

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

INTENSIDADES VIBRACIONAIS: ANÁLISE PELA
REGRA-G EM TERMOS DE CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS
E SUA PREVISÃO USANDO TENSORES POLARES E
TÉCNICAS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES

Deborah Louise Illman Brown

TESE DE DOUTORAMENTO

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

CAMPINAS - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

RESUMO

A Regra-G de Crawford em termos de cargas efetivas atômicas foi usada para separar as bandas sobrepostas no espectro vibracional de CHF_3 . Este método novo será útil nos casos onde uma espécie isotópica de uma molécula apresenta bandas sobrepostas de simetrias diferentes enquanto uma outra espécie isotópica apresenta bandas bem resolvidas. O método é rápido, econômico, visual e não exige o conhecimento das constantes rotovibracionais ou dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$.

As separações de bandas em CH_2F_2 e CD_2F_2 foram analisadas através dos gráficos da Regra-G a fim de investigar a validade do "critério do estiramento C-H" para estas moléculas. Também foram analisados os sinais das derivadas do momento dipolar dos haletos de metila (CH_3X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), clorofórmio e seus análogos totalmente deuterados.

Um exemplo da previsão de intensidades no infravermelho da fase gasosa pela transferência de tensores polares atômicos foi apresentado para a molécula OCS , usando CO_2 e CS_2 como as fontes dos tensores. As previsões das intensidades de hexafluoretano a partir de duas fontes diferentes de tensores polares, CHF_3 e CH_3F , foram comparadas.

A possibilidade do emprego de técnicas de reconhecimento de padrões para a previsão dos espectros no infravermelho da fase condensada foi investigada por meio de um programa de computação experimental que contém métodos de KNN (K-vizinhos mais próximos) e regressão.

ABSTRACT

The Crawford G-Sum Rule in terms of atomic effective charges has been used to separate the overlapped bands in the CHF_3 infrared spectrum. This new method is expected to be useful for cases in which one isotopic species of a molecule has overlapping bands of different symmetry while another isotopic species has fully resolved bands. The method is quick, inexpensive, visual, and doesn't require prior knowledge of ro-vibrational constants or $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ signs.

Band separations in CH_2F_2 and CD_2F_2 were evaluated by the use of G-Sum Rule graphs to investigate the validity of the C-H stretching criterion for these molecules. The graphical G-Sum Rule method was also used to analyze the signs of the dipole moment derivatives of the methyl halides (CH_3X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), chloroform, and their totally deuterated analogues.

An example of the prediction of gas phase infrared intensities by the transfer of atomic polar tensors was presented for the molecule OCS, using CO_2 and CS_2 as the sources of the tensors. The predictions of the intensities of hexafluoroethane using two different sources of polar tensors, CHF_3 versus CH_3F , were compared.

The possibility of using pattern recognition techniques for the prediction of condensed phase infrared spectra was investigated via an experimental computer program containing K-Nearest Neighbor and regression methods.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, gostaria de agradecer ao Prof. Roy E. Bruns pela orientação e especialmente pela oportunidade de conhecer o campo de quimiometria, um campo do futuro.

Ao Prof. Adalberto B.M.S. Bassi quero expressar minha profunda gratidão pela sua dedicação excepcional nos programas de computação TPOLAR e TNINT usados nesta tese, pela ajuda, explicações, discussões, paciência com minhas perguntas e pela assistência com o português neste trabalho.

Sou grata a Profa. Carol H. Collins pelo apoio moral e valiosos conselhos durante minha permanência no Instituto de Química.

A todos os amigos, especialmente Marcia Ferreira e Mozart Ramos, agradeço a amizade, ajuda e paciência com meu português.

Pelo apoio técnico e assistência agradeço:

- ao William Kalaf pela datilografia;
- ao Sidney Geraldo dos Santos pelos desenhos bonitos desta tese;
- à equipe da biblioteca, especialmente Leda, Irene e Laurindo;
- a Maria Dirce Ferreira e Marilene Azevedo Cruz Fernandes da secretaria;
- ao Centro de Computação da UNICAMP;
- ao Programa Nações Unidas para o Desenvolvimento por ter proporcionado a vinda de bons professores visitantes, enriquecendo assim o Instituto de Química;
- ao Prof. Bruce R. Kowalski pelo ótimo curso de quimiometria;
- ao CNPq e CAPES pelas bolsas de estudo;
- a todos os colegas e professores da UNICAMP que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*To Michael,
and to my parents.*

