

**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Investigação quântica das intensidades  
vibracionais no infravermelho de  
hidrocarbonetos**

**Helen Graci Coelho de Meneses**

**Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns**

**Março/2010**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

M524i Meneses, Helen Graci Coelho de.  
Investigação quântica das intensidades vibracionais  
no infravermelho de hidrocarbonetos / Helen Graci  
Coelho de Meneses. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Roy Edward Bruns.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química.

1. Intensidades vibracionais. 2. Hidrocarbonetos.  
3. Teoria de perturbação de Moller-Plesset. 4. Interação  
de configuração quadrática. I. Bruns, Roy Edward.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Química. III. Título.

**Título em inglês:** Quantum chemical investigation of the infrared vibrational intensities of the hydrocarbons

**Palavras-chaves em inglês:** Vibrational intensities, Hydrocarbons, Moller-Plesset perturbation theory, Quadratic configuration interaction

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Roy Edward Bruns (orientador), Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira (IQ-UFG), Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 01/03/2010

*Aos meus pais Eleno e Gracileide, e meus irmãos Márcio, Carlos, Cláudia e Thaís.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Roy Edward Bruns, pela orientação, paciência e também pela amizade.
- Aos Profs. Pedro A. M. Vazquez, Yoshiyuki Hase, Yuji Takahata, Nelson H. Morgon e Rogério Custodio pelos cursos ministrados.
- Ao Prof. Anselmo Elcana, pelos ensinamentos na iniciação científica.
- A minha família, pelo apoio e carinho.
- A Prof<sup>a</sup>. Luciana Lopes.
- Aos meus amigos, em especial Mariana Godinho.
- Aos colegas de trabalho Patrícia, Arnaldo, Sérgio, Livia pela boa convivência e especialmente João Viçoso pelo auxílio neste trabalho.
- Aos colegas do corredor.
- As minhas ex-colegas de graduação: Fabiana, Gilcimeire, Renata e Carolina que estão trilhando outros caminhos.
- A Marcos Meni, pelo companheirismo na maior parte destes anos em Campinas.
- Aos funcionários da CPG em especial Izabel Calasso.
- A CAPES pela bolsa concedida.

# CURRICULUM VITAE

## Formação Acadêmica

2002 - 2006 – Graduação em Química - Bacharelado.

Universidade Federal de Goiás, UFG Brasil

2007-2010 – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Mestrado em Química (em andamento, bolsista CAPES)

Campinas-SP, Brasil

## Participação em eventos

1- *Cálculo das Intensidades no Infravermelho de hidrocarbonetos nos níveis MP2 e QCISD com as bases 6-311++G(3d,3p) e cc-pVTZ.* . Helen Graci C. De Menezes, Roy E. Bruns. XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica – SBQT. Local : Poços de Caldas - MG. 2009

2 - *Estudo de Bases e Métodos para Cálculo de Intensidades no Infravermelho das Moléculas H<sub>2</sub>O, HF, HCN, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.* 2007. Helen Graci C. De Menezes, Roy E. Bruns, João V. Junior. XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica – SBQT. Local : Poços de Caldas - MG. 2007

3 - *Cargas NBO e Energias de Camadas Internas.* Helen G. C. de Menezes, Anselmo E. de Oliveira. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Local: Poços de Caldas - MG. 2005.

4 - *Cargas NBO e Energias de Raios -X.* Helen G. C. de Menezes, Anselmo E. de Oliveira. XII ENEQ, III ECOQ, XII ECODEC, V SEMANA DO QUÍMICO (UFG, UEG, UnB, CEFET-GO). 2004.

## Experiência em ensino

2009/1º semestre – Estágio Docente (PED C) – Química Orgânica Experimental II turma C. Carga horária: 12 horas semanais.

2008/2º semestre – Estágio Docente (PED C) - Físico-Química Experimental II Carga horária: 12 horas semanais.

03/2006 – 12/2006 – Monitoria: Química, Geografia e Biologia, (Monitoria). Carga horária: 12 horas semanais.

## RESUMO

**Título:** Investigação quântica das intensidades vibracionais no infravermelho de hidrocarbonetos

**Autor:** Helen Graci Coelho de Menezes

**Orientador:** Roy Edward Bruns

**Palavras-chave:** Intensidades vibracionais, Hidrocarbonetos, Teoria de perturbação de Möller-Plesset, Interação de Configuração Quadrática.

Neste trabalho investigamos se o método QCISD e o conjunto de base de cc-pVTZ apresentariam resultados mais próximos das intensidades experimentais no infravermelho do que as obtidas dos cálculos usando o método MP2 e a função de base 6-311++G(3d,3p) para os hidrocarbonetos. Nos níveis com o método QCISD o erro rms foi de 4,7 km/mol para as duas bases enquanto que no nível MP2/6-311++G(3d,3p) foi de 7,6 km/mol e para o nível MP2/cc-pVTZ 9,0 km/mol. Foi observado que para as intensidades o efeito do método é maior que o efeito da base e que o efeito de interação método base, em geral, é muito pequeno. Também foi avaliado, através de um planejamento fatorial, se os parâmetros CCFDF (Charge-Charge Flux-Dipole Flux) dependem sensivelmente do método e da base utilizados no cálculo. Para as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas médias do momento dipolar em termos de coordenadas cartesianas, de um modo geral, a base tem efeitos maiores do que o método e o efeito de interação entre método e base é muito pequeno. Entretanto, para a derivada total o efeito do método é maior do que o da base, o que é consistente com os resultados para as intensidades. Os cálculos foram feitos para moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), aleno ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), propino ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) e ciclo-propano ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ).

## ABSTRACT

**Title:** Quantum chemical investigation of the infrared vibrational intensities of the hydrocarbons

**Author:** Helen Graci Coelho de Menezes

**Thesis Advisor:** Roy Edward Bruns

**Key words:** vibrational intensities, hydrocarbons, Möller-Plesset perturbation theory, Quadratic configuration interaction

The QCISD quantum method and cc-pVTZ basis set were investigated relative to the second order Möller-Plesset level and 6-311G++(3d,3p) basis set for calculating accurate infrared vibrational intensities of fundamental bands of the hydrocarbons. The QCISD results for both basis sets had root mean square errors of  $4.7 \text{ km mol}^{-1}$  whereas at the Möller-Plesset level, the 6-311++G(3d,3p) basis set provided a  $7.6 \text{ km mol}^{-1}$  error and the cc-pVTZ basis, a  $9.0 \text{ km mol}^{-1}$  error. The effects of changing the quantum method on the intensities were larger than the effects of changing basis sets. Furthermore their interaction effects were small. Also by means of a factorial design, the sensitivities of charge - charge flux – dipole flux (CCFDF) parameters to quantum level and basis set changes were evaluated. The basis set change provoked a larger effect on the charge, charge flux and dipole flux contributions to the mean dipole moment derivative than did the change in quantum level. On the other hand, the total mean dipole moment derivative is more sensitive to changes in the quantum method than the basis set, consistent with the finding for the intensities. Calculations were carried out on methane ( $\text{CH}_4$ ), ethane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), acetylene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), allene ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), propene ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) and cyclopropane ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ).

## Lista de abreviaturas

CC	Coupled-Cluster
CCDFD	Charge-Charge Flux-Dipole Flux
CCFO	Charge-Charge Flux-Overlap
cc-pVTZ	correlation-consistent polarized Valence Triple Zeta
CI	Configuration Interaction
CISD	Configuration Interaction Single and Double
DFT	Density Functional Theory
GAPT	Generalized Atomic Polar Tensor
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree-Fock
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
MP2	Möller-Plesset second order perturbation theory
QCISD	Quadratic Configuration Interaction with Single and Double
QTAIM	Quantum Theory Atoms in Molecules
rms	Root Mean Square
RSPT	Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory
STO	Slater Type Orbital

# ÍNDICE

<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivos.....</b>	<b>4</b>
<b>3 Metodologia</b>	
<b>3.1 Métodos e Bases</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Teoria, cargas e dipolos QTAIM.....</b>	<b>11</b>
<b>3.3 Momento dipolar molecular.....</b>	<b>13</b>
<b>3.4 O modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo em coordenadas cartesianas....</b>	<b>14</b>
<b>3.5 Cálculo das derivadas que constituem as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF utilizando cargas e dipolos QTAIM.....</b>	<b>17</b>
<b>3.6 Conversão das derivadas do momento dipolar de coordenadas Cartesianas para coordenadas normais e o cálculo de intensidades vibracionais.....</b>	<b>18</b>
<b>3.7 Interpretação física das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF.....</b>	<b>19</b>
<b>4. Cálculos.....</b>	<b>20</b>
<b>5. Resultados e Discussões</b>	
<b>5.1 Comparação dos Métodos e Bases Quânticas ligação.....</b>	<b>22</b>
<b>5.2 Parâmetros CCFDF .....</b>	<b>31</b>
<b>6. Conclusão.....</b>	<b>37</b>
<b>7. Referências.....</b>	<b>38</b>
<b>Anexo.....</b>	<b>42</b>

# 1. Introdução

Muito do conhecimento existente sobre a estrutura da matéria é baseado em estudos espectroscópicos. Como exemplo das formas pelas quais a espectroscopia contribui para o conhecimento da estrutura atômica e molecular podem-se citar as medidas do comprimento de onda de linhas e bandas espectrais que permitem determinar seus níveis energéticos. Medidas de intensidades de absorção no infravermelho são úteis para verificar a distribuição eletrônica em moléculas, a qual pode ser estimada a partir de soluções aproximadas da equação de Schrödinger. A interpretação das intensidades das bandas de espectros na região do infravermelho é um dos métodos que tem desempenhado um importante papel na elucidação de estruturas eletrônicas. Tais informações são de grande importância para químicos e físicos <sup>(1)</sup>.

Considerando a lei de Beer e que  $I = I_0 e^{-ac\ell}$ , a intensidade integrada,  $A$ , é usualmente definida como a integração do coeficiente de absorvidade molar,  $a$ , sobre as frequências compreendidas pela banda rotovibracional, e é representada pela equação

$$A = \int_{banda} a(\nu) d\nu = \frac{1}{c\ell} \int_{banda} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu \quad (1.1)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente na amostra,  $I$  a intensidade transmitida,  $c$  a concentração da amostra e  $\ell$  o comprimento do caminho ótico. Assim, pode-se determinar experimentalmente as intensidades das bandas de espectros na região do Infravermelho, conhecendo-se o comprimento do caminho da cela de absorção (caminho ótico), a concentração da amostra na cela e a

medida fotométrica necessária para determinar  $I_0$  e  $I$  como função do número de onda da radiação<sup>(2)</sup>.

É importante que as intensidades medidas sejam em fase gasosa por permitir, em boa aproximação, que as interações moleculares sejam desprezadas e os resultados podem ser interpretados em termos de parâmetros intramoleculares.

A interpretação teórica das intensidades na região do infravermelho é bastante complexa devido ao desconhecimento do comportamento da estrutura eletrônica durante as vibrações moleculares. Para o cálculo da intensidade teórica, considera-se a Aproximação Duplamente Harmônica<sup>(3)</sup> onde o campo de força molecular é descrito por um potencial harmônico e a dependência do momento dipolar elétrico nas coordenadas normais de vibração é expandida em série de Taylor até o termo de primeira ordem. Dessa forma, a intensidade da  $i$ -ésima banda fundamental,  $A_i$ , é proporcional ao quadrado da derivada do vetor momento dipolar,  $\vec{p}$ , em relação a  $i$ -ésima coordenada normal de vibração da molécula,  $Q_i$ , representada por

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} d_i \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (1.2)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $c$  a velocidade da luz e  $d_i$  a degenerescência do  $i$ -ésimo modo normal de vibração<sup>(4)</sup>.

Há vários métodos mecânicos quânticos usados para o cálculo dessas intensidades. Dentre as várias metodologias, as que incluem correlação eletrônica apresentam melhores resultados nos cálculos de propriedades químicas como as intensidades<sup>(5-6)</sup>. Alguns desses métodos são os *ab initio* MP, QCISD, CC e CI<sup>(7)</sup>.

O nosso grupo de trabalho vem, há algum tempo, utilizando cálculos com o método MP2 e o conjunto de base 6-311++G(3d,3p)<sup>(8)</sup> no estudo de moléculas cujas intensidades fundamentais já foram medidas em laboratório<sup>(9)</sup>. Um interesse do grupo era verificar novos níveis de cálculo para as intensidades. Como o método QCISD é computacionalmente mais vantajoso comparado com o CC e o

Cl, isso o tornou uma boa escolha para o estudo. Quanto à base, a cc-pVTZ<sup>(10)</sup> pertence a um família de base apropriadas para cálculos que envolvam correlação eletrônica, além do fato de que apesar do formalismo bastante diferente da 6-11++G(3d,3p), o número de funções contraídas usadas não é muito diferente entre as duas.

Também nosso grupo de pesquisa tem utilizado com sucesso o modelo CCFDF/QTAIM<sup>(11)</sup> no estudo de moléculas lineares<sup>(12)</sup>, fluorclorometanos<sup>(13)</sup>, dihaloetilenos<sup>(14)</sup>, moléculas AB<sub>3</sub> (A = N, P; B = H, F)<sup>(15)</sup> e moléculas X<sub>2</sub>CY (X = F, Cl; Y = O, S)<sup>(16)</sup>. Esse modelo descreve as mudanças no momento de dipolo molecular durante vibrações em termos de três contribuições: carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo (CCFDF), usando a teoria quântica “Átomos em Moléculas” (QTAIM) proposta por Bader e colaboradores<sup>(11)</sup>. Um dos principais resultados obtidos foi a observação de que a contribuição do fluxo de carga está negativamente correlacionada com a contribuição do fluxo de dipolo.

Neste trabalho investigamos as intensidades e os parâmetros CCFDF das moléculas de alguns hidrocarbonetos, devido ao número relativamente reduzido de elétrons, o que possibilita a realização de cálculos mais completos.

## 2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram: determinar se o método QCISD e a base cc-pVTZ resultam em intensidades fundamentais na região do infravermelho de hidrocarbonetos mais exatas do que aquelas calculadas usando o método MP2 e a base 6-311++G(3d,3p); e avaliar as sensibilidades dos parâmetros CCFDF quanto ao método e do conjunto de base.

