

ALTERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS VIBRACIONAIS EM ESPÉCIES
MOLECULARES ADSORVIDAS EM SUPERFÍCIES SÓLIDAS

por

Mirian Batista

Orientadora: Professora Dra. Miriná Barbosa de Sousa Lima

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese de Mestrado defendida pela aluna
Mirian Batista e aprovada pela Banca
Examinadora.*

Campinas, 17 de setembro de 1991
Miriná Barbosa de Sousa Lima

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin
da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do título de Mestre em Ciências
Campinas, 19 de Agosto de 1991

AGRADECIMENTOS

Meus mais sinceros agradecimentos,

- . À Profa.Dra.Mirinã Lima, pela disponibilidade e amizade com que me acolheu na UNICAMP como aluna de Iniciação Científica, pela orientação e incentivo durante o trabalho de Mestrado.
- . Ao Prof.Dr.Carlos A.Lima, pelo incentivo, pelas discussões e imensas contribuições no trabalho de Tese e na minha formação profissional, desde a Iniciação Científica.
- . Ao Prof.Dr.P.Sakanaka, pelas ajudas prestadas na solução de problemas operacionais do IBM-3090.
- . Aos Profs.Drs F.Reis, Bernardo Laks e C.A.Ferrari, pelas sugestões e pela participação como membros das bancas.
- . F Profa.Dra. Alzira S.Barana, pela contribuição na minha formação durante a Graduação em Rio Claro.
- . Ao Dr.Maurício Algatti, pela amizade, pelo apoio e pelas importantes contribuições na edição final da Tese.
- . A todos os outros do Grupo de Processamento de Materiais com Laser, Zé Luiz, Zé Roberto, Júlio e, em especial, ao Alfredo e Omar, pelo carinho com que me receberam no Grupo e pela ajuda na edição final da Tese.
- . À querida amiga Eunice, pelo companheirismo ao longo dos anos e pela ajuda na confecção dos desenhos da Tese.
- . À Marina, pela amizade e apoio.
- . Aos companheiros de Pós-Graduação, Neto, Cesar, Félix e Antônio Carlos, pelo incentivo constante.

- . À Maria Ignez, Cidinha e Armando, pelos inúmeros auxílios prestados na Pós-Graduação.
- . À todas Secretárias do DEQ., pelas colaborações.
- . Ao CNPq., cujo apoio financeiro tanto contribuiu para a execução deste Trabalho.
- . Ao Humberto, pelo imenso incentivo e amparo constante nos momentos mais difíceis.
- . Aos meus pais e irmãos, pelo incentivo e apoio.
- . Aos meus sobrinhos, em especial ao Rafael, pelos momentos de descontração após uma semana de intenso trabalho.

INDICE

RESUMO	IV
ABSTRACT	V
I- INTRODUÇÃO	
I-1- Espectros Vibracionais e Reações de Superfície	01
I-2- O Caso das Superfícies Ativas de Sílica	06
I-3- O Caso do Poliacrilonitrila Eletropolimerizado. Adsorvido em Superfície de Níquel	09
II- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	
II-1- Método da Matriz GF	15
II-2- Teoria de Grupo Aplicada à Espectroscopia Vibracional	19
II-2-1- Conceitos de Grupo	20
II-2-2- Tipos de Representação	22
II-2-3- Coordenadas Internas e Coordenadas de Simetria	27
II-2-4- Regras de Seleção para Espectro Infravermelho e Raman	31
III- ESPECIFICAÇÕES DOS PROGRAMAS CART, GMAT E FPERT	
III-1- Programa CART	37
III-2- Programa GMAT	40
III-2-1- A Matriz G	40
III-3- Programa FPERT	43

III-3-1- A Matriz F	43
III-3-2- Computação do Produto GF.a Matriz L e as Frequências Vibracionais	44
III-3-3- Distribuição da Energia Potencial	46
III-4- Cálculos Opcionais do GMAT e FPERT	47
IV- ANÁLISE VIBRACIONAL PARA AS ESTRUTURAS CH_3CN E $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	
IV-1- Análise Vibracional para o CH_3CN	52
IV-I-1- Regras de Seleção para Espectro Infravermelho e Raman para o CH_3CN	57
IV-I-2- Coordenadas de Simetria para o CH_3CN	59
IV-II- Análise Vibracional para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	60
IV-II-1- Regras de Seleção para Espectro Infravermelho e Raman para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	63
V- CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS PARA AS ESTRUTURAS HCN , CH_3CN E $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$, USANDO OS CÓDIGOS DE CÁLCULO CART, GMAT E FPERT	
V-1- HCN	65
V-1-a- CART para o HCN	65
V-1-b- GMAT para o HCN	71
V-1-c- FPERT para o HCN	76
V-2- CH_3CN	80
V-2-a- CART para o CH_3CN	80
V-2-b- GMAT para o CH_3CN	85
V-2-c- FPERT para o CH_3CN	89
V-3- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	95
V-3-a- CART para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	95

V-3-b-	GMAT para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	101
V-3-c-	FPERT para o $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	106
V-4-	Resultados Principais para o HCN , CH_3CN e $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$.	112
VI-	CONCLUSÃO	117
APENDICE A		121
	Cálculo Vibracional para $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ com Simetrização das Coordenadas Internas	
REFERÊNCIAS		131

RESUMO

Nosso objetivo com esta Tese foi o de operacionalizar nos ambientes computacionais IBM-3090 e VAX/785 um programa de cálculo para Análise de Coordenadas Normais. Trata-se de um refinado e poderoso algoritmo computacional iterativo para cálculo vibracional de moléculas complexas. Motivou-nos a necessidade de prover nosso Grupo de Pesquisa de uma infraestrutura de cálculo capaz de dar suporte a uma nova linha de pesquisa: sorção molecular assistida a laser. O programa foi desenvolvido para permitir cálculos "ab-initio" partindo da geometria molecular interna (comprimentos de ligação e ângulos entre ligações) e de um conjunto estimado de constantes de força intramoleculares apropriado. Refinamentos são possíveis pela comparação com o espectro experimental, se disponível, recalculando-se o espectro vibracional buscando-se melhorar a concordância com o espectro experimental, dentro de um χ^2 pré-especificado. Como exemplo realizou-se o cálculo das frequências vibracionais de moléculas da família dos cianetos. Os resultados para as constantes de força finais e espectro teórico estão em excelente concordância com a literatura. O processo de cálculo e análise, são amplamente discutidos nos vários capítulos da Tese, bem como a implementação dos algoritmos computacionais correspondentes.

ABSTRACT

This Thesis aimed at putting to work and fully operationalize at both IBM-3090 and the VAX/785 computational environments a versatile and user-friendly code for Normal Coordinate Analysis. The mainly motivation for this was to provide our Research group with a fundamental tool to support a new line of experimental work, namely Laser Assisted Molecular Sorption. This subject matter is briefly dealt with to bring up the relative importance of being able to compute changes in the vibrational spectrum due to the process of molecular adsorption onto substrates. The program was fully developed to work out an ab-initio calculation having as input the basic information about the molecular geometry (bond lengths and bond angles) and an estimated set of intramolecular force constants. Refining options exist that perform a comparison between theoretical and experimental spectra when the latter is available. Proceeding through an specified number of interaction steps the program judiciously changes the value of some force constants to achieve a better fit to the experimental frequencies to within an specified χ^2 . Specific examples were worked out with molecules of the cyanide family with results that were in very good agreement with the literature. The whole procedure of calculation and analysis is fully detailed and commented upon.

CAPITULO I

INTRODUCAO

I-1- ESPECTROS VIBRACIONAIS E REACOES DE SUPERFICIE

O estudo dos modos normais de vibração, ou espectro vibracional, de moléculas simples ou complexas tem, ao longo dos anos, ocupado lugar de destaque na literatura especializada em Química, Física, Biologia, e outras ciências afins. Para o químico, seu conhecimento fornece pistas fundamentais para mapeamento experimental de aglomerados específicos em estruturas moleculares através da identificação de frequências características associadas a movimentos combinados de átomos, ou de grupamentos atômicos, uns contra os outros. Assim, numa molécula complexa, podem ser reconhecidas as frequências vibracionais associadas a "estiramentos" átomo-átomo, à "flexões" de ligações lineares di ou poli-atômicas, à "torções", "balanços", etc. Na verdade, pequenas variações em certas frequências característica de um grupo de dois ou mais átomos, numa molécula complexa, podem ser denunciadoras de modificações locais do seu ambiente atômico, pista de valor fundamental para o químico, em seu trabalho de reconstruir a estrutura dinâmica dos complexos moleculares. Para o físico, seu estudo fornece um campo fértil para a investigação da dinâmica das oscilações harmônicas e a incorporação dos efeitos anarmônicos. Sua determinação exige o desenvolvimento de metodologias

especiais para tratamento de um intrincado problema de interação de muitos corpos. A hipótese de interação harmônicas, mais comumente usada, leva à conceituação e à determinação de um conjunto de "constantes de força intra-moleculares" e às correspondentes "frequências vibracionais". A exploração de métodos de Teoria de Grupo é fundamental para a formulação global do problema, expresso finalmente sob a forma de uma equação secular matricial que deve ser resolvida para a obtenção dos autovalores (modos normais) associados. Para ambos, físicos e químicos, o estudo dos modos normais de vibração moleculares constitui a essência de uma disciplina por ambos partilhada, ainda que com ênfases distintas: a Espectroscopia Vibracional Molecular, Teórica e Experimental.

Dissemos, acima, que para os químicos não só as frequências vibracionais mas as variações em seus valores característicos, constituíam objetos de grande importância na pesquisa. Para os físicos, também, estas variações revelam-se, com frequência, elementos importantes em determinados tipos de investigação, como aquelas relacionadas com adsorção de espécies moleculares em superfícies ativadas, principalmente quando este processo leva à ocorrência de reações de superfície onde pelo menos uma das espécies reagentes é adsorvida na interface entre dois meios. São, muitas vezes, reações foto-ativadas, suscetíveis portanto a foto-estimulação com Laser, e desempenham um importante papel em Química, em particular na tecnologia química. Por exemplo, a maioria dos catalisadores usados na indústria são sólidos

de grande área e pequeno tamanho de partícula. A possibilidade de estimulação a laser destas reações desperta grande interesse prático.

Frente ao quadro acima delineado, que configura um dos interesses de pesquisa de nosso Grupo, nasceu a motivação principal para o objeto de estudo da presente Tese, cujo desenvolvimento será detalhado do capítulo 2 em diante. Quero, não obstante, continuar a abordagem no presente capítulo das mudanças estruturais moleculares que podem ensejar modificações no espectro vibracional de moléculas complexas adsorvidas em superfícies, o que nos motivou a desenvolver toda uma infraestrutura de cálculo de tais espectros para poder em trabalhos subsequentes, que serão objeto de pesquisa em nosso Grupo, examinar a natureza de tais modificações.

É um fato sabidamente reconhecido a possibilidade de se afetar seletivamente, com radiação Laser, um processo de desorção atômico/molecular em uma superfície e, assim, mudar a concentração atômica/molecular nesta superfície; é possível que se possa, em alguns casos obter a separação de moléculas pela massa (cromatografia a Laser), que se possa afetar a difusão superficial, que se possa controlar reações químicas de superfície, que se possa modificar as propriedades catalíticas de adsorventes, etc.

Consideraremos, no que segue, a estimulação a Laser de reações de superfície. Pode-se, fazer isso, de duas formas: (a) excita-se a molécula já adsorvida na superfície, estimulando-se a reação;

(b) excitam-se as moléculas na fase gasosa que estão situadas no volume acima da superfície; estas moléculas excitadas, então, reagem com a superfície.

Deve-se considerar aqui o fato de que a probabilidade de adsorção de uma molécula excitada é bem diferente daquela de uma molécula no estado fundamental.

Há evidências experimentais da ocorrência de ambas reações químicas heterogeneas, quando realizadas sob estimulação à Laser⁽¹⁾.

Vamos considerar, com um pouco mais de detalhe, reações do tipo (a) acima. Vários podem ser os mecanismos de ação do Laser sobre grupos atômicos já adsorvidos em uma dada superfície. Por exemplo, se a frequência da radiação cair no Infravermelho (IV) sua ação será através da excitação de vibração molecular no potencial de adsorção; já, se cair no Ultravioleta (UV) a radiação excitará transições eletrônicas levando, assim, a uma mudança na curva de potencial. A interação entre as moléculas e a superfície será, também, afetada. Desta forma, pode-se induzir, diretamente, a transformação de uma adsorção física fraca em uma adsorção química forte, e vice-versa.

Na ausência de radiação, a cinética do processo de adsorção segue, em primeira aproximação, a Teoria de Langmuir:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha(N^* - N) - \beta N$$

Aqui N = número de partículas adsorvidas por cm^2 ;

N^* = número de centros de adsorção por cm^2 ;

α = probabilidade de adesão molecular à superfície; é proporcional à pressão e depende de parâmetros moleculares;

β = coeficiente de desorção.

Note que $\alpha(N^* - N)$ dá o número de moléculas que aderem à superfície, vindas do gás, por unidade de tempo e βN descreve o processo de desorção; α, β e N^* são funções da temperatura e, sob certas condições, tem-se:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-(E_1/KT)}$$

$$N^* = N_0^* e^{-(E_2/KT)}$$

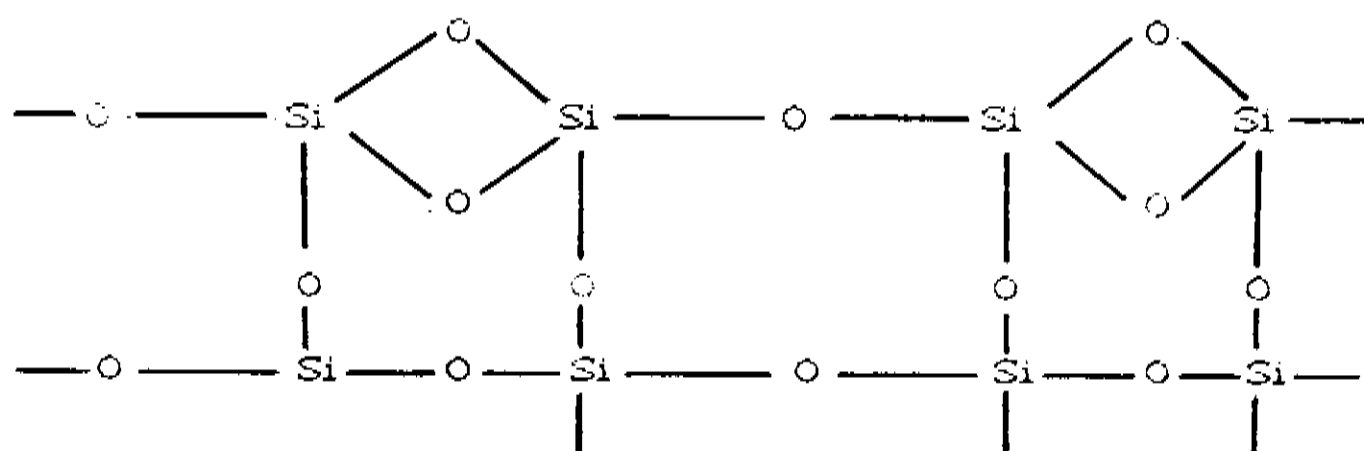
$$\beta = \beta_0 e^{-(q/KT)}$$

As condições, acima referidas, são aquelas que nos levam a acreditar que os processos de adesão e desorção ocorrem apenas quando se sobrepujam certas barreiras específicas de potencial. Vê-se, assim, que é possível tornar-se mais fácil vencer uma dada barreira de potencial se o processo for auxiliado com a irradiação do sistema com um Laser, de frequência apropriada.

I-2- O CASO DAS SUPERFÍCIES ATIVAS DE SÍLICA:

Pode-se apreciar esta situação analisando um exemplo específico. Tomemos sílica em pó (um material altamente dispersivo) compactada em finas placas. A sílica tem uma banda de transmitância na região de $10\ \mu\text{m}^{(2)}$, sendo portanto apropriada para irradiação com um Laser de CO_2 . Do ponto de vista prático, a sílica é muito utilizada como adsorvente, em processos de purificação e separação de gases e é um excelente portador de catalizadores; sob a forma de sílica-gel é um excelente desumidificador graças a sua grande capacidade higroscópica.

Estruturalmente temos, para a sílica:

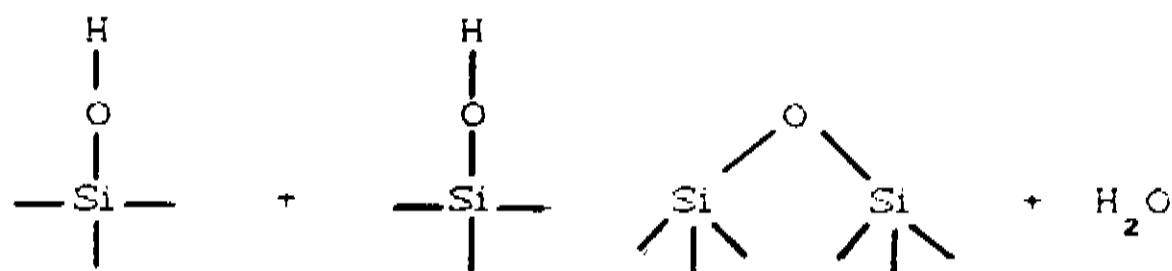


Normalmente, sua superfície estará coberta por grupos hidroxílicos que se originam da adsorção de água.

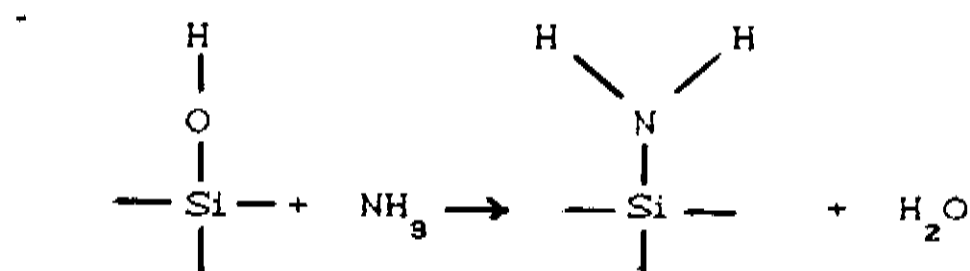
A banda de transmitância da sílica e a faixa de emissão do Laser de CO_2 sobrepõem-se a banda de absorção entre 950 a $970\ \text{cm}^{-1}$ associada à oscilação de estiramento (OH) modificada pelo acoplamento com o silício⁽³⁾. Pode-se ver, experimentalmente, que aquecendo a sílica a 400°C , em vácuo,

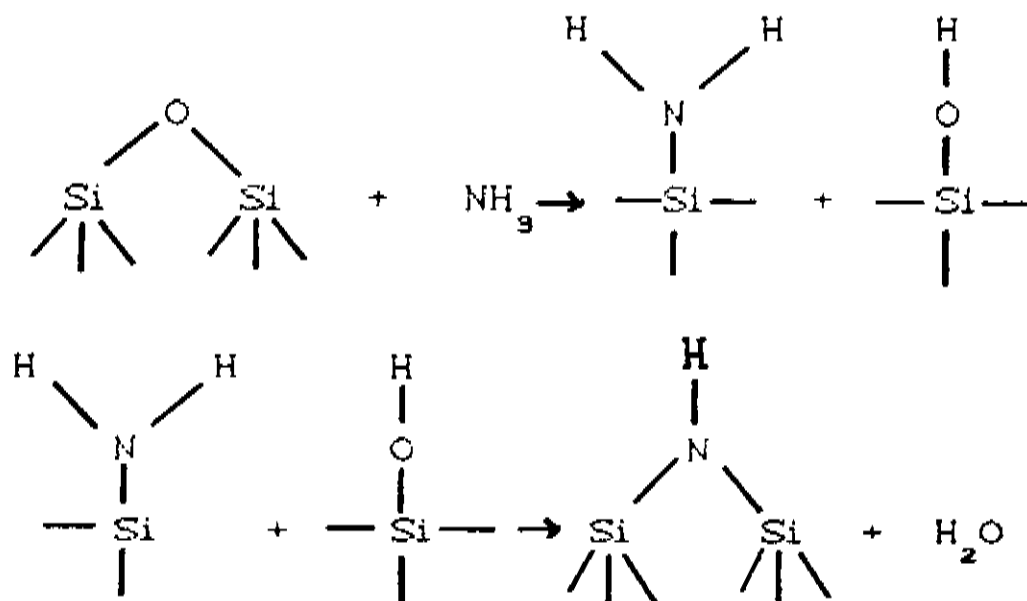
esta banda desaparece, evidenciando a quebra da ligação OH-Si. À temperaturas um pouco mais altas observa-se uma linha espectral em 987 cm^{-1} que está relacionada com o modo vibracional correspondente da hidroxila livre (isto é, desacoplada do Si). Note-se, aqui, o que chamamos a atenção anteriormente: a modificação do modo de estiramento O-H (987 cm^{-1}) quando a hidroxila se ancora (adsorção) na superfície da sílica (o modo se desloca para uma banda entre $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$).

Experimentalmente, pode-se promover a estimulação a Laser do processo de reação de superfície entre grupos hidroxílicos com a formação de água.



Pode-se, também, promover a estimulação a Laser de reações entre grupos hidroxílicos e grupos aminados NH_2 e NH . Tais grupos podem ser formados na superfície pelo aquecimento da sílica em atmosfera de amônia sob temperatura adequada:





Sílica coberta por grupos aminados é muito usada para purificação do ar, ou em processos de fermentação, etc. A frequência de oscilação dos grupos NH_2 ancorados na superfície de sílica (ligados a um átomo superficial de Si) é 932 cm^{-1} que cai tanto na banda de transmitância da sílica como dentro da banda de emissão do Laser de CO_2 . Qualquer reação química de superfície, inclusive desidroxilação, estimulada seja por aquecimento convencional, seja por irradiação Laser, passa por varios estados vibracionais altamente excitados dos grupos atômicos situados na cauda da distribuição de Boltzman. A mobilidade superficial destes estados vibracionais excitados é muito maior que a mobilidade dos estados fundamentais porque a altura da barreira de potencial para eles é relativamente pequena. Quando tais grupos se movem colidem entre si ou com outros grupos (possivelmente estacionários) da mesma forma como acontece com gases contidos em recipientes fechados. Quando os grupos colidem a probabilidade de que reajam entre si cresce. Concluindo, é possível usar a estimulação a Laser da

mobilidade superficial para promover um controle seletivo de uma reação química de superfície.

I-3- O CASO DO POLIACRILONITRILA ELETROPOLIMERIZADO, ADSORVIDO ADSORVIDO EM SUPERFÍCIE DE NIQUEL

A grande importância do Poliacrilonitrila adsorvido em superfície de níquel está na possibilidade de formação de filme de carbono puro neste substrato, pela pirólise do filme eletropolimerizado do acrilonitrila.

O processo de eletropolimerização⁽⁴⁾, demonstrado na figura I-1, consiste de:

(a) Monômero do acrilonitrila livre.

(b) Mecanismo de iniciação-Ainda que o acrilonitrila não seja um composto iônico, é razoável supor-se que sob efeito do campo elétrico intenso, na vizinhança do eletrodo, suas moléculas assumam caráter iônico. O aparecimento de uma carga positiva parcial sobre o carbono β permite a transferência eletrônica direta entre o eletrodo e a extremidade vinílica do monômero (acrilonitrila). Há o estabelecimento de uma ligação química, metal-molécula, forte (alguns eV). O duplete π da dupla ligação oscila sobre o átomo de carbono situado em α do grupo nitrila. Portanto, são os átomos metálicos do catodo que agem como iniciadores, fornecendo os elétrons ao meio de reação.

(c) Mecanismo de crescimento- O radical aniônico adsorvido (molécula contendo elétrons) reage com o carbono β de uma

molécula de acrilonitrila polarizada (molécula receptora) cedendo-lhe seu duplete eletrônico.

(d) **Mecanismo de finalização**- As reações de finalização cinéticas, provocam a parada da polimerização por desativação dos centros ativos.

Nos mecanismos de caráter iônico, a parada do crescimento das macromoléculas realiza-se por combinação com um íon de sinal oposto: que são em particular as reações de transferência de prótons provenientes de impurezas ou átomos de hidrogênio transitórios pertencentes ao solvente ou ao suporte eletrolítico⁽⁵⁾.

Este tipo de desexcitação intervém necessariamente no momento de parada do processo de eletropolimerização e, pode também intervir no curso do crescimento; neste caso ele é gerador de defeitos estruturais.

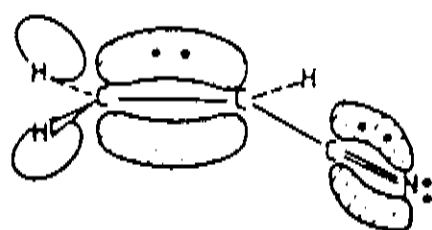


Fig I-1-a- Acrilonitrila livre

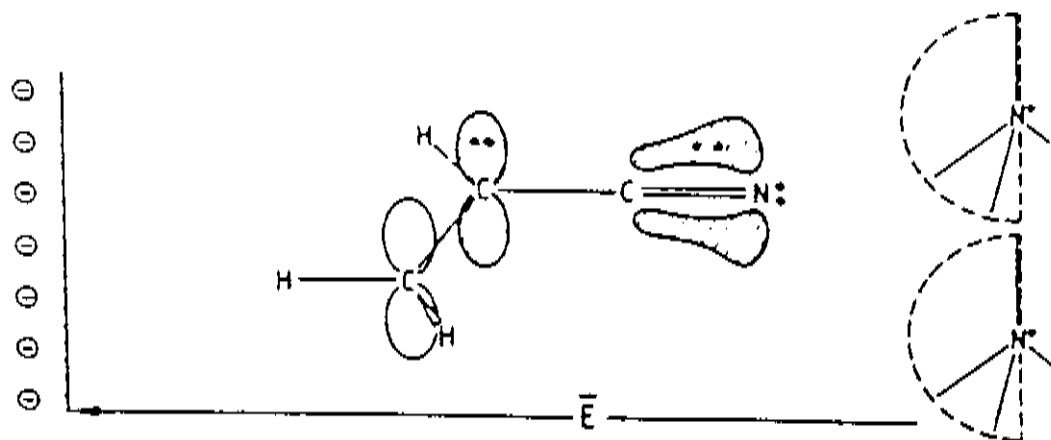


Fig I-1-b- Mecanismo de iniciação

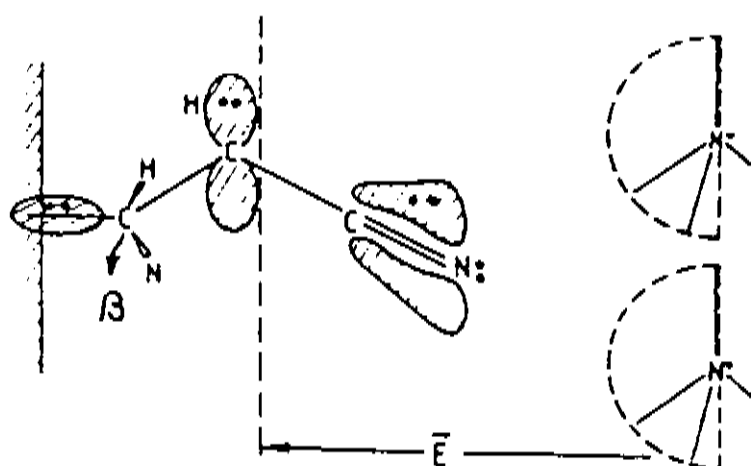


Fig I-1-c- Mecanismo de crescimento

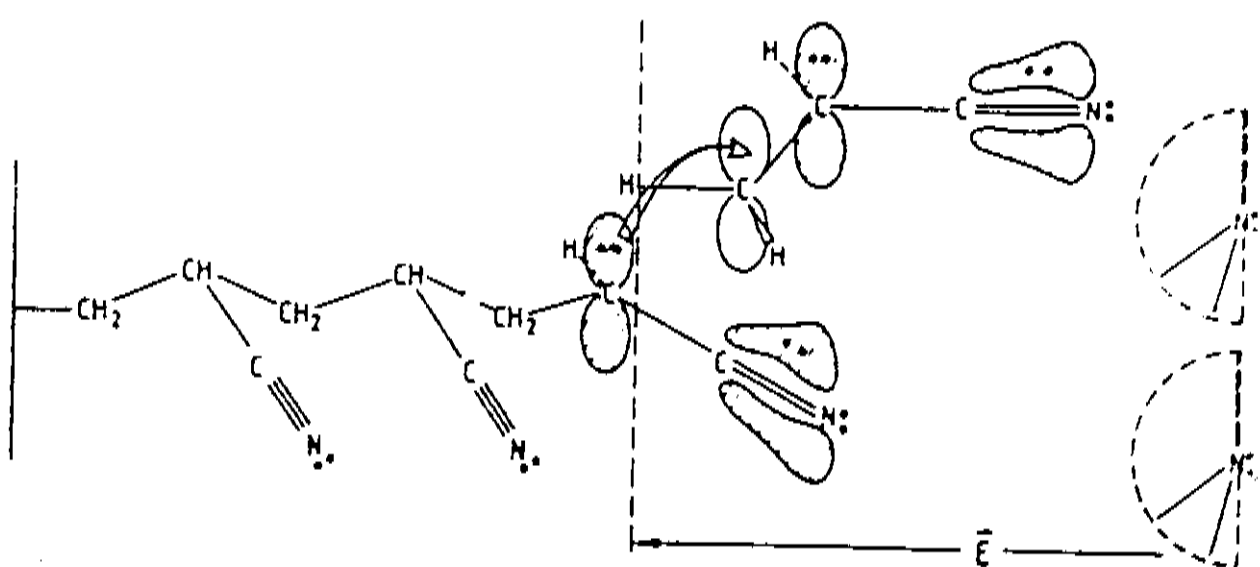


Fig I-1-d- Mecanismo de finalização

Descrevemos acima o caso do poliacrilonitrila adsorvido em um substrato de níquel. É da maior importância para nosso trabalho futuro, sabermos identificar por espectroscopia a laser no IV, a presença da espécie adsorvida. Para isso, precisamos saber como se modificam seus modos normais de vibração.

Comparemos agora algumas linhas dos três espectros vibracionais, para compreender a importância do nosso trabalho: o espectro vibracional do acrilonitrila (base do polímero considerado), do poliacrilonitrila e do poliacrilonitrila obtido por eletropolimerização num substrato de níquel.

ACRILONITRILA cm^{-1}	POLIACRILONITRILA cm^{-1}	POLIACRILONITRILA ELETROPOLIMERIZADO cm^{-1}
3048 (s) C-H	2950 (sa) CH_2	2940 (sa) CH_2
3125 (s) C-H	2870 (ss) CH_2	2890 (sa) CH
3042 (s) C-H	2870 (ss) CH_2	2860 (ss) CH_2
2239 (s) $\text{C}\equiv\text{N}$	2237 (s) $\text{C}\equiv\text{N}$	2240 (s) CH
1096 (r) CH_2	1447 (b) CH_2	1450 (r) CH_2
	1362 (d) CH	1360 (d) CH
		1325 (d) CH
954 (w) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$	1310 (w) CH_2	1310 (wfp) CH_2
683 (t) C=C		1235 (t) CH_2

I-4- Pelos motivos apontados, exemplificadamente, neste capítulo, convencemo-nos da importância de dotar nosso Grupo da capacitação para realizar cálculos de modos vibracionais moleculares com grande precisão e com a possibilidade de testar variações nestes modos normais, quando estiverem associados a acoplamentos entre grupamentos atômicos internos da molécula e átomos da superfície de certos substratos onde possam ser adsorvidos .É do desenvolvimento desta estrutura de calculo que trataremos nos próximos capítulos.

A sequência de apresentação, nos vários capítulos é a seguinte: no Capítulo II discutimos a Fundamentação Teórica sobre a qual repousa o cálculo vibracional molecular clássico "ab-initio", isto é, tendo como entrada inicial a informação disponível sobre a configuração molecular (coordenadas internas: comprimentos de ligações e ângulos em ligações) e um conjunto estimativo de constantes de força. Este estudo forma a base teórica do algoritmo computacional de que fizemos uso no cálculo dos modos normais de vibração de uma molécula. Este é o objeto do Capítulo III onde detalhamos a especificação de três programas principais⁽⁶⁾ CART, GMAT e FPERT responsáveis, respectivamente, entre outras coisas, pelo cálculo das coordenadas cartesianas atômicas, pelo cálculo da matriz G e pelo cálculo dos autovalores e autovetores associados à equação secular. No Capítulo IV partimos para a descrição da estrutura vibracional de moléculas específicas. Nossa escolha envolveu moléculas da família dos cianetos, em estruturas de complexidade crescente: HCN (ácido cianídrico),

CH_3CN (cianeto de metila) e $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ (acrilonitrila). O cálculo específico das frequências vibracionais é o objeto do Capítulo V, onde analisamos em detalhe a eficiência e a flexibilidade de nossas rotinas de cálculo. No Capítulo VI, nas Conclusões, avaliamos em retrospectiva e em perspectiva as conquistas de nosso trabalho à luz das atividades que pretendemos continuar desenvolvendo. Finalmente no Apêndice A, apresentamos as frequências vibracionais calculadas para a estrutura $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$, utilizando a opção de simetrização do FPERT.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II-1- MÉTODO DA MATRIZ GF

O Método da matriz GF desenvolvido por E.B. Wilson⁽⁷⁾ é muito eficiente na análise de coordenadas normais de moléculas poliatômicas. Esse método tem sido intensivamente usado no cálculo de frequências opticamente ativas de moléculas complexas, em particular polímeros com simetria translacional, e de redes cristalinas de duas e três dimensões.