*" There is geometry in the humming of the strings.
There is music in the spacings of the spheres. "*

- Pythagoras

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO	1
II. CONSIDERAÇÕES FUNDAMENTAIS PARA A INTERPRETAÇÃO E PREVISÃO DAS INTENSIDADES NO INFRAVERMELHO DA FASE GASOSA	7
A. Introdução	7
B. Os Tensores Polares e Um Exemplo da Sua Utilida de	7
C. A Regra-G de Crawford em Termos de Cargas Efeti vas Atômicas	17
III. A DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DOS HALETOS DE METILA ..	23
A. Introdução	23
B. Cálculos	27
C. Resultados e Discussão	35
1. Espécie de Simetria A_1 de CH_3X e CD_3X	35
2. Espécie de Simetria E de CH_3X e CD_3X	40
IV. CHF_3 E $CHCl_3$: A SEPARAÇÃO DAS BANDAS SOBREPOSTAS E A DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DOS $\partial \vec{p} / \partial Q_i$	56
A. Introdução	56
B. Cálculos	57
C. Resultados e Discussão	65
1. $CHCl_3$ e $CDCl_3$: Determinação dos Sinais	65
2. CHF_3 e CF_3 : Separação de Bandas Sobrepostas	73
V. A AVALIAÇÃO DAS MEDIDAS DE INTENSIDADE DE CH_2F_2 E CD_2F_2	85
A. Introdução	85
B. Cálculos	88
C. Resultados e Discussão	94
VI. A PREVISÃO DAS INTENSIDADES DE C_2F_6 ATRAVÉS DA TRANSFERÊNCIA DE TENSORES POLARES ATÔMICOS	105
A. Introdução	105
B. Cálculos	106

	Página
C. Resultados e Discussão	111
VII. A PREVISÃO DE CARACTERÍSTICAS POR TÉCNICAS DE RECO NHECIMENTO DE PADRÕES	115
A. Introdução	115
B. Conjunto de Dados	119
C. Programa de Computação	121
D. Resultados e Discussão	126
1. Conjunto de Intensidades	127
2. Conjunto de Alimentos	127
3. Conjunto de Solos	130
E. Conclusões	135
APÊNDICE: Programa KNNMAP	137
REFERÊNCIAS	147

FIGURAS

	Página
II-1. Convenções e comprimentos de ligação para CO_2 , CS_2 e OCS	15
III-1. Convenções para CH_3X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	28
III-2. Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CH_3F e CD_3F	36
III-3. Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CH_3Cl e CD_3Cl	37
III-4. Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CH_3Br e CD_3Br	38
III-5. Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CH_3I e CD_3I	39
III-6. Gráfico da Regra-G para a espécie E de CH_3F e CD_3F usando os dados de Russell, Needham e Over- rend	42

III-7.	Gráfico da Regra-G para a espécie E de CH_3F e CD_3F a partir das medidas recentes de Kondo e Saeki	48
III-8.	Gráfico da Regra-G para a espécie E de CH_3Cl e CD_3Cl	50
III-9.	Gráfico da Regra-G para a espécie E de CH_3I e CD_3I	52
III-10.	Gráfico da Regra-G para a espécie E de CH_3Br e CD_3Br	53
IV-1.	Convenções para CHX_3 , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$	58
IV-2.	Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CHCl_3 e CDCl_3	66
IV-3.	Gráfico da Regra-G para a espécie E de CHCl_3 e CDCl_3	69
IV-4.	Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (espécie A_1) usando as medidas de Saeki, Mizuno e Kondo	75
IV-5.	Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (espécie E) usando as medidas de Saeki, Mizuno e Kondo	76
IV-6.	Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (espécie E) usando as medidas recentes de Kim e King	79
IV-7.	Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (espécie A_1) usando as medidas recentes de Kim e King	80
V-1.	Convenções para CH_2F_2 e CD_2F_2	89
V-2.	Gráfico da Regra-G para a espécie B_1 de CH_2F_2 e CD_2F_2	95
V-3.	Gráfico da Regra-G para a espécie B_2 de CH_2F_2 e CD_2F_2	96
V-4.	Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CH_2F_2 e CD_2F_2	97

	Página
V-5. Gráfico da carga efetiva versus o numero de hidrogênios nas moléculas $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$	103
VI-1. Convenções para C_2F_6	107

