to distinguish between C_{3v} and C_s symmetry.