O formalismo utilizado por Wilson para obter as frequências normais e coordenadas normais para qualquer sistema (grupo de átomos) consiste em obter os autovalores e autovetores da matriz GF onde G é a inversa da matriz energia cinética e F a matriz energia potencial do sistema em questão.

A energia potencial é mais facilmente expressa em termos das coordenadas internas do sistema ou seja:

$$2V = \tilde{R} F R \quad (II-1)$$

onde F é a matriz cujas componentes são as constantes de força e R é a matriz das coordenadas internas, que definiremos logo a seguir. Já a energia cinética, expressa em

termos das coordenadas cartesianas, tem a forma:

$$2T = \dot{\mathbb{X}}^T M \dot{\mathbb{X}} \quad (\text{II-2})$$

onde as matrizes $\mathbb{X}$ e M são:

$$\mathbb{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ z_n \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad M = \begin{bmatrix} m_1 & & & & \\ & m_1 & & & \\ & & m_2 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & m_n \end{bmatrix}$$

$$\text{e } \dot{\mathbb{X}} = \frac{d}{dt} \mathbb{X}.$$

O cálculo das frequências vibracionais envolve o produto $G.F$. Isto requer que ambas as matrizes sejam expressas no mesmo sistema de coordenadas. Como F pode ser construída mais simplesmente em termos das coordenadas internas, torna-se necessário escrever a matriz G em termos destas mesmas coordenadas. Isto é feito através da transformação:

$$\mathbb{R} = B \mathbb{X} \quad (\text{II-3})$$

Por definição, sendo $P_{x_1} = m_1 \dot{x}_1$, então:

$$2T = (1/m_1) P_{x_1}^2 + (1/m_1) P_{y_1}^2 + (1/m_1) P_{z_1}^2 + \dots + (1/m_n) P_{z_n}^2$$

ou seja,

$$2T = \tilde{P}_x M^{-1} P_x \quad (II-4)$$

onde P_x é a matriz coluna dos momenta na representação de coordenadas; portanto, aqui:

$$P = \begin{bmatrix} P_{x1} \\ P_{y1} \\ P_{z1} \\ \vdots \\ P_{zn} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad M = \begin{bmatrix} \mu_1 & & & & \\ & \mu_1 & & & \\ & & \mu_1 & & \\ & & & \mu_2 & \\ & & & & \ddots \\ & & & & & \mu_n \end{bmatrix}$$

Assim, $P_x = M \dot{X}$. Para expressar P_x na representação das coordenadas internas fazemos

$$P_x = \tilde{B} P = M \dot{X} \quad (II-5)$$

Usando agora (II-3) e (II-5), resulta:

$$\dot{R} = B \dot{X} = B M^{-1} \tilde{B} P \quad (II-6)$$

Agora, tendo em conta (II-2) e (II-6)

$$2T = \tilde{P}_x M^{-1} P_x = \tilde{P} B M^{-1} \tilde{B} P \quad (II-7)$$

Definindo agora

$$G = B M^{-1} \tilde{B} \quad (II-8)$$

Resulta, então de (II-6)

$$\dot{R} = G P$$

ou seja, $P = G^{-1} \dot{R}$ (II-9)

Dai, levando estes resultados em (II-7)

$$2T = \tilde{P} G P = \dot{R} G^{-1} G G^{-1} \dot{R} = \dot{R} G^{-1} \dot{R}$$

ou, finalmente,

$$2T = \dot{R} G^{-1} \dot{R} \quad (II-10)$$

Em (II-10) tem-se a energia cinética em termos das coordenadas internas⁽⁷⁾. Substituindo (II-1) e (II-10) na equação de Lagrange:

$$\partial/\partial t (\partial T/\partial R_k) + \partial V/\partial R_k = 0$$

obtem-se.

$$\begin{bmatrix} \sum G_{1t} F_{t1} - \lambda & \sum G_{1t} F_{t2} & \dots \\ \sum G_{2t} F_{t1} & \sum G_{2t} F_{t2} - \lambda & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} = | G F - E \lambda | = 0$$

Portanto uma vez obtidas as matrizes G e F , em termos de um mesmo sistema de coordenadas, pode-se calcular as frequências normais através da equação secular:

$$| G F - E \lambda | = 0 \quad (\text{II-11})$$

onde $\lambda = 4\pi c\nu$ (ν é o número de onda e c a velocidade da luz).

II-2- TEORIA DE GRUPO APLICADA À ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Os métodos em Teoria de Grupo são muito usados na obtenção de relações que são de grande importância na análise do Espectro Infravermelho e Raman de moléculas poliatômicas. Assim, através do formalismo de Teoria de Grupo é possível determinar:

- 1- O número de frequências fundamentais para cada espécie de simetria.
- 2- A degenerescência destas frequências.
- 3- As regras de seleção que definem a atividade no Infravermelho e Raman dos modos.

- 4- As coordenadas de simetria escritas como combinações lineares das coordenadas internas.
- 5- As matrizes G e F fatoradas que representam a energia cinética e potencial, respectivamente.
- 6- Os modos normais de vibração associados às coordenadas de simetria, entre outras.

Definiremos aqui alguns conceitos de Teoria de Grupo relacionados com os itens acima referidos.

II-2-1- CONCEITOS DE GRUPO⁽⁸⁾

Um "ensemble" de elementos E, A, B, C, D, F formam um grupo se quatro postulados básicos são obedecidos.

1- Qualquer combinação de dois elementos A e B do grupo dara um terceiro elemento do grupo, chamado produto de A e B , ou seja, $C = AB$.

2- A lei associativa $(AB)C = A(BC)$ é verificada.

3- Qualquer grupo contém o elemento unitário E , para o qual $AE = EA = A$.

4- Todo elemento do grupo possui uma inversa $X = A^{-1}$ tal que $XA = A^{-1}A = E$.

Um exemplo de grupo de ordem 6 é dado pelos elementos do grupo E, A, B, C, D, F agrupados em linhas e colunas de modo que o produto é definido pela interseção das mesmas, conforme tabela (II-1).

Por exemplo, o produto AB será dado pela interseção da linha representada por A com a coluna representada por

B. Estes elementos formam um grupo completamente definido, pois todos os seus produtos são conhecidos, ou seja, todo produto está contido no grupo e todo elemento tem um inverso.

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	B	E	D	F	C
B	B	E	A	F	C	D
C	C	F	D	E	B	A
D	D	C	F	A	E	B
F	F	D	C	B	A	E

Tab (II-1)- Tabela de multiplicação do grupo

Os métodos em Teoria de grupo são extremamente elegantes quando tratados do ponto de vista puramente matemático, mas eles têm a desvantagem de não serem facilmente visualizados, a não ser em termos geométricos. O conhecimento da geometria da figura é de fundamental importância, visto o grande interesse pelos seus possíveis movimentos, com um de seus pontos fixos no espaço, os quais estão relacionados com as operações de simetria da figura.

Os principais tipos de movimento são: as rotações de um ângulo φ ao redor de um eixo que passa pelo ponto fixo e reflexões no plano que contém o ponto. Todos os outros tipos de movimento são combinações destes dois tipos fundamentais.

As notações comumente usadas para as rotações,

reflexões e outros tipos de movimento são:

C_n - Denota qualquer rotação por um ângulo $\varphi = 2\pi/n$ em torno do eixo C , onde n é um inteiro;

σ - Reflexões em relação aos planos;

S_n - Rotação imprópria, produto de uma rotação C_n seguida de uma reflexão em relação ao plano perpendicular ao eixo de simetria C ;

I - Inversão;

E - Operação identidade, que deixa todos os pontos invariantes.

O grupo de operações de simetria que uma molécula possui é formado pelos elementos de simetria, designados pelas notações acima, e que atuando na molécula levam-na a uma configuração equivalente a anterior.

II-2-2- TIPOS DE REPRESENTAÇÃO

Os grupos são chamados de grupos pontuais de simetria quando formados por operações de simetria que geram um grupo no sentido matemático e quando os pontos da molécula não são alterados por qualquer uma das operações. Tais grupos pontuais de simetria são representados pelas tabelas de caracteres.

Os elementos de simetria do grupo podem ser representados por matrizes de transformação. O método mais formal de encontrar as representações destas transformações é baseada no estudo de transformações lineares.

Suponha que a forma geral para uma transformação

envolvendo as coordenadas cartesianas ξ é dada por:

$$\begin{aligned}\xi'_1 &= R_{11} \xi_1 + R_{12} \xi_2 + \dots + R_{1,3n} \xi_{3n} \\ \xi'_2 &= R_{21} \xi_1 + R_{22} \xi_2 + \dots + R_{2,3n} \xi_{3n} \\ &\vdots \\ \xi'_{3n} &= R_{3n,1} \xi_1 + R_{3n,2} \xi_2 + \dots + R_{3n,3n} \xi_{3n}\end{aligned}$$

ou, numa forma matricial:

$$\xi' = R \xi$$

Para um certo conjunto de coordenadas η conhecido é possível encontrar um novo conjunto η' relacionados com os η através de uma representação de R caracterizada por uma matriz diagonal $\mathcal{R}$, isto é,

$$\eta' = \mathcal{R} \eta \tag{II-12}$$

onde

$$\mathcal{R} = \begin{bmatrix} \mathcal{R}_{11} & & \\ & \mathcal{R}_{22} & \\ & & \mathcal{R}_{33} \end{bmatrix}$$

Neste caso, a matriz que representa a transformação tem a forma diagonal. Se uma transformação pode ser encontrada de modo a colocar todas as matrizes de uma dada representação na forma diagonal, ela é chamada representação redutível.

Nem sempre é possível encontrar um grupo simples de

coordenadas η_i que simultâneamente reduz toda representação do grupo à forma diagonal dada por (II-12). Cada transformação pode ser reduzida à forma diagonal por alguns grupos de coordenadas, mas nem sempre é possível reduzir todas pela mesma mudança de coordenadas. Desta forma a transformação do grupo é simplificada de modo que as variáveis η_1, η_2 , etc podem ser separadas em grupos.

Quando um sistema de coordenadas é encontrado de modo que é impossível quebrar as coordenadas em pequenos grupos, a representação para a qual estas coordenadas formam a base é dita completamente reduzida.

Tomemos como exemplo o ion carbonato⁽⁹⁾, pertencente ao grupo pontual D_{3h} , cujos elementos de simetria são:

$$E, C_3^1, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_6^1, S_6^5, C_2, C_2' \text{ e } C_2''$$

A forma completamente reduzida da representação formada pelas transformações de coordenadas do CO_3 para a operação σ_v é dada por:

$$\begin{aligned}
Q_1' &= Q_1 \\
Q_2' &= Q_2 \\
Q_3' &= 1/2Q_3 - \sqrt{3}/2Q_4 \\
Q_4' &= -\sqrt{3}/2Q_3 - 1/2Q_4 \\
Q_5' &= 1/2Q_5 - \sqrt{3}/2Q_6 \\
Q_6' &= -\sqrt{3}/2Q_5 - 1/2Q_6 \\
Q_7' &= 1/2Q_7 - \sqrt{3}/2Q_8 \\
Q_8' &= -\sqrt{3}/2Q_7 - 1/2Q_8 \\
Q_9' &= Q_9 \\
Q_{10}' &= 1/2Q_{10} - \sqrt{3}/2Q_{11} \\
Q_{11}' &= -\sqrt{3}/2Q_{10} - 1/2Q_{11} \\
Q_{12}' &= -Q_{12}
\end{aligned}$$

A estrutura desta representação tem a forma dada pela figura II-1.

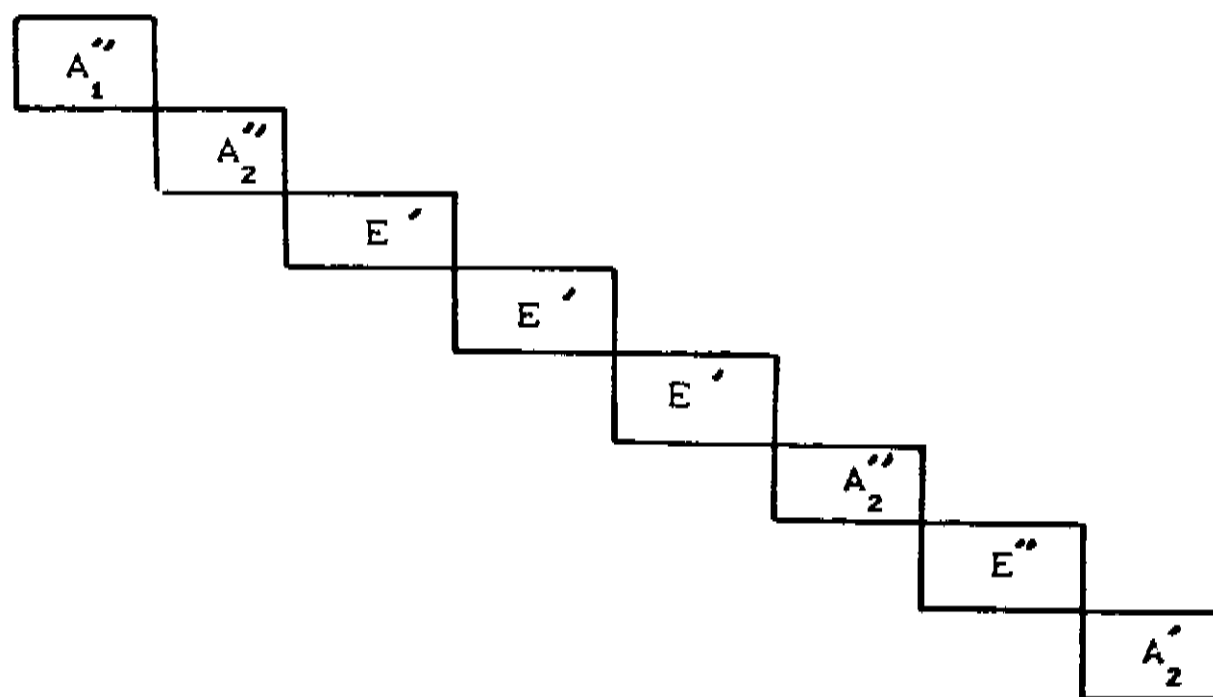


Fig II-1- Estrutura da representação para o íon carbonato

Na figura II-1, cada submatriz da representação

completamente reduzida é uma representação irredutível do CO_3 . Tal representação é especificada pelos caracteres de sua transformação, obtidos a partir da tabela de caracteres do grupo pontual da molécula.

Portanto, se a representação irredutível $\Gamma(\gamma)$ ocorre $n(\gamma)$ vezes na forma completamente reduzida da representação original, o caracter $\chi_{(R)}$ da representação completamente reduzida será dado por:

$$\chi_{(R)} = n_{(1)}\chi_{(R)}^1 + n_{(2)}\chi_{(R)}^2 + \dots = \sum_{\gamma} n_{(\gamma)}\chi_{(R)}^{(\gamma)} \quad (II-13)$$

onde $\chi_{(R)}^{(\gamma)}$ é o caracter da representação irredutível e γ designa as espécies de simetria do grupo pontual.

Resolvendo um grupo de g equações do tipo (II-13) para os $n_{(1)}, n_{(2)}, \dots$ não conhecidos obtemos:

$$n_{(\gamma)} = (1/g) \sum_R \chi_{(R)}^{(\gamma)} \chi_{(R)} \quad (II-14)$$

onde g é o número de operações de simetria do grupo e a soma é sobre todas as operações.

Uma maneira mais simples de escrever (II-14) é através das propriedades de classes de operações de simetria. Como os membros de uma mesma classe têm o mesmo caracter, então:

$$n_{(\gamma)} = (1/g) \sum_R g_{(R)} \chi_{(R)}^{(\gamma)} \chi_{(R)} \quad (II-15)$$

Aqui a soma é sobre todas as classes do grupo.

O caracter $\chi_{(R)}^{(\gamma)}$ da representação irredutível é obtida a partir da tabela de caracteres do grupo pontual da molécula. Já o caracter da representação redutível $\chi_{(R)}$ depende do sistema de coordenadas utilizado, o que será visto na próxima seção.

Com a equação (II-15) e os caracteres $\chi_{(R)}$ e $\chi_{(R)}^{(\gamma)}$ é possível obter o número de coordenadas normais para cada espécie de simetria da estrutura molecular em estudo e, a partir daí, construir a estrutura da representação em termos das coordenadas cartesianas ou internas da molécula.

II-2-3- COORDENADAS INTERNAS E COORDENADAS DE SIMETRIA

O conhecimento da estrutura da representação Γ_{vib} (vibracional) que envolve as coordenadas cartesianas da molécula é de fundamental importância, quando se quer prever o número de transições permitidas por simetria, sejam transições no Raman sejam transições no Infravermelho. Já a estrutura da representação Γ_{int} que envolve as coordenadas internas é utilizada na construção das coordenadas de simetria do sistema.

Tanto Γ_{vib} como Γ_{int} são obtidos através da equação (II-15). No entanto o caracter $\chi_{(R)}$ não é o mesmo nas duas representações. O caracter $\chi_{(R)}$ em termos das coordenadas cartesianas é obtido através da relação:

$$\chi_{(R)} = \begin{cases} (\mu_R - 2) \cdot (1 + 2\cos\varphi) & \text{para opera\c{c}es pr\o{p}rias} \\ \mu_R (-1 + 2\cos\varphi) & \text{para opera\c{c}es impr\o{p}rias} \end{cases}$$

onde φ é o ângulo associado às rotações próprias e impróprias, e μ_R o número de núcleos da molécula invariantes pela operação de simetria R do grupo.

Para exemplificar o cálculo dos caracteres em termos das coordenadas internas, tomaremos como exemplo a molécula de amônia, cujas coordenadas internas estão especificadas na figura (II-2).

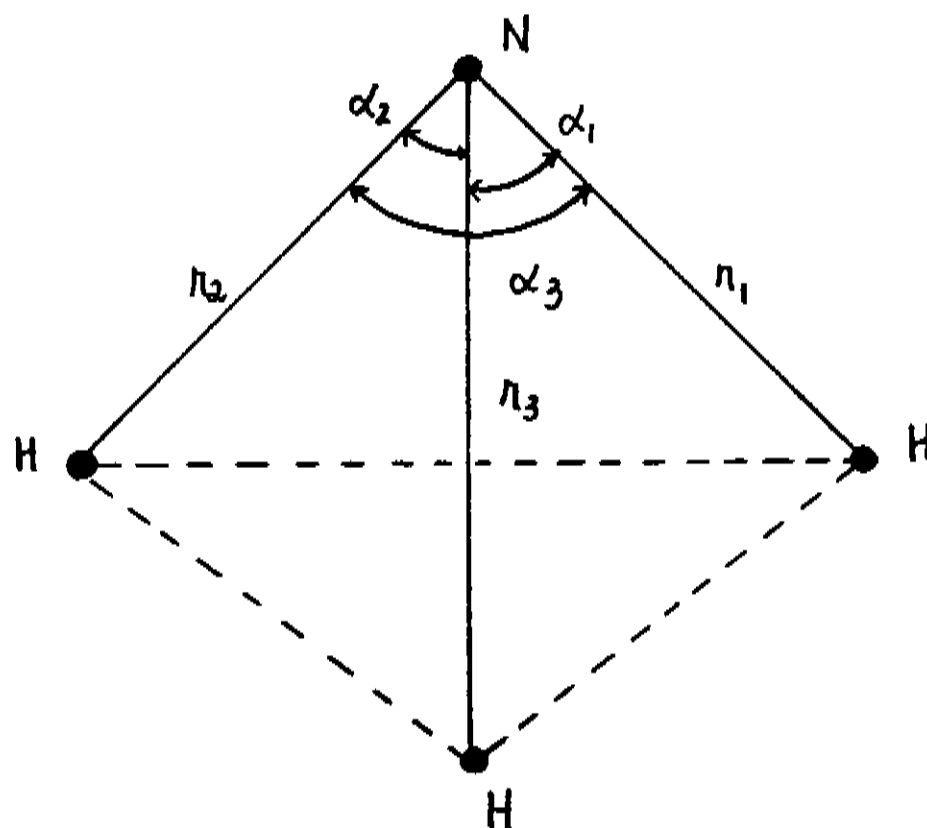


Fig (II-2)- Três ligações NH(r_i) e três ângulos entre as ligações (α_i)

Para a molécula de amônia existem dois grupos de coordenadas internas, as coordenadas r_i que envolvem os estiramentos e as coordenadas α_i que envolvem os ângulos entre as ligações. O caracter $\chi_{(R)}(r)$ e $\chi_{(R)}(\alpha)$ das representações reduzidas são obtidas a partir do número de coordenadas internas r e α , respectivamente, que são invariantes pelas transformações do grupo, multiplicado por (-1) se a transformação varia o sinal da coordenada interna, inalterada por aplicação da operação R. Portanto, a estrutura da representação pode ser especificada para cada um dos grupos de coordenadas internas da molécula. No caso da amônia:

$$\Gamma_{int}(s) = \Gamma_{int}(r) + \Gamma_{int}(\alpha)$$

Um outro sistema de coordenadas de extrema importância no estudo de vibrações moleculares são as coordenadas de simetria. Através do uso de tais coordenadas, o cálculo das frequências normais, modos normais e coordenadas normais tornam-se bem menos laboriosos, visto que dependem da solução de uma equação do tipo (II-11), que envolve o produto das matrizes G e F. No entanto, quanto mais complexa é a estrutura molecular estudada, mais complicados são os seus cálculos, devido a alta ordem das matrizes que terão que ser invertidas, o que pode implicar em um erro maior nos cálculos dos autovalores da equação (II-11).

A ordem das matrizes G e F é dada por $3N-6$, onde N é o número de átomos da molécula. Mas, como sabemos, muitas

moléculas apresentam alguma espécie de simetria. Isto pode ser explorado através do uso de um sistema de coordenadas apropriado, que torne possível desmembrar as matrizes G e F em submatrizes de ordem menor. O conhecimento de tal sistema de coordenadas está intimamente ligado ao estudo das propriedades de simetria da molécula. Para casos mais simples, a intuição geométrica pode nos levar a resultados satisfatórios, mas em geral um método matemático potente se faz necessário.

Alguns métodos em Teoria de Grupo para a construção das coordenadas de simetria para espécies degeneradas e não degeneradas são dados nas referências (10);(11);(12);(13) e (14).

As coordenadas de simetria estão associadas às antigas coordenadas (que podem ser as coordenadas internas ou cartesianas) por uma matriz transformação U ; ou seja:

$$R' = U R \quad (II-16)$$

A matriz de transformação U é uma matriz ortogonal ($U^T U = E$), cujos elementos μ_{jk} devem satisfazer as condições de ortogonalidade e ortonormalidade dadas por (II-17).

$$\sum_k (\mu_{jk})^2 = 1 \quad (II-17)$$

$$\sum_k (\mu_{jk} \cdot \mu_{lk}) = 0$$

Uma vez obtida a matriz de transformação U , as matrizes fatoradas (por espécies de simetria) F' e G' em termos das coordenadas de simetria têm a forma:

$$F' = U F \tilde{U} \quad (\text{II-18-a})$$

$$G' = U G \tilde{U} \quad (\text{II-18-b})$$

Portanto, a equação secular $|G'F' - E\lambda| = 0$, obtida por transformação ortogonal geram os autovalores de espécie de simetria s . Note que G' e F' são submatrizes das matrizes G e F e aparecem em blocos na diagonal principal.

$$G = \begin{bmatrix} G'_1 & & & \\ & G'_2 & & \\ & & G'_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}$$

$$F = \begin{bmatrix} F'_1 & & & \\ & F'_2 & & \\ & & F'_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}$$

II-2-4- REGRAS DE SELEÇÃO PARA ESPECTRO INFRAVERMELHO E RAMAN

O conhecimento da estrutura da representação Γ_{vib} é de grande utilidade na obtenção das coordenadas de simetria para

espécies degeneradas e não degeneradas. Veremos agora, qual a importância do conhecimento de Γ_{vib} quando se quer discutir as Regras de Seleção para Espectro Infravermelho e Raman.

As integrais⁽⁹⁾ que determinam a intensidade do espectro IV são:

$$\begin{aligned} & \int \varphi_{v''}^* \mu_x \varphi_{v'} d\tau \\ & \int \varphi_{v''}^* \mu_y \varphi_{v'} d\tau \\ & \int \varphi_{v''}^* \mu_z \varphi_{v'} d\tau \end{aligned} \quad (II-19)$$

Suponha que as funções de onda para o estado fundamental $\varphi_{v'}$, as combinações lineares das componentes do momento de dipolo μ_x , μ_y e μ_z e as funções de onda de estados excitados $\varphi_{v''}$, tenham conhecidas as suas representações completamente reduzidas.

A operação de simetria R sobre μ_a e $\varphi_{v'b}$ terá o efeito:

$$\begin{aligned} \mu_a & \xrightarrow{R} \sum_{a'} R_{aa'}^{(K)} \mu_{a'} \\ \varphi_{v'b} & \xrightarrow{R} \sum_{b'} R_{bb'}^{(L)} \varphi_{v'b'} \end{aligned}$$

onde $R_{aa'}^{(K)}$ e $R_{bb'}^{(L)}$ são coeficientes de transformação da K th representação irredutível, todos os a e b são usados como índices de degenerescência. Consequentemente, o efeito de R sobre a integral $\int \varphi_{v''b}^* \mu_a \varphi_{v'} d\tau$ será:

$$\int \varphi_{v',b}^* \mu_a \varphi_{v''} d\tau = \frac{1}{g} \sum_{a'b'} R_{bb'}^{(l)} R_{aa'}^{(k)} \int \varphi_{v',b}^* \mu_a \varphi_{v''} d\tau =$$

$$= \int \varphi_{v',b}^* \mu_a \varphi_{v''} d\tau$$

A média sobre as g operações do grupo produz:

$$\int \varphi_{v',b}^* \mu_a \varphi_{v''} d\tau = 1/g \sum_{a'b'} \left(\sum_R R_{bb'}^{(l)} R_{aa'}^{(k)} \right) \int \varphi_{v',b}^* \mu_a \varphi_{v''} d\tau$$

Pelo Teorema de ortogonalidade⁽⁹⁾ a soma em parênteses desaparece a não ser que:

$$\Gamma^{(k)} = \Gamma^{(l)} \quad \text{e} \quad a = b, \quad a' = b'$$

Consequentemente, a não ser que algumas das funções $\varphi_{v',b}$ tenha a mesma espécie de simetria que $\vec{\mu}$, todas as integrais se anularão e as correspondentes transições serão proibidas.

Uma regra geral para a existência das integrais (II-19) é que o triplo produto das espécies de simetria $\varphi_{v'}^*$, $\vec{\mu}$ e $\varphi_{v''}$ contenha a espécie totalmente simétrica.

Se $\Gamma^{(k)}$ é a estrutura da representação para o estado $\varphi_{v'}$, $\Gamma^{(l)}$ para o estado $\varphi_{v''}$ e $\Gamma^{(m)}$ para o momento de dipolo $\vec{\mu}$, então o produto direto $\Gamma^{(k)} \otimes \Gamma^{(l)} \otimes \Gamma^{(m)}$ deve conter a espécie totalmente simétrica.

Como o caracter do produto direto é o produto dos caracteres⁽⁹⁾, portanto o número de vezes que a espécie totalmente simétrica ocorre no triplo produto direto é:

$$n(\mathbf{r}) = 1/g \sum_{\mathbf{R}} \chi_{(\mathbf{R})}^k \chi_{(\mathbf{R})}^l \chi_{(\mathbf{r})}^m$$

As regras de seleção para transições Raman são determinadas pelas integrais⁽⁹⁾:

$$\int \varphi_{\nu'}^* \alpha_{gg'} \varphi_{\nu''} d\tau \quad (\text{II-20})$$

onde $g, g' = x, y$ ou z e $\alpha_{gg'}$ é uma das componentes da polarizabilidade. As integrais (II-20) se anulam a não ser que as espécies de simetria do grupo de funções $\varphi_{\nu'}, \varphi_{\nu''}$ para dois níveis considerados, sejam comuns às espécies de simetria de α_{xx} , α_{xy} , etc., ou que o triplo produto das espécies de simetria de $\varphi_{\nu'}^*$, $\varphi_{\nu''}$, e $\alpha_{gg'}$ contenha as espécies totalmente simétricas.

CAPÍTULO III

ESPECIFICAÇÕES DOS PROGRAMAS CART,GMAT E FPERT

O MÉTODO DA MATRIZ GF para o cálculo das frequências vibracionais de moléculas poliatômicas e suas constantes de força,envolvem cálculos cuja complexidade aumenta com o número de átomos da estrutura .Neste caso,o uso de algoritmos numéricos que viabilizem tais cálculos é de fundamental importância.

Neste capítulo descreveremos aspectos básicos dos programas utilizados em nossos cálculos,tais como as opções de cada um deles,seu uso e limitações.

Os Programas CART,GMAT e FPERT são códigos de cálculos desenvolvidos em linguagem FORTRAN IV AVANÇADO e implantados por nós no sistema IBM-3090 e no VAX.Cada programa é executado separadamente.No entanto a saída do CART é entrada do GMAT e o saída do GMAT é entrada do FPERT.

O Programa FPERT, que gera os autovalores da matriz GF (frequências vibracionais) e constantes de força, tem por característica básica a possibilidade de refinar o cálculo das frequências vibracionais pelo confronto das frequências calculadas,geradas por um grupo de constantes de força,com as frequências experimentais disponíveis na literatura.As constantes de força podem ter seus valores iniciais estimados.No processo de cálculo o programa irá refinando estes valores através do método dos mínimos quadrados, gerando um grupo de constantes de força otimizadas.

Aplicando as Leis da Mecânica Clássica ao problema de vibrações moleculares obtemos, como visto no capítulo anterior, a equação secular:

$$\begin{vmatrix} GF - \lambda E \end{vmatrix} R^0 = 0 \quad (\text{III-11})$$

As matrizes F e G da equação (III-1) são calculadas numericamente nos programas FPERT e GMAT, respectivamente. As quantidades λ 's são os autovalores associados aos autovetores R^0 de componentes $R_1^0, R_2^0, R_3^0, \dots$. Tanto as componentes do autovetor como os autovalores são variáveis na equação (III-1). Para cada autovalor λ existe uma solução do grupo $R_1^0, R_2^0, R_3^0, \dots$, que caracteriza o movimento dos átomos para um modo vibracional específico.

De modo geral, o cálculo dos autovalores e autovetores para uma molécula específica envolve basicamente os seguintes passos:

1- Cálculo das coordenadas cartesianas dos átomos da molécula em relação a um referencial escolhido arbitrariamente. Isto é feito no programa CART.

2- Cálculo dos elementos da matriz G , feito no programa GMAT.

3- Cálculo dos elementos da matriz F , feito no programa FPERT.

4- Obtenção das frequências vibracionais a partir da solução da equação (III-1), feita no programa FPERT.

A seguir discutiremos cada uma destas etapas.

III-1- PROGRAMA CART

O Programa CART tem por objetivo básico obter as coordenadas cartesianas dos átomos. A saída do CART representa uma parte do arquivo de entrada do GMAT, que por sua vez, através de uma mudança de coordenadas transforma as coordenadas cartesianas em um novo sistema de coordenadas, o que será discutido no GMAT.

O programa CART é estruturado de modo a conciliar a estrutura geométrica da molécula com as doze estruturas nele contidas Fig.(III-1).

Algumas posições tais como os pontos $A=(0,0,0)$; $B=(1,0,0)$; $C=(0,1,0)$ e $D=(0,0,1)$, representados pelos números 31, 32, 33, e 34 e que designam os pontos na origem, nos eixos x, y e z, respectivamente, são posições que recebem uma numeração fixa, independente da estrutura em estudo. Já os átomos da molécula podem ser numerados arbitrariamente, respeitada, no entanto, a reserva dos números 31 a 34, acima.

Uma outra opção do Cart é a utilização de átomos fictícios, que podem ser introduzidos na molécula visando enquadrá-la nas conexões do Cart.