TABELAS

	Página
II-1. Coordenadas de simetria de CO_2 , CS_2 e OCS	15
II-2. Matrizes $\underline{L}^{-1}$ de CO_2 , CS_2 e OCS	15
II-3. Tensores polares atômicos transferidos para OCS	16
II-4. Intensidades observadas de CO_2 , CS_3 e OCS e calculadas de OCS	16
III-1. Parâmetros estruturais para CH_3X e CD_3X e momentos dipolares no equilíbrio	29
III-2. Coordenadas de simetria para CH_3X e CD_3X	31
III-3. $\underline{L}^{-1}$ para a espécie A_1 de CH_3X e CD_3X	32
III-4. $\underline{L}^{-1}$ para a espécie E de CH_3X e CD_3X	33
III-5. Intensidades no infravermelho da fase gasosa para CH_3X e CD_3X	34
III-6. Alguns valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)$ da espécie E de CH_3X e CD_3X	43
III-7. Correções rotacionais de CH_3X e CD_3X	44
III-8. Alguns valores de $(\xi_\alpha^2)_\text{E}$ para CH_3X e CD_3X	45
III-9. Intensidades da fase gasosa de CH_3F e CD_3F medidas por Kondo e Saeki	47
III-10. Resumo dos resultados para CH_3X e CD_3X	55
IV-1. Parâmetros estruturais para CHX_3	59
IV-2. Coordenadas de simetria para CHX_3 e CDX_3	60

IV-3.	L^{-1} para CHX_3 e CDX_3	62
IV-4.	Intensidades da fase gasosa de $CHCl_3$ e $CDCl_3$..	63
IV-5.	As intensidades de CHF_3 e CDF_3	64
IV-6.	Valores mais prováveis de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ da espécie A_1 de $CHCl_3$ e $CDCl_3$	67
IV-7.	Correções rotacionais para a espécie E de $CHCl_3$ e $CDCl_3$	70
IV-8.	Valores mais prováveis de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ da espécie E para $CHCl_3$ e $CDCl_3$	71
IV-9.	Tensores polares atômicos e ξ_α^2 para o conjunto $(+++)^{A_1} (---)^E$ de $CHCl_3$ e $CDCl_3$	72
IV-10.	Razões das intensidades separadas de CHF_3	84
V-1.	Intensidades de CH_2F_2 e CD_2F_2	87
V-2.	Parâmetros estruturais para CH_2F_2 e CD_2F_2	90
V-3.	Correções rotacionais para CH_2F_2 e CD_2F_2	90
V-4.	Coordenadas de simetria para CH_2F_2 e CD_2F_2	91
V-5.	Matrizes L^{-1} para CH_2F_2 e CD_2F_2	92
V-6.	Valores da carga efetiva para alguns hidrocarb $\underline{o}$ netos	101
V-7.	Valores mais prováveis de ξ_H para CH_nX_{4-n} , $X = F, Cl$	102
VI-1.	Tensores polares atômicos transferidos para C_2F_6	108
VI-2.	Coordenadas de simetria de C_2F_6	109
VI-3.	L^{-1} para as espécies A_{2u} e E_u de C_2F_6	110
VI-4.	Intensidades calculadas e observadas de C_2F_6 ..	114
VII-1.	Dados espectroscópicos dos nitratos de alquila.	120
VII-2.	Porcentagens recuperadas de metais em alimentos	122
VII-3.	Conjunto de solos do Estado de São Paulo	123
VII-4.	Resultados do processo "Deixar-um-fora" para o conjunto de intensidades	128

VII-5.	Resultados para os pontos testes do conjunto de intensidades	129
VII-6.	Resultados para os pontos testes do conjunto de porcentagens recuperadas de metais em alimentos	131
VII-7.	Resultados do processo "Deixar-um-fora" para o conjunto de solos	132
VII-8.	Resultados para os pontos testes do conjunto de solos	133
VII-9.	Comparação dos vários pesos na previsão para o conjunto de solos	134

I. INTRODUÇÃO

"Though this be madness, yet there is method in 't."

- Shakespeare

Durante os últimos vinte anos os avanços mais significativos na espectroscopia no infravermelho certamente incluem o progresso na tecnologia de computação, o desenvolvimento do espectrômetro com Transformada de Fourier (FT-IR) e o emprego do formalismo do tensor polar. Especificamente, com respeito à espectroscopia no infravermelho da fase gasosa, o método do tensor polar desenvolvido por Biarge, Herranz e Morcillo¹ e elaborado por Person e Newton² tem substituído com grande sucesso a antiga e descreditada teoria do momento de ligação. Por sua vez, o formalismo do tensor polar facilitou o desenvolvimento do método gráfico da Regra-G de Crawford em termos das cargas efetivas atômicas^{3a,b}, que é muito útil na redução da ambiguidade dos sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, um dos problemas centrais neste campo. Os recursos modernos de computação nos permitem tratar rápida e facilmente de moléculas maiores e mais complexas do que os métodos incômodos do passado nos permitiam. Também, facilitaram o desenvolvimento e o emprego comum do aparelho FT-IR, que apresenta sensibilidade e resolução muito melhores do que as dos aparelhos convencionais. A exatidão da medida experimental torna-se cada vez mais importante na interpretação das intensidades da fase gasosa.