## 3 - Metodologia

### 3.1- Métodos e bases

O método *ab initio* mais simples baseia-se na aproximação HF e uma maneira de compensar tal aproximação é resgatar a correlação eletrônica. Para isso foram desenvolvidos vários métodos, denominados pós Hartree-Fock como os métodos da teoria de perturbação e de Interação de Configuração (CI). Os métodos da teoria de perturbação de muitos corpos e CC usam esquemas perturbativos para se obter a energias de correlação eletrônica. Dentre as formulações perturbativas básicas, a mais popular é a Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT), onde a idéia central é dividir o Hamiltoniano em duas partes, sendo uma o hamiltoniano não perturbado,  $H^{(0)}$  – que possui autofunções conhecidas – e a outra parte a perturbação  $V$  como mostra a equação 3.1,

$$H = H^{(0)} + \lambda V \quad (3.1)$$

onde  $\lambda$  é uma constante arbitrária.

Na química quântica a forma de perturbação mais usada é o RSPT com a partição do hamiltoniano eletrônico proposto por Möller-Plessett, chamada de Teoria de Perturbação de Möller-Plessett (MP) ou Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT). Na teoria MP a partição escolhida define o Hamiltoniano não perturbativo como

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^N H_i^{HF} \quad (3.2)$$

onde  $H_i^{HF}$  é o operador de Fock e a soma em  $i$  é sobre os elétrons do sistema<sup>(17-18)</sup>.

A forma mais simples do MP é a aproximação de primeira ordem que gera a energia Hartree-Fock, já a aproximação de segunda ordem resulta no método MP2 que é definido pela equação 3.3, sendo que  $E_0^{(2)}$  tem sempre sinal negativo.

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)} \quad (3.3)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{\left( \int \Phi^* V \Phi d\tau \right)^2}{E_0^{(0)} - E_{ab}^{rs}}$$

onde  $E_{HF}$  é a energia Hartree-Fock;  $E_0^{(2)}$  é a correção de ordem 2 na energia; os índices  $a, b$  representam os orbitais ocupados no determinante de HF; e  $r, s$  os orbitais virtuais<sup>(19)</sup>. O método MP2 inclui apenas substituições duplas porque de acordo com o teorema de Brillouin,<sup>(20)</sup> as excitações simples não interagem diretamente com o determinante de HF.

Em termos computacionais, o método MP2 é razoavelmente barato, sendo o mais econômico para incluir correlação eletrônica. Com esse método é possível obter de 80 a 90% da energia de correlação.<sup>(21)</sup>

O método CC é um método alternativo ao MP capaz de fornecer a energia de correlação eletrônica de maneira sistemática e bastante eficiente. Nesse método, um sistema de muitos elétrons é tratado separando-o em vários aglomerados (“clusters”) com poucos elétrons. Assim, é feito o cálculo das interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e depois entre diferentes aglomerados.

No método full CI a função de onda eletrônica é escrita como uma combinação linear de determinantes de Slater contendo todas as excitações com os coeficientes dessa combinação determinados pelo Teorema Variacional. Apesar do método interação de configuração ser relativamente simples e bastante abrangente, em termos de formalismo, a convergência da função de onda é muito lenta o que a torna muito extensa e de difícil manipulação.

Proposto por Pople *et al*<sup>(22)</sup>, o método QCISD tem uma abordagem intermediária entre o CI e CC. Nesse método foram inclusas substituições simples

e duplas modificando as equações do método CI de forma a restaurar a sua extensividade, porém perdendo o caráter variacional. Definindo a função de onda CISD (Interação de Configuração incluindo substituições Simples e Duplas) em termos de operadores de cluster (equação 3.4), a energia e as amplitudes do cluster podem ser obtidas pelas equações 3.5a a 3.5c:

$$\Phi_{CISD} = (1 + T_1 + T_2)\Phi_0 \quad (3.4)$$

$$\int \Phi_0 \hat{H} T_2 \Phi_0 d\tau = E_{corr} \quad (3.5a)$$

$$\int \Phi_a^r V (T_1 + T_2) \Phi_0 d\tau = t_a^r E_{corr} \quad (3.5b)$$

$$\int \Phi_{ab}^{rs} V (1 + T_1 + T_2) \Phi_0 d\tau = t_{ab}^{rs} E_{corr} \quad (3.5c)$$

onde  $T_1$  e  $T_2$  são operadores do cluster, os coeficientes  $t$  são chamados de amplitudes do cluster; os índices  $a, b$  representam os orbitais ocupados no determinante de HF e  $r, s$  os orbitais virtuais.

Os lados esquerdos das equações 3.5a a 3.5c são lineares em  $t$ , enquanto os lados direitos são quadráticos. Esse fato leva à não extensividade do método CISD. Dessa forma, a proposta do método QCISD é incluir termos quadráticos em  $T_1$  e  $T_2$  no lado esquerdo das equações acima para cancelar os termos não-físicos no lado direito. Assim, as equações tomam a forma dada pelas equações 3.6a a 3.6c e levam a uma energia extensiva <sup>(17)</sup>.

$$\int \Phi_0 \hat{H} T_2 \Phi_0 d\tau = E_{corr} \quad (3.6a)$$

$$\int \Phi_a^r V (T_1 + T_2 + T_1 T_2) \Phi_0 d\tau = t_a^r E_{corr} \quad (3.6b)$$

$$\int \Phi_{ab}^{rs} V \left( 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 \right) \Phi_0 d\tau = t_{ab}^{rs} E_{corr} \quad (3.6c)$$

Para resolver tanto a equação de HF, como as equações advindas com os métodos pós HF, devemos escolher uma função matemática capaz de descrever

de forma conveniente um sistema multieletrônico (função de base). Existem dois tipos de funções de base comumente usados em cálculos de estrutura eletrônica: tipo Slater (STO) e tipo Gaussianas (GTO), representados nas equações abaixo:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \quad (STO) \quad (3.7)$$

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\alpha r^2} \quad (GTO) \quad (3.8)$$

onde  $N$  é a constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são os harmônicos esféricos,  $\xi$  é o expoente do orbital de Slater e  $\alpha$  é o expoente do orbital de Gaussian.

As integrais das funções de base Gaussianas são relativamente mais fáceis de serem calculadas do que as funções de base de Slater. No entanto, funções Gaussianas não são as melhores funções de base, pois se comportam diferentemente do orbital atômico. Para contornar esse problema ajusta-se um orbital do tipo Slater pela combinação linear de funções Gaussianas primitivas. Essa combinação gera as funções de base contraídas representadas pela equação abaixo:

$$\chi(CGTO) = \sum_i^L a_i \chi_i(PGTO) \quad (3.9)$$

onde  $L$  é o número de Gaussianas primitivas,  $a_i$  é o coeficiente de contração, CGTO funções contraídas e PGTO funções primitivas. Esse procedimento gera as funções do tipo STO-LG<sup>(14)</sup>. Usualmente  $3 \leq L \leq 6$  (seis gaussianas primitivas dão representação razoavelmente precisa ao orbital de Slater).

A flexibilidade é muito mais importante para a camada de valência do que para a camada interna quimicamente menos ativa. É costume tratar essa última no nível de conjunto de base mínima e usar uma função de base de melhor qualidade somente na camada de valência. Esse é o princípio das funções split-valence<sup>(23)</sup>, onde os orbitais internos são representados por funções single e double- $\xi$ , enquanto os orbitais de valência são representados por um número maior de funções de base.

A contração das funções de base diminui a flexibilidade da base, mas reduz significativamente os custos computacionais. Há dois tipos de contração, o segmentado e o geral. Nos conjuntos de bases contraídas desenvolvidas por Pople e colaboradores, usa-se a contração segmentada, onde cada função de base primitiva contribui somente para uma função contraída. A equação 3.10 mostra um exemplo de como uma base com 10 funções pode ser contraída em uma com 3. As três funções contraídas são obtidas: 1 – através das combinação linear de 6 funções primitivas para gerar uma contraída; 2 – através da combinação linear de 3 funções primitivas para gerar uma contraída; 3 – um função primitiva.

$$\begin{aligned}\chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^6 a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=7}^9 a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_3(CGTO) &= \chi_{10}(PGTO)\end{aligned}\quad (3.10)$$

Como exemplo das funções de base de Pople pode se citar 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G e 6-311G, sendo que o primeiro número indica o número de primitivas gaussianas usadas na contração para representar orbitais atômicos de camada interna. Os números depois do hífen indicam o número de primitivas usadas para os orbitais atômicos de valência. Assim, se há dois números, é uma base double- $\xi$  e se há três números é uma triple- $\xi$ .

Em outro método de contração utilizado, a contração geral, um conjunto de primitivas é usado em todas funções de base contraídas, porém os coeficientes de contração são diferentes para cada função contraída. Na equação 3.11 exemplifica como é feita a contração geral.

$$\begin{aligned}\chi_1(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} a_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_2(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} b_i \chi_i(PGTO) \\ \chi_3(CGTO) &= \sum_{i=1}^{10} c_i \chi_i(PGTO)\end{aligned}\quad (3.11)$$

Exemplos de conjunto de bases de split-valence usando contração geral são as bases de Dunning *et al* cc-pVDZ, cc-pVTZ, etc.. Essas bases têm sido designadas especificamente para trabalhos de efeitos de correlação.<sup>(21)</sup>

Para melhorar a descrição das distorções da nuvem eletrônica no ambiente molecular, inclui-se no conjunto de base funções de polarização. Geralmente, orbitais de alto número quântico azimutal,  $l$ , maior que aqueles envolvidos na camada de valência dos átomos livres, são chamados funções de polarização. Nas bases de Pople, o uso de funções de polarização é denotado por asterisco como, por exemplo, 6-31G\* ou 6-31G\*\*, onde um asterisco indica o orbital d nos átomos pesados (primeira e segunda linha da tabela periódica), enquanto o segundo asterisco denota que funções tipo p são também consideradas nos átomos de hidrogênio. Nessa notação, \* e \*\* são equivalentes à (d) e (d, p) sendo também encontradas as representações 6-31G(d) ou 6-31G(d, p).

Em certas aplicações é necessário incluir funções com pequenos valores para os expoentes dos orbitais dentro do conjunto de base. Essas funções variam suavemente com a distancia  $r$  e são ditas difusas. Nas bases de Pople, a presença de funções difusas é indicada pelo sinal '+', assim 6-31+G(d) indica que funções difusas foram adicionadas no átomo mais pesado e na base 6-311++G, a adição de funções difusas ocorreu também nos átomos de hidrogênio.

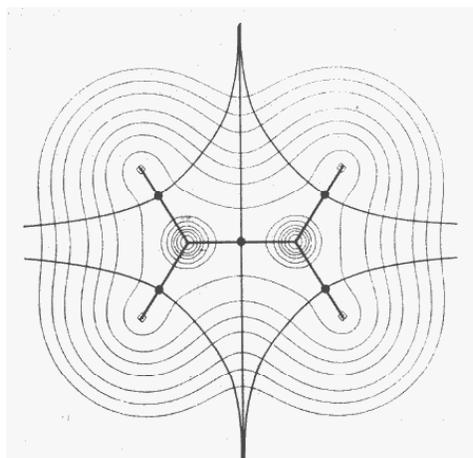
Nos conjuntos de bases de Dunning, cc-pVnZ, as funções difusas nos átomos são representadas pelo prefixo 'aug'. Além disso, um conjunto de funções difusas é adicionado para cada momento angular presente na função. Então, aug-cc-pVTZ tem funções difusas do tipo s, p, d e f nos átomos pesados e funções difusas s, p e d para átomos de hidrogênio e hélio.<sup>(18)</sup>

### 3.2 - Teoria, cargas e dipolos QTAIM

Desenvolvida por Bader e colaboradores, a teoria QTAIM <sup>(11,24-26)</sup> é uma poderosa extensão da mecânica quântica que propõe uma maneira de se definir átomos em moléculas e de se calcular as propriedades moleculares somando-se as contribuições de cada átomo para essa propriedade.

De acordo com essa teoria, os limites espaciais de um átomo na molécula são definidos em termos das características topológicas da densidade eletrônica molecular. Essa densidade,  $\rho(\vec{r})$ , é o veículo de expressão dessa teoria e representa a probabilidade de se encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons de uma molécula em um volume infinitesimal em torno de um ponto do espaço molecular.

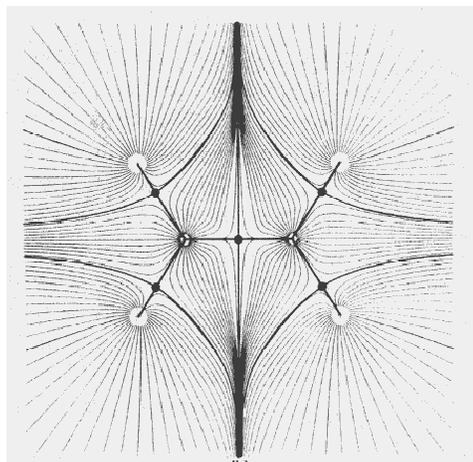
A densidade eletrônica é geralmente representada em desenhos ilustrativos por linhas de contorno, conforme mostra a *Figura 1*, onde cada uma dessas linhas representa uma região do espaço molecular onde a densidade é constante.



*Figura 1* – Mapa de contorno da densidade eletrônica para o etileno.<sup>(11)</sup>

Uma vez que essa densidade é uma grandeza escalar, ou seja, a cada ponto espacial está associado um valor, a sua análise pode ser complicada, sobretudo em três dimensões. Nesse sentido, é conveniente tomar a sua primeira derivada, a qual é chamada de campo vetor gradiente,  $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$ . Assim, cada ponto do espaço molecular está associado a um valor e a uma direção, de maneira a

criar uma estrutura topológica mais simples de ser interpretada, conforme mostra a *Figura 2*.



*Figura 2* – Campo vetor gradiente (bidimensional) e superfícies de fluxo zero para o etileno.<sup>(11)</sup>

Os pontos em que essa derivada é nula são chamados de pontos críticos (mínimo, máximo e sela) e são importantes na identificação das características topológicas da densidade eletrônica de uma molécula.

O limite externo de um átomo na molécula é por definição a linha de contorno cuja densidade eletrônica é 0,001 ua. Adotando esse critério, geralmente se garante que mais do que 99% da densidade eletrônica está incluída no volume atribuído ao átomo. Já os limites internos são as superfícies de fluxo zero, as quais são regiões do espaço molecular tangenciadas pelas linhas do campo vetor gradiente, conforme pode se observar na *Figura 2*.

Após se definir o volume de um átomo na molécula, deve-se integrar a densidade eletrônica sobre o mesmo, utilizando o operador adequado para se obter uma determinada propriedade química. Neste trabalho utilizamos as cargas e os dipolos atômicos calculados através dessa teoria.