Através de um processo iterativo, as coordenadas dos átomos são calculadas, ou seja, usando dois pontos do grupo A, B, C e D, cujas posições são conhecidas, um ponto representado por um átomo cujas coordenadas são desconhecidas e uma das conexões estruturais do programa CART, é possível determinar a posição deste átomo, que é então usado na

determinação de um segundo átomo da molécula e assim sucessivamente...

O arquivo de entrada deste programa é formado basicamente por parâmetros estruturais da molécula, tais como: distâncias interatômicas, ângulos entre as ligações além das diversas configurações estruturais associadas às doze conexões do programa CART, que caracterizam a posição de cada um dos átomos em relação a um referencial escolhido arbitrariamente.

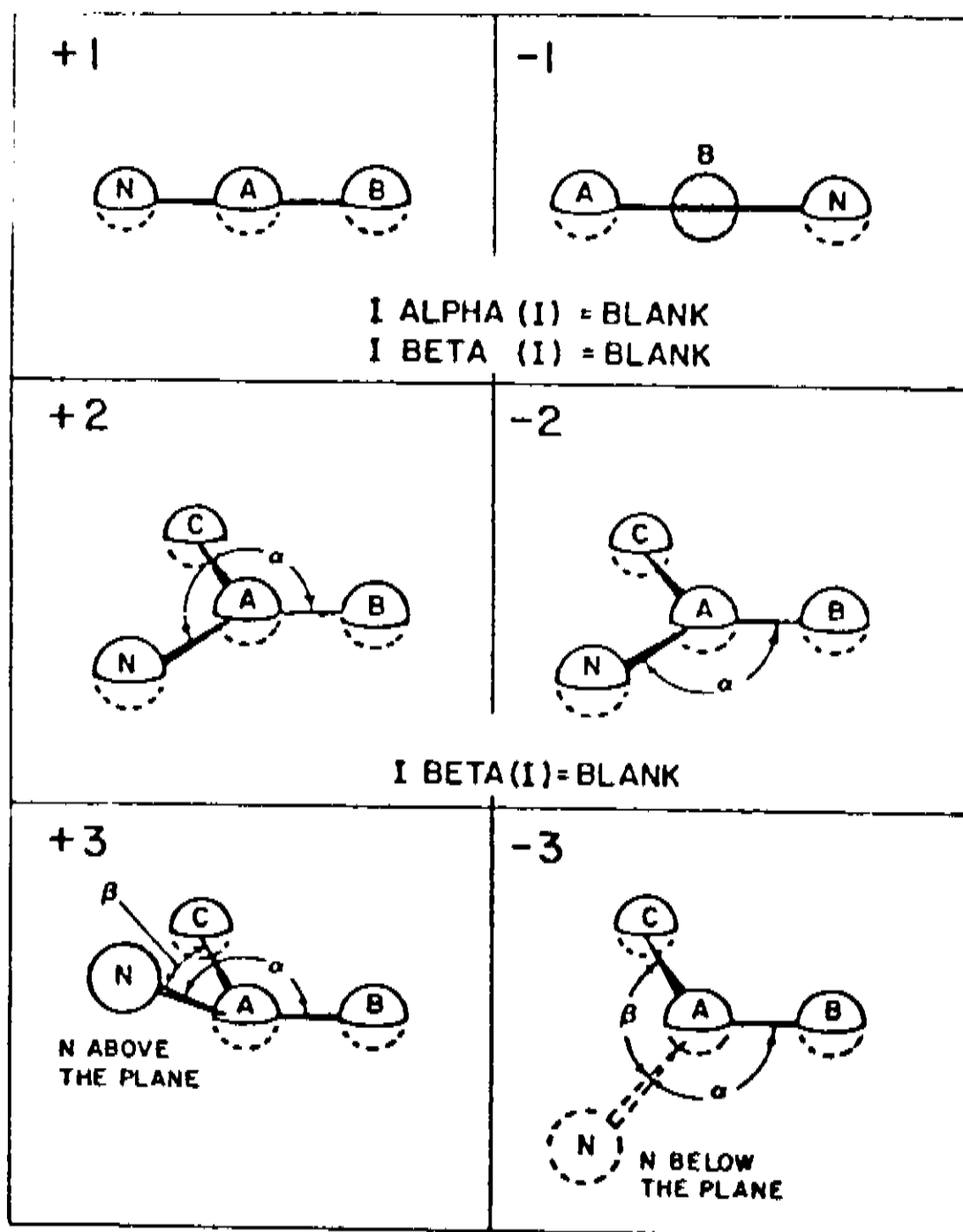
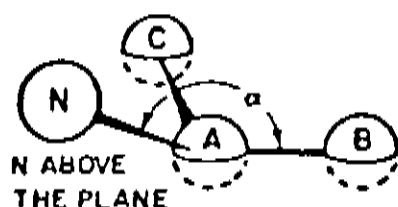


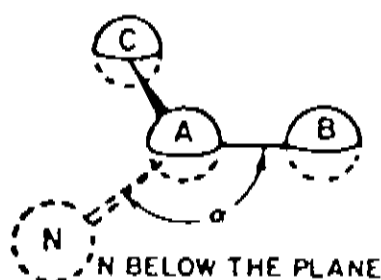
Fig III-1- Conexões Estruturais do Cart.

- 1- Conexão Linear
- 2- Conexão Central Planar
- 3- Conexão Central Não-Planar

+4



-4

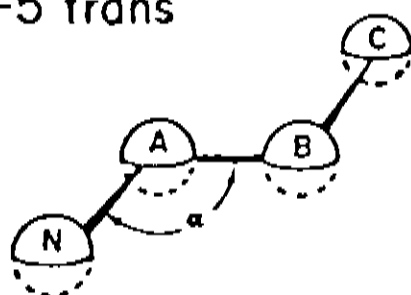


I BETA(I) = POLAR ANGLE ABOUT A-B AXIS

+5 cis

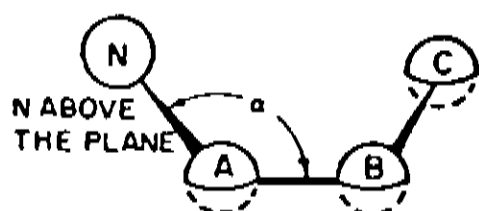


-5 trans



I BETA(I) = BLANK

+6



-6

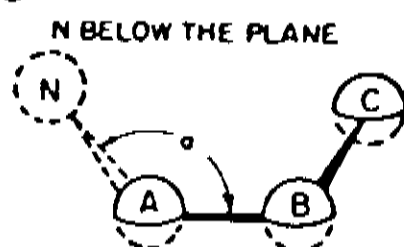
I BETA(I) = POLAR ANGLE ABOUT A-B AXIS
FROM SIDE AND PLANE OF C

Fig III-1- Conexões Estruturais do Cart
 4- Conexão Central com Angulo Polar
 5- Conexão Terminal Planar
 6- Conexão Terminal com Torção

III-2- PROGRAMA GMAT - CÁLCULO DA MATRIZ G

III-2-1- A MATRIZ G

A matriz G está associada à energia cinética vibracional, mas no GMAT o interesse é a matriz G^{-1} , inversa da matriz G .

A forma numérica de G^{-1} difere para os vários sistemas de coordenadas. A forma mais simples é em coordenadas cartesianas; neste caso G^{-1} é a matriz diagonal M com as massas atômicas como elementos da diagonal e todos os elementos, fora da diagonal, nulos; portanto G , neste sistema de coordenadas é a matriz diagonal M^{-1} .

Os cálculos da equação (III-1) envolvem o produto matricial $G.F$ e isto requer que as matrizes G e F sejam expressas no mesmo sistema de coordenadas, logo G , deve ser transformada de coordenadas cartesianas para coordenadas internas.

Em coordenadas cartesianas, as posições dos átomos são especificadas pelo vetor Δr , que tem componentes: $\Delta x_1 \dots \Delta x_{3n}$. Em coordenadas internas o mesmo grupo de coordenadas é especificado por um vetor R . De fato, para qualquer grupo de coordenadas cartesianas dado por Δr existe um correspondente vetor R em coordenadas internas, obtido através da transformação representada pela equação $R = B.\Delta r$. A matriz de transformação B é também usada para gerar a matriz G no sistema de coordenadas internas, ou seja:

$$G = B M^{-1} \hat{B} \quad (III-2)$$

Grande parte dos cálculos do GMAT envolvem o cálculo dos elementos da matriz B . Os algoritmos numéricos associados a tais cálculos diferem para os diversos tipos de coordenadas internas, que podem ser estiramentos, torções ou vários tipos de coordenadas "bending", (Fig III-2). Tais algoritmos são separados em subrotinas no GMAT pelo método de classificação desenvolvido por Wilson. A base para sua formulação é a seguinte:

Se ξ_i é usada para representar as componentes do vetor R_i que designam as coordenadas internas da molécula, ou seja $R_i = \Delta \xi_i$, então fazendo uma expansão em Taylor, obtemos:

$$R_i = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \Delta x_j$$

mas $R_i = B \cdot \Delta r$, portanto os elementos B_{ij} da matriz B são dados por:

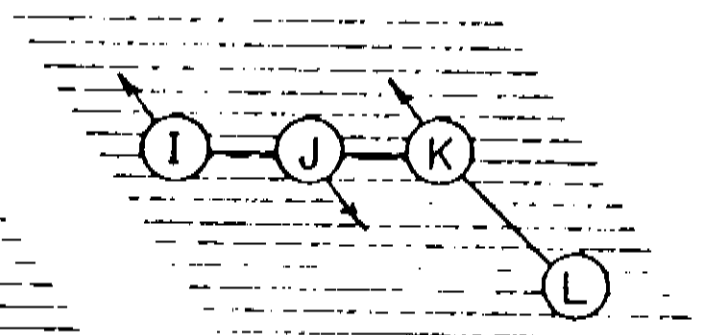
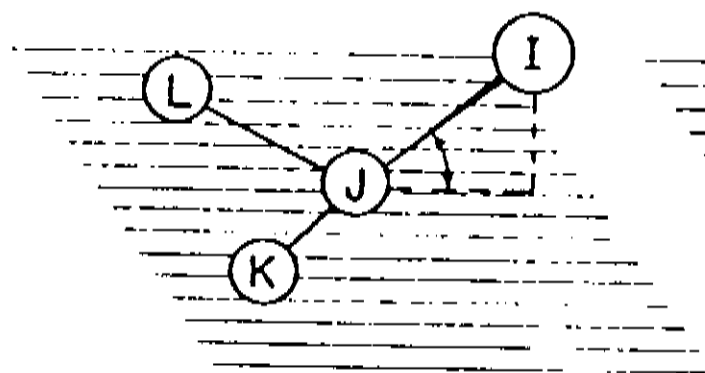
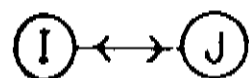
$$B_{ij} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \quad (III-3)$$

Uma vez calculada a matriz de transformação B e a matriz M^{-1} é possível obter a matriz G em termos das coordenadas internas através da equação (III-2), o que é feito no GMAT.

1

3

5



2

4

6

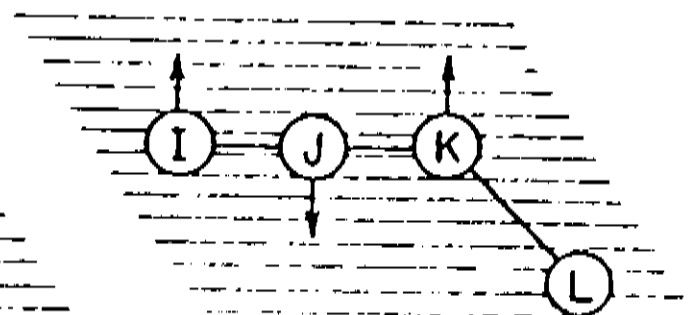
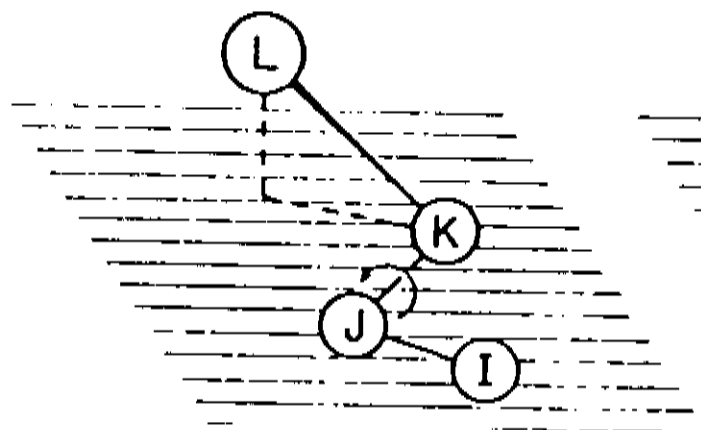
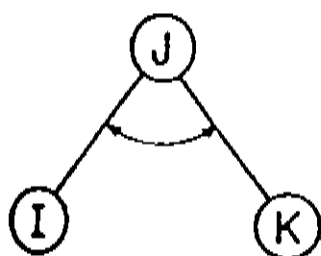


Fig III-2- Tipos de Coordenadas Internas

- 1- Stretch (estiramento)
- 2- Bend (flexão)
- 3- Out-of-plane
- 4- Torção
- 5- Bending (linear no plano)
- 6- Bending (linear fora do plano)

III-3- PROGRAMA FPRT - CÁLCULO DA MATRIZ F

III-3-1- A MATRIZ F

A matriz F está associada à Energia Potencial Vibracional do sistema. Os elementos desta matriz são as constantes de força e a estrutura geral desta matriz tem a forma dada abaixo.

$$F = \begin{array}{cccc|c} R_1 & R_2 & R_3 \dots & \dots R_{3N-6} & \\ \hline F_{11} & F_{12} & F_{13} & & F_{1,3N-6} & R_1 \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & & F_{2,3N-6} & R_2 \\ \vdots & & & & \vdots & \\ F_{3N-6,1} & F_{3N-6,2} & F_{3N-6,3} & & F_{3N-6,3N-6} & R_{3N-6} \end{array}$$

A linha acima da matriz F e a coluna ao lado representam as coordenadas internas para as quais o elemento de matriz fornece a energia potencial e, em todos os casos, a matriz F é simétrica em relação à diagonal principal.

No processo de refinamento, que será visto posteriormente, os elementos abaixo da diagonal não precisam ser iterados, pois todos os elementos simetricamente idênticos de F variam da mesma maneira durante o refinamento. Assim, a matriz F deve ser construída de forma que os elementos abaixo da diagonal principal sejam nulos. Isto é feito através de uma matriz Z chamada matriz de Urey-Bradley.

A matriz Z tem a forma bidimensional, onde cada posição contém dois números: um inteiro i, identificando a

constante de força ϕ_i e o outro, um fator de escala de ϕ .

Conhecendo-se a matriz $\bar{Z}$, obtida a partir do GMAT, e o vetor ϕ , cujas componentes são as constantes de força, podemos construir a matriz F através da relação:

$$F = \bar{Z} \phi \quad (III-4)$$

III-3-2- COMPUTACAO DO PRODUTO $G.F$, A MATRIZ L E AS FREQUENCIAS VIBRACIONAIS.

Uma vez calculadas as matrizes G (GMAT) e F (FPERT) é possível resolver a equação (III-1) e obter as frequências vibracionais.

A solução da equação (III-1) por métodos computacionais consiste em buscar um sistema de coordenadas em que o produto das matrizes $G.F$ toma a forma diagonal, isto é os elementos fora da diagonal são nulos. O procedimento para diagonalização produz um novo grupo de coordenadas que são os autovetores da matriz $G.F$ e, as soluções da equação (III-1) são os autovalores.

Descreveremos agora o processo de diagonalização do produto $G.F$ no FPERT.

A matriz G é inicialmente diagonalizada no FPERT para gerar a matriz Λ_g . Os correspondentes autovetores são combinações lineares das coordenadas internas ($R_1, R_2, \dots$), representadas pela matriz A . A matriz F é expressa em termos do sistema de coordenadas de Λ_g através da

seguinte transformação:

$$F' = \tilde{A} F A \quad (III-5)$$

A escolha de um sistema de coordenadas que simetriza $\Lambda_g F$ é um procedimento necessário, pois computacionalmente uma matriz simétrica é mais facilmente diagonalizada do que uma não simétrica. Se o produto matricial $\Lambda_g F$ não é simétrico, um passo adicional é necessário para simetrizá-lo. O método consiste em buscar uma matriz transformação, semelhante a A , que relaciona as componentes R_1, R_2, R_3 com um novo sistema R_1'', R_2'' e R_3'' .

A matriz G no sistema de coordenadas (R_1'', R_2'', R_3'') é dada pela matriz identidade E e a matriz F neste novo sistema se transforma na matriz F_g por meio da matriz W :

$$F_g = \tilde{W} F W \quad (III-6)$$

O produto matricial é agora simétrico e dado por $F F_g$, que é diagonalizado para gerar a matriz Λ , onde os elementos da diagonal são os autovalores λ_k para uma vibração individual.

Os autovalores da matriz Λ estão em mdina $A^{-1} \mu^{-1}$, e são convertidos em número de onda (cm^{-1}) pela relação:

$$\tilde{\nu}_k = \frac{(\Lambda_{kk} \cdot N \cdot 10^5)^{1/2}}{2\pi c} \quad (III-7)$$

onde c é a velocidade da luz em (cm sec^{-1}) .

A matriz transformação W relaciona o sistema de coordenadas original R (coord.internas) com o sistema de coordenadas R' . Para escrever os autovetores em termos do novo sistema de coordenadas, uma nova matriz é gerada através da transformação:

$$L = W.C \quad (\text{III-8})$$

III-3-3- DISTRIBUIÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL

No modelo clássico para Vibrações Moleculares a energia vibracional é constante, mas dividida entre a energia cinética e potencial. Para um deslocamento máximo, ou seja, quando os movimentos dos átomos são revertidos e as velocidades são nulas, a energia vibracional é igual a energia potencial. Se nós considerarmos o modo vibracional ν_i da molécula estudada, a energia potencial para um deslocamento máximo é dado por λ_i . Este é o termo Λ_{ii} da matriz Λ , portanto λ_i é também a constante de força para a coordenada normal $R_{\nu_i}^0$.

Esta coordenada normal pode ser expandida como uma soma sobre as coordenadas internas, e a expansão é dada pela primeira coluna da matriz L . Do mesmo modo, a constante de força λ_i para a coordenada normal pode ser expandida como uma soma sobre as constantes de força ϕ , atribuídas a cada coordenada interna. Por exemplo, para o i -ésimo modo ν_i a constante de força λ_i será dada por:

$$\lambda_i = \sum_{\alpha, \beta} L_{\alpha_i} L_{\beta_i} Z_{i, \alpha, \beta} \phi_j$$

Cada coeficiente da expressão acima é a medida da contribuição da constante de força individual na coordenada interna, para a energia vibracional e para este modo .A magnitude de cada um destes termos ,dá o valor quantitativo do envolvimento de cada coordenada interna no modo normal ν_i .

Os coeficientes para cada termo da expansão formam a matriz $\mathbb{JZ}$.Uma forma mais geral desta equação é dada por:

$$\lambda_i = (\mathbb{J.Z})_{ij} \phi_j$$

Dividindo cada coluna desta matriz por λ_i geramos os elementos da matriz Distribuição Energia Potencial, dada por:

$$E_{ij} = (\mathbb{J.Z})_{ij} \phi_j \lambda_i^{-1} \tag{III-9}$$

III-4- CÁLCULOS OPCIONAIS DO GMAT E FPRT

1- SIMETRIZAÇÃO- Tem por base a utilização de um novo sistema de coordenadas chamado coordenadas de simetria (S) e formado a partir de combinações lineares das coordenadas internas.As coordenadas de simetria são obtidas através de um estudo das propriedades de simetria da molécula.

Este novo sistema de coordenadas é escrito em termos das coordenadas internas (R) pela matriz transformação U.A

utilização do sistema de coordenadas de simetria tem dois propósitos básicos, que são:

a) Fatoração das matrizes G e F em blocos de submatrizes, separadas por classes de simetria.

b) Agrupamento das coordenadas normais e frequências normais na saída do FPERT de acordo com a classe de simetria da vibração molecular.

A matriz U é incluída como um dos cartões de entrada do FPERT. Esta matriz simetriza as matrizes G_R e F_R através das relações:

$$G_S = U G_R \tilde{U} \quad \text{e} \quad F = U G_R \tilde{U}$$

Uma vez obtidas as matrizes simetrizadas G_S e F_S , o produto $G_S F_S$ é diagonalizado. O procedimento de diagonalização do produto $G_S F_S$ é análogo ao descrito anteriormente. Primeiro G_S é diagonalizada para produzir Λ_{GS} ; os correspondentes autovetores são as colunas da matriz A_S . Se o produto $\Lambda_{GS} F_S$ não é simétrico, faz-se necessário mudar o sistema de coordenadas, o que é feito através da matriz de transformação W_S .

A matriz G_S , neste novo sistema de coordenadas é a matriz identidade E , e a matriz F_S é obtida pela expressão:

$$F_{GS} = \tilde{W} U F \tilde{U} W \quad \text{(III-11)}$$

O produto matricial $E F_{GS}$ simétrico é diagonalizado para dar a matriz de autovalores Λ_S . A matriz de autovetores L_S

é obtida pela transformação:

$$L_s = W_s \cdot C \quad (III-12)$$

2- REFINAMENTO- Modificação do campo de força por comparação com as frequências experimentalmente observadas.

Esta opção tem como base o estudo de moléculas para as quais o campo de força não é previamente determinado. Nesta situação, uma estimativa inicial deve ser feita baseando-se em experiências com moléculas similares. A probabilidade das frequências calculadas por este campo de força estarem de acordo com as frequências experimentais é muito pequena e, o problema surge devido ao improvável campo de força.

Neste caso, faz-se necessário a modificação das constantes de força até obter um valor de frequência que se aproxime o máximo do valor experimental, o que é feito através do refinamento do campo de força.

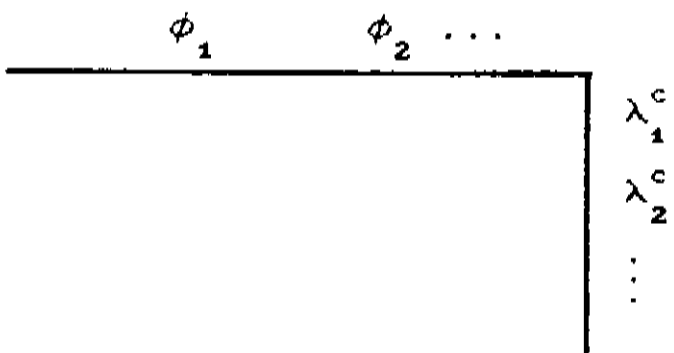
Os autovalores vibracionais calculados, gerados por este campo de força, são λ_i^c . A opção de refinamento requer como "input" para o FPERT as frequências experimentais ν_i^o que são convertidas em unidades de $(A^0)^{-1} \mu^{-1}$. As diferenças $\Delta\lambda_i$ são então calculadas através da relação:

$$\Delta\lambda_i = \lambda_i^o - \lambda_i^c$$

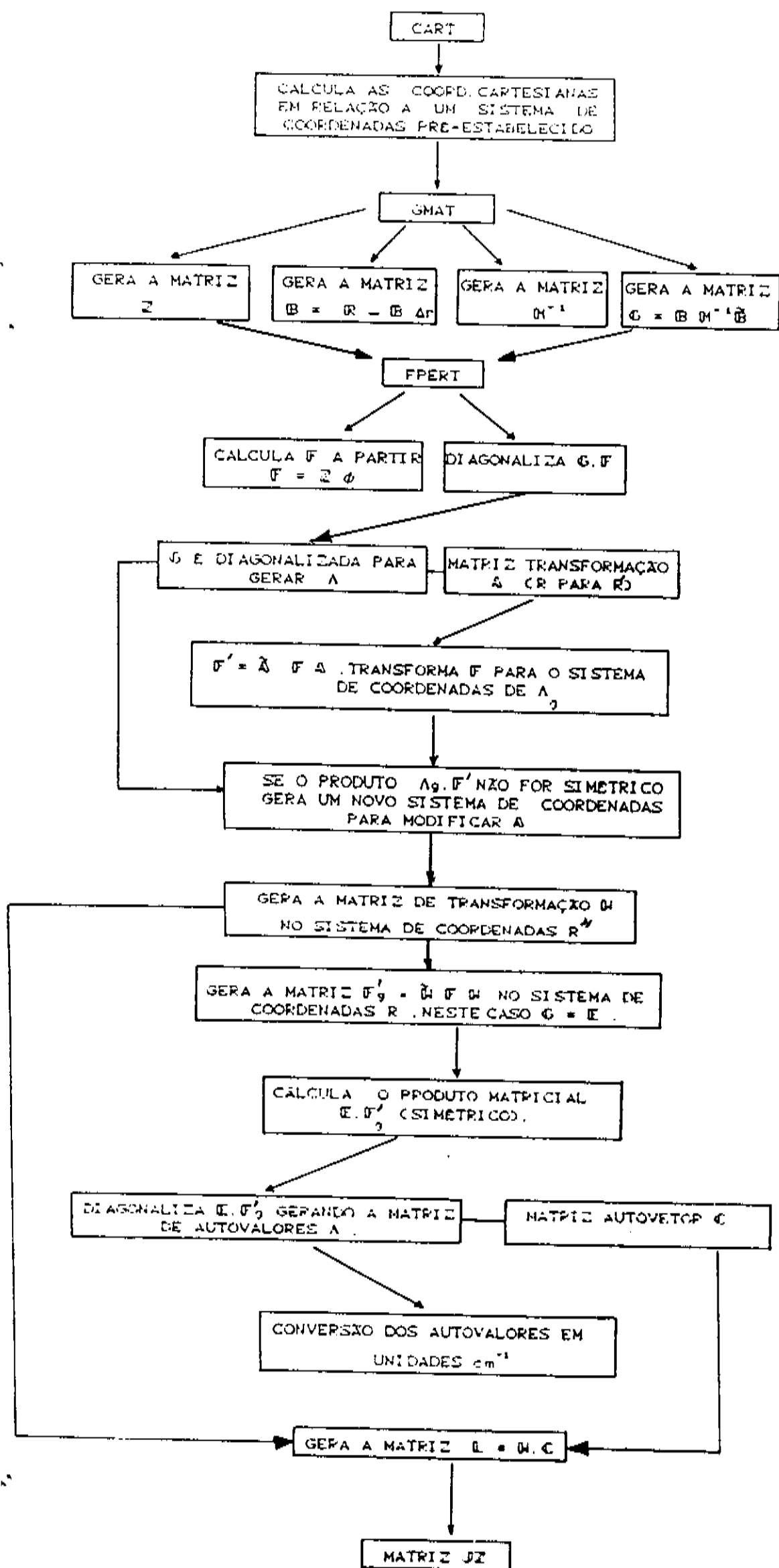
Para um campo de força aproximado (chutado), as diferenças entre os autovalores calculados e observados podem ser muito grande. Então, um ajuste no campo de força deve ser

feito para minimizar $\Delta\lambda_i$, o que pode, às vezes ser tedioso e incerto. No entanto, isto pode ser necessário quando as diferenças são tão grandes que o refinamento torna-se impossível.

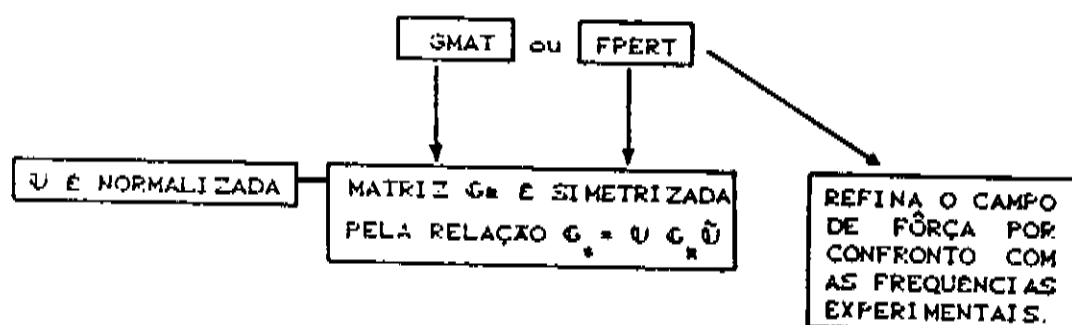
Uma maneira de estimar a variação do campo de força é através das derivadas parciais $\partial\lambda_i^c/\partial\phi_j$, que formam a matriz Jacobiana (JZ). Os elementos desta matriz são diferenciais parciais e, portanto relacionam-se com pequenas variações infinitesimais; desta forma, elas podem ser usadas para dar uma indicação aproximada de quanto as constantes de força devem ser alteradas para melhorar o ajuste das frequências calculadas com as frequências experimentais. A forma geral da matriz JZ é mostrada abaixo.



A seguir apresentaremos um diagrama, que mostra de maneira resumida todo o procedimento de cálculo dos programas CART, GMAT e FPERT.



CÁLCULOS OPCIONAIS DO GMAT E FPERT



ANÁLISE VIBRACIONAL PARA AS ESTRUTURAS CH_3CN E $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ IV-1- ANÁLISE VIBRACIONAL PARA O CH_3CN (CIANETO DE METILA)

Muitos experimentos em Espectroscopia Molecular estão sendo feitos com o Cianeto de Metila. Isto se deve, principalmente pelo seu elevado momento dipolar ($\mu=3.91\text{D}$) e a sua importância na Astrofísica^(16,17).

Nesta seção, apresentaremos uma análise qualitativa do Espectro Vibracional do CH_3CN (cianeto de metila) usando conceitos de Teoria de Grupo.

O eixo principal de simetria $C_\infty = Z$ para a molécula CH_3CN passa através dos dois átomos de carbono e o átomo de nitrogênio (Fig IV-1).

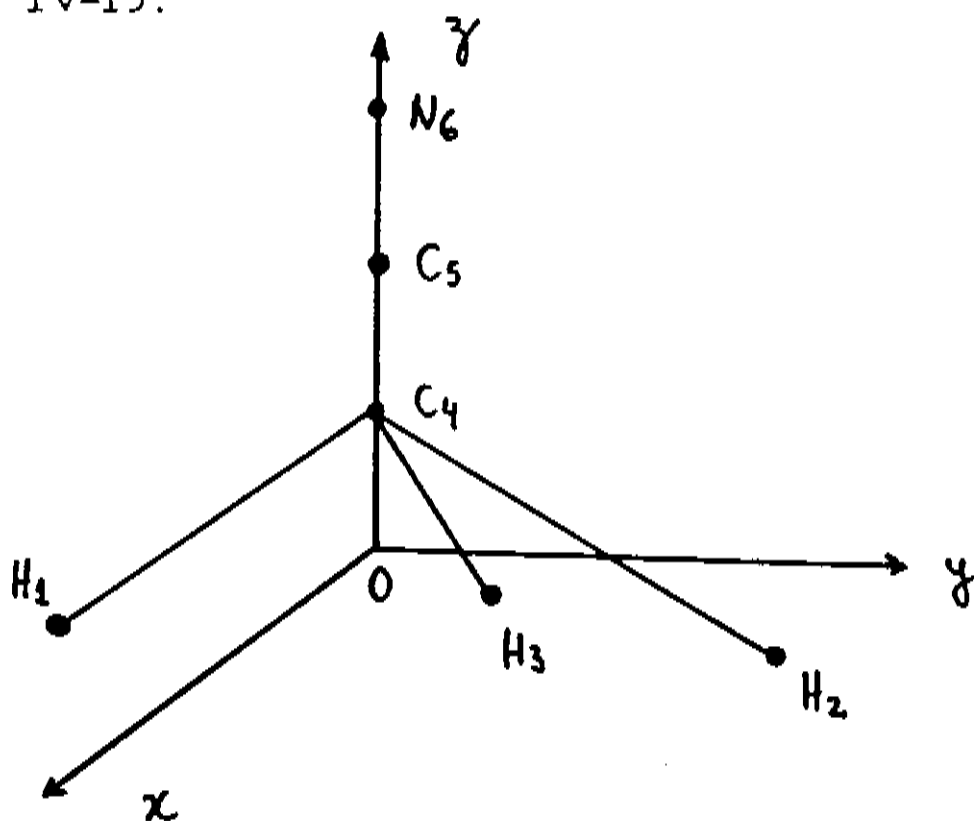


Fig (IV-1)

As operações de simetria para este tipo de geometria são:

- 1- Operação Identidade E, rotação de 2π em relação ao eixo de alta simetria $C_n=Z$.
- 2- Rotação de $2\pi/3$ em relação ao eixo C_3 .
- 3- A operação σ_v , reflexão em relação ao plano vertical de simetria que passa pelo eixo z e por um dos átomos de hidrogênio.

Estas são as três classes de operações de simetria: a primeira classe E contém um elemento, a segunda classe C_3 contém dois elementos, representados pelas rotações de $2\pi/3$ ou $-2\pi/3$ rad , e a terceira classe σ_v contém três elementos que são os três planos verticais de reflexão.