Com respeito à fase condensada, ainda faltam teorias adequadas para explicar as intensidades, frequências e larguras de bandas no espectro infravermelho, embora tentativas tenham sido feitas⁴. Ainda hoje, muitos estudos são feitos apenas a fim de des

cobrir quais são os efeitos no espectro ao ir da fase gasosa para a fase condensada, ou quais são os efeitos no espectro de um soluto ao mudar de solvente (por exemplo, veja ref. 5). As vezes tais efeitos são marcantes, outras vezes são desprezíveis. Além disso, não existe uma explicação adequada para os efeitos diferentes nas diferentes bandas do mesmo soluto, ao trocar o solvente.

Em geral, o maior interesse nos espectros no infravermelho da fase condensada está na identificação de compostos. Neste campo, a tecnologia computacional e de FT-IR vem tendo um grande impacto. Elas tiveram um papel chave no desenvolvimento de uma nova ênfase na espectroscopia, tanto no infravermelho quanto nos outros tipos: interpretação automática de espectros por computador. Esta área faz parte de um campo novo da química chamado quimiometria^{6a,b}, que consiste em várias técnicas da estatística adaptadas para resolver problemas químicos.

Tais técnicas quimiométricas têm muito a oferecer à espectroscopia no infravermelho em geral. Elas são usadas na identificação automática dos espectros vibracionais e nos sistemas de recuperação de informação espectroscópica de uma "biblioteca" de milhares de compostos guardados na memória do computador. Durante os últimos dez anos, houveram muitas tentativas de programas e sistemas com esta finalidade (por apenas um exemplo disso, veja refs. 7-14). A maioria destes métodos utiliza espectros binários, ou seja, informação espectroscópica codificada como "pico" ou "ausência de pico". Entretanto, melhores resultados foram obtidos por Tanabe e Saeki¹¹ e Rasmussen e Isenhour¹² usando as informações completas de posições e intensidades dos picos. Em todos os casos o tamanho da biblioteca e a seleção de parâmetros

espectrais foram muito importantes ao sucesso dos métodos. Além disso, o emprego direto do interferograma obtido do FT-IR (o espectro antes da transformação para a forma convencional) permite a interpretação automática mais rápida e eficiente¹³.

Outras técnicas de quimiometria podem ajudar na parte experimental da espectroscopia no infravermelho da fase gasosa. A medida da intensidade é e sempre foi uma tarefa demorada e difícil para o experimentalista, com muitas fontes de erro. Geralmente as intensidades da fase gasosa são medidas usando os métodos de Wilson-Wells e Penner-Weber^{3a,15,16} que resolvem razoavelmente bem os problemas criados 1) pela largura da faixa transmitida pelo monocromador do aparelho e 2) pela estrutura rotacional que impede que a intensidade fique constante dentro da faixa de frequências transmitida pelo monocromador. Entretanto, existem outras considerações importantes para a determinação mais exata possível das intensidades. Por exemplo, foram desenvolvidas técnicas de quimiometria que tratam da amplificação da razão sinal-ruído, da análise da linha de base do espectro, da determinação do número de componentes no espectro pela análise fatorial, do ajustamento de curvas, do posicionamento dos picos, da largura das bandas e da separação de bandas sobrepostas¹⁷⁻²². Um exemplo interessante é o método desenvolvido por Haaland e Easterling para a detecção de traços de gases por FT-IR, usando o método de mínimos quadrados e um espectro de referência, mesmo quando os picos ficam menores do nível do ruído.²¹ A medida que os químicos incorporam tais técnicas estatísticas nas medidas de intensidade, conseguem tirar mais informações das medidas que fazem e as medidas podem ser feitas com maior exatidão. Claramente, isso é importante para a interpretação teórica dos

espectros vibracionais da fase gasosa, pois a validade das nossas conclusões depende da exatidão dos dados experimentais.