A carga  $q$  do átomo  $i$  é obtida da diferença entre a carga nuclear  $Z_i$  e a carga associada à densidade eletrônica, a qual é calculada integrando-se a densidade eletrônica sobre o volume atômico.

$$q_i = Z_i - \int \rho(\vec{r}) d\tau \quad (3.12)$$

As cargas atômicas obtidas através dessa teoria possuem dois atributos muito importantes a serem considerados no cálculo dessas quantidades. O primeiro é que a soma das cargas de todos os átomos de uma molécula neutra é nula. O segundo é que a densidade eletrônica a ser utilizada pode ser obtida tanto por cálculos *ab initio* e DFT, como experimentalmente por difração eletrônica ou por cristalografia de Raios-X.

Uma vez que a distribuição eletrônica da maioria dos átomos nas moléculas não é simétrica, o centróide de carga eletrônica não coincide com a posição do núcleo, o que implica em um dipolo no átomo. Nesse sentido, o momento dipolar do átomo  $i$  é obtido integrando-se o produto da densidade eletrônica por um vetor  $\vec{r}_i$  centrado no núcleo desse átomo.

$$m_{i,r} = -e \int \vec{r}_i \rho(\vec{r}) d\tau \quad (3.13)$$

### 3.3 - Momento dipolar molecular

Neste trabalho, o momento dipolar molecular é calculado utilizando cargas e dipolos atômicos QTAIM. A importância de se usar dipolos atômicos, e não somente cargas, é considerar não só a distribuição de cargas atômicas na molécula, mas também a assimetria da distribuição eletrônica em torno dos núcleos dos átomos.

As componentes cartesianas do momento dipolar molecular podem ser representadas por <sup>(25)</sup>

$$p_r = \sum_i q_i r_i + \sum_i m_{i,r} \quad (3.14)$$

onde  $r_i$  é o valor da coordenada cartesiana  $r$  do  $i$ -ésimo átomo na molécula e  $q_i$  e  $m_{i,r}$  são, respectivamente, a carga e o dipolo do átomo.

O primeiro termo dessa equação é a contribuição das cargas atômicas para o momento dipolar molecular e é calculado somando-se os produtos do vetor posição de cada átomo, ao longo de uma direção  $r$ , pela sua carga. O segundo termo é a contribuição dos dipolos atômicos para o momento dipolar molecular e é calculado somando-se as componentes  $r$  dos dipolos dos átomos da molécula.

### 3.4 - O modelo Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo em coordenadas cartesianas

Uma vez que se está interessado na alteração da estrutura eletrônica, é conveniente tomar a primeira derivada do momento dipolar molecular. Derivando-se uma determinada componente cartesiana do momento dipolar molecular com relação ao deslocamento de um dado átomo  $\alpha$  em uma dada direção do sistema cartesiano de coordenadas, obtêm-se as equações

$$p_{xx}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} = q_\alpha + \sum_i x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_\alpha} \quad (3.15)$$

e

$$p_{yx}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} = \sum_i y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_\alpha} \quad (3.16)$$

A equação 3.15, que representa a variação da componente  $x$  do momento dipolar molecular quando se desloca o átomo  $\alpha$  na mesma direção do sistema Cartesiano de coordenadas, é composta por três termos denominados

respectivamente de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. A equação 3.16, que representa a variação da componente  $y$  do momento dipolar molecular quando se desloca o átomo  $\alpha$  na direção  $x$  do sistema Cartesiano de coordenadas é composta por dois termos denominados respectivamente de fluxo de carga e fluxo de dipolo.

Derivando-se cada componente cartesiana do momento dipolar em relação aos deslocamentos do átomo  $\alpha$  nas três possíveis direções do sistema cartesiano, se obtém o tensor polar atômico<sup>(27,28)</sup> desse átomo, o qual é representado pela equação 3.17. Esse tensor possui a informação de como o momento dipolar molecular se altera quando um determinado átomo da molécula se desloca em relação à sua posição de equilíbrio.

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(\alpha)} & p_{xy}^{(\alpha)} & p_{xz}^{(\alpha)} \\ p_{yx}^{(\alpha)} & p_{yy}^{(\alpha)} & p_{yz}^{(\alpha)} \\ p_{zx}^{(\alpha)} & p_{zy}^{(\alpha)} & p_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

Cada elemento da matriz acima pode ser decomposto nas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF, conforme foi observado nas equações 3.15 e 3.16, resultando na equação 3.18.

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} q_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & q_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & q_\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial m_{ix}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{ix}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{ix}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{iy}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{iy}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{iy}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{iz}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{iz}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{iz}}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix}, \quad (3.18)$$

C

(Carga)

CF

(Fluxo de Carga)

DF

(Fluxo de Dipolo)

onde cada matriz representa uma das três contribuições do modelo CCFDF.

O tensor polar molecular é a justaposição dos tensores polares atômicos e contém a informação de como a estrutura eletrônica molecular se modifica durante os movimentos vibracionais de todos os átomos que constituem a molécula. Esse tensor é dado por:

$$\mathbf{P}_X = \{\mathbf{P}_X^{(1)}\mathbf{P}_X^{(2)};\mathbf{P}_X^{(N)}\} \quad (3.19)$$

onde  $N$  é o número de átomos na molécula. Usando a equação 3.18 o tensor polar molecular também pode ser reescrito em termos das três contribuições do modelo CCFDF, conforme a equação abaixo,

$$\mathbf{P}_X = \mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(CF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \quad (3.20)$$

A interpretação dos valores dos elementos do tensor polar depende da orientação da molécula relativa ao sistema de coordenadas cartesianas. No entanto, o traço do tensor polar atômico é invariante à translação e à rotação da molécula dentro do sistema de coordenadas. Por esse motivo, os espectroscopistas tentam interpretar a derivada média do momento dipolar que é dada por

$$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{3}(p_{xx}^{(\alpha)} + p_{yy}^{(\alpha)} + p_{zz}^{(\alpha)}). \quad (3.21)$$

A derivada média, assim como as derivadas individuais do momento dipolar, pode ser escrita em termos de contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo.

A derivada média do momento dipolar, ou terço do traço do tensor polar atômico, gerou interesse para químicos porque tem propriedades matemáticas semelhantes às propriedades de cargas atômicas. Inclusive Cioslowski<sup>(29)</sup> propôs que o terço do traço do tensor polar atômico seja chamado de carga GAPT.

### 3.5 - Cálculo das derivadas que constituem as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF utilizando cargas e dipolos QTAIM

A contribuição fluxo de carga possui a derivada da carga de cada átomo  $i$  da molécula em relação ao deslocamento de um determinado átomo  $\alpha$  em relação à sua posição de equilíbrio ao longo de cada eixo cartesiano  $r$ , conforme pode ser observado nas equações 3.15 e 3.16. Essa derivada foi calculada numericamente através da equação

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_\alpha} = \frac{q_i^{(+)} - q_i^{(-)}}{2\Delta r_\alpha} \quad (3.22)$$

onde  $q_i^+$  e  $q_i^-$  são, respectivamente, as cargas do átomo  $i$  após seu deslocamento nas direções positiva de  $r(x, y, z)$  e após o deslocamento na direção negativa de  $r$ . Esse deslocamento do átomo  $\alpha$  em ambos sentidos de cada eixo cartesiano em relação à sua posição de equilíbrio é realizado para simular o movimento vibracional desse átomo na molécula. Essa derivada é uma medida da alteração da carga em cada átomo  $i$  resultante da vibração molecular.

De maneira análoga, a derivada que constitui a contribuição fluxo de dipolo foi calculada numericamente através da equação:

$$\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_\alpha} = \frac{m_{i,r}^{(+)} - m_{i,r}^{(-)}}{2\Delta r_\alpha} \quad (3.23)$$

onde  $m_{i,r}^+$  e  $m_{i,r}^-$  são, respectivamente, as componentes  $r$  do momento dipolar do átomo  $i$  após o deslocamento do átomo  $\alpha$  nas direções positiva e negativa de  $r$ . Essa derivada é uma medida da alteração do dipolo em cada átomo  $i$  resultante da vibração molecular.

As derivadas das equações 3.22 e 3.23 são utilizadas para calcular os fluxos de carga e de dipolo que compõem as equações 3.15 e 3.16.

### 3.6 - Conversão das derivadas do momento dipolar de coordenadas Cartesianas para coordenadas normais e o cálculo de intensidades vibracionais

O tensor polar molecular em coordenadas cartesianas pode ser escrito em coordenadas normais usando a equação

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_X \mathbf{L}' = \left( \mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(CF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \right) \mathbf{L}' \quad (3.24)$$

onde  $\mathbf{P}_Q$  é o tensor polar molecular em coordenadas normais convertido através da matriz  $\mathbf{L}'$ .<sup>(30)</sup>

O tensor polar molecular em coordenadas normais pode ser reescrito em termos das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo.

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_Q^{(C)} + \mathbf{P}_Q^{(CF)} + \mathbf{P}_Q^{(DF)} \quad (3.25)$$

Supondo que a vibração seja harmônica e que a variação do momento dipolar ( $\mathbf{p}$ ) com respeito à geometria molecular seja linear para pequenas distorções em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade ( $A_i$ ) está relacionada com a derivada do momento dipolar molecular com respeito à  $i$ -ésima coordenada normal ( $Q_i$ ) por

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} d_i \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (3.26)$$

sendo  $N_A$  e  $c$ , respectivamente, o número de Avogadro e a velocidade da luz.<sup>(4)</sup>

### 3.7 - Interpretação física das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF

Durante muito tempo espectroscopistas utilizaram o modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap (CCFO) <sup>(23)</sup> para obter informações sobre estrutura eletrônica através de tensores polares obtidos das intensidades no espectro infravermelho de moléculas. O tensor polar atômico é expresso como uma soma de três termos. Os dois primeiros são a carga e o fluxo de carga, os quais são atribuídos ao modelo clássico de cargas atômicas e apresentam interpretação física simples. O último termo é o *overlap*, o qual é considerado uma interferência quântica originada pela sobreposição do conjunto de funções de base utilizadas na descrição do sistema. Esse termo possui valores significativos em relação aos termos clássicos, mas não apresenta uma interpretação física clássica.

Nesse sentido, o modelo CCFDF é uma evolução do modelo CCFO, pois todas as suas três contribuições são fisicamente simples de serem interpretadas. A primeira contribuição, denominada carga, se refere à alteração do momento dipolar provocada pela movimentação das cargas atômicas durante as vibrações moleculares. A segunda, chamada de fluxo de carga, diz respeito à alteração do momento dipolar causada pela transferência intramolecular de cargas atômicas durante as vibrações moleculares. E a última, denominada fluxo de dipolo, pode ser explicada pela contribuição das mudanças nas polarizações das densidades eletrônicas ao redor dos núcleos dos átomos enquanto eles vibram.

## 4. Cálculos

Os cálculos foram realizados em uma máquina *AMD 64 Opteron*. Os programas utilizados neste trabalho para os cálculos *ab initio* foram o GAUSSIAN 03<sup>(32)</sup>, o MORPHY98<sup>(33)</sup>, o PLACZEK<sup>(34; 35)</sup>.

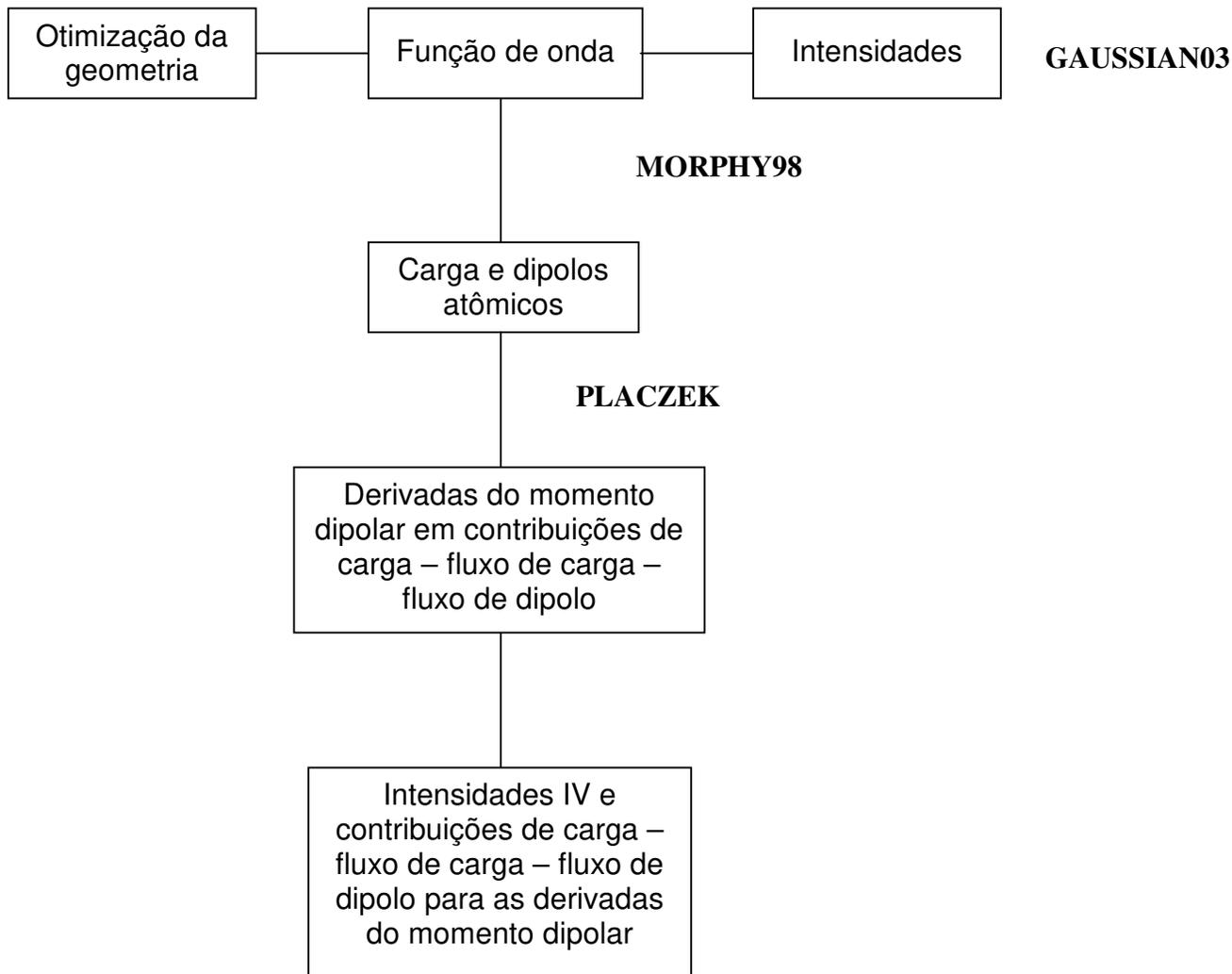
As otimizações das geometrias e as frequências vibracionais foram calculadas em nível MP2 e em nível QCISD. Os conjuntos de base empregados foram cc-pVTZ e 6-311++G(3d,3p).