O grupo de operações de simetria descrito acima para o CH_3CN constitui o grupo pontual designado pelo símbolo C_{3v} . O índice 3v indica que existem três planos verticais de simetria. Portanto, o estudo vibracional do CH_3CN terá como base a representação do grupo pontual C_{3v} , representado pela tabela (IV-I-1).

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	$T_z (\alpha_{xx} + \alpha_{yy}) , \alpha_{zz}$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(T_x + T_y) ; (R_x, R_y)$ $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy} , \alpha_{xy}) , (\alpha_{yz} , \alpha_{zx})$

Tab IV-I-1- Tabela de caracteres do grupo pontual C_{3v}

Começaremos com o cálculo da estrutura da representação vibracional (Γ_v) para o CH_3CN , obtida através da quantidade $n^{(\gamma)}$ (capítulo II- equação II-15). O conhecimento da estrutura vibracional é fundamental quando se faz previsões Teóricas das transições Infravermelho e Raman permitidas por simetria, como também na caracterização das coordenadas redundantes da molécula.

Utilizando as definições da seção II-2-3, os caracteres das representações redutíveis para cada classe de operações de simetria do grupo C_{3v} do CH_3CN são:

	E	C_3	σ_v
μ	6	3	4
α	2π	$2\pi/3$	2π
$\chi_{(R)}$	12	0	4

Tab IV-I-2

Substituindo os caracteres $\chi_{(R)}^{(\gamma)}$ e $\chi_{(R)}$ das tabelas IV-I-1 e IV-1-2, respectivamente, na equação II-15 obtemos para cada espécie de simetria do grupo pontual C_{3v} :

$$n(A_1) = 4, \quad n(A_2) = 0 \text{ e } n(E) = 4$$

Portanto, a estrutura da representação vibracional para o CH_3CN é dada por:

$$\Gamma_v = 4A_1 + 4E$$

(IV-1)

A caracterização das coordenadas redundantes só pode ser feita através do conhecimento de dois tipos de representação: uma envolve as coordenadas cartesianas dos átomos Γ_v e a outra envolve as coordenadas internas Γ_{int} .

Visando determinar Γ_{int} ; separamos as coordenadas internas do CH_3CN em três grupos Fig IV-I-1.

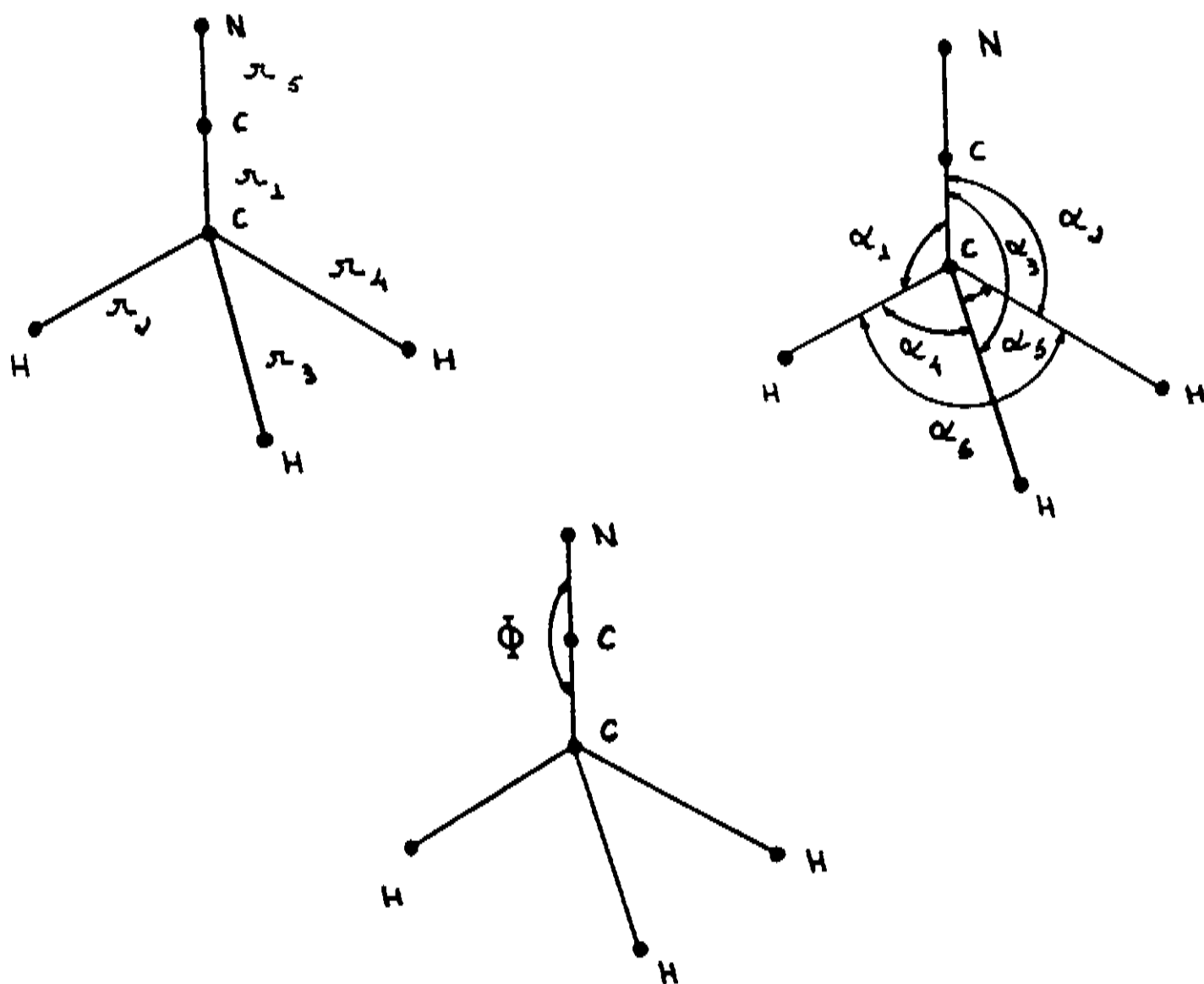


Fig IV-I-1- Grupo de coordenadas internas para o CH_3CN

(a) Grupo de coordenadas $r(\text{CH}), r(\text{CC})$ e $r(\text{CN})$

(b) Grupo de coordenadas $\alpha(\text{CCH})$ e $\alpha(\text{CHH})$

(c) Grupo de coordenadas $\Phi(\text{NCC})$

Utilizando as definições da seção II-2-3, obtemos os caracteres envolvendo as coordenadas internas das representações redutíveis são:

	E	C_2	σ_v
$\chi_{(R)}^{(r)}$	5	2	3
$\chi_{(R)}^{(\alpha)}$	6	0	1
$\chi_{(R)}^{(\Phi)}$	2	-1	0

Tab IV-1-3

Substituindo os caracteres $\chi_{(R)}^{(\gamma)}$ e $\chi_{(R)}$ das tabelas IV-1-1 e IV-1-3, respectivamente, na equação II-15 obtemos o número de coordenadas normais para cada espécie de simetria do grupo pontual C_{3v} associadas a cada grupo de coordenadas internas, ou seja:

γ	n_r	n_α	n_Φ
A_1	3	2	0
A_2	0	0	0
E	1	2	1

Portanto, a estrutura da representação para cada grupo

de coordenadas internas será:

$$\Gamma_r = 3A_1 + E$$

$$\Gamma_\alpha = 2A_1 + 2E \quad (IV-2)$$

$$\Gamma_\Phi = E$$

IV-I-1- REGRAS DE SELEÇÃO PARA ESPECTRO INFRAVERMELHO E RAMAN PARA O CH_3CN .

Para discutir as transições Infravermelho e Raman permitidas por simetria para o CH_3CN é necessário determinar as espécies de simetria do momento elétrico e da polarizabilidade, respectivamente.

Pela tabela de caracteres do grupo pontual C_{3v} Tabela IV-I-1, temos que:

$$\begin{array}{lll} A_1 & \longrightarrow & T_z \quad (\alpha_{xx} + \alpha_{yy}) , \alpha_{zz} \\ A_2 & \longrightarrow & R_z \\ E & \longrightarrow & (T_x + T_y) ; (R_x, R_y) \\ & & (\alpha_{xx} - \alpha_{yy} , \alpha_{xy}) , (\alpha_{yz} , \alpha_{zx}) \end{array}$$

Como μ (momento de dipolo) tem as mesmas espécies de simetria que as translações T_x , T_y e T_z , podemos dizer que μ_x e μ_y são de espécie de simetria E, e μ_z é de espécie de simetria A_1 . Portanto, a representação do momento elétrico é:

$$\Gamma_\mu = A_1 + E$$

As espécies de simetria para as componentes de polarizabilidade α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} podem ser obtidas da tabela de caracteres (Tab IV-I-1). Para a espécie de simetria A_1 temos as componentes $(\alpha_{xx} + \alpha_{yy})$ e α_{zz} , e para a espécie de simetria E as componentes $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xz})$ e $(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$. Portanto a estrutura da representação para a polarizabilidade será:

$$\Gamma_{\alpha} = 2A_1 + 2E \quad (IV-3)$$

Agora é possível prever as transições permitidas por simetria no Infravermelho e Raman usando as estruturas das representações (Γ_v) , (Γ_{μ}) e (Γ_{α}) .

Aos $3N-6$ graus de liberdade do CH_3CN associamos a representação irredutível $\Gamma_v = 4A_1 + 4E$, o que equivale dizer que o CH_3CN possui oito frequências fundamentais diferentes, sendo quatro de espécie de simetria A_1 simétricas e quatro de espécie E degeneradas. Note que Γ_v contém as espécies de simetria A_1 e E, pertencentes a Γ_{μ} e Γ_{α} ; portanto, as oito frequências fundamentais do CH_3CN , são transições ativas no Infravermelho e no Raman, e são do tipo:

$$4 \text{ — } A_1 \leftarrow A_1 \quad \text{e} \quad 4 \text{ — } E \leftarrow A_1$$

A atividade no Infravermelho e Raman de todas as frequências do CH_3CN é característica de moléculas que não possuem um centro de inversão, neste caso, as frequências

ativas no Infravermelho podem ser ativas no Raman. Já para moléculas que possuem centro de inversão, as regras de seleção para as frequências fundamentais são mutuamente exclusivas, ou seja, as fundamentais Infravermelho ativas são inativas no Raman e vice-versa.

IV-I-2- COORDENADAS DE SIMETRIA PARA O CH_3CN

Pelas estruturas das representações envolvendo as coordenadas internas (IV-I-2) temos que as coordenadas de simetria de espécie A_1 são combinações lineares das coordenadas internas r e α , e as coordenadas de simetria de espécie E são combinações lineares das coordenadas r , α e Φ . Estas coordenadas são dadas a seguir ⁽¹⁰⁾.

$$S_1 = r_1$$

$$S_2 = 1/\sqrt{3} (r_2 + r_3 + r_4)$$

$$S_3 = 1/\sqrt{6} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 - \alpha_5 - \alpha_6)$$

$$S_4 = r_5$$

$$S_{5a} = 1/\sqrt{6} (2r_2 - r_3 - r_4)$$

$$S_{5b} = 1/\sqrt{2} (r_3 - r_4)$$

$$S_{6a} = 1/\sqrt{6} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$$

$$S_{6b} = 1/\sqrt{2} (\alpha_2 - \alpha_3)$$

$$S_{7a} = 1/\sqrt{6} (2\alpha_5 - \alpha_4 - \alpha_6)$$

$$S_{7b} = 1/\sqrt{2} (\alpha_5 - \alpha_6)$$

$$S_{8a} = \Phi_x$$

$$S_{8b} = \Phi_y$$

A partir do conhecimento das coordenadas de simetria, podemos gerar para o CH_3CN a matriz de transformação U (12x12), onde os elementos μ_{ik} são os coeficientes das expansões acima, ou seja:

	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6	$\frac{1}{2}$
$S_1(A_1)$	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_2(A_1)$	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_3(A_1)$	0	0	0	0	0	1	1	1	-1	-1	-1	0
$S_4(A_1)$	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
$S_{5a}(E)$	0	2	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{5b}(E)$	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
$S_{6a}(E)$	0	0	0	0	0	2	-1	-1	0	0	0	0
$S_{6b}(E)$	0	0	0	0	0	0	1	-1	0	0	0	0
$S_{7a}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	2	-1	0
$S_{7b}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	1	0
$S_{8a}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
$S_{8b}(E)$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

IV-II- ANÁLISE VIBRACIONAL PARA O $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ (ACRILONITRILA)

O acrilonitrila constitui um dos compostos mais utilizados industrialmente, seja na fabricação de: resinas; fibras acrílicas; fibras de carbono, sob a forma do polímero poliacrilonitrila. Também, como o cianeto de metila o acrilonitrila possui um elevado momento dipolar: 3.9 Debye.

A molécula de acrilonitrila Fig (IV-2) pertencente ao

grupo pontual $C_{1h} = C_s$ cuja tabela de caracteres está representada na Tab (IV-II-1).

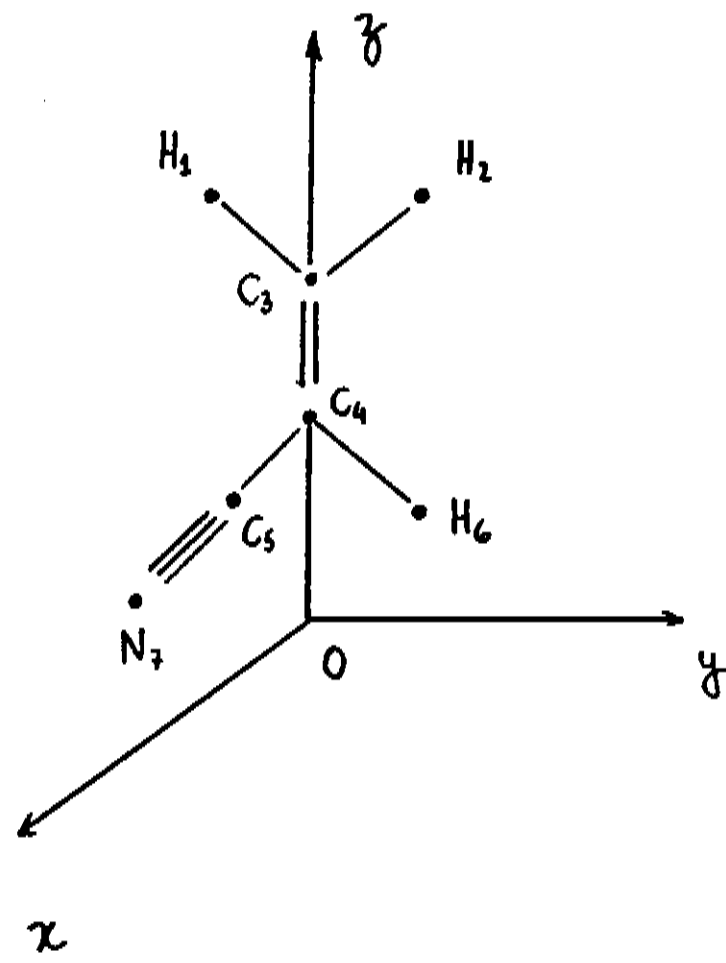


Fig IV-2

C_{1h}	E	σ		
A_1	1	1	R_z, T_x, T_y	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A_2	1	-1	R_x, R_y, T_z	α_{xz}, α_{yz}

Tab (IV-II-1)

onde:

E - Operação identidade representada por uma rotação de 2π .

σ_h - Reflexão no plano horizontal, plano que passa pela origem e é perpendicular ao eixo de rotação de alta ordem de simetria.

O número de vibrações fundamentais para cada espécie de simetria do grupo pontual C_s , obtido através da equação:

$$n(\gamma) = 1/g \sum_R g(R) \chi_{(R)} \chi_{(R)}^{(\gamma)}$$

onde os caracteres $\chi_{(R)}$ da representação reduzida do acrilonitrila (capítulo II-seção II-2-3) são:

	E	σ
μ	7	7
φ	2n	2n
$\chi_{(R)}$	15	7

Tab IV-II-1

desta forma:

$$n(A_1) = 1/2 (1.15.1 + 1.7.1) = 11$$

$$n(A_2) = 1/2 (1.15.1 + 1.7.(-1)) = 4$$

Portanto, o acrilonitrila tem onze frequências fundamentais não degeneradas de espécie de simetria A_1 (simétricas) e quatro não degeneradas de espécie de simetria A_2 (assimétrica em relação ao plano de reflexão). A estrutura da sua representação tem a forma:

$$\Gamma_{vib} = 11A_1 + 4A_2 \quad (IV-4)$$

IV-II-1- REGRAS DE SELEÇÃO PARA ESPECTRO INFRAVERMELHO E RAMAN PARA O CH₂CHCN (ACRILONITRILA)

Pela tabela de caracteres (IV-II-1) do grupo pontual

C_{1h} temos que:

$$\begin{array}{lcl} A_1 & \longrightarrow & R_z, T_x, T_y, \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy} \\ A_2 & \longrightarrow & R_x, R_y, T_z, \alpha_{xz}, \alpha_{yz} \end{array}$$

Como μ tem as mesmas espécies de simetria que as translações T_x , T_y e T_z , podemos dizer que; μ_x e μ_y são de espécie de simetria A_2 , portanto a estrutura da representação para o momento de dipolo elétrico é:

$$\Gamma_{\mu} = 2A_1 + A_2 \quad (IV-5)$$

As espécies de simetria para a polarizabilidade podem ser obtidas da tabela de caracteres do grupo pontual C_{1h}. Nesta tabela, as componentes da polarizabilidade aparecem quatro vezes na espécie de simetria A_1 e duas vezes na espécie de simetria E . Então, a estrutura da representação para a polarização do acrilonitrila tem a forma:

$$\Gamma_{\alpha} = 4A_1 + 2A_2$$

Note que tanto Γ_{μ} como Γ_{α} contém as espécies de simetria de Γ_v , portanto o acrilonitrila com seus 3N-6 = 15

modos fundamentais diferentes possui as seguintes transições permitidas por simetria:

11 transições do tipo $A_1 \leftarrow A_1$ e 4 transições do tipo $A_2 \leftarrow A_1$ todas ativas no Infravermelho e Raman.

CAPÍTULO V

CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS PARA AS ESTRUTURAS: HCN, CH₃CN E H₂C=CH-CN ; USANDO OS CÓDIGOS DE CÁLCULO CART, GMAT E FPRT

V-1- HCN

V-1-a) CART PARA O HCN

Vamos assumir uma estrutura linear para o HCN, como representada na figura V-1. A origem e numeração dos átomos foram escolhidas arbitrariamente, exceto para os átomos "dumms" 31, 32, 33 e 34 cujas posições já são fixas e as coordenadas cartesianas conhecidas no próprio CART.

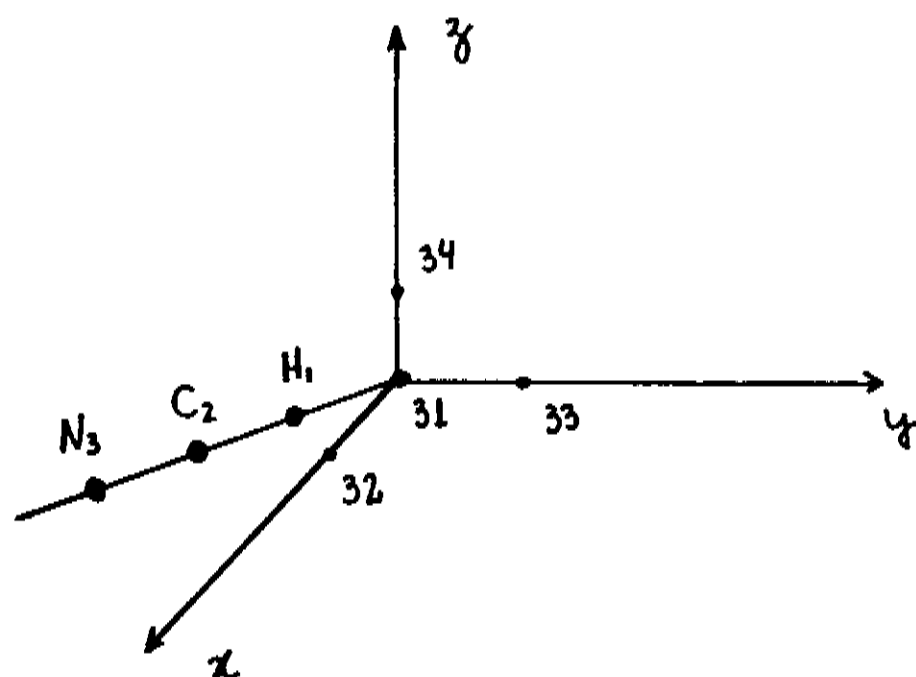


Fig V-1- Configuração de equilíbrio do HCN

Os parâmetros estruturais utilizados, tais como as distâncias interatômicas foram⁽¹⁹⁾.

$$r(\text{CH}) = 1.06\text{\AA}^0 \quad \text{e} \quad r(\text{CN}) = 1.136\text{\AA}^0$$

Utilizando as doze conexões do programa CART, podemos determinar as coordenadas cartesianas dos átomos do HCN para a estrutura representada pela Fig V-1.

Para o átomo de hidrogênio H_1 utilizamos a conexão +2 (Fig III-1-2), com $NA=31$, $NB=33$ e $NC=32$ (Fig V-2), neste caso $\alpha=135^\circ$. Uma vez determinadas as coordenadas cartesianas do átomo H_1 é possível obter as coordenadas do átomo de carbono C_2 com a conexão -1 (Fig III-1-1) e fazendo $NA=31$, $NB=1$ e $NC=0$ (Fig V-3). Utilizando agora as coordenadas conhecidas do H_1 e C_2 , as coordenadas do átomo de nitrogênio N_3 serão determinadas através da conexão -1 com $NA=1$, $NB=2$ e $NC=3$ (Fig V-4).

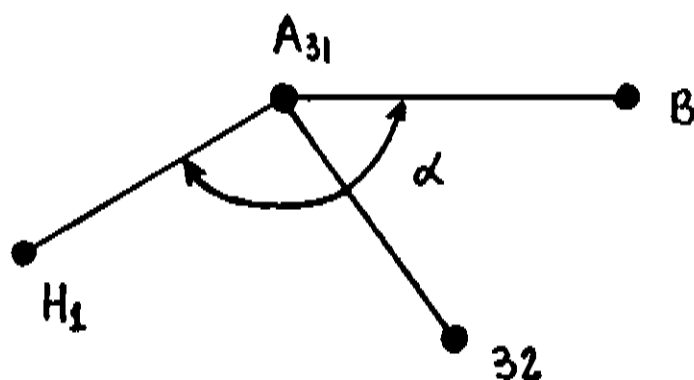


Fig V-2

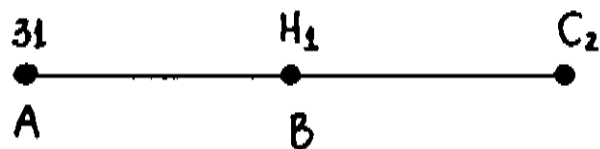


Fig V-3

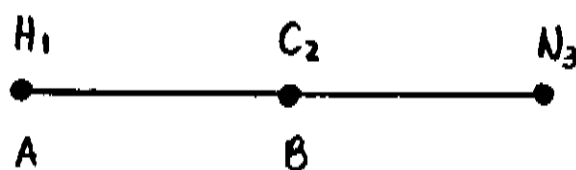


Fig V-4

Os parâmetros estruturais utilizados em cada uma das conexões acima são representados pelas distâncias entre o ponto A e o átomo cujas coordenadas queremos determinar. Neste caso, para o H_1 , C_2 e N_3 os parâmetros são:

$$d_{A1,C_2} = 1A^0 + r_{CH_1}; \quad d_{A1,H_1} = 1A^0 \quad \text{e} \quad d_{H_1,N_3} = r_{CH} + r_{CN} = 2.196A^0$$

No caso do HCN não houve a necessidade de utilizar átomos fictícios, a não ser aqueles pré-estabelecidos pelo programa, pois a simplicidade dessa estrutura permite enquadrá-la nas doze conexões do programa CART.

Uma vez determinada a estrutura da molécula de acordo com as especificações do programa, podemos construir o arquivo de entrada da seguinte forma:

ARQUIVO DE ENTRADA

NDATA	NATOMOS	NDUMMS	NPR	NSYM	IDECK				
1	3	0	4	1	1				
PNAME (1)	PR(1)	PNAME(2)	PR(2)	PNAME(3)	PR(3)	PNAME(4)	PR(4)		
C1Z	1.0	DCZ	2.06	DHN3	2.196	ANG	135.0		
T(1,1)	T(1,2)	T(1,3)	T(2,1)	T(2,2)	T(2,3)	T(3,1)	T(3,2)	T(3,3)	
1	0	0	0	1	0	0	0	1	
NAT	ANAME	NA	NB	NC	IRP	IALPH	IBETA	ITYPE	
1	H	31	33	32	1	4	0	2	
2	C	31	1	0	2	0	0	-1	
3	N	1	2	0	3	0	0	-1	

Onde:

NDATA=1 - Usado para processar estruturas moleculares simples. Com NDATA=2 pode-se processar estruturas mais complexas formadas por grupos que se repetem. Neste caso, tendo especificada a estrutura principal, o programa calculará automaticamente a próxima estrutura da série.

NATOMS - Números de átomos na molécula.

NDUMS - Número de átomos "dumms" introduzidos para facilitar a computação.

NPR - Número de parâmetros moleculares.

NSYM - Número de elementos de simetria.

IDECK=1 - Usado para gerar o arquivo de saída.

PNAME(I) - Caracter que especifica o parâmetro molecular.

PR(I) - Valor do parâmetro associado ao PNAME(I).

T(I,J) - Elementos da matriz que representam a transformação de simetria. I e J são 1,2,3 para as coordenadas x,y e z respectivamente.

NAT(I) - Número atribuído para identificação dos átomos.

ANAME(I) - Caracter que identifica o átomo.

NAC(I),NBC(I),NCC(I) - Números que identificam os átomos "A","B" e "C" com os quais o átomo N é conectado.

IPR(I) - Número que identifica o parâmetro que dá a distância entre os átomos "A" e "N".

IALPH(I) - Número que identifica o ângulo da conexão (NAB)

IBET(I) - Número que identifica o ângulo da conexão (NAC)

ITYPE(I) - Número que identifica o tipo de conexão usada para determinar as coordenadas do átomo "N" (Fig III-1).

ARQUIVO DE SAIDA PARA O HCN

COORDENADAS CARTESIANAS DO HCN

KIND	X	Y	Z
1 H	0.7071068	-0.7071068	0.0000000
2 C	1.4566400	-1.4566400	0.0000000
3 N	2.2599133	-2.2599133	0.0000000

DISTANCIAS INTERATOMICAS

	1 H	2 C	3 N
1 H	0.0000		
2 C	1.0600	0.0000	
3 N	2.1960	1.1360	0.0000

O cálculo da matriz G no GMAT envolve o conhecimento de um sistema de coordenadas denominado coordenadas internas, que está relacionado com as coordenadas cartesianas por uma matriz de transformação B . Grande parte dos cálculos no GMAT envolvem a obtenção desta matriz de transformação, que por sua vez depende do conhecimento das coordenadas cartesianas do sistema.

Para o HCN, as coordenadas internas são numeradas de acordo com a Fig V-5.

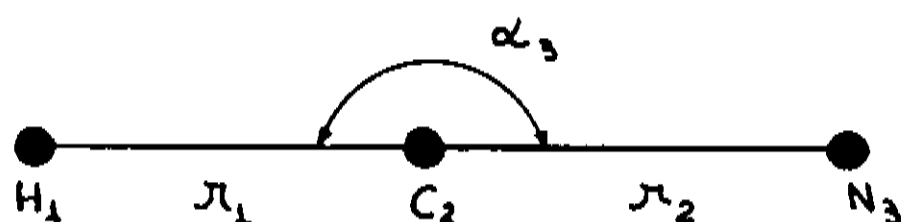


Fig V-5- Coordenadas internas r_1 , r_2 e α_3

A coordenada interna r_1 está relacionada ao "stretch" (estiramento) H-C, r_2 ao "stretch" C-N e α_3 ao "bending" (flexão) H-C-N no plano.

Os tipos de coordenadas internas do GMAT são numerados de 1 a 6, ver Fig III-2. Usando tais especificações para o HCN obtemos os modos representados na Fig V-6.



Fig V-6-a- Modo normal para a coordenada interna r_1

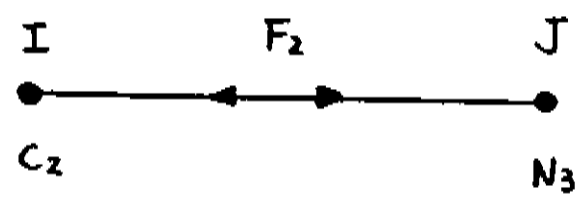


Fig V-6-b- Modo normal para a coordenada r_2

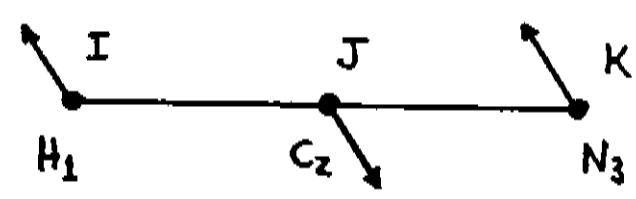


Fig V-6-c- Modo normal para a coordenada α_3

Os modos representados nas figuras (a),(b) e (c) têm as constantes de força numeradas arbitrariamente.

ARQUIVO DE ENTRADA PARA O HCN

NOAT	NQ	NISO	IFB	IFG	IFZ
3	3	1	0	1	1

NROW	NCOL	DAT
1	1	0.707106
2	1	-0.707106
3	1	0.0
1	2	1.45664
2	2	-1.45664
3	2	0.0
1	3	2.259913
2	3	-2.259913
3	3	0.0

NE(L)	NCOD(L)	NI(L)	NJ(L)	NK(L)	NL(L)	NF(L)	NU(L)
1	1	1	2	0	0	1	0
2	1	2	3	0	0	2	0
3	5	1	2	3	0	3	0

IFU

0

M_1	M_2	M_3
1.007825	12.0	14.0067

NOAT - Número de átomos na molécula

NQ - Número de coordenadas internas

NISO - É o número que especifica as espécies isotópicas. Para espécies simples NISO=1.

IFB=0 - Imprime no arquivo de saída a matriz B.

IFG=0 - Imprime a matriz G; IFG=1 imprime a matriz G no formato desejado pelo FPERT.

IFZ=0 - Quando a matriz Z não é utilizada; IFZ=1 utiliza a matriz Z; IFZ=-1 apenas imprime a matriz Z.

NROW - Identifica as coordenadas cartesianas pelos números 1 para x, 2 para y e 3 para z.

NCOL - Identifica o átomo pelo número.

DAT - Valor da coordenada especificada por NWOL e NCOL.

NE(L) - Número que identifica a coordenada interna.

NCODX(L) - Número de 1 a 6 que define o tipo de coordenada, interna Fig III-2.

NI(L), NJ(L), NK(L) e NL(L) - São os números que identificam os átomos para as posições I, J, K, L da coordenada interna.

NF(L) - Número que identifica a constante de força da matriz Urey Bradley a ser associado com a coordenada interna.

NU(L) - Incluída apenas para os ângulos "bending" (constante de força de interação entre dois átomos, não interligados).

IFU=0 - Sem simetrização, IFU=1 com simetrização.

M_1 M_2 M_3 - Massas dos átomos em U.M.A baseada na escala do ^{12}C

As matrizes $\tilde{Z}$ (Urey-Bradley) e G geradas no GMAT para o HCN são:

MATRIZ UREY-BRADLEY ($\tilde{Z}$) 3 ÁTOMOS 3 COORDENADAS INTERNAS

1 1 1 1.0 2 2 2 1.0 3 3 3 1.0

MATRIZ G 3 ÁTOMOS 3 COORDENADAS INTERNAS ISÓTOPO 1

1 1 1.075568 1 2 -0.083333 2 2 0.154728

3 3 1.215555

Alguns dados de entrada do FPERT para o HCN, tais como as frequências experimentais e valores estimados das constantes de força, foram obtidos da literatura (20). O arquivo de entrada e suas especificações são dados a seguir.

ARQUIVO DE ENTRADA DO FPERT PARA O HCN

```

IXIT    NMOL    NF
LONG      1      3

NPMAX    NCZ    DMX    DAMP
      0      2    0.5

FC(1)      FC(2)      FC(3)
6.30802    18.54399    0.25632

NCF(1)      NCF(2)
      1          2

NQ    NDD    IFZ    IFU    IFG
      3      3      0      0      1

DE(1)      DE(2)      DE(3)
3442.3     2129.1     727.0

MATRIZ Z
1  1  1  1.0      2  2  2  1.0      3  3  3  1.0
MATRIZ G
1  1  1.075568      1  2  -0.083333      2  2  0.154728
3  3  1.215555

```

EXIT = LONG - Imprime os autovalores; EXIT=SHORT não imprime.