Além do mais, as técnicas de reconhecimento de padrões²³ usadas na quimiometria talvez sejam úteis, em vista da atual disponibilidade de uma grande quantidade de medidas na fase gasosa. A obtenção e verificação de regras gerais e as correlações estrutura-propriedades podem ser feitas desta maneira.

Além da finalidade de interpretar os espectros no infravermelho, um outro interesse é a previsão das características espectrais. Com respeito à fase gasosa, foi sempre um objetivo do astrofísico interpretar e prever espectros de moléculas ou de fragmentos de moléculas no espaço que são instáveis ou raros na terra. Os químicos gostariam de detectar intermediários de curta vida das suas reações, mas precisam prever a posição e intensidade aproximada dos picos para saber onde começar procurá-los. Também, gostariam de prever ou determinar a geometria de complexos isolados, por exemplo, em matriz. A transferência dos tensores polares atômicos para a previsão dos espectros neste tipo de problema já foi usada com muito sucesso.^{24,25,26}

Para previsões na fase condensada é possível aplicar os tensores polares em certos casos, por exemplo quando desejamos comparar duas espécies semelhantes no mesmo solvente²⁶. Mas em geral, na prática o único recurso que temos é um caminho empírico. Enquanto as teorias não conseguirem expressar quantitativamente os fenômenos complexos na fase condensada, as técnicas de reconhecimento de padrões serão úteis para detectar relacionamentos e correlações implícitos nos dados, sem precisar quantificar explicitamente tais fenômenos. Muitos estudos estão sendo feitos hoje em dia, utilizando enormes bibliotecas de informação, por

exemplo o "NIH - EPA Chemical Information System". Como Heller e Milne enfatizam no seu artigo sobre o sistema¹⁴, o grande motivo a curto prazo para o desenvolvimento deste tipo de método para a previsão de espectros e outras propriedades moleculares é a economia de tempo e de recursos que obtemos. Em outras palavras, nos campos da química aplicada há um grande interesse na possibilidade de prever as propriedades de uma substância através de um pequeno número de medidas. A longo prazo, podemos conseguir entender o relacionamento entre estrutura molecular e propriedades através de tais estudos que utilizam bases de dados muito grandes.

Veremos agora como os objetos deste trabalho se encaixam nos interesses e nas tendências de hoje no campo de espectroscopia no infravermelho que acabamos de discutir. Uma grande ênfase no trabalho será a interpretação das intensidades da fase gasosa bem como sua previsão. Por isso, começaremos no capítulo II com uma discussão das considerações relevantes. Como mencionamos, a determinação dos sinais das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ é um dos problemas tradicionais neste campo, portanto analisaremos os haletos de metila e o clorofórmio neste sentido, nos capítulos III e IV. Desenvolveremos um novo método para a separação de bandas sobrepostas no espectro infravermelho que descreveremos no capítulo IV. Esperamos que o método seja importante em vista do fato de que o método alternativo principal de simulação por computador do espectro rotovibracional é caro e exige o conhecimento detalhado das constantes rotovibracionais. Analisaremos no capítulo V os resultados de uma de tais separações por simulação no caso de CH_2F_2 e CD_2F_2 e mostraremos a importância das considerações sobre erros experimentais na interpretação destes es

pectros. No capítulo VI compararemos a previsão das intensidades de C_2F_6 pela transferência dos tensores polares atômicos de CHF_3 com a previsão obtida usando os tensores de CH_3F . Terminaremos no capítulo VII com uma investigação dos possíveis métodos, existentes e novos, de reconhecimento de padrões para a previsão das intensidades no infravermelho da fase condensada, para diferentes solventes. Neste capítulo analisaremos os métodos em si, ou seja, testá-los-emos com um grande conjunto de dados, relativos a amostras de solos. Incluiremos no apêndice o programa de computação por nós escrito, relativo aos novos métodos.

II. CONSIDERAÇÕES FUNDAMENTAIS PARA A INTERPRETAÇÃO E PREVISÃO DAS INTENSIDADES NO INFRAVERMELHO DA FASE GASOSA

"If you wish to converse with me, define your terms."

- Voltaire

A. INTRODUÇÃO

A finalidade deste capítulo é mostrar as considerações fundamentais que são necessárias na interpretação de intensidades da fase gasosa no infravermelho. Em todas as relações supomos que a molécula é isolada e portanto livre de interações intermoleculares. Ao invés de demonstrar todas as equações, as quais já foram detalhadas em outros trabalhos^{2,3a,27,28}, pretendemos primeiro resumir a maneira de obter os tensores polares a partir dos dados experimentais, mostrando algumas das suas propriedades relevantes à previsão dos espectros infravermelhos e um exemplo de transferência de tensores no caso da molécula de OCS. Segundo, discutiremos as propriedades da Regra-G de Crawford em termos das cargas efetivas atômicas e o critério usado para reduzir a ambiguidade dos sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$.