A primeira etapa dos cálculos consistiu na otimização das geometrias das moléculas estudadas neste trabalho usando o programa GAUSSIAN03. Com as geometrias otimizadas a etapa seguinte foi calcular as intensidades fundamentais para essas moléculas. Nessa etapa o programa usado também foi o GAUSSIAN03.

Em seguida, foram feitos os cálculos das cargas e dipolos atômicos utilizando a metodologia QTAIM para as posições de equilíbrio dos átomos e também deslocando-os de 0,01 Å nos sentidos positivo e negativo do eixo cartesiano. Nessa etapa o programa usado foi o MORPHY98.

As cargas e os dipolos atômicos, obtidos para as geometrias de equilíbrio e para as geometrias resultantes do deslocamento individual dos átomos da molécula, foram utilizados para se calcular as derivadas do momento dipolar molecular e também suas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, em termos de coordenadas Cartesianas utilizando as equações 3.15 - 3.21. Esses cálculos foram realizados em pelo programa PLACZEK.

O diagrama a seguir ilustra, de maneira esquemática, os cálculos realizados neste trabalho.



## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 - Comparação dos Métodos e Bases Quânticas

As moléculas que fazem parte deste trabalho são: metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), aleno ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), propino ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) e ciclo-propano ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Alguns requisitos de qualidade foram adotados na escolha dos dados experimentais das intensidades usadas para comparar com as intensidade obtidas por cálculos teóricos porque para alguns hidrocarbonetos há mais de doze diferentes medidas. Assim para determinar qual dado experimental seria incluído nesse estudo, três critérios foram usados: 1) As medidas de intensidades tinham que ser para todas as bandas fundamentais da molécula; 2) Deveriam apresentar os erros de estimativas da lei de Beer; e 3) As medidas das intensidades e as estimativas tinham que ser feitas para, pelo menos, duas moléculas substituídas isotopicamente. Com isso podemos ver a qualidade das medidas por meio da regra da soma  $G^{(27)}$  e da propriedade da invariância isotópica do tensor polar atômico<sup>(36)</sup>. Para moléculas com mais de uma fonte de medida, os valores das intensidades utilizadas são as médias dos valores relatados. Para as estimativas de erros, a raiz quadrada da média da soma dos quadrados, foi considerada.

As intensidades experimentais utilizadas e suas estimativas de erros estão apresentados na tabela 1. Os dados para a molécula de metano foram obtidos de quatro diferentes estudos experimentais<sup>(37-40)</sup>, os do acetileno de três trabalhos<sup>(41-43)</sup>, do etileno<sup>(44,45)</sup> e do propino<sup>(46,47)</sup> os dados foram obtidos de duas fontes. Já para o etano<sup>(48)</sup>, o aleno<sup>(49)</sup> e o ciclo-propano<sup>(50)</sup> apenas uma única fonte foi usada.

Tabela 1 – Valores das intensidades analíticas resultantes dos cálculos teóricos e as experimentais.

Molécula	i	$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{i,exp}$	MP2/ 6-311++G(3d,3p)	MP2/ cc-pVTZ	QCISD/ 6-311++G(3d,3p)	QCISD/ cc-pVTZ
CH <sub>4</sub>	3	3019	67,5 ± 1,5	54,4	49,9	74,4	69,5
	4	1311	33,5 ± 0,8	30,8	35,7	25,4	30,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3	3282,0	70,2 ± 4,3	91,4	96,1	78,7	84,7
	5	730,0	177 ± 21	183,7	178,8	183,6	181,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9	3105,5	25,5 ± 1,8	15,2	14,4	21,8	20,7
	11	2989,5	13,9 ± 1,2	10,8	9,6	15,0	13,4
	12	1443,5	10,1 ± 0,2	8,3	8,8	7,5	8,6
	7	949,2	82,1 ± 2,5	92,9	92,1	90,4	91,1
	10	810,3	0,3 ± 0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7	2995,5	123,2 ± 1,4	101,7	95,6	130,4	124,5
	5	2915	47,8 ± 0,5	50,9	47,8	55,9	53,2
	8	1472,2	13,4 ± 0,2	16,7	16,9	15,9	14,7
	6	1379,2	4,0 ± 0,4	0,7	1,3	0,3	0,8
	9	821,5	6,1 ± 0,1	6,0	6,6	4,6	5,3
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (propino)	1	3334	44,2 ± 2,4	54,1	57,1	49,4	53,2
	2	2930	17,2 ± 3,2	14,6	9,0	17,1	15,3
	3	2142	5,3 ± 0,3	3,6	2,4	3,7	2,9
	4	1380	1,5 <sup>a</sup>	0,2	0,1	0,6	0,2
	5	930	0,8 ± 0,4	0,7	0,6	1,1	0,9
	6	2981	16,6 ± 2,9	8,9	12,8	15,3	15,3
	7	1452	17,9 <sup>a</sup>	16,3	15,6	14,5	14,3
	8	1052	0,3 ± 0,2	0,2	0,5	0,01	0,2
	9	633	87,9 ± 5,0	92,4	90,0	90,7	89,4
	10	327	16,2 ± 0,8	15,6	13,0	15,9	14,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6	3102	30,2 ± 2,5	18,6	29,4	31,0	27,9
	7	854	0,5	0,3	0,4	0,1	0,2
	8	3024	38,5 ± 2,4	30,8	16,5	43,8	41,3
	9	1438	1,8 ± 0,1	1,4	1,9	0,8	1,4
	10	1028	20,3 ± 0,3	20,7	21,8	13,3	15,3
	11	869	31,1 ± 0,6	38,0	37,9	39,2	39,5
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Aleno	5	3007	5,4 ± 1,2	0,3	0,1	2,5	2,3
	6	1957	48,8 ± 1,5	51,2	44,7	54,7	51,4

	7	1398	7,0 ± 1,6	2,5	3,3	1,7	2,5
	8	3085	4,3 ± 0,9	0,2	0,2	2,4	1,6
	9	999	8,8 ± 2,5	5,0	2,8	6,1	3,9
	10	841	91,2 ± 2,7	105,5	108,3	99,0	103,5
	11	356	14,6 ± 0,8	14	11,5	13,1	14,6

<sup>a</sup> Bandas sobrepostas. A soma das intensidades é 19,3 ± 1,3 km/mol.

A tabela 2 apresenta os valores dos erros rms para as intensidades vibracionais de cada molécula deste estudo para os quatro níveis de cálculos investigados, além dos erros rms totais para todas as moléculas. Examinando os erros globais podemos ver que o método QCISD resulta em erros marcadamente menores do que para o método MP2 para os dois conjuntos de base. Para as moléculas de metano, etano e aleno, a base cc-pVTZ gerou erros rms menores do que a 6-311++G(3p, 3d) nos cálculo usando o método QCISD . A base de Pople fornece resultados mais precisos para as moléculas de etino, eteno, propino e ciclo-propano no nível QCISD.

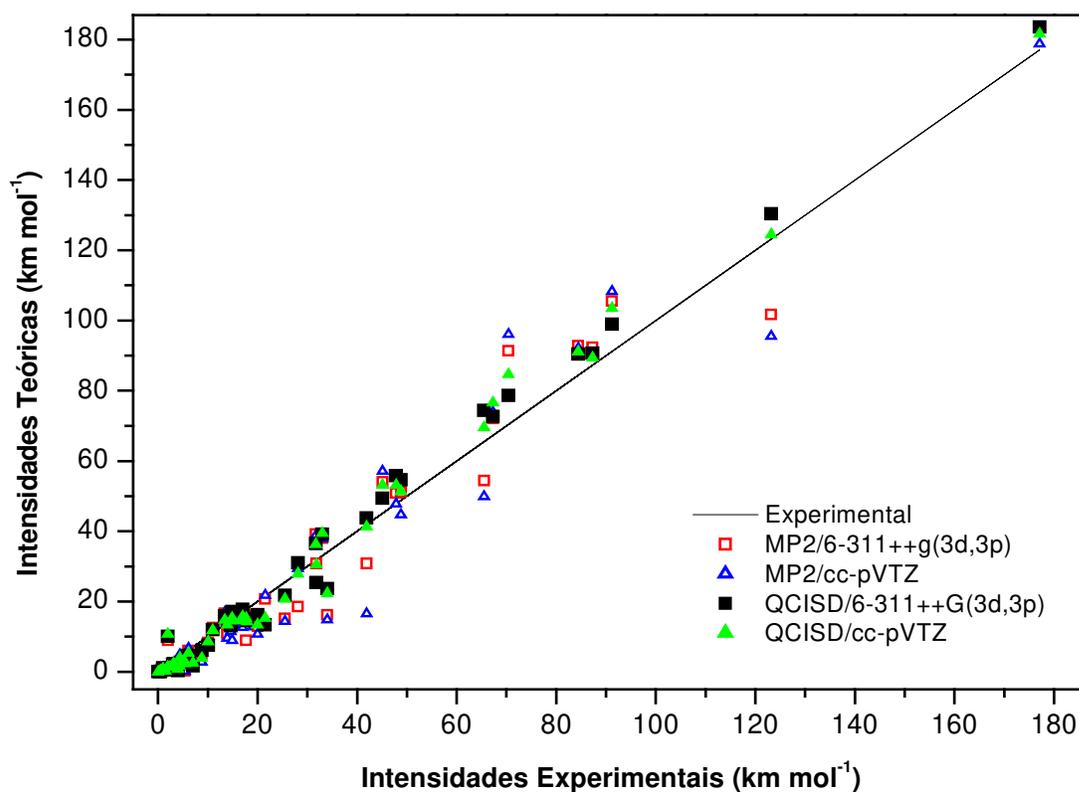
Tabela 2 – Erro rms<sup>b</sup> para cada molécula.

Molécula	Erro rms			
	MP2		QCISD	
	6-311++G(3d,3p)	cc-pVTZ	6-311++G(3d,3p)	cc-pVTZ
CH <sub>4</sub>	9,5	12,5	7,5	2,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	15,7	18,4	7,6	10,8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6,9	7,0	4,3	4,6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9,9	12,5	5,3	2,9
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (propino)	4,4	5,3	2,3	3,3
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (aleno)	6,4	7,3	4,9	4,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6,4	7,7	4,6	5,6
<b>Total</b>	<b>7,6</b>	<b>9,0</b>	<b>4,7</b>	<b>4,7</b>

$$^b \text{ Erro } rms = \left[ \frac{\sum_i (y_{calc} - y_{exp})^2}{n} \right]^{\frac{1}{2}}, \text{ para } n = \text{número de intensidades fundamentais da molécula.}$$

O gráfico na figura 1 mostra a relação das intensidades experimentais com as intensidades obtidas teoricamente. Observa-se um ajuste consideravelmente melhor para os níveis QCISD/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ .

Os cálculos feitos com o método QCISD são mais demorados que os calculados usando o método MP2. Para exemplificar, o cálculo para as intensidades da molécula de eteno, gastou um tempo de processamento aproximadamente de 5 horas e 21 minutos no nível QCISD/6-311++G(3d,3p) e de 13 minutos no nível MP2/6-311++G(3d,3p). É importante salientar que esse tempo pode variar dependendo da máquina utilizada e da quantidade de trabalhos que estão sendo processados em conjunto. Esses fatores podem aumentar ou diminuir o tempo de processamento. Quanto às bases, os cálculos não diferem muito em relação ao tempo de processamento do modo como foi observado nos métodos. Os cálculos com a base cc-pVTZ demoram mais que os com a 6-311++G(3p,3d). Ainda usando como exemplo a molécula de eteno, o tempo gasto para o cálculo das intensidades usando o nível MP2/6-311++G(3d,3p) foi 13 minutos e no nível MP2/cc-pVTZ foi 21 minutos.



**Figura 1** – Gráfico das intensidades teóricas em função das obtidas experimentalmente.

Para verificar a dependência dos valores das intensidades quanto ao método e à base utilizados nos cálculos, foi realizado um planejamento fatorial de ordem dois. Quando o efeito de uma variável sobre determinada propriedade depende do nível de outra variável, quer dizer que elas interagem entre si e pode-se calcular esse efeito de interação. No planejamento fatorial de ordem dois o efeito principal,  $Ef$ , de um fator qualquer é a diferença das médias dos resultados (intensidades ou parâmetros CCFDF) calculados nos níveis alto (+) e baixo (-). Os efeitos podem ser calculados pela expressão:

$$Ef = (\bar{R}_+ - \bar{R}_-) \quad (4.1)$$

onde  $\bar{R}_+$  e  $\bar{R}_-$  representam, respectivamente, a soma no nível (+) e no nível (-).<sup>(51)</sup> Os efeitos de interação são calculados usando essa mesma equação, porém os sinais são obtidos multiplicando os sinais correspondentes nos níveis dos dois fatores.

Neste trabalho, o nível (+) corresponde ao método QCISD e o (-) ao MP2. Para as bases, o nível (+) corresponde a cc-pVTZ e o (-) a 6-311++G(3d,3p). Na tabela 3 está a lista das combinações possíveis que fazem parte do planejamento fatorial.

Tabela 3 – Níveis dos fatoriais

	<b>Combinação</b>	<b>Método</b>	<b>Base</b>	<b>Interação</b>
<b>1</b>	<b>MP2/6-311++G(3d, 3p)</b>	-	-	<b>+</b>
<b>2</b>	<b>QCISD/6-311++G(3d, 3p)</b>	<b>+</b>	-	-
<b>3</b>	<b>MP2/ cc-pVTZ</b>	-	<b>+</b>	-
<b>4</b>	<b>QCISD/ cc-pVTZ</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>

Pode-se dar uma interpretação geométrica aos efeitos representando o planejamento fatorial em um sistema cartesiano, com um eixo para cada fator. No caso de dois fatores, o espaço definido por eles é um quadrado. Como mostram as figuras 2a e 2b, os efeitos principais são diferenças das médias entre os valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente. O efeito de interação é obtido fazendo a diferença entre as

médias dos vértices das duas diagonais do quadrado como representado na figura 2c.