NMOL - Número de estruturas moleculares processadas usando um dado grupo de constantes de força. NMOL=1 é usado para estruturas simples.

NF - Número de constantes de força numericamente diferentes.

NPMAX - Número de ciclos de interação para o refinamento.

NPMAX = 0 é usado quando não há refinamento. Se NPMAX =0,então NCZ,DMX e DAMP podem ser deixados em branco.

NCZ -Número de constantes de força fixadas durante o refinamento.

DMX - Fator de alteração das constantes de força em cada passo de refinamento.

DAMP - Fator de escala a ser adicionado aos termos da diagonal da matriz S quando ela tende a ser singular.

NF(I) - Valores iniciais das NF constantes de força.

NCF(I) - Identifica a constante de força pela numeração dada no GMAT que são fixadas durante o refinamento.

NQ - Número de coordenadas internas.

NDD - Número de frequências experimentais não nulas.Elas devem ser incluídas mas podem ser deixadas em branco se nenhuma constante de força for refinada.

IFZ=0 - Se a matriz Z for incluída.

IFU=0 - Se a opção de simetrização não for usada.

IFU=1 - Se as coordenadas internas são simetrizadas pela matriz U ,que é "input"no FPERT.

IFG=0 - Gera a matriz G no formato desejado pelo FPERT.

DE(I) - Valor das NQ frequências experimentais que são usadas

no refinamento das constantes de força.

ARQUIVO DE SAIDA PARA O HCN

CÁLCULO PARA 1 MOLÉCULA- 3 CONSTANTES DE FORÇA

FREQUÊNCIAS OBSERVADAS E CALCULADAS PARA O HCN

FREQ. OBS. (cm ⁻¹)	FREQ. CALC. (cm ⁻¹)	DIFERENÇA (cm ⁻¹)	ERRO %	PESO	λ OBS. mdina/ang. amu	λ CAL. mdina/ang. amu
ν ₁ =3442.0	ν ₁ =3442.4	-0.1	0.0	0.1152	6.98159	6.9822
ν ₂ =2129.1	ν ₂ =2129.5	-0.4	-0.02	0.3012	2.67085	2.6717
ν ₃ =727.0	ν ₃ =727.2	-0.2	-0.03	2.5835	0.31141	0.3116

ERRO MÉDIO= 0.23 (cm⁻¹) OR 0.016

AUTOVALORES E AUTOVETORES PARA UMA MOLÉCULA

	1	2	3
	3442.4	2129.5	727.2
1	1.028	0.139	0.000
2	-0.131	0.371	0.000
3	0.000	0.000	1.103

MATRIZ JZ PARA UMA MOLÉCULA

	1	2	3
	6.308	18.544	0.256
1	1.056	0.017	0.000
2	0.019	0.137	0.000
3	0.000	0.000	1.216

MATRIZ ENERGIA POTENCIAL PARA UMA MOLÉCULA

	1	2	3
	3442.4	2129.5	727.2
1	95.4	4.6	0.0
2	4.6	95.4	0.0
3	0.0	0.0	100.0

MATRIZ \$ RELACIONADA COM A EQUAÇÃO NORMAL

	1	2	3
	6.308	18.544	0.256
1	1.000	0.000	0.000
2	0.000	1.000	0.000
3	0.000	0.000	3.817

MATRIZ VARIANCIA E COVARIANCIA ($\times 10^{-5}$)

O DETERMINANTE DA MATRIZ \$ = 0.3843E+01

	1	2	3
	6.308	18.544	0.256
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	4.729

MATRIZ CORRELAÇÃO

	1	2	3
	6.308	18.544	0.256
1	1.000	0.000	0.000
2	0.000	1.000	0.000
3	0.000	0.000	1.000

CONSTANTES DE FORÇA E ERROS ESTIMADOS

I	FORCE CONSTANT(I)	ERROR
1	6.308020	0.000000
2	18.543991	0.000000
3	0.256320	0.000217
AVERAGE ERROR IN FREQUENCIES=		0.2 CM-1
ERROR DISTRIBUTION FOR 3 FREQUENCIES.		1 MOLECULES.
0.5 TO -0.5 CM-1 =		3

V-2- CH_3CN

V-2-a) CART PARA O CH_3CN

A molécula de metilcianeto CH_3CN tem a configuração de equilíbrio representada na Fig V-7, com a numeração dos átomos e a origem do sistema de coordenadas escolhido arbitrariamente.

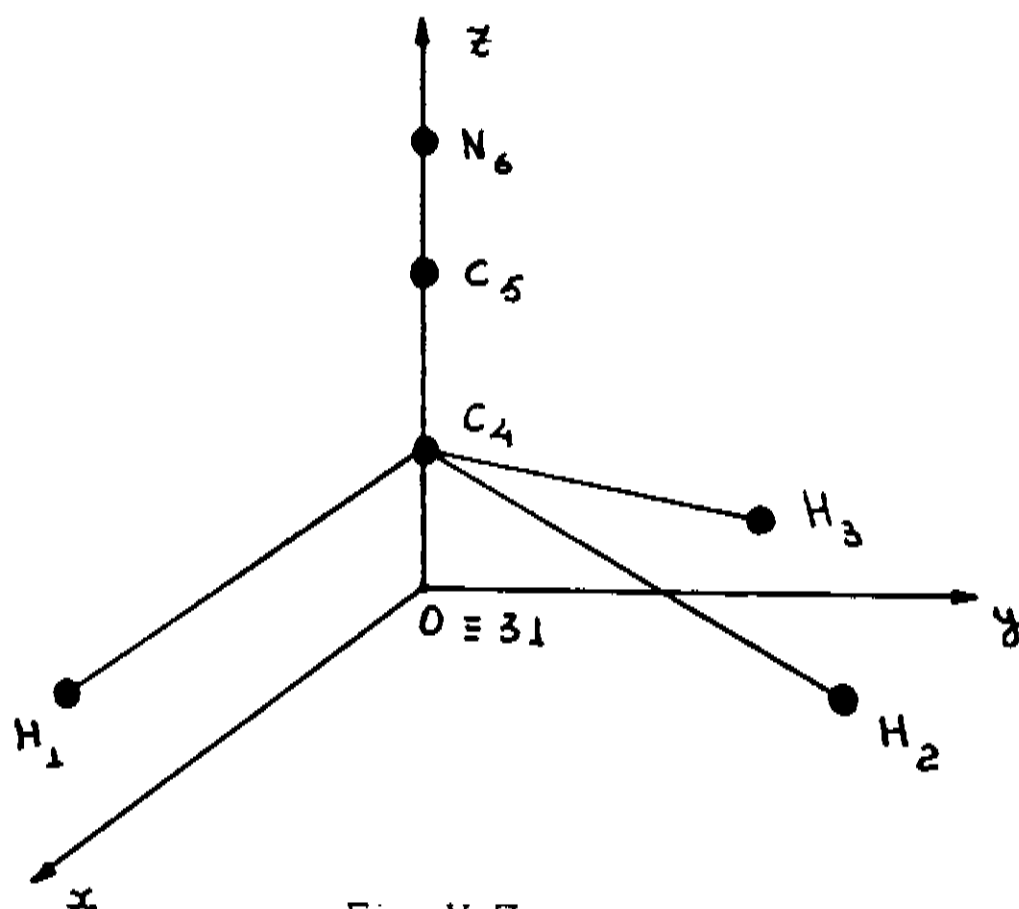


Fig V-7

Os parâmetros estruturais, dados abaixo, foram obtidos das referências (18,21 e 22)

$$r(\text{CH}) = 1.112\text{\AA}^\circ$$

$$r(\text{CC}) = 1.458\text{\AA}^\circ$$

$$r(\text{CN}) = 1.157\text{\AA}^\circ$$

$$\angle \text{HCH} = 109.16^\circ$$

$$\angle \text{HCC} = 109.40^\circ$$

$$r_{\text{OH}} = 0.7853085\text{\AA}^\circ$$

$$r_{\text{OC}_4} = 0.7872955\text{\AA}^\circ$$

Associando as doze conexões do programa CART

(Fig III-1) a estrutura do CH_3CN dada pela Fig (V-7), podemos criar o arquivo de entrada condizentes com as estruturas entendidas pelo programa. Assumimos aqui, através da escolha do referencial, que os átomos H_3, H_1 e H_2 estão no plano xy, sendo que o átomo H_3 está contido no eixo x.

ATOMO C_4

NAT = 5

ANAME = C

NA = 31

NB = 34

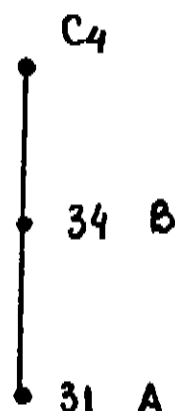
NC = 0

ITYPE = -1

IALPH = 0

IBETA = 0

$$r_{\text{C}_{4,31}} = r_{\text{OC}_4} = \text{PRC}(1)$$



ATOMO C_5

NAT = 5

ANAME = C

NA = 4

NB = 31

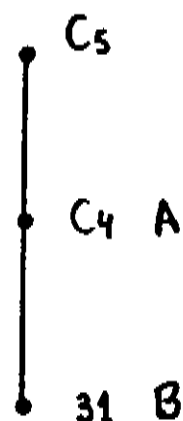
NC = 0

ITYPE = 1

IALPH = 0

IBETA = 0

$$r_{\text{C}_4, \text{C}_5} = r_{\text{CC}} = \text{PRC}(2)$$



ATOMO N₆

NAT = 6

ANAME = N

NA = 5

NB = 4

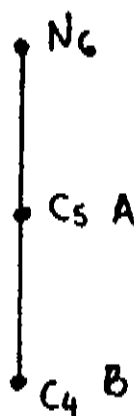
NC = 0

ITYPE = 1

IALPH = 0

IBETA = 0

$r_{C_5, N_6} = r_{CN} = \text{PRC}(3)$



ATOMO H₃

NAT = 3

ANAME = H

NA = 32

NB = 31

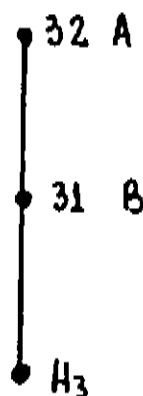
NC = 0

ITYPE = -1

IALPH = 0

IBETA = 0

$r_{32, H_3} = r_{OH} + 1 = \text{PRC}(10)$



ATOMO H₁

NAT = 1

ANAME = H

NA = 31

NB = 33

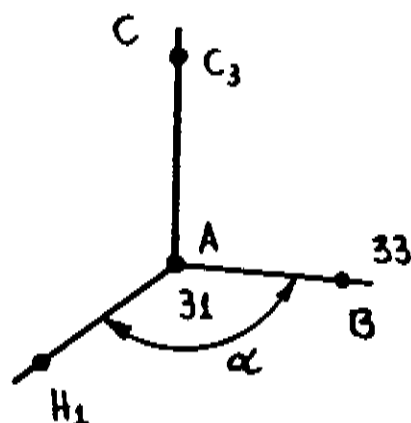
NC = 3

ITYPE = -2

$IALPH = \alpha = 150^\circ = \text{PRC}(6)$

IBETA = 0

$r_{31, H_1} = r_{OH} = \text{PRC}(11)$



ATOMO H₂

NAT = 2
 ANAME = H
 NA = 1
 NB = 0
 NC = 0
 ITYPE = 11
 IALPH = 0
 IBETA = 0

ARQUIVO DE ENTRADA PARA O CH₃CN

1	6	10	2	1					
ROC4	0.787295	RCC	1.458	RNC	1.157	RHC	1.112	RAH3	1.458
ANG2	52.07263	ANG3	109.6666	ANG4	199.26666	ANG5	160.3334	RAH3	1.785
-0.5	-0.86	0	0.866	-0.5	0	0	0	1.0	
1.0	0	0	0	-1.0	0	0	0	1.0	
4C	31	34	1			-1			
5C	4	31	2			1			
6N	5	4	3			1			
3H	32	31	10			-1			
1H	31	33	3	11	6	-2			
2H	1					11			

ARQUIVO DE SAÍDA PARA O CH₃CN

COORDENADAS CARTESIANAS DO CH₃CN

KIND	X	Y	Z
1 H	0.3925000	-0.6798299	0.0000000
2 H	0.3924927	0.6798200	0.0000000
3 H	-0.7850000	0.0000000	0.0000000
4 C	0.0000000	0.0000000	0.7872950
5 C	0.0000000	0.0000000	2.2452950
6 N	0.0000000	0.0000000	3.4022950

DISTANCIAS INTERATOMICAS

	1 H	2 H	3 H	4 C	5 C	6 N
1 H	0.0000					
2 H	1.2596	0.0000				
3 H	1.3597	1.3596	0.0000			
4 C	1.1118	1.1118	1.1118	0.0000		
5 C	2.3786	2.2786	2.3786	1.4580	0.0000	
6 N	3.4917	3.4917	3.4917	2.6150	1.1570	0.0000

O acetonitrila é uma estrutura formada por doze coordenadas internas, separadas em três grupos diferentes Fig. (IV-I-1). Elas são agrupadas de acordo com os tipos de coordenadas que envolvem "stretch", ângulos "bending" e outros tipos. Muitas vezes, esses grupos são formados por combinações lineares das coordenadas internas, que são desmembradas em pequenos grupos equivalentes, de modo que, não mais que um grupo degenerado ocorra na mesma espécie de simetria. Isto é muito importante no momento da construção das coordenadas de simetria para espécies degeneradas e não degeneradas^(a).

A numeração utilizada para caracterizar as doze coordenadas internas do CH_3CN é dada na Fig V-9.

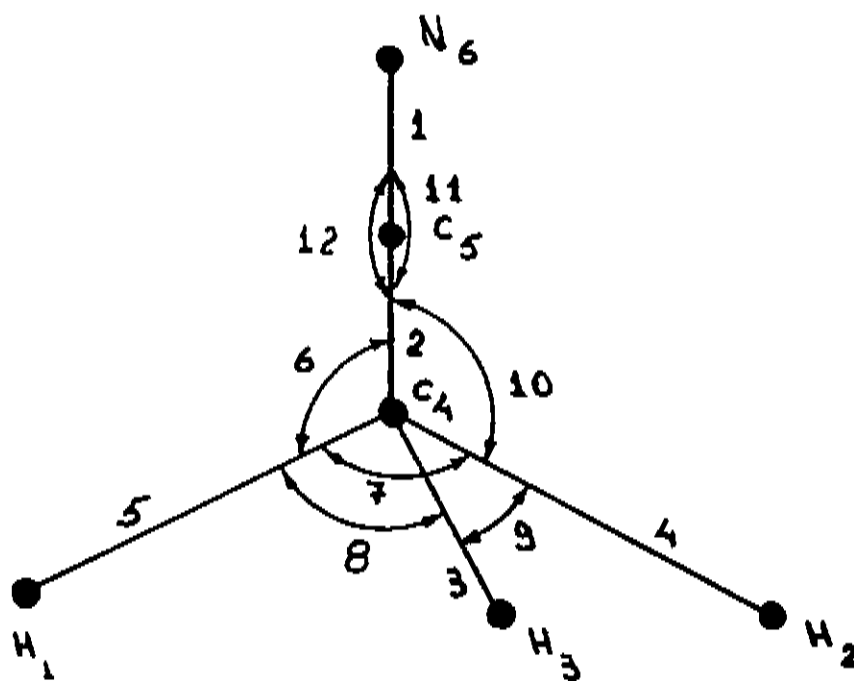


Fig V-9- Coordenadas internas do CH_3CN

Os tipos de coordenadas internas associadas à estrutura representada pela Fig V-9, com suas constantes de força numeradas arbitrariamente, são dadas abaixo.

COORDENADA INTERNA.	TIPO DE COORD. INTERNA.	NUMERAÇÃO DA CONSTANTE DE FÔRÇA DA UREY BRADLEY.	CONST. DE FÔRÇA DE INTERAÇÃO NÃO "BOND"	MODO
---------------------	-------------------------	--	---	------

1	$N_6 \text{ --- } C_5$	F_1		(a)
2	$C_5 \text{ --- } C_4$	F_2		(a)
3	$C_4 \text{ --- } H_3$	F_3		(a)
4	$C_4 \text{ --- } H_2$	F_3		(a)
5	$C_4 \text{ --- } H_1$	F_3		(a)

6	$\begin{array}{c} C \\ \swarrow \quad \searrow \\ C_5 \quad H_1 \end{array}$	F_4	F_6	(b)
---	--	-------	-------	-----

7	$\begin{array}{c} C \\ \swarrow \quad \searrow \\ H_1 \quad H_2 \end{array}$	F_5	F_6	(b)
---	--	-------	-------	-----

8	$\begin{array}{c} C \\ \swarrow \quad \searrow \\ H_1 \quad H_3 \end{array}$	F_5	F_6	(b)
---	--	-------	-------	-----

9	$\begin{array}{c} C \\ \swarrow \quad \searrow \\ H_3 \quad H_2 \end{array}$	F_5	F_6	(b)
---	--	-------	-------	-----

10	$\begin{array}{c} C \\ \swarrow \quad \searrow \\ H_2 \quad C_5 \end{array}$	F_4	F_6	(b)
----	--	-------	-------	-----

11	$\begin{array}{c} N_6 \text{ --- } C_5 \text{ --- } C \\ \swarrow \quad \searrow \quad \uparrow \\ \quad \quad \quad H_1 \end{array}$	F_7		(c)
----	---	-------	--	-----

12	$\begin{array}{c} N_6 \text{ --- } C_5 \text{ --- } C \\ \uparrow \quad \downarrow \quad \swarrow \quad \searrow \\ \quad \quad \quad H_1 \end{array}$	F_6		(d)
----	--	-------	--	-----

(d) designa "bending" (conexões lineares fora do plano)

ARQUIVO DE SAIDA PARA O CH₃CN

MATRIZ UREY BRADLEY (Z) 6 ÁTOMOS 12 COORDENADAS INTERNAS

1	1	1	1.000000	2	2	2	1.000000	3	3	3	1.000000	4	4	3	1.000000
5	5	3	1.000000	6	6	4	1.000000	6	6	8	0.370127	2	6	8	0.421932
5	6	8	0.374317	5	5	8	0.792693	2	5	8	0.864707	2	2	8	0.880187
7	7	5	1.000000	7	7	9	0.816498	5	7	9	0.483707	4	7	9	0.483707
4	4	9	0.312500	4	5	9	0.437500	5	5	9	0.312500	8	8	5	1.000000
8	8	9	0.816496	5	8	9	0.483707	3	8	9	0.483707	3	3	9	0.312500
3	5	9	0.437500	5	5	9	0.312500	9	9	5	1.000000	9	9	9	0.816496
3	9	9	0.483707	4	9	9	0.483707	4	4	9	0.312500	3	4	9	0.437500
3	3	9	0.312500	10	10	4	1.000000	10	10	8	0.370127	4	10	8	0.374317
2	10	8	0.421932	2	2	8	0.880187	2	4	8	0.864707	4	4	8	0.792693
11	11	7	1.000000	12	12	6	1.000000								

-1

MATRIZ G 6 ÁTOMOS 12 COORDENADAS INTERNAS ISÓTOPO 1

1	1	0.154728	1	2	-0.083333	2	2	0.166667	2	3	-0.058926
2	4	-0.058926	2	5	-0.058926	2	6	-0.053079	2	7	0.082229
2	8	0.082229	2	9	0.082229	2	10	-0.053079	3	3	1.075569
3	4	0.020833	3	5	0.020833	3	6	0.076474	3	7	-0.029072
3	8	-0.072681	3	9	-0.072681	3	10	0.076474	3	11	-0.020176
3	12	0.034946	4	4	1.075567	4	5	0.020833	4	6	0.076474
4	7	-0.072681	4	8	-0.029072	4	9	-0.072681	4	10	-0.040352
4	11	-0.020176	4	12	-0.034946	5	5	1.075567	5	6	-0.040352
5	7	-0.072681	5	8	-0.072681	5	9	-0.029072	5	10	0.076474
5	11	0.040352	6	6	1.023561	6	7	-0.648826	6	8	-0.648827
6	9	-0.106718	6	10	-0.058522	6	11	-0.163827	7	7	1.711609
7	8	0.232015	7	9	0.232015	7	10	-0.648826	7	11	-0.014077
7	12	0.024383	8	8	1.711609	8	9	0.232017	8	10	-0.106718
8	11	-0.014077	8	12	-0.024383	9	9	1.711609	9	10	-0.648827
9	11	0.028155	10	10	1.023561	10	11	0.081913	10	12	0.141879
11	11	0.292386	12	12	0.292386						

-1

O cálculo das frequências vibracionais, feito no FPERT, envolve a solução de uma equação do tipo $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$. Desta forma, o conhecimento dos elementos da matriz $\mathbf{F}$ é de fundamental importância. Para moléculas cujas frequências experimentais são desconhecidas, faz-se necessário o conhecimento dos valores exatos das constantes de força. Já no caso de estruturas com algumas linhas espectrais determinadas experimentalmente, podemos estimar os valores das constantes de força e, através de um processo de refinamento, obter os valores corretos destas constantes de força, o que é feito confrontando as frequências calculadas, com as frequências experimentais.

Para o CH_3CN obtivemos da literatura os valores estimados das constantes de força⁽²¹⁾, e as frequências experimentais⁽¹⁸⁾. O ajuste das constantes de força foi feito em sete ciclos de refinamento.

Os arquivos de entrada e saída são dados a seguir.

ARQUIVO DE ENTRADA PARA O CH₃CN

```

LONG      1      9
      7      30.005 0.001
18.140000  3.200000  4.400000  0.510235  0.743956  0.397124
0.262044  0.842173  -0.385137

      1  2  3
      12  8      1  0      0
3009.0      2954.0      0.0      2267.0      1448.0      1385.0
1041.0      920.0      0.0      0.0      362.0      0.0
  1  1  1  1.000000  2  2  2  1.000000  3  3  3  1.000000  4  4  3  1.000000
  5  5  3  1.000000  6  6  4  1.000000  6  6  8  0.370127  2  6  8  0.421932
  5  6  8  0.374317  5  5  8  0.792693  2  5  8  0.864707  2  2  8  0.880187
  7  7  5  1.000000  7  7  9  0.816498  5  7  9  0.483707  4  7  9  0.483707
  4  4  9  0.312500  4  5  9  0.437500  5  5  9  0.312500  8  8  5  1.000000
  8  8  9  0.816496  5  8  9  0.483707  3  8  9  0.483707  3  3  9  0.312500
  3  5  9  0.437500  5  5  9  0.312500  9  9  5  1.000000  9  9  9  0.816496
  3  9  9  0.483707  4  9  9  0.483707  4  4  9  0.312500  3  4  9  0.437500
  3  3  9  0.312500  10 10 4  1.000000  10 10 8  0.370127  4 10 8  0.374317
  2 10 8  0.421932  2  2  8  0.880187  2  4  8  0.864707  4  4  8  0.792693
11 11 7  1.000000  12 12 6  1.000000

-1
  1  1      0.154728  1  2      -0.083333  2  2      0.166667  2  3      -0.058926
  2  4      -0.058926  2  5      -0.058926  2  6      -0.053079  2  7      0.082229
  2  8      0.082229  2  9      0.082229  2 10      -0.053079  3  3      1.075569
  3  4      0.020833  3  5      0.020833  3  6      0.076474  3  7      -0.029072
  3  8      -0.072681  3  9      -0.072681  3 10      0.076474  3 11      -0.020176
  3 12      0.034946  4  4      1.075567  4  5      0.020833  4  6      0.076474
  4  7      -0.072681  4  8      -0.029072  4  9      -0.072681  4 10      -0.040352
  4 11      -0.020176  4 12      -0.034946  5  5      1.075567  5  6      -0.040352
  5  7      -0.072681  5  8      -0.072681  5  9      -0.029072  5 10      0.076474

  5 11      0.040352  6  6      1.023561  6  7      -0.648826  6  8      -0.648827
  6  9      -0.106718  6 10      -0.058522  6 11      -0.163827  7  7      1.711609
  7  8      0.232015  7  9      0.232015  7 10      -0.648826  7 11      -0.014077
  7 12      0.024383  8  8      1.711609  8  9      0.232017  8 10      -0.106718
  8 11      -0.014077  8 12      -0.024383  9  9      1.711609  9 10      -0.648827
  9 11      0.028155  10 10      1.023561  10 11      0.081913  10 12      0.141879
11 11      0.292386  12 12      0.292386

-3

```

ARQUIVO DE SAÍDA PARA O CH_3CN

CÁLCULO PARA 1 MOLECULA-9 CONSTANTES DE FÔRÇA-3 CONSTANTES DE
FÔRÇA FIXADAS EM 7 REFINAMENTOS

NUMEROS DAS CONSTANTES DE FÔRÇA FIXADAS

1 2 3

FREQUÊNCIAS OBSERVADAS E CALCULADAS PARA O CH_3CN

FREQ. OBS. (cm^{-1})	FREQ. CALC. (cm^{-1})	DIFERENÇA (cm^{-1})	ERRO % PESO		λ OBS mdina/ang. amu	λ CAL.
3009	2991.2	17.8	0.59	0.0792	5.33459	5.27168
2954	2989.3	-35.3	-1.09	0.0822	5.14136	5.24850
0.0	2799.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	4.61844
2267	2272.3	-5.3	-0.23	0.1396	3.02803	3.04222
1448	1478.3	-30.3	-2.10	0.3421	1.23536	1.28769
1365	1347.1	37.9	2.74	0.3739	1.13020	1.06918
1041	1046.2	-5.2	-0.50	0.6619	0.63850	0.64485
920	876.2	43.8	4.75	0.8475	0.49869	0.45235
0.0	844.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.42024
0.0	523.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.16154
362	360.9	1.1	0.30	5.4736	0.07721	0.07675
0.0	314.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.05814

ERRO MÉDIO= 22.09 OU 1.55%

AUTOVALORES E AUTOVETORES PARA UMA MOLÉCULA

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	2991.2	2989.3	2799.7	2272.3	1478.3	1347.1	1046.2	876.2	844.5	523.6	360.9	314.1
1	-0.030	0.000	-0.012	-0.389	0.003	0.000	0.014	0.047	-0.001	0.004	-0.001	0.000
2	-0.059	-0.001	0.079	0.254	0.057	0.000	0.073	0.283	-0.009	0.056	-0.019	-0.010
3	0.004	0.000	-1.025	0.035	0.129	0.000	0.083	0.000	0.000	-0.009	0.005	0.003
4	0.727	-0.716	-0.001	-0.059	0.154	0.071	-0.010	-0.030	0.015	-0.016	0.004	0.003
5	0.715	0.729	-0.001	-0.059	0.154	-0.072	-0.010	-0.031	-0.012	-0.015	0.006	0.002
6	0.156	-0.017	-0.146	-0.006	-0.623	0.686	0.065	0.036	-0.265	-0.187	0.062	0.071
7	-0.315	-0.003	0.098	0.026	0.980	-0.003	-0.702	0.223	-0.002	-0.276	0.128	0.073
8	-0.198	-0.105	0.206	0.025	0.618	-0.627	0.688	-0.118	-0.575	-0.149	0.031	0.049
9	-0.200	0.101	0.206	0.025	0.620	0.623	0.687	-0.084	0.586	-0.122	0.080	0.013
10	0.156	0.020	-0.146	-0.006	-0.626	-0.684	0.065	0.049	0.266	-0.162	0.114	0.031
11	0.009	0.034	0.022	-0.004	0.028	-0.124	0.001	-0.028	0.182	0.158	-0.172	0.431
12	-0.016	0.019	-0.039	0.007	-0.051	-0.075	-0.001	0.066	0.117	-0.381	-0.340	-0.059

MATRIZ JZ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	18.140	3.200	4.400	0.512	0.748	0.398	0.258	0.844	-0.390
1	0.001	0.003	1.040	0.049	0.178	0.000	0.000	0.854	0.537
2	0.000	0.000	1.044	0.001	0.021	0.000	0.001	0.808	0.069
3	0.000	0.006	1.051	0.042	0.095	0.002	0.000	0.007	0.326
4	0.151	0.064	0.008	0.000	0.002	0.000	0.000	0.065	0.002
5	0.000	0.003	0.064	0.780	1.729	0.003	0.001	0.158	2.138
6	0.000	0.000	0.010	0.938	0.782	0.006	0.015	0.282	0.726
7	0.000	0.005	0.007	0.008	1.439	0.000	0.000	0.017	1.289
8	0.002	0.080	0.002	0.004	0.071	0.004	0.001	0.133	0.053
9	0.000	0.000	0.000	0.141	0.674	0.014	0.033	0.058	0.566
10	0.000	0.003	0.001	0.061	0.113	0.145	0.025	0.013	0.108
11	0.000	0.000	0.000	0.017	0.024	0.116	0.030	0.004	0.022
12	0.000	0.000	0.000	0.006	0.008	0.004	0.186	0.002	0.007

MATRIZ ENERGIA POTENCIAL

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2991.2	2989.3	2799.7	2272.3	1478.3	1347.1	1046.2	876.2	844.5	523.6	360.9	314.1
2	0.3	0.0	0.1	90.2	0.0	0.0	0.6	8.7	0.0	0.1	0.0	0.0
3	86.8	87.3	100.1	6.8	0.8	0.0	2.6	56.8	0.1	6.2	1.5	0.6
4	0.5	0.0	0.5	1.2	21.9	4.2	4.8	1.8	0.4	1.5	0.4	0.2
5	2.5	0.3	1.5	0.0	100.5	54.7	167.0	0.4	17.1	19.4	11.2	5.3
6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.4	1.3	35.7	59.9	2.4
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	2.0	4.0	9.9	82.6
8	13.7	13.0	0.1	1.8	10.4	22.3	2.2	24.8	11.6	6.9	4.8	2.3
9	-4.0	-0.5	-2.8	0.0	-64.8	-26.5	-78.0	-4.5	-52.6	-26.0	-11.1	-4.8

MATRIZ \$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	18.140	3.200	4.400	0.512	0.748	0.398	0.258	0.844	-0.390
2	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	0.000	0.000	0.000	0.539	0.747	0.013	0.008	0.146	0.837
6	0.000	0.000	0.000	0.747	2.631	0.019	0.009	0.215	2.718
7	0.000	0.000	0.000	0.013	0.019	0.073	0.019	0.004	0.017
8	0.000	0.000	0.000	0.008	0.009	0.019	0.005	0.003	0.008
9	0.000	0.000	0.000	0.146	0.215	0.004	0.003	0.166	0.255
	0.000	0.000	0.000	0.837	2.718	0.017	0.008	0.255	2.888

MATRIZ VARIANCIA E COVARIANCIA ($\times 10^{-2}$)

O DETERMINANTE DE S= 0.1575E-08

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	18.140	3.200	4.400	0.512	0.748	0.398	0.258	0.844	-0.390
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.055	-0.218	0.001	-0.004
5	0.000	0.000	0.000	0.003	0.004	0.062	-0.243	0.001	-0.005
6	0.000	0.000	0.000	0.055	0.062	0.986	-3.888	0.015	-0.070
7	0.000	0.000	0.000	-0.218	-0.243	-3.888	15.333	-0.060	0.276
8	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.015	-0.060	0.000	-0.001
9	0.000	0.000	0.000	-0.004	-0.005	-0.070	0.276	-0.001	0.005

CONSTANTES DE FORÇA E ERROS ESTIMADOS DEPOIS DE 5 REFINAMENTOS

I	FORCE CONSTANT(I)	ERROR
1	18.139999	0.000000
2	3.200000	0.000000
3	4.400000	0.000000
4	0.512230	0.565653
5	0.748368	0.654354
6	0.398096	9.931928
7	0.258207	39.156769
8	0.843601	0.215717
9	-0.390268	0.735260
AVERAGE ERROR IN FREQUENCIES=		22.1 CM-1
1 ERROR DISTRIBUTION FOR		8 FREQUENCIES. 1 MOLECULES.
0.5 TO -0.5 CM-1 =		0

V-3- ACRILONITRILA - $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$

V-3-a) CART PARA $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$

A molécula de Acrilonitrila é uma estrutura planar Fig V-11 pertencente ao grupo pontual C_{2v} . Os parâmetros^(2a) que definem a estrutura molecular são

$$r_1(\text{C} - \text{C}) = 1.435 \text{ \AA}$$

$$r_2(\text{C} = \text{C}) = 1.339 \text{ \AA}$$

$$r_3(\text{C} - \text{N}) = 1.164 \text{ \AA}$$

$$r_4(\text{C} - \text{H}) = 1.093 \text{ \AA}$$

$$\angle(\text{H}_3 - \text{C} - \text{C}) = \alpha_3 = 120.4^\circ$$

$$\angle(\text{C} - \text{C} - \text{C}) = \alpha_1 = 122.2^\circ$$

$$\angle(\text{C} - \text{C} - \text{N}) = \alpha_2 = 179.0^\circ$$

$$\angle(\text{H}_1 - \text{C} - \text{C}) = \alpha_3 = 120.4^\circ$$

$$\angle(\text{H}_2 - \text{C} - \text{C}) = \alpha_3 = 120.4^\circ$$

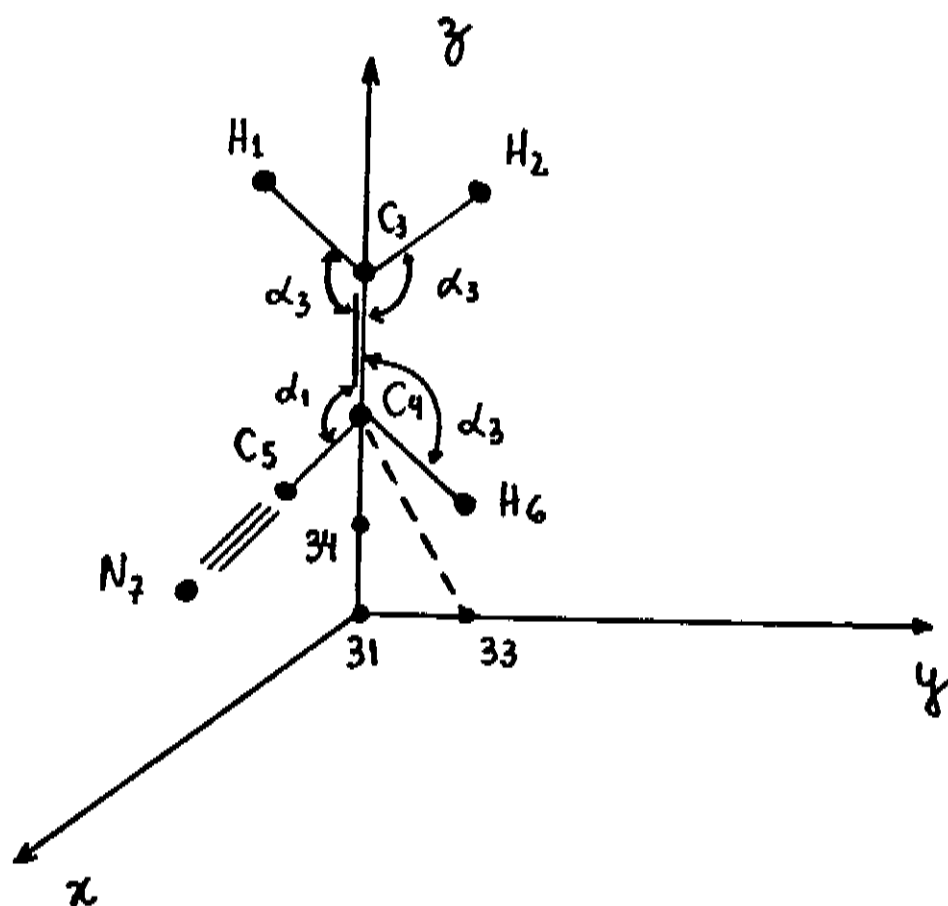


Fig V-11- Configuração de equilíbrio do $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CN}$

Para determinar as coordenadas cartesianas dos átomos do Acrilonitrila, em relação ao referencial demonstrado na Fig III-11, os átomos 31,33 e 34, que definem os pontos na origem, no eixo y e no eixo z, respectivamente,devem ser utilizados de modo a especificar o plano xy da molécula.