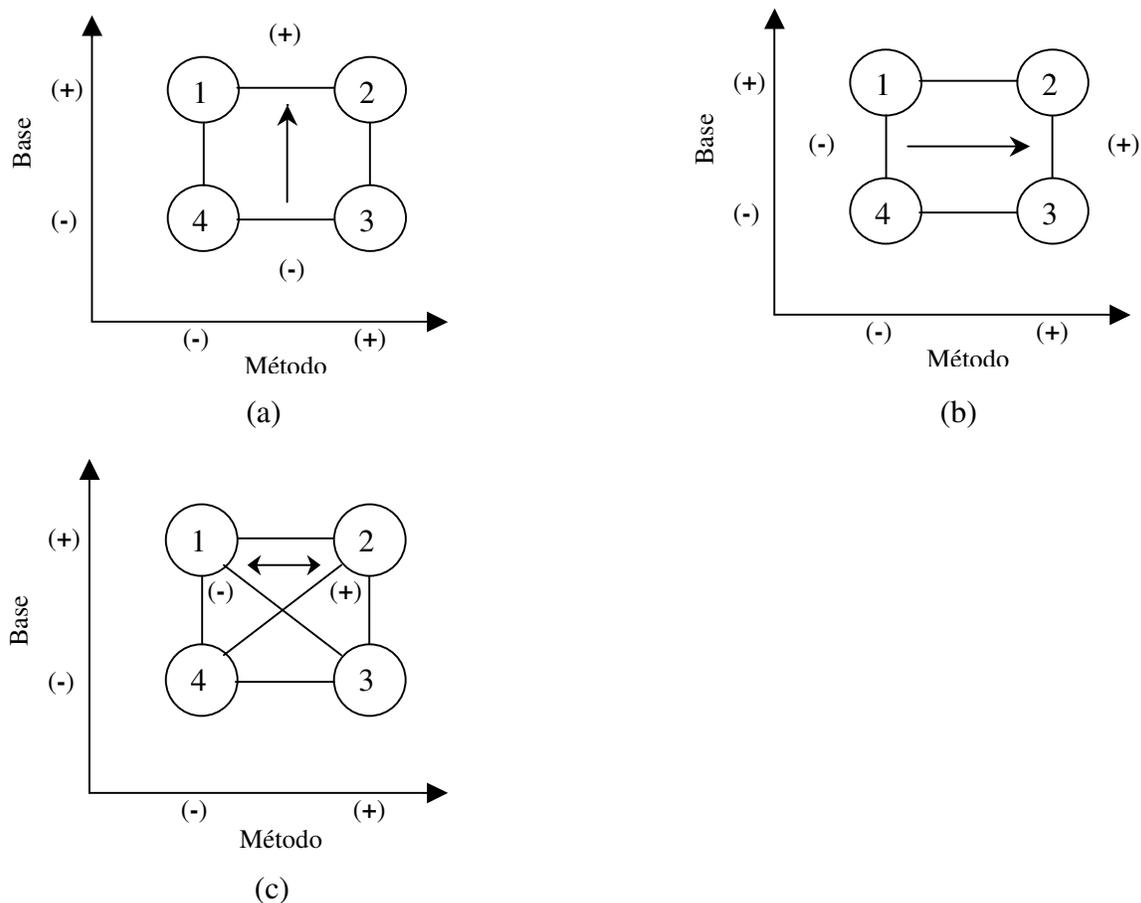


Figura 2 – Representação geométrica dos efeitos; (a) efeito principal da base; (b) efeito principal do método; e (c) efeito de interação método-base.

Tomando como exemplo o modo vibracional  $Q_3$  da molécula de metano (tabela 1, página 23) observa-se que nos cálculos realizados com a base 6-311++G(3d, 3p) quando muda-se de método, ocorre um aumento de  $74,4 - 54,4 = 20 \text{ km mol}^{-1}$  no valor da intensidade. Com a base cc-pVTZ, o aumento é de  $69,5 - 49,9 = 19,6 \text{ km mol}^{-1}$ , como apresentado na figura 3a. Isso mostra que o efeito do método não depende da base, pois esses valores são muito próximos. O mesmo

ocorre quando se fixa o método e muda a base. Com o método QCISD, mudando a base de 6-311++G(3d, 3p) para cc-pVTZ, tem-se a diminuição de  $4,9 \text{ km mol}^{-1}$  no valor da intensidade e com o método MP2 a diminuição é de  $4,5 \text{ km mol}^{-1}$ . Dessa forma, vemos que o efeito de interação entre o método e a base é muito pequeno ( $-0,2$ ), ou seja, eles não interagem.

Agora, tomando como exemplo o modo vibracional  $Q_6$  da molécula de ciclopropano, quando usamos o método QCISD e passamos da base 6-311++G(3d, 3p) para a cc-pVTZ, ocorre a diminuição de  $3,1 \text{ km mol}^{-1}$  no valor da intensidade porém, quando é o método MP2 ocorre um aumento de  $10,8 \text{ km mol}^{-1}$ . Nesse caso, o efeito do método depende do nível da base. Com a 6-311++G(3d, 3p) a mudança do método aumenta em  $12,4 \text{ km mol}^{-1}$  e com a cc-pVTZ há a redução de  $1,5 \text{ km mol}^{-1}$ . A figura 3b mostra esses resultados. Como vimos no exemplo anterior, se não houvesse interação, o efeito do método seria o mesmo com qualquer base, o que não ocorre nesse caso, por isso o efeito de interação é um valor consideravelmente grande,  $-6,95 \text{ km mol}^{-1}$  comparado com  $-0,2 \text{ km mol}^{-1}$ .

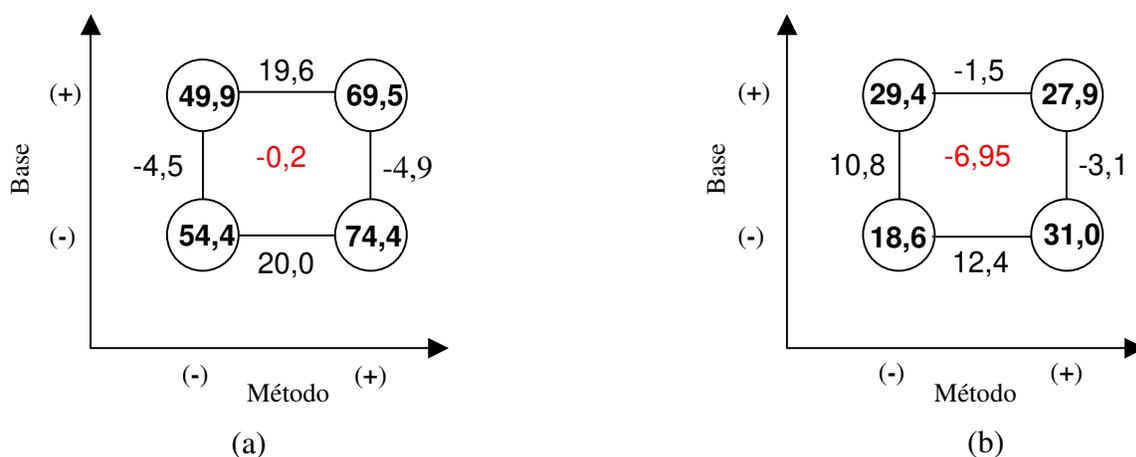


Figura 3 - Representação geométrica dos efeitos. (a) modo vibracional  $Q_3$  da molécula de metano; (b) modo vibracional  $Q_6$  da molécula do ciclopropano.

A tabela 4 mostra os valores dos efeitos principais para as intensidades, calculados pela equação 4.1, para os modos vibracionais das moléculas. Para o  $Q_3$  do metano, o valor do efeito principal do método indica que o valor da

intensidade sobe em média  $19,8 \text{ km mol}^{-1}$  quando se muda do método MP2 para o QCISD. Já o efeito principal da base indica que o valor da intensidade diminui em média  $4,7 \text{ km mol}^{-1}$  quando se muda da base 6-311++G(3d, 3p) para a cc-pVTZ.

No caso do  $Q_6$  do ciclo-propano, ocorre um aumento de  $5,45 \text{ km mol}^{-1}$  no valor da intensidade quando se passa do MP2 para o QCISD. Deve-se ressaltar que essa conclusão não é completa, pois o método e a base interagem e não devemos falar do efeito do método sem dizer algo sobre o tipo da base. É preciso, nesse caso, interpretar os efeitos dos dois fatores conjuntamente.

Tabela 4 – Efeitos do método, da base e da interação entre método/base dados em  $\text{km.mol}^{-1}$ .

Molécula	Modo vibracional	Efeito principal do método	Efeito principal da base	Efeito de interação método-base
CH <sub>4</sub>	Q <sub>3</sub> – str	19,80	-4,70	-0,20
	Q <sub>4</sub> – def	-5,30	5,00	0,10
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub> – CH str	-12,05	5,30	0,60
	Q <sub>5</sub> – CH bend	1,35	-3,45	1,45
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Q <sub>9</sub> – CH <sub>2</sub> str	6,45	-0,95	-0,15
	Q <sub>11</sub> – CH <sub>2</sub> str	4,00	-1,40	-0,20
	Q <sub>12</sub> – CH <sub>2</sub> scis	-0,50	0,80	0,30
	Q <sub>7</sub> – CH <sub>2</sub> wag	-1,75	-0,05	0,75
	Q <sub>10</sub> – CH <sub>2</sub> rock	-0,05	0,05	-0,05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub> – CH str	28,80	-6,00	0,10
	Q <sub>5</sub> – CH str	5,20	-2,90	0,20
	Q <sub>8</sub> – CH def	-1,50	-0,50	-0,70
	Q <sub>6</sub> – CH def	-0,45	0,55	-0,05
	Q <sub>9</sub> – CH rock	-1,35	0,65	0,05
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> – P	Q <sub>1</sub> – CH str	-4,30	3,40	0,40
	Q <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> str	4,40	-3,70	1,90
	Q <sub>3</sub> – C ≡ C str	0,30	-1,00	0,20
	Q <sub>4</sub> – CH <sub>3</sub> def	0,25	-2,50	-0,15
	Q <sub>5</sub> C–C str	0,35	-0,15	-0,05
	Q <sub>6</sub> – CH <sub>3</sub> str	4,45	1,95	-1,95
	Q <sub>7</sub> – CH <sub>3</sub> def	-1,55	-0,45	0,25
	Q <sub>8</sub> – CH <sub>3</sub> rock	-0,245	0,245	-0,055
	Q <sub>9</sub> – CH bend	-1,15	-1,85	0,55

	Q <sub>10</sub> – CCC bend	0,95	-1,95	0,65
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>				
	Q <sub>6</sub> – CH <sub>2</sub> str	5,45	3,85	-6,95
	Q <sub>7</sub> – CH <sub>2</sub> rock	-0,20	0,10	0,00
	Q <sub>8</sub> – CH <sub>2</sub> str	18,90	-8,40	5,90
	Q <sub>9</sub> – CH <sub>2</sub> scis	-0,55	0,55	0,05
	Q <sub>10</sub> – CH <sub>2</sub> wag	-6,85	1,65	0,35
	Q <sub>11</sub> – ring def	1,40	0,10	0,20
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub> – CH <sub>2</sub> str	2,20	-0,20	0,00
	Q <sub>6</sub> – CC str	5,10	-4,90	1,60
	Q <sub>7</sub> – CH <sub>2</sub> scis	-0,80	0,80	0,00
	Q <sub>8</sub> – CH <sub>2</sub> str	1,80	-0,40	-0,40
	Q <sub>9</sub> – CH <sub>2</sub> rock	1,10	-2,20	0,00
	Q <sub>10</sub> – CH <sub>2</sub> wag	-5,65	3,65	0,85
	Q <sub>11</sub> – CCC def	1,10	-0,50	2,00

Assim como o Q<sub>3</sub> do metano, o Q<sub>3</sub> do acetileno, o Q<sub>7</sub> do etano e o Q<sub>8</sub> do ciclo-propano apresentaram altos valores para o efeito principal do método. Esses modos vibracionais correspondem aos estiramentos C – H dessas moléculas. Observa-se que, de um modo geral para todas as moléculas, o efeito de interação entre o método e a base são muito pequenos e o efeito do método é maior que o efeito da base.

## 5.2 – Parâmetros CCFDF

As contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF) e fluxo de dipolo (DF) para as derivadas do momento dipolar em termos de coordenadas cartesianas, bem como o valor total da derivada do momento de dipolo, são apresentadas na *Tabela 5*.

*Tabela 5.* Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas médias do momento dipolar em termos de coordenadas cartesianas para os hidrocarbonetos calculados em unidades de elétrons, *e*.

Átomo	Nível de cálculo	Carga	Fluxo de carga	Fluxo de dipolo	Total
CH <sub>4</sub>					
C	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,09	-0,48	0,40	0,01
	MP2/cc-pVTZ	-0,03	-0,39	0,40	-0,02
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,12	-0,44	0,36	0,04
	QCISD/ cc-pVTZ	0,01	-0,35	0,37	0,03
H	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,02	0,12	-0,11	-0,01
	MP2/cc-pVTZ	0,01	0,10	-0,10	0,01
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,03	0,11	-0,09	-0,01
	QCISD/ cc-pVTZ	0,00	0,09	-0,09	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>					
C	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,12	-0,31	0,24	-0,19
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,12	-0,31	0,24	-0,19
H	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,12	0,31	-0,24	0,19
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,12	0,31	-0,24	0,19
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>					
C	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,01	-0,22	0,13	-0,08
	MP2/cc-pVTZ	-0,06	-0,06	0,05	-0,07
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,03	-0,20	0,12	-0,05
	QCISD/ cc-pVTZ	-0,04	-0,03	0,02	-0,05
H	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,00	0,11	-0,07	0,04
	MP2/cc-pVTZ	0,03	0,03	-0,03	0,03
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,01	0,10	-0,06	0,03
	QCISD/ cc-pVTZ	0,02	0,02	-0,01	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					
C	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,10	-0,25	0,04	-0,11
	MP2/cc-pVTZ	0,02	-0,18	0,22	0,06
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,13	-0,22	0,18	0,09

	QCISD/ cc-pVTZ	0,05	-0,16	0,19	0,08
H	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,03	0,08	-0,06	-0,01
	MP2/cc-pVTZ	-0,01	0,06	-0,08	-0,03
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,04	0,07	-0,05	-0,02
	QCISD/ cc-pVTZ	-0,02	0,05	-0,06	-0,03
<sup>1</sup> C <sup>a</sup> H <sub>3</sub> <sup>2</sup> C <sup>3</sup> CH <sup>b</sup> Propino					
<sup>1</sup> C	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,14	-0,18	0,17	0,13
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,18	-0,13	0,12	0,17
<sup>2</sup> C	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,16	0,13	-0,04	-0,07
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,17	0,14	-0,05	0,26
<sup>3</sup> C	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,14	-0,50	0,33	-0,31
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,12	-0,52	0,35	-0,29
<sup>b</sup> H	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,11	0,31	-0,23	0,19
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,10	0,31	-0,23	0,18
<sup>a</sup> H	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,01	0,08	-0,09	0,00
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,00	0,06	-0,07	-0,01
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>					
C1	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,01	-0,14	0,12	-0,01
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,04	-0,12	0,11	0,03
	QCISD/ cc-pVTZ	-0,03	-0,07	0,12	0,02
C3	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,01	-0,18	0,15	-0,02
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,04	-0,15	0,12	0,01
	QCISD/ cc-pVTZ	-0,03	-0,10	0,15	0,02
H	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,01	0,07	-0,07	0,01
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,02	0,06	-0,05	-0,01
	QCISD/ cc-pVTZ	0,01	0,04	-0,06	-0,01
<sup>2</sup> CH <sub>2</sub> <sup>1</sup> CCH <sub>2</sub> Aleno					
C1	MP2/6-311++G(3d,3p)	-0,25	0,42	-0,09	0,08
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	-0,26	0,52	-0,08	0,18
	QCISD/ cc-pVTZ	-0,70	2,83	-2,01	0,12
C2	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,06	-0,42	0,20	-0,16
	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,09	-0,46	0,18	-0,19
	QCISD/ cc-pVTZ	0,24	-1,51	1,09	-0,18
H	MP2/6-311++G(3d,3p)	0,03	0,10	-0,08	0,05