Relacionando a estrutura do Acrilonitrila com as doze conexões do Programa Cart,obtemos as seguintes estruturas para elaboração do arquivo de entrada:

ATOMO C₄

NAT = 4

ANAME = C

NA = 34

NB = 31

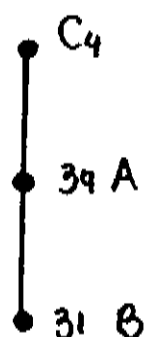
NC = 0

ITYPE = 1

IALPH = 0

IBETA = 0

$r_{34,C_4} = 1.54 \text{ \AA} = \text{PR}(1)$



ATOMO C₃

NAT = 3

ANAME = C

NA = 4

NB = 34

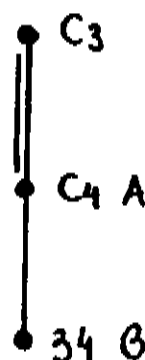
NC = 0

ITYPE = 1

IALPH = 0

IBETA = 0

$r_{C_3,C_4} = r_{C=C} = 1.339 \text{ \AA} = \text{PR}(2)$



ATOMO C₅

NAT = 5

ANAME = C

NA = 4

NB = 33

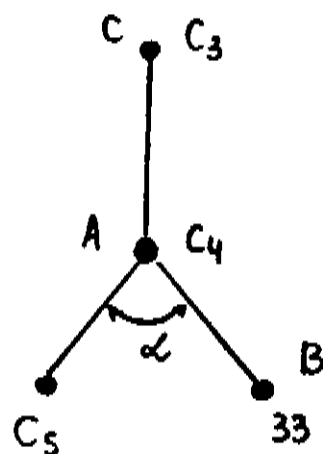
NC = 3

ITYPE = -2

IALPH = 81.378°

IBETA = 0

$r_{C_4, C_5} = r_{C-C} = 1.435 = PR(3)$



ATOMO N₇

NAT = 7

ANAME = N

NA = 4

NB = 5

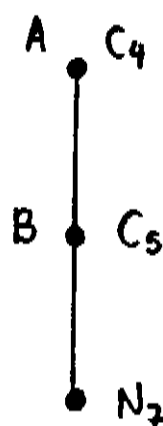
NC = 0

ITYPE = -1

IALPH = 0

IBETA = 0

$r_{C_4, N_7} = r_{C-C} + r_{C=N} = 1.435 + 1.164 = 2.599 \text{ \AA} = PR(4)$



ATOMO H₆

NAT = 6

ANAME = H

NA = 4

NB = 3

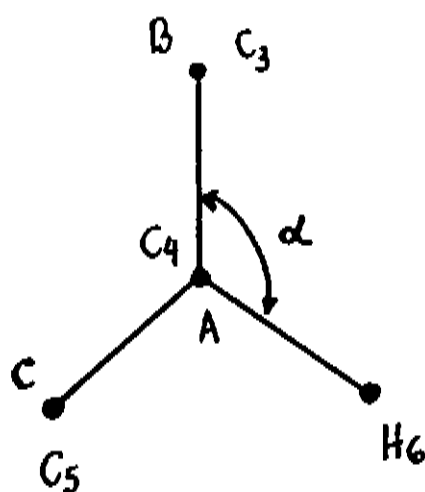
NC = 5

ITYPE = -2

IALPH = 120° = PR(7)

IBETA = 0

$r_{C_4, H_6} = r_{CH} = 1.093 = PR(5)$



ÁTOMO H₂

NAT = 2

ANAME = H

NA = 3

NB = 4

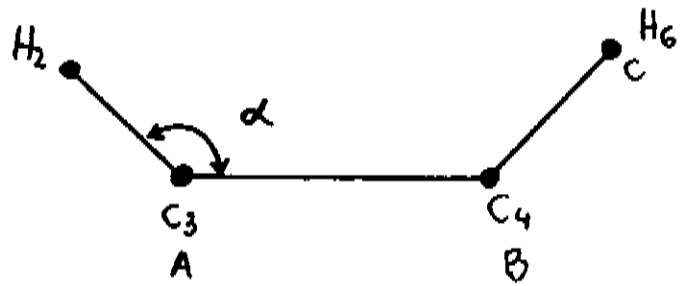
NC = 6

ITYPE = 5

IALPH = 120°=PR(7)

IBETA = 0

$r_{C_3, H_2} = r_{CH} = 1.093 = PR(5)$



ÁTOMO H₁

NAT = 1

ANAME = H

NA = 3

NB = 4

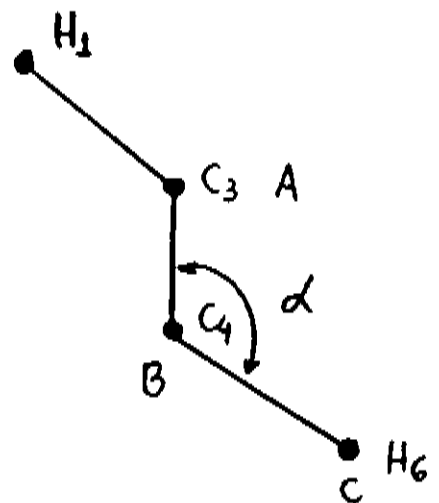
NC = 6

ITYPE = -5

IALPH = 120°=PR(7)

IBETA = 0

$r_{C_3, H_1} = r_{CH} = 1.093 = PR(5)$



ARQUIVO DE ENTRADA PARA O $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$

	1	7	0	7	1	1			
DZC4	1.500000			DCA	1.339		DCC	1.435	
ANG1	81.37800			ANG2	120.0000			DCN	2.599
	1	0	0	0	-1	0	0	0	1
4C		34	31		1			1	
3C		4	34		2			1	
5C		4	33	3	3	6		-2	
7N		4	5		4			-1	
6H		4	3	5	5	7		-2	
2H		3	4	6	5	7		5	
1H		3	4	6	5	7		-5	

ARQUIVO DE SAIDA PARA O $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ COORDENADAS CARTESIANAS DO $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$

KIND	X	Y	Z
1 H	0.0000000	-0.9465658	4.3854998
2 H	0.0000000	0.9465658	4.3854998
3 C	0.0000000	0.0000000	3.8390000
4 C	0.0000000	0.0000000	2.5000000
5 C	0.0000000	-1.2374103	1.7733358
6 H	0.0000000	0.9465658	1.9534999
7 N	0.0000000	-2.2411354	1.1839023

DISTANCIAS INTERATOMICAS

	1 H	2 H	3 C	4 C	5 C	6 H	7 N
1 H	0.0000						
2 H	1.8931	0.0000					
3 C	1.0930	1.0930	0.0000				
4 C	2.1098	2.1098	1.3390	0.0000			
5 C	2.6283	3.4049	2.4079	1.4350	0.0000		
6 H	3.0820	2.4320	2.1098	1.0930	2.1914	0.0000	
7 N	3.4534	4.5179	3.4745	2.5990	1.1640	3.2793	0.0000

Para a estrutura do Acrilonitrila representada na Fig (V-12) caracterizamos dezoito coordenadas internas, sendo que a cada uma delas temos associada uma ou duas constantes de força. Estas constantes de força são numeradas arbitrariamente para gerar a matriz Urey Bradley.

Uma vez conhecida a estrutura do Acrilonitrila com suas coordenadas definidas, podemos especificar os modos associados a cada uma delas, usando para isso os seis tipos de coordenadas internas entendidas pelo programa GMAT (capitulo III Fig. III-2).

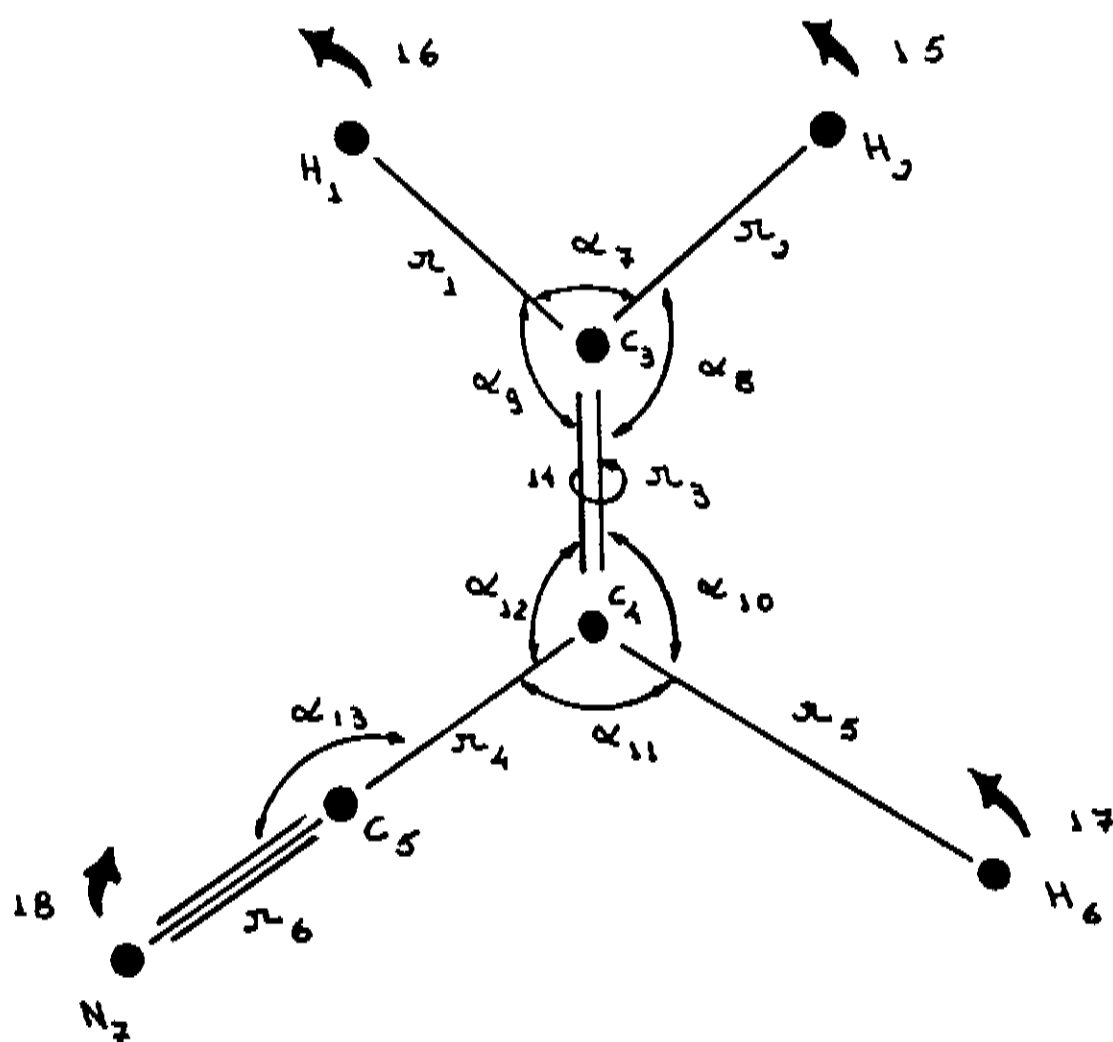
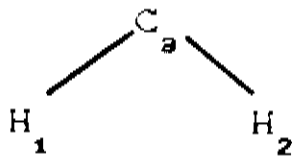
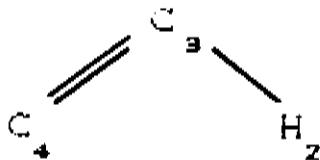


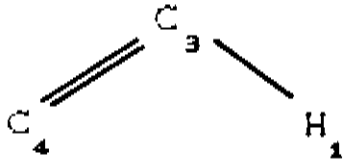
Fig V-12-

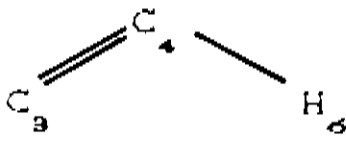
COORDENADA INTERNA	TIPO DE COORD. INTERNA.	NUMERAÇÃO DA CONSTANTE DE FÔRÇA DA UREY BRADLEY.	CONST. DE FÔRÇA DE INTERAÇÃO NÃO "BOND"	MODO
--------------------	-------------------------	--	---	------

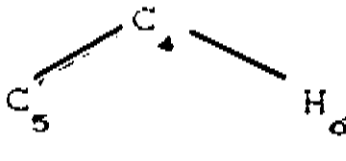
1	$H_1 \longleftrightarrow C_3$	F_1		(a)
2	$H_2 \longleftrightarrow C_3$	F_1		(a)
3	$C_3 \longleftrightarrow C_4$	F_2		(a)
4	$C_4 \longleftrightarrow C_5$	F_3		(a)
5	$C_4 \longleftrightarrow H_6$	F_4		(a)
6	$C_5 \longleftrightarrow N_7$	F_5		(a)

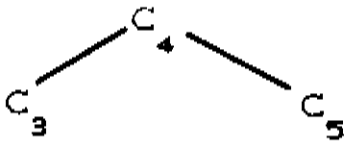
7		F_6	F_{16}	(b)
---	--	-------	----------	-----

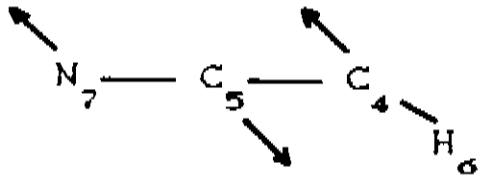
8		F_7	F_{17}	(b)
---	---	-------	----------	-----

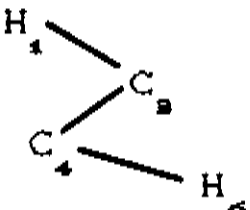
9		F_7	F_{17}	(b)
---	---	-------	----------	-----

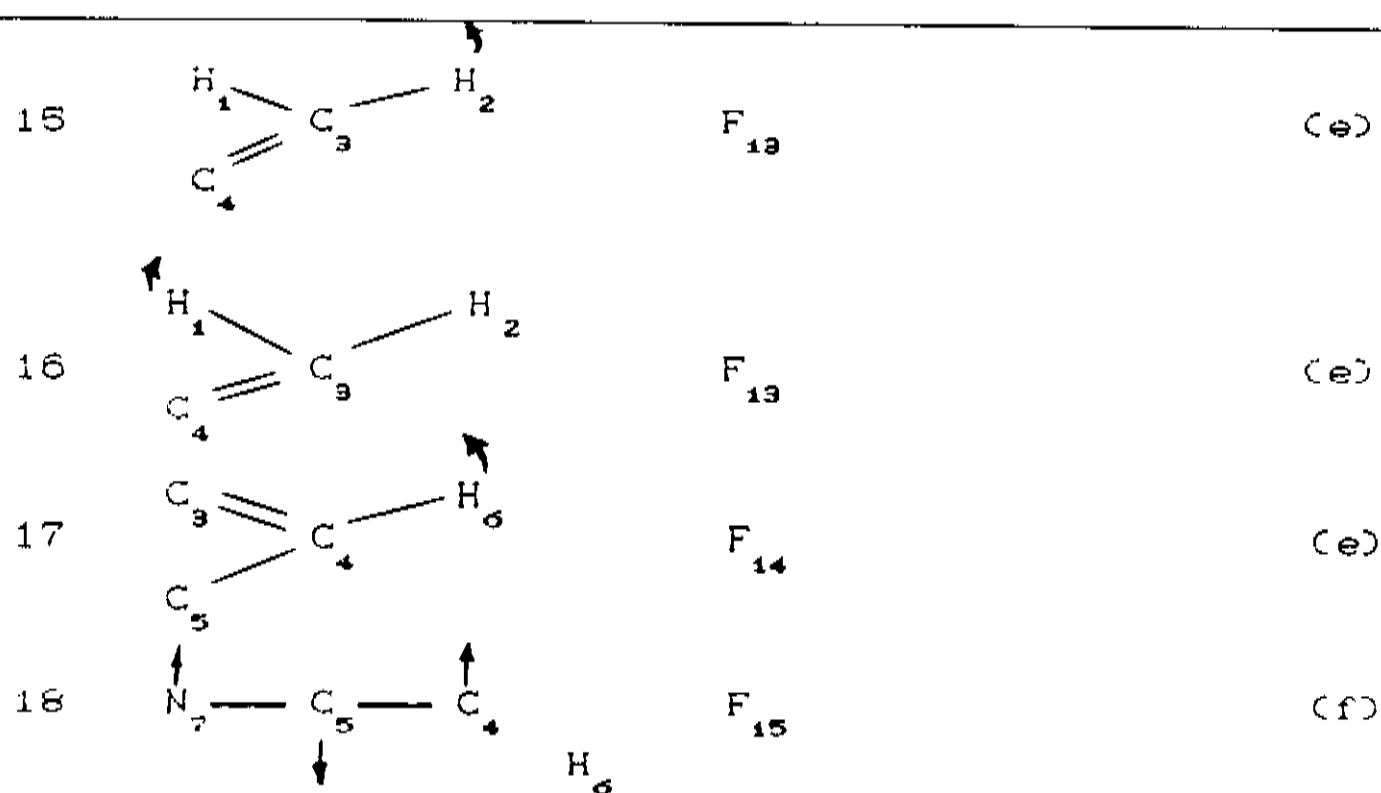
10		F_8	F_{18}	(b)
----	---	-------	----------	-----

11		F_9	F_{19}	(b)
----	---	-------	----------	-----

12		F_{10}	F_{20}	(b)
----	---	----------	----------	-----

13		F_{11}		(c)
----	---	----------	--	-----

14		F_{12}		(d)
----	---	----------	--	-----



Onde:

(a) designa o modo stretch

(b) designa o modo bend

(c) designa o bending (conexão linear no plano)

(d) designa a Torção

(e) designa o modo "wag" fora do plano

(f) designa o bending (conexão linear fora do plano)

ARQUIVO DE ENTRADA $H_2C=CH-CN$ [illegible]

MATRIZ UREY-BRADLEY (Z) 7 ÁTOMOS 18 COORDENADAS INTERNAS

```

1 1 1 1.000000 2 2 1 1.000000 3 3 2 1.000000 4 4 3 1.000000
5 5 4 1.000000 6 6 5 1.000000 7 7 6 1.000000 7 7 16 0.388259
1 7 16 0.425953 2 7 16 0.425953 2 2 16 0.725000 1 2 16 0.775000
1 1 16 0.725000 8 8 7 1.000000 8 8 17 0.470173 3 8 17 0.495929
2 8 17 0.436098 2 2 17 0.667685 2 3 17 0.771260 3 3 17 0.778575
9 9 7 1.000000 9 9 17 0.470173 3 9 17 0.495929 1 9 17 0.436098
1 1 17 0.667685 1 3 17 0.771260 3 3 17 0.778575 10 10 8 1.000000
10 10 18 0.470173 3 10 18 0.495929 5 10 18 0.436098 5 5 18 0.667687
3 5 18 0.771261 3 3 18 0.778575 11 11 9 1.000000 11 11 19 0.503634
4 11 19 0.521887 5 11 19 0.438027 5 5 19 0.643226 4 5 19 0.765329
4 4 19 0.793019 12 12 10 1.000000 12 12 20 0.618123 3 12 20 0.525575
4 12 20 0.548749 4 4 20 0.747077 3 4 20 0.777442 3 3 20 0.709510
13 13 11 1.000000 14 14 12 1.000000 15 15 13 1.000000 16 16 13 1.000000
17 17 14 1.000000 18 18 15 1.000000
-1

```

MATRIZ G 7 ÁTOMOS 18 COORDENADAS INTERNAS ISÓTOPO 1

```

1 1 1.075569 1 2 -0.041667 1 3 -0.041667 1 7 -0.066029
1 8 0.119926 1 9 -0.053898 1 10 -0.053898 1 12 0.053898
2 2 1.075569 2 3 -0.041667 2 7 -0.066029 2 8 -0.053898
2 9 0.119926 2 10 0.053898 2 12 -0.053898 3 3 0.166667
3 4 -0.042199 3 5 -0.041667 3 7 0.132056 3 8 -0.066028
3 9 -0.066028 3 10 -0.066028 3 11 0.116104 3 12 -0.050076
3 13 -0.050076 4 4 0.166667 4 5 -0.041132 4 6 -0.083333
4 8 -0.053666 4 9 0.053666 4 10 0.119974 4 11 -0.066308
4 12 -0.053666 5 5 1.075569 5 8 0.053898 5 9 -0.053898
5 10 -0.053898 5 11 -0.050506 5 12 0.104403 5 13 0.050505
6 6 0.154728 7 7 1.870406 7 8 -0.935203 7 9 -0.935203
8 8 1.050221 8 9 -0.115021 8 10 -0.149899 8 11 0.006508
8 12 0.143390 8 13 0.021962 9 9 1.050221 9 10 0.149899
9 11 -0.006508 9 12 -0.143390 9 13 -0.021962 10 10 1.050221
10 11 -0.933056 10 12 -0.117166 10 13 0.004263 11 11 1.033709
11 12 -0.100653 11 13 -0.157052 12 12 0.217818 12 13 0.152789
13 13 0.294916 14 14 2.400864 14 15 -1.120151 14 16 -1.120151
14 17 -1.101218 14 18 -0.061350 15 15 2.260878 15 16 2.260878
15 17 -0.309108 15 18 -0.043370 16 16 2.260877 16 17 -0.309108
16 18 -0.043370 17 17 1.385953 17 18 0.228263 18 18 0.294916
-1

```

Na elaboração do arquivo de entrada do Acrilonitrila, os valores estimados para as constantes de força bem como as frequências experimentais foram obtidos da literatura (24) e (23).

O ajuste das constantes de força foi feito em 6 ciclos de refinamento. Os arquivos de entrada e saída são dados a seguir.

ARQUIVO DE ENTRADA $H_2C=CH-CN$

[illegible]

CÁLCULO PARA 1 MOLÉCULA-20 CONSTANTES DE FÔRÇA-8 CONSTANTES
DE FÔRÇA FIXADAS EM 6 REFINAMENTOS

NÚMERO DAS CONSTANTES DE FÔRÇA FIXADAS

6 7 9 14 16 17 19 20

FREQUÊNCIAS OBSERVADAS E CALCULADAS PARA O $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$

FREQ. OBS.	FREQ. CALC.	DIFERENÇA	ERRO %	PESO	λ OBS.	λ CALC.
3125.0	3129.1	-4.1	-0.13	0.042	5.75383	5.76899
3078.0	3074.1	3.9	0.13	0.044	5.58206	5.56802
3042.0	3042.1	-0.1	0.00	0.045	5.45225	5.45274
2239.0	2241.4	-2.4	-0.11	0.083	2.95369	2.96002
1615.0	1614.7	0.3	0.02	0.159	1.53675	1.53618
1416.0	1415.9	0.1	0.01	0.206	1.18136	1.18119
1282.0	1280.9	1.1	0.08	0.252	0.96835	0.96674
1096.0	1098.7	-2.7	-0.24	0.345	0.70775	0.71120
972.0	972.5	-0.5	-0.05	0.438	0.55666	0.55726
954.0	949.2	4.8	0.50	0.455	0.53623	0.53065
869.0	857.3	11.7	1.35	0.548	0.44493	0.43304
683.0	694.4	-11.4	-1.67	0.887	0.27486	0.28409
570.0	570.9	-0.9	-0.15	1.274	0.19143	0.19201
362.0	344.3	17.7	4.88	3.158	0.07721	0.06985
242.0	244.4	-2.4	-0.99	7.066	0.03451	0.03519
0.0	0.0	0.0	0.00	0.000	0.00000	0.00000
0.0	0.0	0.0	0.00	0.000	0.00000	0.00000
0.0	0.0	0.0	0.00	0.000	0.00000	0.00000

AUTOVALORES E AUTOVETORES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	3129.1	3074.1	3042.1	2241.4	1614.7	1415.9	1280.9	1098.7	972.5	949.2	857.3	694.4	570.9	344.3	244.4	0.0	0.0	0.0
1	0.722	0.729	-0.148	0.000	-0.006	0.009	0.011	0.009	0.000	0.000	-0.009	-0.005	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.711	-0.754	0.039	-0.032	-0.008	0.012	0.006	-0.005	0.000	0.000	0.007	0.007	0.000	-0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
3	-0.054	0.005	0.043	0.032	0.365	0.072	0.137	0.031	0.000	0.000	-0.027	0.044	0.000	-0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
4	0.003	0.005	0.041	-0.272	-0.110	-0.117	0.068	-0.138	0.000	0.000	-0.185	0.083	0.000	-0.014	0.000	0.000	0.000	0.000
5	-0.080	-0.129	-1.025	-0.007	0.001	0.020	-0.020	-0.026	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
6	0.000	-0.001	-0.003	0.336	-0.036	-0.032	0.016	-0.032	0.000	0.000	-0.038	0.018	0.000	-0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
7	-0.064	0.000	-0.003	0.035	0.756	-1.017	-0.504	-0.069	0.000	0.000	0.032	-0.040	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.029	0.099	-0.068	0.030	-0.344	0.646	-0.060	0.537	0.000	0.000	-0.441	-0.097	0.000	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000
9	0.035	-0.099	0.070	-0.036	-0.412	0.370	0.565	-0.469	0.000	0.000	0.409	0.136	0.000	-0.042	0.000	0.000	0.000	0.000
10	-0.002	-0.076	0.030	-0.077	-0.323	-0.594	0.684	0.296	0.000	0.000	-0.001	-0.152	0.000	0.049	0.000	0.000	0.000	0.000
11	0.009	0.016	0.081	0.053	0.412	0.568	-0.453	-0.553	0.000	0.000	0.100	0.217	0.000	-0.128	0.000	0.000	0.000	0.000
12	-0.007	0.061	-0.110	0.023	-0.089	0.026	-0.231	0.257	0.000	0.000	0.114	0.404	0.000	0.234	0.000	0.000	0.000	0.000
13	-0.004	-0.004	-0.052	-0.035	-0.130	-0.064	-0.109	0.167	0.000	0.000	0.114	0.404	0.000	0.234	0.000	0.000	0.000	0.000
14	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	1.179	0.794	0.000	0.000	0.401	0.000	0.468	0.000	0.000	0.000
15	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	-1.400	0.507	0.000	0.000	0.153	0.000	0.142	0.000	0.000	0.000
16	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	-1.400	0.507	0.000	0.000	0.153	0.000	0.142	0.000	0.000	0.000
17	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.189	-1.138	0.000	0.000	-0.147	0.000	0.181	0.000	0.000	0.000
18	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.018	-0.265	0.000	0.000	0.472	0.000	-0.042	0.000	0.000	0.000

MATRIZ JZ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	4.783	7.100	5.087	4.634	17.049	0.249	0.352	0.308	0.372	1.215	0.687	0.093	0.107	0.282	0.745	0.390	0.366	0.586	0.170	0.430
1	1.027	0.003	0.000	0.026	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.465	0.608	0.014	0.003	0.002
2	1.100	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.020	0.006	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.055	0.615	0.021	0.008	0.003
3	0.024	0.002	0.002	1.051	0.000	0.000	0.010	0.001	0.007	0.012	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.611	0.548	0.003
4	0.000	0.001	0.074	0.000	0.149	0.000	0.002	0.006	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.001	0.048	0.037
5	0.000	0.133	0.012	0.030	0.001	0.571	0.288	0.104	0.170	0.008	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.213	0.066	0.036	0.048	0.023
6	0.000	0.005	0.014	0.030	0.001	1.033	0.555	0.352	0.322	0.001	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.383	0.354	0.119	0.110	0.000
7	0.000	0.019	0.005	0.030	0.000	0.254	0.322	0.468	0.206	0.053	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.092	0.258	0.312	0.081	0.014
8	0.000	0.001	0.019	0.021	0.001	0.005	0.509	0.088	0.306	0.066	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.237	0.044	0.267	0.019
9	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.389	3.921	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.631	0.514	1.296	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
11	0.000	0.001	0.034	0.030	0.001	0.001	0.362	0.000	0.010	0.010	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.166	0.001	0.051	0.017
12	0.000	0.002	0.007	0.030	0.000	0.002	0.028	0.023	0.004	0.047	0.163	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.017	0.006	0.002	0.071
13	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.161	0.047	0.022	0.223	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
14	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.003	0.002	0.006	0.016	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.013
15	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.219	0.040	0.033	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
16	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
17	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

MATRIZ ENERGIA POTENCIAL

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	3129.1	3074.1	3042.1	2241.4	1614.7	1415.9	1280.9	1098.7	972.5	949.2	857.3	694.4	570.9	344.3	244.4	0.0	0.0	0.0
1	85.2	94.5	2.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.4	0.0	0.2	0.3	61.6	3.1	13.8	1.0	0.0	0.0	1.2	4.9	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.2	12.8	4.0	5.9	2.5	13.6	0.0	0.0	40.0	12.4	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.5	1.4	88.7	0.0	0.0	0.2	0.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.0	0.0	86.0	1.4	1.5	0.5	2.5	0.0	0.0	5.8	2.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.0	0.0	0.0	9.3	21.8	6.6	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.1	0.1	0.0	6.6	16.5	11.7	25.2	0.0	0.0	29.4	3.5	0.0	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0
8	0.0	0.0	0.0	0.1	2.1	9.2	14.9	3.8	0.0	0.0	0.0	2.5	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1	10.2	7.9	16.0	0.0	0.0	0.9	0.6	0.0	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.0	0.1	0.3	0.0	0.6	0.1	6.7	11.3	0.0	0.0	2.8	20.1	0.0	28.4	0.0	0.0	0.0	0.0
11	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.2	0.8	2.7	0.0	0.0	2.1	39.5	0.0	53.8	0.0	0.0	0.0	0.0
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	11.1	0.0	0.0	7.8	0.0	57.9	0.0	0.0	0.0
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	75.0	10.3	0.0	0.0	2.6	0.0	12.1	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.8	68.8	0.0	0.0	3.2	0.0	26.3	0.0	0.0	0.0
15	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.9	0.0	0.0	86.4	0.0	3.7	0.0	0.0	0.0
16	9.9	-0.4	0.1	0.0	5.4	12.6	3.7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
17	3.9	4.0	0.0	0.0	1.6	11.0	9.8	12.2	0.0	0.0	14.0	2.2	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
18	0.1	0.2	6.6	0.0	1.4	5.9	18.9	3.6	0.0	0.0	0.1	1.2	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
19	0.0	0.0	1.7	0.3	0.5	1.6	1.4	6.4	0.0	0.0	2.0	0.1	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
20	0.0	0.0	0.0	0.5	0.6	0.0	0.6	1.1	0.0	0.0	1.7	10.8	0.0	7.8	0.0	0.0	0.0	0.0