	QCISD/6-311++G(3d,3p)	0,02	0,09	-0,06	0,05
	QCISD/ cc-pVTZ	0,05	0,05	-0,05	0,05

Com os dados da tabela 5 pode-se examinar a relação entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo. A figura 3, na qual a contribuição de fluxo de carga é plotada contra a contribuição de fluxo de dipolo, mostra uma correlação negativa entre elas em todos os níveis de cálculo. A interpretação física para essa observação é que uma transferência de carga (fluxo de carga) para uma dada região da molécula é acompanhada por uma relaxação da densidade eletrônica molecular, a qual se polariza (fluxo de dipolo) no sentido contrário.<sup>12-15</sup>

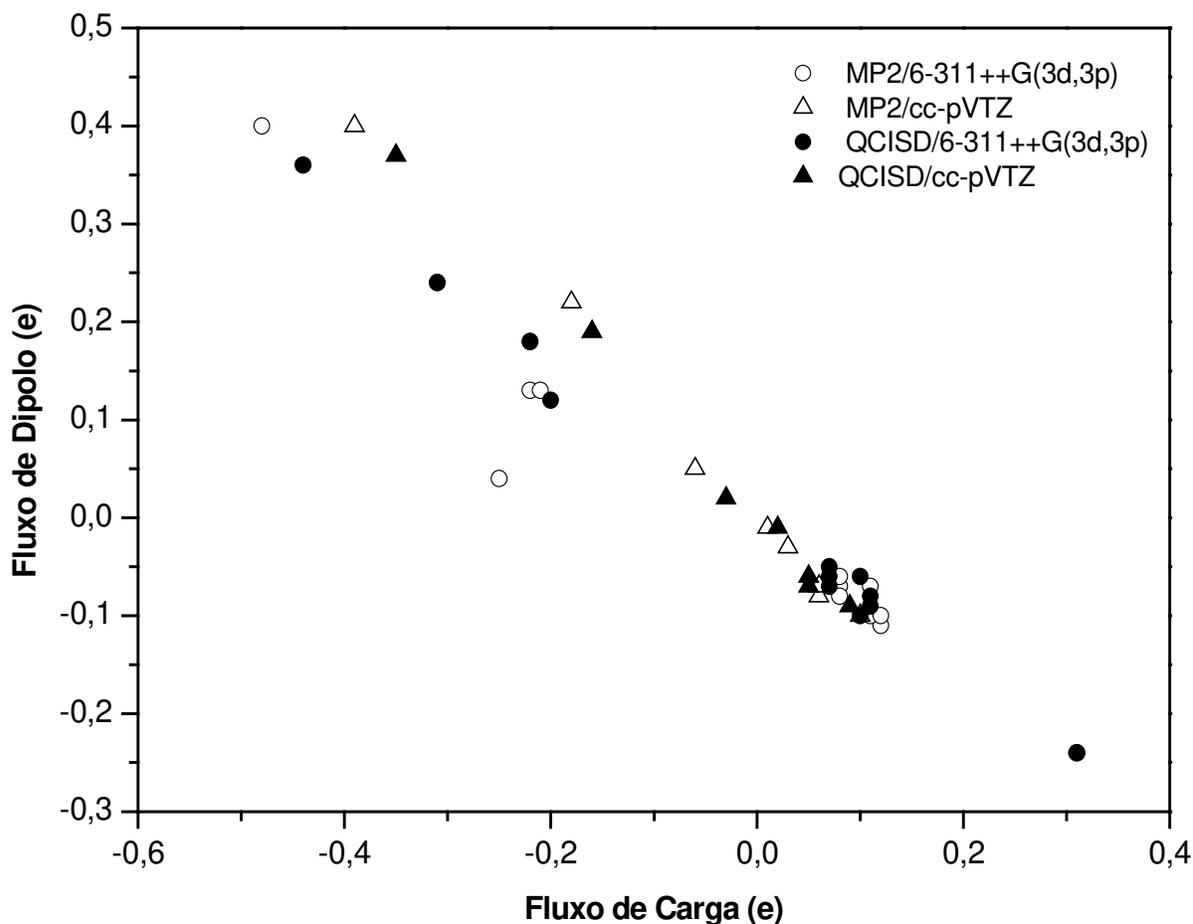


Figura 4 – Contribuição de fluxo de carga vs. fluxo de dipolo para as derivadas do momento dipolar em termos de coordenadas cartesianas para os hidrocarbonetos.

Utilizando também um planejamento fatorial de ordem dois, calculou-se os efeitos do método, da base e o de interação para as derivadas médias do momento dipolar. Os valores desses efeitos estão na tabela 6. Os efeitos foram calculados apenas para as moléculas de metano, eteno e etano porque os cálculos para as demais moléculas para alguns níveis com a base cc-pVTZ não foram possíveis de serem realizados pelo programa MORPHY98 devido às dificuldades técnicas.

Os valores dos efeitos na tabela 6 mostram que, de um modo geral, a base tem efeitos maiores do que o método – o contrário é observado para as intensidades. Analisando os valores dos efeitos para a carga do carbono na molécula de metano, vemos que o efeito da base, -0,115 *e*, é bem maior, em módulo, que o efeito do método, 0,035 *e* sendo isso observado para as demais moléculas. O baixo valor do efeito de interação entre método e base, exceto para o átomo carbono do etano, apresentado para os parâmetros CCFDF mostra que o efeito da mudança de base não depende do método e vice e versa. Para exemplificar, podemos ver para a molécula de metano que o efeito de interação é praticamente zero, ou muito próximo de zero, para os átomos de carbono e hidrogênio. Para o valor total da derivada do momento de dipolo o efeito do método é maior que o da base, principalmente para o átomo de carbono. Como pode-se verificar no caso do eteno, para o átomo de carbono, o efeito do método é 0,025 *e* e o da base 0,005 *e*

*Tabela 6.* Efeitos do método, da base e da interação entre método/base para as derivadas médias do momento dipolar em unidades de elétrons, *e*.

Átomo	Efeitos	Carga	Fluxo de carga	Fluxo de dipolo	Total
CH <sub>4</sub>					
C	Efeito método	0,035	0,04	-0,035	0,04
	Efeito base	-0,115	0,09	0,005	-0,02
	Efeito de interação	0,005	0,00	0,005	0,01
H	Efeito método	-0,01	-0,01	0,015	-0,005
	Efeito base	0,03	-0,02	0,005	0,015
	Efeito de interação	0,00	0,00	-0,005	-0,005
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>					
C	Efeito método	0,02	0,025	-0,02	0,025
	Efeito base	-0,07	0,165	-0,09	0,005
	Efeito de interação	0,00	0,005	-0,01	-0,005

H	Efeito método	-0,01	-0,01	0,015	-0,005
	Efeito base	0,03	0,08	0,045	-0,005
	Efeito de interação	0,00	0,00	0,005	0,005
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Efeito método	0,03	0,025	0,055	0,11
	Efeito base	-0,08	0,065	0,095	0,08
	Efeito de interação	0,00	-0,005	-0,085	-0,09
H	Efeito método	-0,01	-0,01	0,015	-0,005
	Efeito base	0,02	-0,02	-0,015	-0,015
	Efeito de interação	0,00	0,00	0,005	0,005

Comparando as derivadas médias do momento de dipolo obtidas pela teoria QTAIM com as experimentais, observa-se que há uma boa concordância entre elas. Esses dados são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Derivada média do momento de dipolo em e.

Molécula	Derivada Média (Exp.)	CCFDF				Ref.
		MP2/ 6-311++G(3d,3p)	MP2/ cc-pVTZ	QCISD/ 6-311++G(3d,3p)	QCISD/ cc-pVTZ	
CH <sub>4</sub>						
C	0,016	0,01	-0,02	0,04	0,03	52
H	-0,004	-0,01	0,01	-0,01	0,00	52
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>						
C	-0,201	-0,19	-	-0,19	-	52-54
H	0,201	0,19	-	0,19	-	52-54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>						
C	-0,055	-0,08	-0,07	-0,05	-0,05	53
H	0,027	0,04	0,03	0,03	0,03	53
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>						
C	0,063	0,07	0,06	0,09	0,08	53
H	-0,021	-0,02	-0,03	-0,02	-0,03	53
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>						
C	0,017	-0,01	-	0,03	0,02	54
H	-0,008	-0,01	-	0,01	0,02	55
<sup>1</sup> C <sup>a</sup> H <sub>3</sub> <sup>2</sup> C <sup>3</sup> CH <sup>b</sup>						
<sup>1</sup> C	0,104	0,14	-	0,18	-	53-54
<sup>2</sup> C	-0,074	-0,16	-	-0,16	-	53-54
<sup>3</sup> C	-0,317	-0,14	-	-0,12	-	53-54

H <sup>a</sup>	0,029	0,01	-	0,00	-	54-55
H <sup>b</sup>	0,200	0,11	-	0,10	-	54

Em todas as moléculas, salvo CH<sub>3</sub>CCH, as diferenças entre os valores teóricos e experimentais das derivadas do momento dipolar médio são bem menores do que 0,05 e.

## 6. Conclusão

A análise das intensidades obtidas mostrou que o método QCISD é mais preciso que o MP2 para as intensidades calculadas para as moléculas deste trabalho. Foi observado que para as intensidades dessas moléculas o efeito do método é maior que o efeito da base e que o efeito de interação método base, em geral, é muito pequeno.

Como observado em trabalhos anteriores, os sinais das contribuições de fluxo de carga são contrários aos sinais das contribuições de fluxo de dipolo. Para os parâmetros CCFDF, de um modo geral, a base tem maiores efeitos do que o método e o efeito de interação entre método e base é muito pequeno. Por outro lado, para a derivada total o efeito do método é maior do que a base, consistente com os resultados para as intensidades.

Como sugestão para trabalhos futuros, poderia ser feito um estudo comparativo utilizando os métodos MP2 e QCISD com a base cc-pVTZ e outros conjuntos de bases mais completos para outras classes de substâncias.

## 7. Referências

- [1] Demtröder, W., *Laser Spectroscopy: basic concepts and instrumentation*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, New York, **1996**; Chapter 1.
- [2] Overend, J., *The Experimental Determination of Gas-Phase Infrared Intensities in Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*; Person, W. B. and Zerbi G., Elsevier, New York, **1982**; Chapter 2.
- [3] Seidler, P; Kongsted, J; Christiansen, O.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11205.
- [4] Overend, J., *Quantitative Intensity Studies and Dipole Moment Derivatives in Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M., Elsevier, New York, **1963**; Chapter 10.
- [5] Galabov, B.; Yamaguchi, Y.; Remington, R. B.; Schaefer III, H. F., *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 819.
- [6] Thomas, J. R.; DeLeeuw, B. J.; Vacek, G.; Crawford, D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer III, H. F., *J. Chem. Phys.* **1999**, 99 (1), 403.
- [7] Levine, I. N., *Quantum Chemistry*; Prentice Hall Inc.: New Jersey, 4<sup>th</sup> ed.; **1991**; Chapter 15
- [8] Hehre, W. J.; Radom L.; Schleyer, P. R.; Pople, J. A., *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience, New York, **1986**.
- [9] Oliveira, A. E., Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5320.
- [10] Dunning, T. H.; Hay, P. J., *Modern Theoretical Chemistry*, editor: H.F.Schaefer III, Plenum Press, New York, Chapter 1. **1976**, p.1-28
- [11] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, **1990**.
- [12] Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2680.

- [13] Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.
- [14] Viçozo, J. S. Jr.; Faria, S. H. D. M., Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*.
- [15] César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; Viçozo J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E., *Chemical Physics*, **2005**, *317*, 35.
- [16] Faria, S. H. D. M.; Viçozo J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 7870.
- [17] Castro, M. A.; Canuto, S.; *Métodos Perturbativos para obtenção de correlação eletrônica*, in Morgon, N. H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, São Paulo, **2007**. Cap. 4.
- [18] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry-Theories and Models*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons, Ltd. **2004**.
- [19] Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Olsen, J., *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **2000**. Chapter 14.
- [20] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., New York. **1996**.
- [21] Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed., **2007**. Chapter 4.
- [22] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [23] Náray-Szabó, G.; Surján, P. R.; Ángyán, J. G. *Applied Quantum Chemistry*. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht. **1987**.
- [24] Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8385.
- [25] Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 1142.
- [26] Matta, C. F.; Gillespie, R. J. *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1141.
- [27] Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1040.
- [28] Biarge, J. F.; Herranz, J.; Morcillo, *J. An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. Ser. A* **1961**, *57*, 81.

- [29] Cioslowski, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 11, 8333.
- [30] Wilson, E. B.; Decius J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York, **1955**.
- [31] King, W. T.; Mast, G. B., *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2521.
- [32] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [33] MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone; UMIST, Manchester, England, EU **1998**.
- [34] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M., *Quim. Nova* **2003**, 26, 507.
- [35] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M., *Int. J. Quant. Chem.* **2005**, 103, 632.
- [36] Crawford Jr., B. L., *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 977.
- [37] Heicklen J. *Spectrochim. Acta A* **1961**, 17, 201.
- [38] Bode, J. H. G.; Smit, W. M. A., *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 198.
- [39] Saëki, S.; Mizuno, M.; Kondo, K., *Spectrochim. Acta A* **1976**, 32, 403.
- [40] Kim, K. J., *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **1987**, 37, 107.
- [41] Eggers, D. F.; Rollefson, R.; Schurin, B. S., *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 1595.
- [42] Kim, K.; King, W. T., *J. Mol. Struct.* **1979**, 57, 201.
- [43] Koops, T.; Smit, W. M. A. ; Visser, T., *J. Molec. Struct.* **1984**, 112, 285.

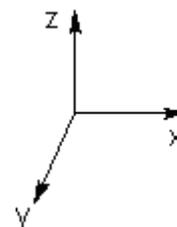
- [44] Golike, R. C.; Mills, I. M.; Person, W. B.; Crawford Jr., B., *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1266.
- [45] Nakanaga, T.; Kondo, S.; Saëki, S., *J. Chem. Phys.* **1979**, *70* (5), 2471.
- [46] Bode, J. H. G.; Smit, W. M. A.; Visser, T.; Verkruisse, H. D., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6560.
- [47] Kondo, S.; Koga, Y., *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4022.
- [48] Nyquist, I. M.; Mills, I. M.; Person, W. B.; Crawford Jr., B. L., *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 552.
- [49] Koga, Y.; Kondo, S.; Nakanaga, T.; Saëki, S., *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2404.
- [50] Levin, I. W.; Pearce, R. A. R. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 2196.
- [51] Bruns, R. E.; Scarminio, I. S.; Neto, B. B., *Como Fazer Experimentos*. Ed. UNICAMP. 3<sup>a</sup> ed. **2007**. cap. 3.
- [52] Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Custódio, R.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4615.
- [53] Bode, J. H. G.; Smit, W. M. A.; Visser, T.; Verkruisje, H. D. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 6560.
- [54] Jona, P.; Gussoni, M.; Zerbi, G. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2210.

## **Anexo**

**(Tensores polares atômicos e suas contribuições de carga, fluxos de carga e fluxos de dipolo)**

## QCISD/cc-pVTZ

CH<sub>4</sub>



### Tensor polar devido a carga

Átomo C

0.01319443	0.00000000	0.00000000
0.00000000	0.01319443	0.00000000
0.00000000	0.00000000	0.01319443

Átomo H

-0.00330519	0.00000000	0.00000000
0.00000000	-0.00330519	0.00000000
0.00000000	0.00000000	-0.00330519

### Tensor polar devido ao fluxo de carga

Átomo C

-0.35395518	0.00000055	0.00000089
-0.00000019	-0.35395370	-0.00000061
0.00041868	0.00000017	-0.35423682

Átomo H

-0.10416432	0.00000246	0.00000427
-0.00000068	-0.10415607	0.00000001
0.00000973	0.00000002	0.47454653

### Tensor polar devido ao fluxo de dipolo

Átomo C

0.36513227	0.00000000	0.00264589
0.00000000	0.36513227	0.00000000
0.00264589	0.00000000	0.36513227

Átomo H

0.16404493	0.00000000	-0.00529177
0.00000000	0.16933671	0.00000000
0.00264589	0.00000000	-0.61119968

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

### Tensor polar devido a carga

Átomo C

-0.04214959	0.00000000	0.00000000
0.00000000	-0.04214959	0.00000000
0.00000000	0.00000000	-0.04214959

Átomo H

0.02125261	0.00000000	0.00000000
0.00000000	0.02125261	0.00000000
0.00000000	0.00000000	0.02125261

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.65742312 0.00000000  
-0.00060660 0.00224538 0.56492877

Átomo H

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000143 0.32879725 0.27483379  
0.00097098 0.24329687 -0.27635376

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

-0.22754620 0.00000000 0.00264589  
0.00000000 0.81493290 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.53711487

Átomo H

0.11377310 0.00264589 0.00000000  
0.00529177 -0.41275822 -0.29898512  
-0.00264589 -0.31750632 0.26194272

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>****Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.05274409 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.05274409 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.05274409

Átomo H

-0.01759891 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.01759891 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.01759891

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

-0.42818904 -0.00000068 -0.00000049  
-0.00000122 -0.42819271 0.00000083  
-0.00082097 -0.00891441 0.37604169

Átomo H

0.26335877 -0.20859355 0.12504547  
-0.20889198 0.02199576 -0.07219859  
0.14719902 -0.08816107 -0.12363089

**C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (Aleno)****Tensor polar devido a carga**

Átomo C 1

-0.69787458 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.69787458 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.69787458

Átomo C 2 e 3

0.24061609 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.24061609 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.24061609

Átomo H

0.05416833 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.05416833 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.05416833

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

-0.20364594 0.00000005 0.00000051  
0.00000000 -0.20364515 0.00000000  
-0.01700868 -0.00894222 8.88948551

Átomo C 2 e 3

0.02177179 0.00000000 -0.00000005  
0.00000000 -0.45243096 0.00000000  
0.05001908 0.01045253 -4.09956590

Átomo H

0.00409932 0.00000000 -0.00000005  
-0.00000023 0.31312320 0.28627950  
-0.05353144 0.30084089 -0.17177988

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

0.78318227 0.00264589 -0.00264589  
0.00264589 0.75672341 0.00000000  
0.00000000 0.01058354 -7.57517173

Átomo C 2 e 3

-0.60855379 0.00000000 0.04233418  
-0.00264589 0.38629936 0.00000000  
-0.01058354 -0.00793766 3.50579900

Átomo H

0.09789778 -0.02116709 -0.02381297  
-0.05820949 -0.38629936 -0.28840158  
0.01058354 -0.34661107 0.13758607

**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

-0.02974896 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.02974896 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.02974896

Átomo H

0.01433816 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.01433816 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.01433816

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1 e 2

0.30892568 -0.05069250 0.00000033  
0.03471882 0.10255503 -0.00000200  
0.00000000 0.00000000 -0.63176789

Átomo C 3

0.09075424 -0.09424064 0.00000021  
-0.12508191 0.23396410 0.00000008  
0.00000000 0.00000000 -0.63176411

Átomo H

-0.13785772 -0.00002957 0.00037625  
-0.00401522 -0.05845493 0.27958186  
0.00000577 0.29206641 0.31595092

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1 e 2

-0.19050379 0.05027183 0.00000000  
-0.02645886 -0.22225443 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.77259872

Átomo C 3

-0.15610728 -0.02910475 0.00000000  
0.00793766 -0.15875316 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.75143164

Átomo H

0.21696266 -0.00264589 0.00264589  
0.00000000 -0.00793766 -0.35190284  
-0.00793766 -0.33602753 -0.38629936

**QCISD/6-311++G(3d,3p)****Tensor polar devido a carga**

Átomo C

**CH<sub>4</sub>**

0.12123969 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.12123969 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.12123969

Átomo H

-0.03031843 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.03031843 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.03031843

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

-0.43893003 0.00000188 -0.00000212  
0.00000094 -0.43894018 0.00000009  
0.00024456 0.00000085 -0.43911362

Átomo H 2

-0.08417327 -0.00000097 0.00000220  
-0.00000055 -0.08416464 -0.00000215  
-0.00000301 0.00000067 0.49786831

Átomo H 3

0.43309654 -0.00000071 -0.18264155  
-0.00000064 -0.08416126 0.00000088  
-0.18288249 -0.00000127 -0.01958651

Átomo H 4, 5

0.04500484 -0.22388790 0.09132004  
-0.22372613 0.30363577 -0.15817197  
0.09133179 -0.15831379 -0.01958954

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

0.36248639 0.00000000 0.00529177  
0.00000000 0.35454873 0.00000000  
0.01058354 0.00000000 0.35454873

Átomo H 2

0.16404493 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.16933671 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.60590790

Átomo H 3

-0.51859366 0.00000000 0.24342152  
0.00000000 0.17992025 0.00000000  
0.24606740 0.00000000 0.08996013

Átomo H 4, 5

-0.00264589 0.29633924 -0.12171076  
0.30427689 -0.34925696 0.22225443  
-0.12435664 0.21167088 0.08731424

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.02944974 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.02944974 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.02944974

Átomo H

-0.01466987 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.01466987 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.01466987

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.74045578 0.00000000  
0.01161302 -0.00219895 0.13682038

Átomo H

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
-0.00000051 0.37025114 0.28747794  
0.00983227 0.37469302 -0.06820065

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

-0.31221455 0.00000000 0.01852120  
0.00000000 0.83609999 0.00000000  
0.00264589 -0.00264589 -0.17462848

Átomo H

0.15875316 -0.00264589 -0.01322943  
-0.02910475 -0.41804999 0.31750632  
-0.00264589 0.39159113 0.08996013

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.13257467 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.13257467 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.13257467

Átomo H

-0.04396079 0.00000000 0.00000000

0.00000000 -0.04396079 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.04396079

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

-0.49141845 -0.00000019 0.00000053  
-0.00000193 -0.49142118 0.00000182  
0.00701346 -0.00213718 0.33069224

Átomo H 3,4,7,8

0.28589506 0.21127821 -0.12843220  
0.21143200 0.04163059 -0.07414554  
-0.14477297 -0.08280827 -0.10668922

Átomo H 5,6

-0.08035164 0.00001147 0.00000377  
0.00001031 0.40813300 0.14829678  
0.00047889 0.16387821 -0.11169689

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

0.47096772 0.00000000 0.00264589  
0.00264589 0.45509240 -0.00264589  
-0.00264589 -0.00529177 -0.38100759

Átomo H 3,7

-0.32808987 0.30427689 -0.19050379  
0.29633924 0.01322943 0.10848133  
-0.22490031 0.13229430 0.12964842

Átomo H 4,8

-0.32015221 -0.30427689 0.18521202  
-0.29898512 0.02910475 0.10583544  
0.21960854 0.13494019 0.13758607

Átomo H 5,6

0.17462848 0.00264589 0.00793766  
0.00000000 -0.49742658 -0.22225443  
0.00529177 -0.25665095 0.12171076

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

-0.12066708 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.12066708 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.12066708

Átomo H

0.12034343 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.12034343 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.12034343

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00015253 0.00000000 -0.92778635

Átomo H

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00001447 0.00000000 0.92689927

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

-0.04762595 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.04762595 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.82816233

Átomo H

0.05027183 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.05291772 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.82287056

**C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (Aleno)**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C 1

-0.26200103 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.26200103 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.26200103

Átomo C 2, 3

0.09496780 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.09496780 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.09496780

Átomo H

0.01787866 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.01787866 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.01787866

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

-0.17854268 -0.00000056 0.00000181  
0.00000032 -0.17854310 0.00000000

0.00984185 -0.00433119 1.90323652

Átomo C 2

0.02286635 -0.00000009 0.00000028  
0.00000000 -0.58766561 0.00000000  
-0.04660120 0.00474206 -0.81617251

Átomo C 3

-0.58766333 0.00000000 -0.00000209  
-0.00000005 0.02286700 0.00000000  
-0.08205767 0.00089000 -0.66926408

Átomo H 4, 5

0.00362487 0.00000005 -0.00000009  
0.00000084 0.36806222 -0.30173756  
-0.00200980 -0.31973717 -0.09606582

Átomo H 6

0.36806027 0.00000000 -0.30173649  
0.00000000 0.00362483 0.00000000  
-0.20468099 -0.00040347 -0.07697036

Átomo H 7

0.36806227 -0.00000060 0.30173691  
0.00000000 0.00362501 0.00000000  
0.32657858 0.00059900 -0.14097726

### **Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

0.25400506 0.00000000 -0.18256614  
0.00529177 0.25929683 0.13494019  
-0.00529177 0.00529177 -0.75672341

Átomo C 2

-0.34925696 0.00000000 0.10583544  
-0.00529177 0.67734683 -0.15081550  
0.01852120 -0.00529177 0.21696266

Átomo C 3

0.77259872 0.00000000 0.05820949  
0.00264589 -0.41804999 -0.00264589  
0.01852120 0.00000000 0.20108734

Átomo H 4, 5

0.13229430 0.00529177 -0.00793766  
0.00793766 -0.40217468 -0.30163101  
-0.00793766 -0.37571582 0.07937658

Átomo H 6

-0.52917721 0.00000000 0.28046392  
0.00264589 0.13758607 -0.00264589  
0.35454873 0.00000000 0.07408481

Átomo H 7

-0.39423702 0.00000000 -0.25400506  
-0.00264589 0.14287785 -0.00264589  
-0.37836170 0.00000000 0.08731424

**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.04037333 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.04037333 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.04037333

Átomo H

-0.02034742 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.02034742 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.02034742

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

0.27530187 -0.04899997 -0.00000469  
0.04641652 0.08148291 0.00000172  
0.00000000 0.00000000 -0.70882105

Átomo C 2

0.14126558 0.12255518 -0.00000259  
0.05149927 0.21975856 0.00000153  
0.00000000 -0.00000009 -0.70882136

Átomo C 3

0.06100677 -0.08612161 0.00000052  
-0.11645310 0.19909287 0.00000255  
0.00000000 -0.00000005 -0.70882460

Átomo H 4,7

-0.12911957 -0.00036152 0.00048296  
-0.00624789 -0.03562795 0.29637911  
0.00000669 0.29883641 0.35442274

Átomo H 5, 6, 8, 9

-0.05353963 -0.03913047 0.25384872  
-0.04389409 -0.10633605 -0.14633304

0.25876934 -0.14937026 0.35442270

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

-0.19314968 0.02910475 0.00000000  
-0.03175063 -0.26194272 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.77259872

Átomo C 2

-0.26458860 -0.00793766 0.00000000  
0.08202247 -0.21431677 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.77789050

Átomo C 3

-0.18521202 -0.03439652 0.00000000  
-0.00793766 -0.19579557 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.74613986

Átomo H 5,6,8,9

0.04498006 -0.10318956 0.31486044  
-0.10848133 0.16669082 0.18785791  
0.30427689 0.17992025 -0.38100759

Átomo H 4, 7

0.23548386 0.01058354 0.00793766  
0.00000000 -0.01322943 0.36248639  
0.01322943 0.36777816 -0.38100759

**C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (propino)**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C 1

0.18102953 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.18102953 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.18102953

Átomo C 2

-0.16863831 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.16863831 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.16863831

Átomo C 3

-0.12002837 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.12002837 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.12002837

Átomo H 4

0.09881633 0.00000000 0.00000000

0.00000000 0.09881633 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.09881633

Átomo H 5,6,7

0.00275796 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00275796 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00275796

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

-0.45295142 0.00000033 -0.00000234  
0.00000128 -0.45295199 0.00000060  
-0.00264717 -0.00470441 0.50573979

Átomo C 2

-0.08956362 -0.00000002 0.00000074  
0.00000083 -0.08956510 -0.00000021  
0.00003362 0.00906152 0.60279070

Átomo C 3

0.01959332 -0.00000027 0.00000175  
-0.00000047 0.01959103 -0.00000122  
0.00010443 0.00011182 -1.60507565

Átomo H 4

0.00418709 -0.00000038 -0.00000161  
-0.00000015 0.00418731 0.00000065  
0.00000944 0.00003616 0.92387850