MATRIZ \$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	4.783	7.100	5.087	4.604	17.049	0.249	0.352	0.308	0.372	1.215	0.687	0.093	0.107	0.282	0.745	0.390	0.366	0.586	0.170	0.43
1	0.098	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
2	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.005	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
4	0.002	0.000	0.000	0.049	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000
5	0.000	0.000	0.001	0.000	0.032	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	1.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.000	0.005	0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.086	0.000	0.010	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.000	0.000
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.005	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000
11	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.011	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.399	2.605	0.000	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
13	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.605	6.868	0.000	0.031	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.069	0.031	0.000	0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
16	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
17	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
18	0.002	0.002	0.001	0.029	0.000	0.000	0.000	0.047	0.000	0.006	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.045	0.000	0.000
19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

MATRIZ VARIANCIA E COVARIANCIA ($\times 10^2$)

O DETERMINANTE DE S = 0.1070E-19

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	4.783	7.100	5.087	4.604	17.049	0.249	0.352	0.308	0.372	1.215	0.687	0.093	0.107	0.282	0.745	0.390	0.366	0.586		
1	0.123	-0.009	-0.024	0.029	0.011	0.000	0.000	0.032	0.000	0.021	-0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.060	0.170	0.430
2	-0.009	4.665	-1.243	-0.223	0.568	0.000	0.000	-0.490	0.000	0.654	-0.181	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.362	0.000	0.00
3	-0.024	-1.243	22.407	-2.667	-11.329	0.000	0.000	-2.317	0.000	-8.880	1.927	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.704	0.000	0.00
4	0.029	-0.223	-2.667	2.909	1.242	0.000	0.000	2.400	0.000	2.943	-0.923	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-4.642	0.000	0.00
5	0.011	0.568	-11.329	1.242	12.205	0.000	0.000	1.071	0.000	4.309	-0.925	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-2.193	0.000	0.00
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
8	0.032	-0.490	-2.317	2.400	1.071	0.000	0.000	2.384	0.000	1.754	-0.591	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-4.159	0.000	0.00
10	0.021	0.654	-8.880	2.943	4.309	0.000	0.000	1.754	0.000	15.853	-4.538	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
11	-0.007	-0.181	1.927	-0.923	-0.925	0.000	0.000	-0.591	0.000	-4.538	1.688	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-5.344	0.000	0.00
12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.033	-0.012	0.000	-0.029	0.000	0.000	1.668	0.000	0.00
13	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.012	0.006	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.00
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.029	0.010	0.000	0.208	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
16	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
17	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
18	-0.060	0.362	4.704	-4.642	-2.193	0.000	0.000	-4.159	0.000	-5.344	1.668	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.00

MATRIZ CORRELAÇÃO

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	4.783	7.100	5.087	4.604	17.049	0.249	0.352	0.308	0.372	1.215	0.687	0.093	0.107	0.282	0.745	0.390	0.366	0.586	0.170	0.43
1	1.000	-0.012	-0.015	0.049	0.009	0.000	0.000	0.060	0.000	0.015	-0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.060	0.000	0.00
2	-0.012	1.000	-0.122	-0.061	0.075	0.000	0.000	-0.147	0.000	0.076	-0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.059	0.000	0.00
3	-0.015	-0.122	1.000	-0.330	-0.685	0.000	0.000	-0.317	0.000	-0.471	0.313	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.350	0.000	0.00
4	0.049	-0.061	-0.330	1.000	0.208	0.000	0.000	0.911	0.000	0.433	-0.416	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.957	0.000	0.00
5	0.009	0.075	-0.685	0.208	1.000	0.000	0.000	0.198	0.000	0.310	-0.204	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.221	0.000	0.00
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
8	0.060	-0.147	-0.317	0.911	0.198	0.000	0.000	1.000	0.000	0.285	-0.295	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.947	0.000	0.00
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
10	0.015	0.076	-0.471	0.433	0.310	0.000	0.000	0.285	0.000	1.000	-0.877	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.472	0.000	0.00
11	-0.015	-0.065	0.313	-0.416	-0.204	0.000	0.000	-0.295	0.000	-0.877	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.452	0.000	0.00
12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	-0.853	0.000	-0.348	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
13	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.853	1.000	0.000	0.275	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
15	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.348	0.275	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
16	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.00
17	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.00
18	-0.060	0.059	0.350	-0.957	-0.221	0.000	0.000	-0.947	0.000	-0.472	0.452	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	0.00
19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.00
20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000

CONSTANTES DE FORÇA E ERROS ESTIMADOS EM SEIS PERTURBAÇÕES

I	FORCE CONSTANT(I)	ERROR
1	4.783325	0.035024
2	7.099961	0.215993
3	5.086871	0.473358
4	4.603900	0.170570
5	17.049164	0.349361
6	0.249022	0.000000
7	0.351927	0.000000
8	0.307627	0.154397
9	0.372322	0.000000
10	1.214900	0.398159
11	0.686625	0.129917
12	0.093022	0.018158
13	0.106533	0.007990
14	0.281703	0.000000
15	0.745468	0.045567
16	0.390000	0.000000
17	0.365857	0.000000
18	0.585784	0.284282
19	0.170000	0.000000
20	0.430000	0.000000
AVERAGE ERROR IN FREQUENCIES-		4.3 CM-1
ERROR DISTRIBUTION FOR 15 FREQUENCIES.		1 MOLECULES.
0.5 TO -0.5 CM-1 =		3

Dissemos acima, que o programa tem capacidade para lidar com estruturas poliatômicas com qualquer número de átomos. Para ilustrar seu desempenho, apresentaremos no Apêndice I os resultados de nossos ensaios com um complexo molecular de 28 átomos. Ao lado de uma breve descrição dos procedimentos, apresentamos lá o espectro vibracional teórico obtido e sua comparação com o espectro experimental.

V- 4- RESULTADOS PRINCIPAIS PARA O HCN ; CH_3CN E $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$

V-4-1- HCN

COORDENADA INTERNA.	FREQUENCIA EXPERIMENTAL (cm^{-1})	FREQUENCIA CALCULADA (cm^{-1})	TIPO DE MODO NORMAL
1	$\nu_1 = 3442.3$	$\nu_1 = 3442.4$	stretch
2	$\nu_2 = 2129.1$	$\nu_2 = 2129.5$	stretch
3	$\nu_3 = 727.0$	$\nu_3 = 727.2$	bending no plano

CONSTANTE DE FÔRÇA DA LITERATURA	CONSTANTE DE FÔRÇA CALCULADA
$F_1 = 6.251$	$F_1 = 6.30802$
$F_2 = 18.703$	$F_2 = 18.543991$
$F_3 = 0.2596$	$F_3 = 0.25632$

COORDENADA INTERNA.	FREQUÊNCIA EXPERIMENTAL (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA (cm^{-1})	TIPO DE MODO NORMAL
1	$\nu_1 = 2267.0$	$\nu_1 = 2272.3$	stretch
2	$\nu_2 = 920.0$	$\nu_2 = 876.2$	stretch
3	$\nu_3 = 2954.0$	$\nu_3 = 2989.3$	stretch
4	$\nu_4 = 3009.0$	$\nu_4 = 2991.2$	stretch
5	ν_5 -	$\nu_5 = 2804.0$	
6	$\nu_6 = 1448.0$	$\nu_6 = 1478.3$	bend
7	$\nu_7 = 1041.0$	$\nu_7 = 1046.2$	bend
8	ν_8 -	$\nu_8 = 840.2$	bend
9	ν_9 -	$\nu_9 = 521.0$	bend
10	$\nu_{10} = 1385.0$	$\nu_{10} = 1347.1$	bend
11	ν_{11} -	$\nu_{11} = 320.5$	bending no plano
12	$\nu_{12} = 362.0$	$\nu_{12} = 360.9$	bending fora do plano

CONSTANTE DE FÔRÇA DA LITERATURA	CONSTANTE DE FÔRÇA CALCULADA
$F_1 = 18.150$	$F_1 = 18.139999$
$F_2 = 3.200$	$F_2 = 3.200000$
$F_3 = 4.400$	$F_3 = 4.400000$
$F_4 = 0.233$	$F_4 = 0.512230$
$F_5 = 0.361$	$F_5 = 0.748368$
$F_6 = 0.500$	$F_6 = 0.398096$
$F_7 = 0.330$	$F_7 = 0.258207$
$F_8 = 0.430$	$F_8 = 0.843601$
$F_9 = 0.150$	$F_9 = -0.390268$

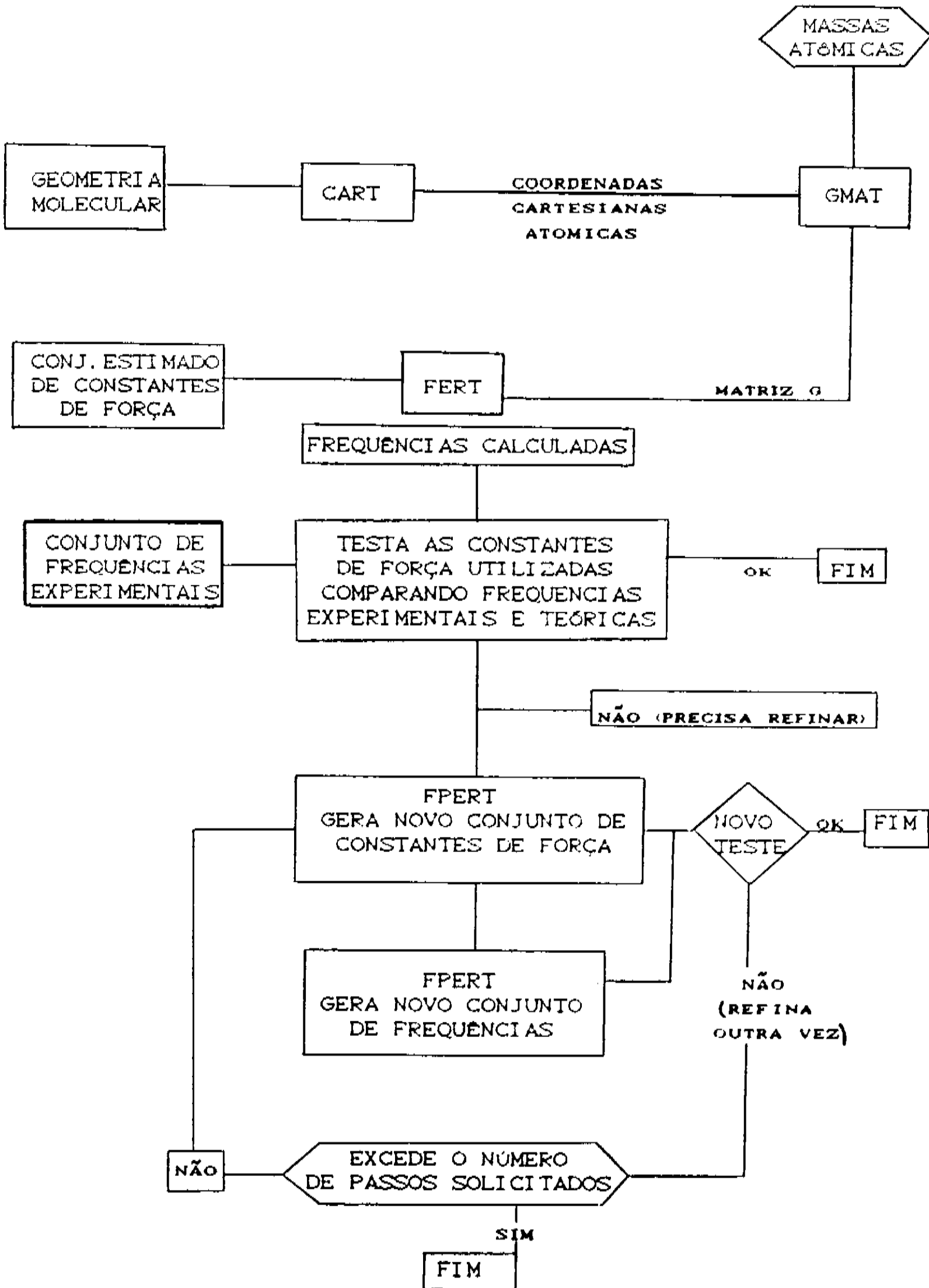
COORDENADA INTERNA.	FREQUÊNCIA EXPERIMENTAL (cm^{-1})	FREQUÊNCIA CALCULADA (cm^{-1})	TIPO DE MODO NORMAL
1	$\nu_1 = 3125$	$\nu_1 = 3129.1$	stretch
2	$\nu_2 = 3078$	$\nu_2 = 3074.1$	stretch
3	$\nu_3 = 1615$	$\nu_3 = 1614.7$	stretch
4	$\nu_4 = 1669$	$\nu_4 = 857$	stretch
5	$\nu_5 = 3042$	$\nu_5 = 3042.1$	stretch
6	$\nu_6 = 2239$	$\nu_6 = 2241.4$	stretch
7	$\nu_7 = 1096$	$\nu_7 = 1098.7$	bend
8	$\nu_8 = 1282$	$\nu_8 = 1280.9$	bend
9	$\nu_9 -$	$\nu_9 = 1280.9$	bend
10	$\nu_{10} = 1416$	$\nu_{10} = 1415.9$	bend
11	$\nu_{11} -$	$\nu_{11} = 1415.9$	bend
12	$\nu_{12} = 570$	$\nu_{12} = 570.9$	bend
13	$\nu_{13} = 242$	$\nu_{13} = 244.$	bending no plano
14	$\nu_{14} = 683$	$\nu_{14} = 694.4$	torção
15	$\nu_{15} = 954$	$\nu_{15} = 942.2$	"wag" fora do plano
16	$\nu_{16} -$	$\nu_{16} = 942.2$	"wag" fora do plano
17	$\nu_{17} = 972$	$\nu_{17} = 972.5$	"wag" fora do plano
18	$\nu_{18} = 362$	$\nu_{18} = 344.3$	bending fora do plano

CONSTANTE DE FÔRÇA DA LITERATURA	CONSTANTE DE FÔRÇA CALCULADA
$F_1 = 4.94$	$F_1 = 4.783325$
$F_2 = 6.82$	$F_2 = 7.099961$
$F_3 = 4.63$	$F_3 = 5.086871$
$F_4 = 4.56$	$F_4 = 4.603900$
$F_5 = 16.94$	$F_5 = 17.049164$
$F_6 = -$	$F_6 = 0.249022$
$F_7 = 0.43$	$F_7 = 0.351927$
$F_8 = -$	$F_8 = 0.307627$
$F_9 = 0.57$	$F_9 = -0.372322$
$F_{10} = 0.88$	$F_{10} = 1.21490$
$F_{11} = -$	$F_{11} = 0.686625$
$F_{12} = 0.47$	$F_{12} = 0.093022$
$F_{13} = 0.23$	$F_{13} = 0.106533$
$F_{14} = 0.25$	$F_{14} = 0.281703$
$F_{15} = 0.344$	$F_{15} = 0.745468$
$F_{16} = 0.39$	$F_{16} = 0.39$
$F_{17} = 0.35$	$F_{17} = 0.365857$
$F_{18} = -$	$F_{18} = 0.585784$
$F_{19} = 0.17$	$F_{19} = 0.17$
$F_{20} = 0.43$	$F_{20} = 0.43$

CONCLUSÃO

Nosso trabalho atingiu os objetivos inicialmente pretendidos. Viabilizamos, tanto a nível de sua versão vetorizada, apropriada para o trabalho com o computador IBM-3090, quanto a nível de sua versão sequencial para o uso com o VAX, um elaborado programa de cálculo vibracional para moléculas com qualquer número de átomos. O limite está apenas na capacidade de memória do computador utilizado e no tempo de CPU de que se possa dispor. O programa é altamente eficiente e otimizado no seu fluxo algorítmico. A rotina de cálculo inicia-se com a informação ao programa das coordenadas internas da molécula, ou seja, os comprimentos de ligação (bond lengths) e os ângulos de ligações (bond angles). A única outra informação exigida é um conjunto de valores estimados das constantes de força.

O fluxograma básico, resumido, do programa é:



O programa possui diferentes níveis de interação com o usuário, permitindo a implementação de recursos, sucessivamente mais sofisticados, de refinamento do conjunto de constantes de força intramoleculares calculado e, em consequência, do espectro vibracional teórico. O padrão de referência é o espectro vibracional experimental, se eventualmente disponível. Pode-se, pela interação com n-passos, minimizar o χ^2 global do ajuste entre os espectros teórico e experimental. Atingindo o nível de otimização desejado (se possível dentro dos n-passos de refinamento estabelecidos) as frequências ajustadas e as correspondentes constantes de força que constituem a saída do programa. Outras informações de grande valia na interpretação da qualidade global do espectro teórico, e das constantes de força refinadas, são também produzidas pelo programa, como dissemos no Capítulo III. É importante ressaltar que se pode produzir bom ajuste mesmo quando o espectro experimental é apenas parcialmente conhecido (linhas muito fracas não observadas experimentalmente, por exemplo). Por outro lado é possível alterações vibracionais, em determinados modos, causados por interações entre ligações (bond-bond) intra ou por interações extra-moleculares (como ocorre por exemplo quando uma molécula é quimissorvida num substrato com centros ativos). Neste caso, enlaces, ou pseudo-enlaces, que afetam as frequências vibracionais, de estiramento ou de flexões, envolvendo átomos próximos aquele que participa do enlace na quimissorção. Exemplos foram discutidos no Capítulo I da

presente Tese. Enfim, estamos aptos a proceder cálculos vibracionais que incorporem estas ou outras modificações. Conseguimos dotar o Grupo de uma capacidade de cálculo computacional, preciso e confiável, para avaliação teórica das alterações vibracionais em moléculas complexas adsorvidas em superfícies sólidas ativas. Com isso poderemos dar suporte teórico a um projeto experimental do nosso laboratório, voltado para o estudo de processos de interação de cadeias longas moleculares (polímeros, por exemplo) com substratos metálicos. Temos interesse, por exemplo, no processo de catodo-eletropolimerização do acrilonitrila sobre um substrato de níquel, uma combinação de alto valor estratégico. Mas, estes são planos para o futuro. Nossa proposta, configurada nesta Tese, de otimização de um algoritmo eficiente para Cálculo de Coordenadas Normais foi levado a cabo, tendo como consequência aquisição de potencialidades que até então não dispunhamos.

CÁLCULO VIBRACIONAL PARA O $H_8Si_8O_{12}$ COM SIMETRIZAÇÃO DAS COORDENADAS INTERNAS

Para caracterizar a capacidade de cálculo e a eficiência com que nosso programa realiza a Análise de Coordenadas Normais de estruturas complexas calculamos o espectro vibracional e as constantes de força do sistema $H_8Si_8O_{12}$, com 28 átomos. Estruturas com tal nível de poliatomicidade são de difícil abordagem e consideramos uma demonstração inequívoca da potencialidade de nossa estrutura de cálculo, os excelentes resultados obtidos (erro médio de menos que 9 cm^{-1} sobre todo o espectro experimental).

Igualmente importante foi a oportunidade que este exemplo nos deu de implementar a opção de "simetrização" que o programa dispõe, que facilita e otimiza o cálculo vibracional quando se conhece em detalhe as operações de simetria do complexo atômico em questão.

A proposta aqui é obter para o $\text{H}_9\text{Si}_8\text{O}_{12}$ algumas quantidades que são necessárias quando o problema vibracional é tratado pelo método da matriz GF. Para isto, os conceitos de Teoria de Grupo, descritos no Capítulo II são muito bem aplicados.

Assumindo uma estrutura octaédrica⁽²⁵⁾ para o $\text{H}_9\text{Si}_8\text{O}_{12}$, as coordenadas internas e numeração dos átomos são as dadas na Fig A-1, e a numeração dos grupos equivalentes de coordenadas é a dada na Fig A-2. É conveniente usar uma combinação linear das coordenadas internas $r, \alpha, \beta, \phi, R$ e τ , dados na Tabela A-2. O uso destas combinações lineares fazem com que os grupos equivalentes sejam desmembrados em pequenos grupos, evitando assim, que dois grupos distintos de coordenadas internas degeneradas ocorram na mesma espécie de simetria.

A estrutura do $\text{H}_9\text{Si}_8\text{O}_{12}$ se enquadra no grupo pontual representado pelo símbolo O_h . A representação irredutível deste grupo é dada pela Tabela de Caracteres A-1

O_h	T	$2C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	$= 3C_2$	S_2	$= i$	$6S_4$	$8C_6$	$3C_2$	$6C_2$
A_{1g}	1	1	1	1	1		1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1		-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1		1	-1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1		-1	1	-1	-1	1	1
E_g	2	-1	0	0	2		2	0	-1	2	0	0
E_u	2	-1	0	0	2		-2	0	1	-2	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1		3	1	0	-1	-1	-1
T_{1u}	3	0	-1	1	-1		-3	-1	0	1	1	1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1		3	-1	0	-1	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1		-3	1	0	1	-1	-1

Polarização do grupo pontual O_h

$$A_{1g} \longrightarrow \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$$

$$E_g \longrightarrow \alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz} ; \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$$

$$T_{1g} \longrightarrow$$

$$R_x, R_y, R_z$$

$$T_{1u} \longrightarrow$$

$$T_x, T_y, T_z$$

$$T_{2g} \longrightarrow \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$$

Tab A-1

R	$r(\pm)$	$a(\pm)$	$\beta(\pm)$	Φ	$\tau(\pm)$
R_1	$r(\pm)_1 = r_1 \pm r_2$	$a(\pm)_1 = a_1 \pm a_2$	$\beta(\pm)_1 = \beta_1 \pm \beta_6$	Φ_1	$\tau(\pm)_1 = r_1 \pm r_2$
R_2	$r(\pm)_2 = r_3 \pm r_4$	$a(\pm)_2 = a_3 \pm a_4$	$\beta(\pm)_2 = \beta_2 \pm \beta_5$	Φ_2	$\tau(\pm)_2 = r_3 \pm r_4$
R_3	$r(\pm)_3 = r_5 \pm r_6$	$a(\pm)_3 = a_5 \pm a_6$	$\beta(\pm)_3 = \beta_3 \pm \beta_8$	Φ_3	$\tau(\pm)_3 = r_5 \pm r_6$
R_4	$r(\pm)_4 = r_7 \pm r_8$	$a(\pm)_4 = a_7 \pm a_8$	$\beta(\pm)_4 = \beta_4 \pm \beta_7$	Φ_4	$\tau(\pm)_4 = r_7 \pm r_8$
R_5	$r(\pm)_5 = r_9 \pm r_{10}$	$a(\pm)_5 = a_9 \pm a_{10}$	$\beta(\pm)_5 = \beta_9 \pm \beta_{10}$	Φ_5	$\tau(\pm)_5 = r_9 \pm r_{10}$
R_6	$r(\pm)_6 = r_{11} \pm r_{12}$	$a(\pm)_6 = a_{11} \pm a_{12}$	$\beta(\pm)_6 = \beta_{11} \pm \beta_{12}$	Φ_6	$\tau(\pm)_6 = r_{11} \pm r_{12}$
R_7	$r(\pm)_7 = r_{13} \pm r_{14}$	$a(\pm)_7 = a_{13} \pm a_{14}$	$\beta(\pm)_7 = \beta_{13} \pm \beta_{14}$	Φ_7	$\tau(\pm)_7 = r_{13} \pm r_{14}$
R_8	$r(\pm)_8 = r_{15} \pm r_{16}$	$a(\pm)_8 = a_{15} \pm a_{16}$	$\beta(\pm)_8 = \beta_{15} \pm \beta_{16}$	Φ_8	$\tau(\pm)_8 = r_{15} \pm r_{16}$
	$r(\pm)_9 = r_{17} \pm r_{18}$	$a(\pm)_9 = a_{17} \pm a_{18}$	$\beta(\pm)_9 = \beta_{17} \pm \beta_{18}$	Φ_9	$\tau(\pm)_9 = r_{17} \pm r_{18}$
	$r(\pm)_{10} = r_{19} \pm r_{20}$	$a(\pm)_{10} = a_{19} \pm a_{20}$	$\beta(\pm)_{10} = \beta_{19} \pm \beta_{20}$	Φ_{10}	$\tau(\pm)_{10} = r_{19} \pm r_{20}$
	$r(\pm)_{11} = r_{21} \pm r_{22}$	$a(\pm)_{11} = a_{21} \pm a_{22}$	$\beta(\pm)_{11} = \beta_{21} \pm \beta_{22}$	Φ_{11}	$\tau(\pm)_{11} = r_{21} \pm r_{22}$
	$r(\pm)_{12} = r_{23} \pm r_{24}$	$a(\pm)_{12} = a_{23} \pm a_{24}$	$\beta(\pm)_{12} = \beta_{23} \pm \beta_{24}$	Φ_{12}	$\tau(\pm)_{12} = r_{23} \pm r_{24}$

Tab A-2- Definição dos grupos de coordenadas internas⁽²⁶⁾

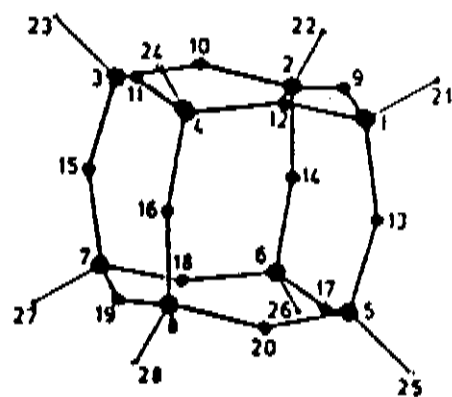
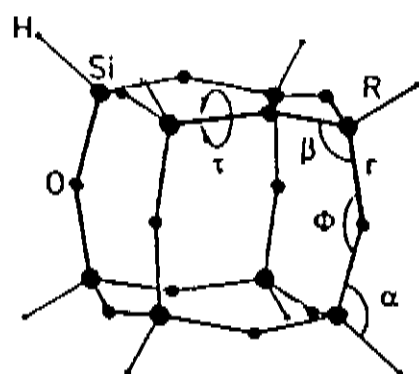


Fig A-1- Estrutura do $H_6Si_6O_{12}$ com as coordenadas internas e numeração dos átomos.

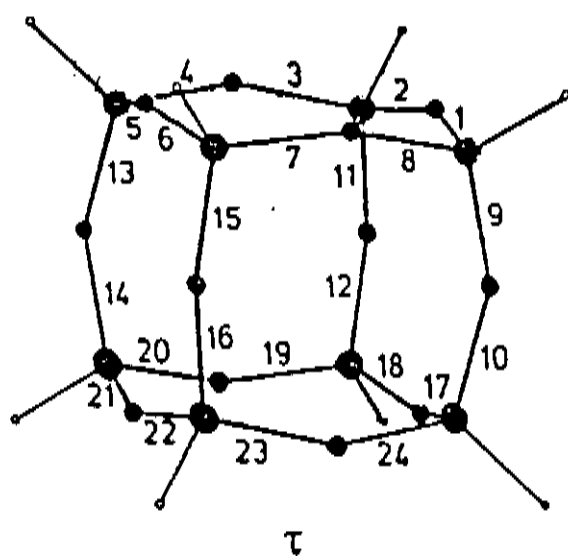
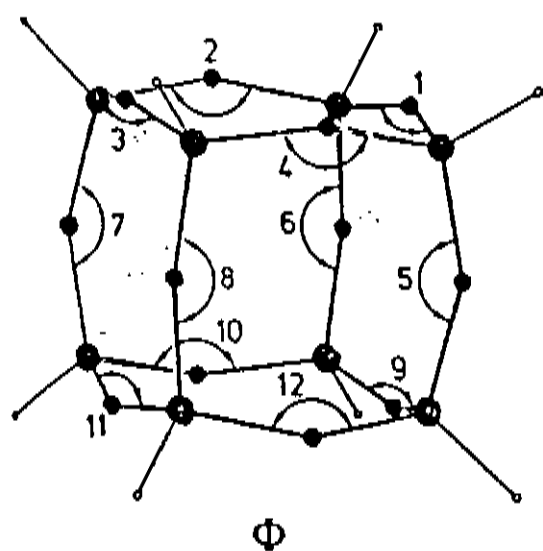
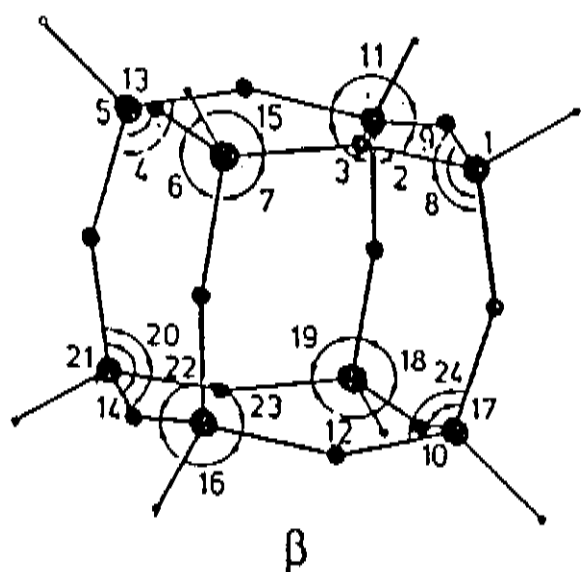
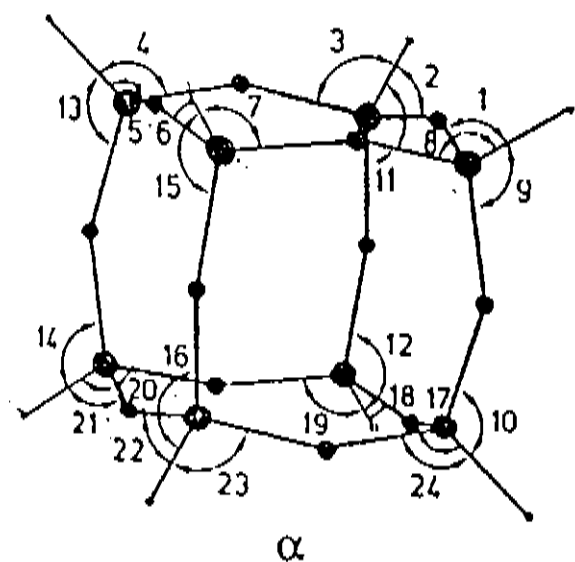
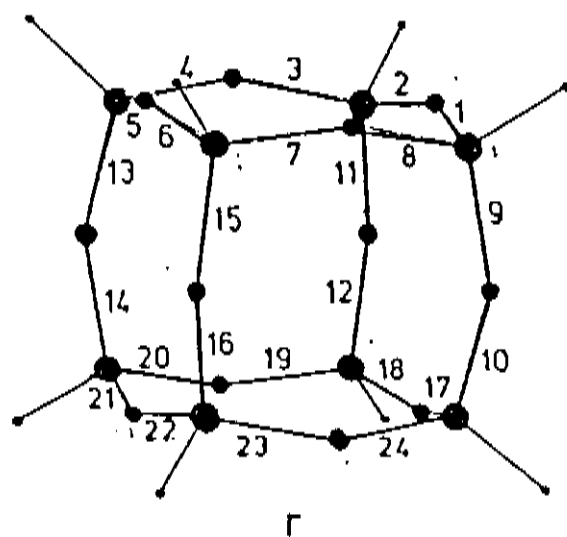
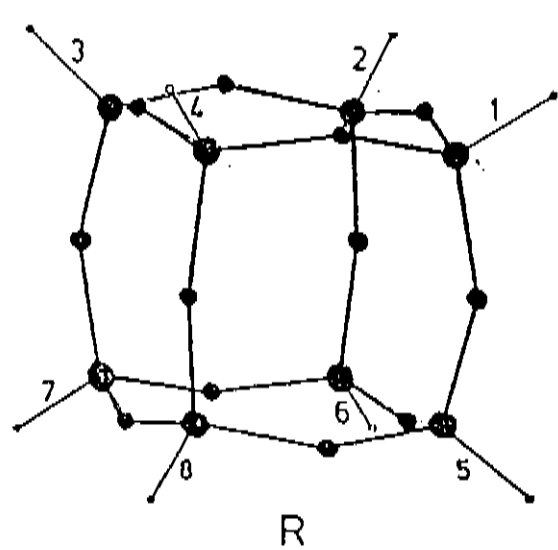


Fig A-2- Numeração das coordenadas internas

A estrutura da representação para o $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ é obtida através da expressão (II-15). Os 78 graus de liberdade vibracionais desta estrutura correspondem à representação irredutível dada por:

$$\Gamma_v = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + 3T_{1g} + 6T_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 6T_{1u} + 4T_{2u} \quad \text{A-2}$$

Isto demonstra que a estrutura em questão possui 33 modos fundamentais diferentes.