Átomo H 5

-0.07389880 0.00000096 -0.00000026  
0.00000095 0.41991238 -0.17097805  
0.00282510 -0.19569438 -0.15877214

Átomo H 6,7

0.29633503 -0.21359638 -0.14807109  
-0.21375059 0.04942618 0.08548948  
-0.16043647 0.09613304 -0.14847564

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

0.43392531 0.01322943 -0.01058354  
-0.00264589 0.43392531 -0.00793766  
-0.00264589 0.00264589 -0.50007246

Átomo C 2

0.06350126 0.00000000 -0.00529177

0.00000000 0.05291772 0.01322943  
0.00000000 -0.00264589 -0.25929683

Átomo C 3

-0.09789778 0.00000000 0.00264589  
0.00000000 -0.10054367 0.00529177  
0.00000000 -0.00264589 1.25944176

Átomo H 4

0.07408481 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.06879304 0.00000000  
0.00000000 -0.00264589 -0.82287056

Átomo H 5

0.14552373 0.00264589 -0.00529177  
0.00000000 -0.45509240 0.23548386  
-0.00264589 0.25929683 0.11112721

Átomo H 6

-0.30163101 0.26988038 0.19844145  
0.27517215 0.01058354 -0.11906487  
0.21696266 -0.12700253 0.11112721

Átomo H 7

-0.29633924 -0.28310981 -0.18256614  
-0.27252626 0.00529177 -0.10583544  
-0.21960854 -0.11641899 0.10848133

## MP2/cc-pVTZ

CH<sub>4</sub>

### Tensor polar devido a carga

Átomo C

-0.02995049 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.02995049 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.02995049

Átomo H

0.00748449 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00748449 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00748449

### Tensor polar devido ao fluxo de carga

Átomo C 1

-0.38558859 0.00000000 0.00000398  
0.00000000 -0.38559655 0.00000037  
0.00041089 0.00000000 -0.38588186

Átomo H 2

-0.10227903 0.00000000 0.00000004  
0.00000000 -0.10229186 0.00000003  
-0.00000028 0.00000000 0.49444644

Átomo H 3

0.42794887 0.00000001 -0.18701309  
0.00000000 -0.10229311 0.00000000  
-0.18745159 0.00000003 -0.03615890

Átomo H 4, 5

0.03000340 -0.22943622 0.09350661  
-0.22912477 0.29511997 -0.16195802  
0.09353006 -0.16223569 -0.03615673

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

0.40482056 0.00000000 0.00529177  
0.00000000 0.40217468 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.39688291

Átomo H 2

0.15610728 0.00000000 0.00264589  
0.00000000 0.15346139 0.00000000  
0.00264589 0.00000000 -0.62178322

Átomo H 3

-0.53446898 0.00000000 0.24342152  
0.00000000 0.15875316 0.00000000  
0.24606740 0.00000000 0.07408481

Átomo H 4, 5

-0.01058354 0.29898512 -0.12700253  
0.30163101 -0.35719462 0.21167088  
-0.12435664 0.21431677 0.07143892

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

-0.06487055 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.06487055 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.06487055

Átomo H

0.03263672 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.03263672 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.03263672

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.67723158 0.00000005  
-0.00192226 -0.00122828 0.49656275

Átomo H

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000152 0.33870119 0.27597080  
-0.00037761 0.25414452 -0.24275135

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

-0.22754620 0.00000000 -0.00529177  
0.00000000 0.84139176 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.46038417

Átomo H

0.10583544 0.00000000 -0.00264589  
0.00793766 -0.42863354 -0.30163101  
0.00000000 -0.31486044 0.22225443

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.01735688 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.01735688 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.01735688

Átomo H

-0.00595847 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.00595847 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.00595847

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

-0.45359733 0.00000022 -0.00000063  
0.00000116 -0.45359897 -0.00000142  
0.00456489 0.00232651 0.36986286

Átomo H 3, 4, 7, 8

0.27518534 -0.21442476 0.12808060  
-0.21471114 0.02710537 -0.07395043  
0.15737821 -0.08963564 -0.11995381

Átomo H 5, 6

-0.09670176 0.00000960 0.00000334  
0.00000832 0.39949503 0.14789509  
0.00282859 0.17484666 -0.12346162

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**  
Átomo C

0.50271835 -0.00529177 0.00793766  
-0.00529177 0.51330189 0.01322943  
0.00000000 -0.01058354 -0.34396519

Átomo H 3, 4, 7, 8

-0.33338164 0.29633924 -0.19579557  
0.29104746 -0.00793766 0.10848133  
-0.23812974 0.13229430 0.10583544

Átomo H 5, 6

0.15875316 0.00264589 -0.00264589  
0.01058354 -0.51065601 -0.22754620  
-0.00264589 -0.26723449 0.10318956

**MP2/6-311++G(3d,3p)**

**CH<sub>4</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.08588876 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.08588876 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.08588876

Átomo H

-0.02147832 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.02147832 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.02147832

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

-0.48442819 0.00000000 -0.00000005  
0.00000000 -0.48445837 0.00000035  
0.00024904 0.00000000 -0.48460136

Átomo H 2

-0.08227032 0.00000000 0.00000143  
0.00000000 -0.08227235 -0.00000018  
-0.00000282 0.00000000 0.52819059

Átomo H 3

0.46025990 0.00000000 -0.19158069  
0.00000000 -0.08227288 0.00000000

-0.19181959 0.00000000 -0.01453028

Átomo H 4, 5

0.05322325 -0.23483763 0.09578960  
-0.23467315 0.32449090 -0.16591488  
0.09580153 -0.16605721 -0.01453173

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

0.01157291 0.00000000 0.00264583  
0.00000000 0.00360507 0.00000035  
0.00818670 0.00000000 -0.00182970

Átomo H 2

0.05500453 0.00000000 -0.00264445  
0.00000000 0.05500249 -0.00000018  
-0.00000282 0.00000000 -0.12830038

Átomo H 3

-0.09568770 0.00000000 0.05977849  
0.00000000 0.06558521 0.00000000  
0.05424781 0.00000000 0.04336769

Átomo H 4, 5

0.02116091 0.06414749 -0.02856704  
0.07754140 -0.05947428 0.05633955  
-0.03384689 0.04825956 0.04336606

**C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

-0.12064007 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.12064007 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.12064007

Átomo H

0.12033868 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.12033868 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.12033868

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00013091 0.00000061 -0.93010338

Átomo H

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00000000  
-0.00022818 0.00000030 0.92940970

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

-0.04762595 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.04762595 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.82816233

Átomo H

0.04762595 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.04762595 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.82816233

**C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.00929353 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.00929353 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.00929353

Átomo H

-0.00457144 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.00457144 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.00457144

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.77776554 0.00000004  
0.01085323 -0.00096470 0.11915262

Átomo H

0.00000000 0.00000000 0.00000000  
-0.00000051 0.38890503 0.29449527  
0.00842052 0.32425008 -0.05925485

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

-0.31221455 0.00000000 -0.02116709  
0.00000000 0.85197530 0.00000000  
-0.00529177 0.00000000 -0.14816962

Átomo H

0.15081550 0.00793766 -0.01322943  
0.02910475 -0.43127942 -0.31750632

-0.00264589 -0.39423702 0.07143892

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

**Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.10257289 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.10257289 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.10257289

Átomo H

-0.03401115 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.03401115 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.03401115

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C

-0.52830303 -0.00000147 0.00000079  
-0.00000144 -0.52830234 0.00000106  
-0.00031673 -0.01008253 0.31885919

Átomo H 3, 4, 7, 8

0.30361621 -0.22072836 0.13437914  
-0.22088330 0.04849187 -0.07758910  
0.15224867 -0.08701035 -0.10037728

Átomo H 5, 6

-0.07895961 0.00001052 0.00000316  
0.00001112 0.43133145 0.15517089  
0.00387310 0.17384166 -0.10845616

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C

0.50801012 0.01587532 -0.01587532  
0.00264589 0.50801012 0.01322943  
0.00264589 0.00529177 -0.36248639

Átomo H 3, 7

-0.33602753 0.30427689 -0.19579557  
0.30163101 0.00264589 0.11641899  
-0.23019209 0.13494019 0.12171076

Átomo H 4, 8

-0.32808987 -0.32279810 0.20902500  
-0.31221455 0.01322943 0.11377310  
0.23283797 0.12964842 0.13229430

Átomo H 5, 6

0.15610728 0.00529177 -0.00264589  
0.01058354 -0.51330189 -0.23283797  
0.00000000 -0.26988038 0.11906487

### **C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (Aleno)**

#### **Tensor polar devido a carga**

Átomo C 1

-0.24605594 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.24605594 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.24605594

Átomo C 2, 3

0.05810619 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.05810619 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.05810619

Átomo H

0.03237834 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.03237834 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.03237834

#### **Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

-0.17761186 -0.00000023 -0.00000032  
0.00000028 -0.17761154 0.00000000  
0.00265418 -0.00221403 1.60987147

Átomo C 2

0.02477262 0.00000000 -0.00000019  
0.00000000 -0.62729956 0.00000000  
0.00102389 0.00238030 -0.65296200

Átomo C 3

-0.62730026 0.00000000 0.00000153  
0.00000000 0.02477266 0.00000000  
0.00102830 0.00040465 -0.65937922

Átomo H 4,5

0.00405697 0.00000000 0.00000000  
0.00000014 0.38602782 -0.30677799  
-0.00035404 -0.33204395 -0.07663822

Átomo H 6,7

0.38602874 -0.00000014 -0.30677822  
0.00000000 0.00405716 0.00000000  
0.33283578 0.00041708 -0.07631703

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

0.24077563 0.00000000 -0.00793766  
-0.00529177 0.23812974 0.00264589  
0.00000000 0.00000000 -0.74878575

Átomo C 2

-0.37306993 0.00000000 0.00793766  
0.00529177 0.72232689 0.00000000  
0.00793766 0.00000000 0.25400506

Átomo C 3

0.73291043 0.00000000 -0.00793766  
-0.00264589 -0.38100759 0.00000000  
0.00264589 0.00000000 0.25665095

Átomo H 4,5

0.11906487 0.00000000 -0.00264589  
-0.00529177 -0.41804999 0.29633924  
-0.00793766 0.37571582 0.05820949

Átomo H 6,7

-0.42334177 0.00000000 0.29633924  
0.00000000 0.13494019 0.00000000  
0.37306993 0.00000000 0.06085538

**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>****Tensor polar devido a carga**

Átomo C

0.01427702 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.01427702 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.01427702

Átomo H 4

-0.00739236 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.00739236 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.00739236

**Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

0.22389146 -0.05042966 -0.00000016  
0.04249739 0.09493457 -0.00000024  
-0.00000001 0.00000001 -0.74363754

Átomo C 2

0.13357261 0.11097198 0.00000028  
0.03158144 0.18946773 0.00000118

0.00000000 0.00000000 -0.74364117

Átomo C 3

0.04501660 -0.05830901 -0.00000030  
-0.10417228 0.16495832 -0.00000139  
0.00000000 0.00000000 -0.74364782

Átomo H 4,7

-0.12466872 -0.00316458 0.00098087  
-0.00600141 -0.02526615 0.31724357  
0.00000450 0.30846524 0.37183124

Átomo H 5,6,8,9

-0.03835690 -0.04167242 0.26662150  
-0.04978014 -0.09915183 -0.15567465  
0.26711071 -0.15418588 0.37183278

### Tensor polar devido ao fluxo de dipolo

Átomo C 1

-0.14287785 0.02910475 0.00000000  
-0.03175063 -0.27781803 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.77789050

Átomo C 2

-0.26458860 0.00264589 0.00000000  
0.08996013 -0.17462848 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.79905758

Átomo C 3

-0.17198259 -0.06085538 0.00000000  
-0.04762595 -0.14023196 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.75672341

Átomo H 4,7

0.22225443 0.01058354 -0.00793766  
0.00264589 -0.02381297 -0.38100759  
-0.00793766 -0.37571582 -0.39423702

Átomo H 5,6,8,9

0.03704240 0.10848133 -0.32279810  
0.11112721 0.15875316 0.18785791  
-0.29898512 0.18521202 -0.40746645

### C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (Propino)

#### Tensor polar devido a carga

Átomo C 1

0.14395153 0.00000000 0.00000000

0.00000000 0.14395153 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.14395153

Átomo C 2

-0.15926352 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.15926352 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.15926352

Átomo C 3

-0.13906060 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.13906060 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 -0.13906060

Átomo H 4

0.11075310 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.11075310 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.11075310

Átomo H 5,6,7

0.01417629 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.01417629 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 0.01417629

### **Tensor polar devido ao fluxo de carga**

Átomo C 1

-0.48904499 -0.00000013 -0.00000026  
0.00000053 -0.48904393 -0.00000292  
-0.00848468 -0.01278840 0.42876330

Átomo C 2

-0.08477250 -0.00000004 0.00000009  
0.00000028 -0.08477111 0.00000093  
-0.00419473 -0.00836178 0.55653567

Átomo C 3

0.01773357 0.00000018 -0.00000062  
0.00000025 0.01773236 0.00000061  
-0.00001968 -0.00070096 -1.46145515

Átomo H 4

0.00472542 0.00000013 0.00000031  
-0.00000025 0.00472596 0.00000287  
0.00006309 0.00006171 0.92481317

Átomo H 5

-0.07129621 -0.00000004 0.00000000  
-0.00000031 0.43905525 -0.17685326

0.00485553 -0.19706020 -0.14216633

Átomo H 6, 7

0.31133541 -0.22078060 -0.15316075  
-0.22091302 0.05615681 0.08842656  
-0.17009692 0.10574677 -0.15516337

**Tensor polar devido ao fluxo de dipolo**

Átomo C 1

0.47625949 0.00000000 -0.01058354  
0.00793766 0.45509240 0.00264589  
0.00000000 0.00529177 -0.41011234

Átomo C 2

0.05291772 0.00264589 -0.00264589  
0.00529177 0.03968829 -0.00529177  
0.00264589 0.00793766 -0.20637911

Átomo C 3

-0.07937658 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 -0.07408481 0.00000000  
0.00000000 -0.00264589 1.14566866

Átomo H 4

0.05820949 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 0.05820949 0.00000000  
0.00000000 0.00264589 -0.81228701

Átomo H 5

0.13494019 0.00000000 -0.00529177  
-0.00793766 -0.48419715 0.23548386  
-0.00264589 0.25929683 0.08466835

Átomo H 6

-0.33073576 0.26988038 0.21167088  
0.28310981 0.00264589 -0.13494019  
0.22754620 -0.13229430 0.10054367

Átomo H 7

-0.32544398 -0.27252626 -0.18785791  
-0.28575569 0.01058354 -0.12435664  
-0.22225443 -0.13229430 0.09525190