Vamos agora obter a representação irredutível para cada grupo de coordenadas internas, o que será muito útil na construção das coordenadas de simetria.

Para calcular as espécies de simetria associadas a cada grupo de coordenadas internas podemos usar a expressão (II-15), mas aqui $\chi_{(R)}^{(r)}$ é calculado como definido na seção II-2-3. Portanto, para cada grupo de coordenadas internas:

$$\begin{aligned} \Gamma_R &= A_{1g} + T_{2g} + A_{2u} + T_{1u} \\ \Gamma_r^+ &= A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} \\ \Gamma_r^- &= T_{1g} + T_{2g} + A_{2u} + E_u + T_u \\ \Gamma_\alpha^+ &= A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} \\ \Gamma_\alpha^- &= T_{1g} + T_{2g} + A_{2u} + E_u + T_u \\ \Gamma_\beta^+ &= A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} \\ \Gamma_\beta^- &= T_{1g} + T_{2g} + A_{2u} + E_u + T_{1u} \\ \Gamma_\Phi &= A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u} \\ \Gamma_\tau^+ &= T_{1g} + T_{2g} + A_{1u} + E_u + T_{2u} \\ \Gamma_\tau^- &= A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned}$$

A soma Γ_{int} destas representações é de dimensão 116, mas 38 delas são redundantes, ou seja:

$$\Gamma_{red} = \Gamma_{int} - \Gamma_{vib}$$

$$\Gamma_{red} = 2A_{1g} + E_g + 2T_{1g} + 3T_{2g} + A_{1u} + A_{2u} + E_u + 3T_{1u} + 2T_{2u}$$

A-1-a- REGRAS DE SELECAO PARA O $H_8Si_8O_{12}$

Pela tabela de caracteres do grupo pontual O_h , vemos que a especie de simetria associada ao momento de dipolo é do tipo T_{1u} . Como Γ_{vib} contém a especie de simetria T_{1u} podemos dizer que é possível transições Infravermelho ativas $T_{1u} \leftarrow A_{1g}$. Já as especies de simetria da polarização são do tipo A_{1g} , E_g e T_{2g} , que estão contidas em Γ_{vib} . Portanto as transições Raman ativas são do tipo:

$$A_{1g} \leftarrow A_{1g}, E_g \leftarrow A_{1g} \text{ e } T_{2g} \leftarrow A_{1g}$$

Resumindo: a estrutura em questão com seus 33 modos fundamentais estão distribuídos da seguinte maneira:

seis ——— IV ativos

treze ——— Raman ativos

quatorze ——— Inativos no IR e Raman

Na seção anterior, temos a estrutura da representação do $H_8Si_8O_{12}$ para cada grupo de coordenadas internas. Através da análise de tais estruturas, podemos esperar a seguinte configuração para as coordenadas de simetria.

A_{1g} ——— S_R S_r^+ S_α^+ S_β^+ S_τ^+	A_{2u} ——— S_R S_r^- S_α^- S_β^-	E_u ——— S_r^- S_α^- S_β^- S_τ^+
A_{1u} ——— S_r^+	E_g ——— S_r^+ S_α^+ S_β^+ S_τ^+	T_{1g} ——— S_r^- S_α^- S_β^- S_τ^-
A_{2g} ——— S_r^-		
T_{1u} ——— S_R S_r^+ S_r^- S_α^+ S_α^- S_β^+ S_β^- S_τ^-	T_{2g} ——— S_R S_r^+ S_r^- S_α^+ S_α^- S_β^+ S_β^- S_τ^+	T_{2u} ——— S_r^+ S_α^+ S_β^+ S_τ^+ S_τ^-

As coordenadas de simetria do $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ para espécies degeneradas e não degeneradas foram obtidos pelo método descrito por Gussoni e Zerbi²⁷. Tais coordenadas estão listadas na tabela A-3²⁶.

A_{1g}	
S_1	$1/\sqrt{8}(R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7 + R_8)$
S_2	$1/\sqrt{24}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} + r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16} + r_{17} + r_{18} + r_{19} + r_{20} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24})$
S_3	$1/\sqrt{24}(a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 + a_8 + a_9 + a_{10} + a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} + a_{15} + a_{16} + a_{17} + a_{18} + a_{19} + a_{20} + a_{21} + a_{22} + a_{23} + a_{24})$
E_g	
S_{4g}	$1/\sqrt{48}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 - 2r_9 - 2r_{10} - 2r_{11} - 2r_{12} - 2r_{13} - 2r_{14} - 2r_{15} - 2r_{16} + r_{17} + r_{18} + r_{19} + r_{20} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24})$
S_{5g}	$1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 + r_5 + r_6 - r_7 - r_8 + r_{17} + r_{18} - r_{19} - r_{20} + r_{21} + r_{22} - r_{23} - r_{24})$
S_{6g}	$1/\sqrt{48}(a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6 + a_7 + a_8 - 2a_9 - 2a_{10} - 2a_{11} - 2a_{12} - 2a_{13} - 2a_{14} - 2a_{15} - 2a_{16} + a_{17} + a_{18} + a_{19} + a_{20} + a_{21} + a_{22} + a_{23} + a_{24})$
S_{7g}	$1/4(a_1 + a_2 - a_3 - a_4 + a_5 + a_6 - a_7 - a_8 + a_{17} + a_{18} - a_{19} - a_{20} + a_{21} + a_{22} - a_{23} - a_{24})$
S_{8g}	$1/\sqrt{48}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 + \beta_7 + \beta_8 - 2\beta_9 - 2\beta_{10} - 2\beta_{11} - 2\beta_{12} - 2\beta_{13} - 2\beta_{14} - 2\beta_{15} - 2\beta_{16} + \beta_{17} + \beta_{18} + \beta_{19} + \beta_{20} + \beta_{21} + \beta_{22} + \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{9g}	$1/4(-\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 - \beta_5 - \beta_6 + \beta_7 + \beta_8 - \beta_{17} - \beta_{18} + \beta_{19} + \beta_{20} - \beta_{21} - \beta_{22} + \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{10g}	$1/\sqrt{24}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 - 2\psi_5 - 2\psi_6 - 2\psi_7 - 2\psi_8 + \psi_9 + \psi_{10} + \psi_{11} + \psi_{12})$
S_{11g}	$1/\sqrt{8}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_{10} + \psi_{11} - \psi_{12})$
T_{1g}	
S_{4u}	$1/4(r_1 - r_2 - r_3 + r_6 - r_9 + r_{10} + r_{11} - r_{12} + r_{13} - r_{14} - r_{15} + r_{16} - r_{17} + r_{18} + r_{21} - r_{22})$
S_{5u}	$1/4(r_1 - r_4 - r_7 + r_8 - r_9 + r_{10} - r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{16} - r_{19} + r_{20} + r_{23} - r_{24})$
S_{6u}	$1/4(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8 + r_{17} - r_{18} + r_{19} - r_{20} + r_{21} - r_{22} + r_{23} - r_{24})$
S_{10u}	$1/4(a_1 - a_2 - a_3 + a_6 - a_9 + a_{10} + a_{11} - a_{12} + a_{13} - a_{14} - a_{15} + a_{16} - a_{17} + a_{18} + a_{21} - a_{22})$
S_{11u}	$1/4(a_1 - a_4 - a_7 + a_8 - a_9 + a_{10} - a_{11} + a_{12} + a_{13} - a_{14} + a_{15} - a_{16} - a_{19} + a_{20} + a_{23} - a_{24})$
S_{12u}	$1/4(a_1 - a_2 + a_3 - a_4 + a_5 - a_6 + a_7 - a_8 + a_{17} - a_{18} + a_{19} - a_{20} + a_{21} - a_{22} + a_{23} - a_{24})$
S_{13u}	$1/4(\beta_1 + \beta_4 - \beta_7 - \beta_8 + \beta_9 - \beta_{10} - \beta_{11} + \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{14} + \beta_{15} - \beta_{16} - \beta_{19} - \beta_{20} + \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{14u}	$1/4(-\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_6 + \beta_9 - \beta_{10} + \beta_{11} - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{14} - \beta_{15} + \beta_{16} + \beta_{17} + \beta_{18} - \beta_{21} - \beta_{22})$
S_{15u}	$1/4(\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 + \beta_5 - \beta_6 + \beta_7 - \beta_8 + \beta_{17} - \beta_{18} + \beta_{19} - \beta_{20} + \beta_{21} - \beta_{22} + \beta_{23} - \beta_{24})$
T_{2g}	
S_{12g}	$1/\sqrt{8}(R_1 - R_2 + R_3 - R_4 + R_5 - R_6 + R_7 - R_8)$
S_{13g}	$1/\sqrt{8}(-R_1 - R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8)$
S_{14g}	$1/\sqrt{8}(R_1 - R_2 - R_3 + R_4 - R_5 + R_6 + R_7 - R_8)$
S_{15g}	$1/\sqrt{8}(r_9 + r_{10} - r_{11} - r_{12} + r_{13} + r_{14} - r_{15} - r_{16})$
S_{16g}	$1/\sqrt{8}(-r_1 - r_2 + r_5 + r_6 + r_{17} + r_{18} - r_{21} - r_{22})$
S_{17g}	$1/\sqrt{8}(-r_3 - r_4 + r_7 + r_8 + r_{19} + r_{20} - r_{23} - r_{24})$
S_{18g}	$1/4(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8 + r_{17} - r_{18} - r_{19} + r_{20} + r_{21} - r_{22} - r_{23} + r_{24})$
S_{19g}	$1/4(-r_3 + r_4 + r_7 - r_8 - r_9 + r_{10} - r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{16} + r_{19} - r_{20} - r_{23} + r_{24})$
S_{20g}	$1/4(r_1 - r_2 - r_3 + r_6 + r_9 - r_{10} - r_{11} + r_{12} - r_{13} + r_{14} + r_{15} - r_{16} - r_{17} + r_{18} + r_{21} - r_{22})$
S_{21g}	$1/\sqrt{8}(a_9 + a_{10} - a_{11} - a_{12} + a_{13} + a_{14} - a_{15} - a_{16})$
S_{22g}	$1/\sqrt{8}(-a_1 - a_2 + a_3 + a_6 + a_{17} + a_{18} - a_{21} - a_{22})$
S_{23g}	$1/\sqrt{8}(-a_3 - a_4 + a_7 + a_8 + a_{19} + a_{20} - a_{23} - a_{24})$
S_{24g}	$1/\sqrt{8}(\beta_9 + \beta_{10} - \beta_{11} - \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{14} - \beta_{15} - \beta_{16})$
S_{25g}	$1/\sqrt{8}(-\beta_3 + \beta_4 + \beta_7 - \beta_8 + \beta_{19} - \beta_{20} - \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{26g}	$1/\sqrt{8}(\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_6 - \beta_{17} + \beta_{18} + \beta_{21} - \beta_{22})$
S_{27g}	$1/4(\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 - \beta_6 - \beta_7 + \beta_8 + \beta_{17} - \beta_{18} - \beta_{19} + \beta_{20} + \beta_{21} - \beta_{22} - \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{28g}	$1/4(-\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_6 - \beta_9 + \beta_{10} - \beta_{11} + \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{14} + \beta_{15} - \beta_{16} + \beta_{17} + \beta_{18} - \beta_{21} - \beta_{22})$
S_{29g}	$1/4(-\beta_3 - \beta_4 + \beta_7 + \beta_8 + \beta_9 - \beta_{10} - \beta_{11} + \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{14} + \beta_{15} - \beta_{16} + \beta_{19} + \beta_{20} - \beta_{23} - \beta_{24})$
A_{2u}	
S_{18u}	$1/\sqrt{8}(R_1 - R_2 + R_3 - R_4 - R_5 + R_6 - R_7 + R_8)$
S_{19u}	$1/\sqrt{24}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8 + r_9 - r_{10} - r_{11} + r_{12} + r_{13} - r_{14} - r_{15} + r_{16} - r_{17} + r_{18} + r_{19} - r_{20} - r_{21} + r_{22} + r_{23} - r_{24})$
S_{20u}	$1/\sqrt{24}(a_1 - a_2 - a_3 + a_4 + a_5 - a_6 - a_7 + a_8 + a_9 - a_{10} - a_{11} + a_{12} + a_{13} - a_{14} - a_{15} + a_{16} - a_{17} + a_{18} + a_{19} - a_{20} - a_{21} + a_{22} + a_{23} - a_{24})$

S_{21a}	$1/\sqrt{48}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8 - 2r_9 + 2r_{10} + 2r_{11} - 2r_{12} - 2r_{13} + 2r_{14} + 2r_{15} - 2r_{16} - r_{17} + r_{18} + r_{19} - r_{20} - r_{21} + r_{22} + r_{23} - r_{24})$
S_{21b}	$1/4(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 + r_7 - r_8 - r_{17} + r_{18} - r_{19} + r_{20} - r_{21} + r_{22} - r_{23} + r_{24})$
S_{22a}	$1/\sqrt{48}(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6 - \alpha_7 + \alpha_8 - 2\alpha_9 + 2\alpha_{10} + 2\alpha_{11} - 2\alpha_{12} - 2\alpha_{13} + 2\alpha_{14} + 2\alpha_{15} - 2\alpha_{16} - \alpha_{17} + \alpha_{18} + \alpha_{19} - \alpha_{20} - \alpha_{21} + \alpha_{22} + \alpha_{23} - \alpha_{24})$
S_{22b}	$1/4(\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6 + \alpha_7 - \alpha_8 - \alpha_{17} + \alpha_{18} - \alpha_{19} + \alpha_{20} - \alpha_{21} + \alpha_{22} - \alpha_{23} + \alpha_{24})$
S_{23a}	$1/\sqrt{48}(\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 - \beta_6 - \beta_7 + \beta_8 - 2\beta_9 + 2\beta_{10} + 2\beta_{11} - 2\beta_{12} - 2\beta_{13} + 2\beta_{14} + 2\beta_{15} - 2\beta_{16} - \beta_{17} + \beta_{18} + \beta_{19} - \beta_{20} - \beta_{21} + \beta_{22} + \beta_{23} - \beta_{24})$
S_{23b}	$1/4(-\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 + \beta_4 - \beta_5 + \beta_6 - \beta_7 + \beta_8 + \beta_{17} - \beta_{18} + \beta_{19} - \beta_{20} + \beta_{21} - \beta_{22} + \beta_{23} - \beta_{24})$
T_{1u}	
S_{24a}	$1/\sqrt{8}(R_1 + R_2 + R_3 + R_4 - R_5 - R_6 - R_7 - R_8)$
S_{24b}	$1/\sqrt{8}(R_1 + R_2 - R_3 - R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8)$
S_{24c}	$1/\sqrt{8}(R_1 - R_2 - R_3 + R_4 + R_5 - R_6 - R_7 + R_8)$
S_{25a}	$1/4(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8 - r_{17} - r_{18} - r_{19} - r_{20} - r_{21} - r_{22} - r_{23} - r_{24})$
S_{25b}	$1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_6 + r_9 + r_{10} + r_{11} + r_{12} - r_{13} - r_{14} - r_{15} - r_{16} + r_{17} + r_{18} - r_{21} - r_{22})$
S_{25c}	$1/4(-r_3 - r_4 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} - r_{11} - r_{12} - r_{13} - r_{14} + r_{15} + r_{16} - r_{19} - r_{20} + r_{23} + r_{24})$
S_{26a}	$1/\sqrt{8}(r_9 - r_{10} + r_{11} - r_{12} + r_{13} - r_{14} + r_{15} - r_{16})$
S_{26b}	$1/\sqrt{8}(r_3 - r_4 - r_7 + r_8 + r_{19} - r_{20} - r_{23} + r_{24})$
S_{26c}	$1/\sqrt{8}(r_1 - r_2 - r_3 + r_6 + r_{17} - r_{18} - r_{21} + r_{22})$
S_{27a}	$1/\sqrt{8}(\alpha_9 - \alpha_{10} + \alpha_{11} - \alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{14} + \alpha_{15} - \alpha_{16})$
S_{27b}	$1/\sqrt{8}(\alpha_3 - \alpha_4 - \alpha_7 + \alpha_8 + \alpha_{19} - \alpha_{20} - \alpha_{23} + \alpha_{24})$
S_{27c}	$1/\sqrt{8}(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_{17} - \alpha_{18} - \alpha_{21} + \alpha_{22})$
S_{28a}	$1/4(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 + \beta_7 + \beta_8 - \beta_{17} - \beta_{18} - \beta_{19} - \beta_{20} - \beta_{21} - \beta_{22} - \beta_{23} - \beta_{24})$
S_{28b}	$1/4(\beta_3 - \beta_4 - \beta_7 + \beta_8 + \beta_9 + \beta_{10} + \beta_{11} + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{14} - \beta_{15} - \beta_{16} + \beta_{19} - \beta_{20} - \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{28c}	$1/4(\beta_1 - \beta_2 - \beta_5 + \beta_6 + \beta_9 + \beta_{10} - \beta_{11} - \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{14} + \beta_{15} + \beta_{16} + \beta_{17} - \beta_{18} - \beta_{21} + \beta_{22})$
S_{29a}	$1/\sqrt{8}(\beta_9 - \beta_{10} + \beta_{11} - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{14} + \beta_{15} - \beta_{16})$
S_{29b}	$1/\sqrt{8}(\beta_1 + \beta_2 - \beta_5 - \beta_6 + \beta_{13} + \beta_{18} - \beta_{21} - \beta_{22})$
S_{29c}	$1/\sqrt{8}(-\beta_3 - \beta_4 + \beta_7 + \beta_8 - \beta_{19} - \beta_{20} + \beta_{23} + \beta_{24})$
T_{2u}	
S_{30a}	$1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 + r_5 + r_6 - r_7 - r_8 - r_{17} - r_{18} + r_{19} + r_{20} - r_{21} - r_{22} + r_{23} + r_{24})$
S_{30b}	$1/4(r_1 + r_2 - r_3 - r_6 - r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12} + r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16} + r_{17} + r_{18} - r_{21} - r_{22})$
S_{30c}	$1/4(r_1 + r_4 - r_7 - r_8 + r_9 + r_{10} - r_{11} - r_{12} - r_{13} - r_{14} + r_{15} + r_{16} + r_{19} + r_{20} - r_{23} - r_{24})$
S_{31a}	$1/4(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 - \alpha_7 - \alpha_8 - \alpha_{17} - \alpha_{18} + \alpha_{19} + \alpha_{20} - \alpha_{21} - \alpha_{22} + \alpha_{23} + \alpha_{24})$
S_{31b}	$1/4(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_5 - \alpha_6 - \alpha_9 - \alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{15} + \alpha_{16} + \alpha_{17} + \alpha_{18} - \alpha_{21} - \alpha_{22})$
S_{31c}	$1/4(\alpha_1 + \alpha_4 - \alpha_7 - \alpha_8 + \alpha_9 + \alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} + \alpha_{15} + \alpha_{16} + \alpha_{19} + \alpha_{20} - \alpha_{23} - \alpha_{24})$
S_{32a}	$1/4(\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 - \beta_7 - \beta_8 - \beta_{17} - \beta_{18} + \beta_{19} + \beta_{20} - \beta_{21} - \beta_{22} + \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{32b}	$1/4(-\beta_3 + \beta_4 + \beta_7 - \beta_8 + \beta_9 + \beta_{10} + \beta_{11} + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{14} - \beta_{15} - \beta_{16} - \beta_{19} + \beta_{20} + \beta_{23} - \beta_{24})$
S_{32c}	$1/4(\beta_1 - \beta_2 - \beta_5 + \beta_6 - \beta_9 - \beta_{10} + \beta_{11} + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{14} - \beta_{15} - \beta_{16} + \beta_{17} - \beta_{18} - \beta_{21} + \beta_{22})$
S_{33a}	$1/\sqrt{8}(\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4 - \Phi_9 + \Phi_{10} - \Phi_{11} + \Phi_{12})$
S_{33b}	$1/\sqrt{8}(\Phi_1 - \Phi_3 - \Phi_5 - \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8 + \Phi_9 - \Phi_{11})$
S_{33c}	$1/\sqrt{8}(\Phi_2 - \Phi_4 + \Phi_5 - \Phi_6 - \Phi_7 + \Phi_8 + \Phi_{10} - \Phi_{12})$
A_{1g}	
S_{R1}	$1/\sqrt{24}(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 + \beta_7 + \beta_8 + \beta_9 + \beta_{10} + \beta_{11} + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{14} + \beta_{15} + \beta_{16} + \beta_{17} + \beta_{18} + \beta_{19} + \beta_{20} + \beta_{21} + \beta_{22} + \beta_{23} + \beta_{24})$
S_{R2}	$1/\sqrt{12}(\Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_5 + \Psi_6 + \Psi_7 + \Psi_8 + \Psi_9 + \Psi_{10} + \Psi_{11} + \Psi_{12})$
T_{2g}	
S_{R1a}	$1/4(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_6 - \alpha_7 + \alpha_8 + \alpha_{17} - \alpha_{18} - \alpha_{19} + \alpha_{20} + \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23} + \alpha_{24})$
S_{R1b}	$1/4(-\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_7 - \alpha_8 - \alpha_9 + \alpha_{10} - \alpha_{11} + \alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{14} + \alpha_{15} - \alpha_{16} + \alpha_{19} - \alpha_{20} - \alpha_{23} + \alpha_{24})$
S_{R1c}	$1/4(\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_6 + \alpha_9 - \alpha_{10} - \alpha_{11} + \alpha_{12} - \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{15} - \alpha_{16} - \alpha_{17} + \alpha_{18} + \alpha_{21} - \alpha_{22})$
S_{R2a}	$1/2(\Psi_3 - \Psi_8 + \Psi_9 - \Psi_{11})$
S_{R2b}	$1/2(-\Psi_1 + \Psi_4 + \Psi_9 - \Psi_{11})$
S_{R2c}	$1/2(-\Psi_2 + \Psi_4 + \Psi_{10} - \Psi_{12})$
A_{2u}	
S_{R10}	$1/\sqrt{24}(\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4 + \beta_5 - \beta_6 - \beta_7 + \beta_8 + \beta_9 - \beta_{10} - \beta_{11} + \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{14} - \beta_{15} + \beta_{16} - \beta_{17} + \beta_{18} + \beta_{19} - \beta_{20} - \beta_{21} + \beta_{22} + \beta_{23} - \beta_{24})$
T_{1u}	
S_{R12a}	$1/4(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 + \alpha_7 + \alpha_8 - \alpha_{17} - \alpha_{18} - \alpha_{19} - \alpha_{20} - \alpha_{21} - \alpha_{22} - \alpha_{23} - \alpha_{24})$
S_{R12b}	$1/4(\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_6 + \alpha_9 + \alpha_{10} + \alpha_{11} + \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} - \alpha_{15} - \alpha_{16} + \alpha_{17} + \alpha_{18} - \alpha_{21} - \alpha_{22})$
S_{R12c}	$1/4(-\alpha_1 - \alpha_4 + \alpha_7 + \alpha_8 + \alpha_9 + \alpha_{10} - \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} + \alpha_{15} + \alpha_{16} - \alpha_{19} - \alpha_{20} + \alpha_{23} + \alpha_{24})$
S_{R13a}	$1/\sqrt{8}(\Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 + \Psi_4 - \Psi_9 - \Psi_{10} - \Psi_{11} - \Psi_{12})$
S_{R13b}	$1/\sqrt{8}(\Psi_1 - \Psi_3 + \Psi_4 + \Psi_6 - \Psi_7 - \Psi_8 + \Psi_9 - \Psi_{11})$
S_{R13c}	$1/\sqrt{8}(-\Psi_2 + \Psi_4 + \Psi_5 - \Psi_6 - \Psi_7 + \Psi_8 - \Psi_{10} + \Psi_{12})$

Tab A-3- Coordenadas de simetria do H_2SiO_2

A partir do conhecimento das coordenadas de simetria do $H_8Si_8O_{12}$, podemos construir a matriz de transformação U . Esta matriz representa uma parte do arquivo de entrada do programa FPERT, quando a opção de simetrização é requerida.

Tomando como exemplo, a coordenada de simetria S_1 :

$$S_1 = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 + R_7 + R_8$$

Os elementos u_{1K} da matriz U são:

$$\begin{array}{ll} u_{11} = 1 & u_{12} = 1 \\ u_{13} = 1 & u_{14} = 1 \\ u_{15} = 1 & u_{16} = 1 \\ u_{17} = 1 & u_{18} = 1 \\ u_{19} = 0 & \\ \vdots & \\ u_{1K} = 0 & \text{para } K=9 \text{ à } K=92 \end{array}$$

Analogamente, podemos gerar todos os elementos u_{JK} da matriz U , que para o $H_8Si_8O_{12}$ é uma matriz (92x92).

Os resultados obtidos para as frequências calculadas, bem como as correspondentes frequências experimentais⁽²⁶⁾, são apresentadas, a seguir, na Tabela A-3.

	ODS.FREQ. (CM-1)	CALC.FREQ. (CM-1)	DIFFERENCE (CM-1)	PERCENT ERROR	WEIGHT	LAMBDA(ODS) ODS.VIB.VAL. MOMENT/ANG.MOM.	LAMBDA(CALC.) CALC.VIB.VAL. MOMENT/ANG.MOM.
1	0.0	2511.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.1704
2	2361.8	2335.0	-33.2	-1.44	0.4761	0.11171	0.1120
3	2274.0	2274.4	0.4	0.02	0.0710	0.04676	0.0472
4	0.0	2245.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0297
5	0.0	2235.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0401
6	0.0	2232.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0507
7	0.0	2227.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0651
8	0.0	2221.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0825
9	0.0	1933.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0177
10	0.0	1896.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.1154
11	0.0	1781.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0704
12	0.0	1685.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07282
13	0.0	1519.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06086
14	0.0	1440.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.02254
15	0.0	1427.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.0106
16	0.0	1424.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.19548
17	0.0	1414.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.17081
18	0.0	1411.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.17457
19	0.0	1397.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.15079
20	0.0	1392.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.14302
21	0.0	1391.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.14034
22	0.0	1373.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.11190
23	0.0	1363.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.09540
24	0.0	1357.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.08584
25	0.0	1347.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07045
26	0.0	1344.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06433
27	0.0	1317.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.02223
28	0.0	1217.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.07360
29	0.0	1212.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06586
30	0.0	1184.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.02647
31	0.0	1175.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.01305
32	1140.0	1159.7	-19.7	-1.72	0.0103	0.75571	0.79235
33	0.0	1157.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.70944
34	0.0	1123.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.74320
35	0.0	1089.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.69090
36	0.0	1044.7	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.64301
37	0.0	1017.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.60760
38	0.0	981.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.56776
39	0.0	974.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.55785
40	0.0	951.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.53523
41	932.4	932.5	-0.1	-0.01	0.4638	0.51223	0.51234
42	0.0	913.9	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.49430
43	0.0	910.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.48819
44	891.0	885.6	5.4	0.60	0.5079	0.46775	0.46211
45	870.0	875.7	2.3	0.26	0.5231	0.45420	0.45105
46	0.0	871.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.44730
47	0.0	857.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.43316
48	0.0	846.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.42181
49	0.0	830.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.40596
50	0.0	811.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.39031
51	0.0	797.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.37706
52	697.3	701.5	-4.2	-0.60	0.8292	0.20651	0.20997
53	0.0	684.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.27502
54	0.0	607.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.21719
55	0.0	585.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.20172
56	0.0	570.1	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.19147
57	566.0	568.8	-0.8	-0.14	1.2050	0.11477	0.11639
58	0.0	541.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.17294
59	0.0	518.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.15037
60	500.0	507.6	-7.6	-1.52	1.6129	0.14730	0.15181
61	0.0	476.2	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.13351
62	0.0	472.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.13127
63	468.0	462.5	5.5	1.17	1.8410	0.12905	0.12604
64	456.0	451.2	4.8	1.06	1.9392	0.12251	0.11993
65	0.0	423.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.10562
66	0.0	415.8	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.10188
67	399.0	385.7	13.3	3.33	2.5320	0.09300	0.08767
68	0.0	344.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06972
69	0.0	324.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.06199
70	0.0	277.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.04532
71	0.0	240.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.03408
72	0.0	219.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.02846
73	0.0	194.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.02231
74	0.0	181.5	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.01940
75	0.0	177.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.01854
76	0.0	133.4	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.01049
77	0.0	99.3	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00500
78	0.0	16.6	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00016
79	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
80	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
81	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
82	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
83	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
84	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
85	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
86	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
87	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
88	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
89	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
90	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
91	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000
92	0.0	0.0	0.0	0.00	0.0000	0.00000	0.00000

AVERAGE ERROR: 8.76 CM-1 OR 1.100 PERCENT, SCALE FACTOR FOR WEIGHTS = 23757e1

REFERÊNCIAS

- [1] Gogelashvili K.S., Karlov I.V., Orlov A.I., Petrov R.P., Petrov Ya.I. and Prokhorov A.M. - JETP Lett 21, 640 (1975).
- [2] B.A.Morrow, J.A.Cody and L.S.M.Lee - J. Phys Chem. 79, 2045 (1975).
- [3] Kiselev A.V., Lygiu V.I. - Kolloid Zh.(Sov.J.Colloids) 21, 58 (1959).
- [4] S.Leroy, C.Boiziau, J.Perreau, C.Reynaud, G.Zalczer, G.Lécayon and C.Le Gressus - Journal of Molecular Structure, 281(1985).
- [5] G.Lécayon, Y.Rouizem, C.Le Gressus, C.Reynaud, C.Boizian, C.Juret - Chemical Letters, 91 (1982).
- [6] H.Fuhrer, V.B.Kartha, K.G.Kidd, P.J.Krueger and H.H.Mantsch - Computer Programs for Infrared Spectrophotometry National Research Council Canada - N.R.C.C. Bulletin No15, (1976).
- [7] E.B.Wilson - J.Chem.Phys. 7, 1047 (1938); 9, 76 (1941).
- [8] G.M.Murphyand J.E.Rosenthal - Reviews of Modern Physics, vol.8 (1936).
- [9] "Molecular Vibration, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra" - E.B.Wilson, J.C.Decius and P.C.Cross.
- [10] B.L.Crawford Jr. - J.Chem.Phys., 21, 1108 (1953).
- [11] Kilptric - J.Chem.Phys.,16, 749 (1948).
- [12] J.R.Nilsen and L.H.Berryman - J.Chem.Phys., 17, 659 (1949).
- [13] T.Venkatarayudo - Proc.Indian Acad.Sci.,A, 17, 75 ,1941

- [14] "Gruppentheorie" - E. Wigner, E. A. Arbos, Mich, 1944 .
- [15] Xueming Yang, C.A. Rogaski, and A.M. Wodtke - J. Opt. Soc. AM. B. 7, (1990).
- [16] E.C. Sutton, G.A. Blake, R. Genzel, C.R. Masson, and T.G. Phillips - Astrophys. J. 311, 921-929 (1986).
- [17] R.B. Loren and L.G. Mundy - Astrophys. J. 286, 232-251 (1984).
- [18] I. Nakagawa and T. Shimanouchi - Spectrochim. Acta 18, 513 (1962).
- [19] G.C. Lie, Sigid. D. Peyerimhoff, Robert J. Buenker - The Journal of Chemical Physics, vol. 75, No 6, 2892 (1981).
- [20] G. Strey and I.M. Mills - Molecular Physics, vol. 26, No 1, 129-138.
- [21] J.L. Duncam - Spectrochim. Acta 20, 1197 (1964)
- [22] M.G. Krishna Pillai and Forrest F. Cleveland J. Mol. Spect. 5, 212 (1960).
- [23] Tsutomu Fukuyama and Kozo Kuchitsu - J. Mol. Structure, 5, 131 (1970).
- [24] Arthur Rosemberg and J. Paul Devlin - Spectrochim. Acta, 21 (1965).
- [25] V.W. Day, W. Klemperer, V.V. Maiz, D.M. Millar - J. Am. Chem. Soc., 107, 8262 (1985).
- [26] P. Bornhauser and G. Calzaferri, Spectrochimica Acta, vol. 46A. No 7, pag. 1045-1056 (1990).
- [27] M. Gussoni and Zerbi, J. Molec. Spectrosc. 26, 485 (1986).