B. OS TENSORES POLARES E UM EXEMPLO DA SUA UTILIDADE

A intensidade da transição do estado vibracional fundamental para o primeiro estado excitado de uma molécula é dada por

$$A_i = \frac{8 \pi^3 N \nu_i}{3 h c} < 0 | \hat{p} | 1 >^2, \quad (\text{II-1})$$

onde A_i e ν_i representam respectivamente a intensidade e a fre-

quência observada da i -ésima banda vibracional, N , h e c são as constantes de Avogadro, Planck e a velocidade da luz no vácuo, $\hat{p}$ é o operador do momento dipolar e $\langle 0|\hat{p}|1 \rangle$ representa o momento dipolar de transição. Desprezamos qualquer anarmonicidade elétrica e mecânica da molécula, isto é, todos os termos não lineares na expansão de Taylor para $\hat{p}$ são desprezados e assim obtemos:

$$\hat{p} \equiv \vec{p}_0 + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right) Q_i, \quad (\text{II-2})$$

onde Q_i representa a i -ésima coordenada normal e $\vec{p}_0$ o momento dipolar do equilíbrio. Substituindo o momento de transição dipolar obtido,

$$\langle 0|\hat{p}|1 \rangle^2 = \frac{h}{8 \pi^2 c \omega_i} \left(\frac{\partial p}{\partial Q_i} \right)^2, \quad (\text{II-3})$$

na equação (II-1) obtemos para a intensidade a relação

$$\begin{aligned} A_i &= \frac{N \pi d_i \nu_i}{3 c^2 \omega_i} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \\ &\equiv \frac{N \pi d_i}{3 c^2} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 = K d_i \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2, \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

onde d_i é a degeneração da i -ésima banda e K envolve as constantes físicas antes mencionadas.

Observamos na equação II-4 a origem de um dos problemas centrais na interpretação das intensidades no infravermelho: a medida experimental da intensidade determina apenas o quadrado de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Portanto, o sinal desta derivada, que indica a direção da mudança no momento dipolar para o deslocamento Q_i , permanece ambíguo.

Em geral, as $3N-6$ (ou $3N-5$ no caso linear) coordenadas Q_i correspondentes aos modos vibracionais de uma molécula são movimentos muito complexos. Um deslocamento dos átomos da molécula conforme uma coordenada normal produz uma vibração tal que todos os átomos se movimentam com a mesma frequência e a mesma fase e, supondo a harmonicidade mecânica, executam oscilações harmônicas simples. Embora estas coordenadas Q_i facilitem a resolução da equação secular vibracional, elas não são convenientes para a interpretação das intensidades. Por isso, convertamos estas derivadas para outros sistemas de coordenadas, especialmente para o sistema Cartesiano, conveniente para a transferência dos tensores polares e para aplicar a Regra-G em termos das cargas efetivas atômicas.

As $3N-6$ coordenadas de simetria $\underline{S}$ são relacionadas com as coordenadas normais pela matriz $\underline{L}$:

$$\underline{S} = \underline{L} \underline{Q} . \quad (\text{II-5})$$

Podemos resolver a equação secular vibracional $\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda}$ para obter $\underline{L}$, os autovetores da matriz $\underline{G}\underline{F}$ que correspondem aos autovalores λ (frequências de vibração).

As coordenadas de simetria são relacionadas facilmente com as coordenadas internas, que são os estiramentos das ligações e as deformações angulares da molécula, pela relação

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R} , \quad (\text{II-6})$$

onde a forma de $\underline{U}$ é determinada pelo grupo pontual ao qual pertence a molécula.

As coordenadas internas, por sua vez, podem ser relacionadas às cartesianas, mas devemos lembrar que as coordenadas car-

tesianas referentes a um sistema de eixos fixo no espaço incluem as coordenadas "externas" de translação e rotação, designadas por ρ . Portanto, precisamos justapor o vetor coluna de seis elementos $\underline{\rho}$ ao vetor $\underline{R}$, bem como a matriz $\underline{\beta}$ de dimensão $6 \times 3N$, que descreve as translações e rotações em termos das coordenadas cartesianas, à matriz $\underline{B}$:

$$\begin{pmatrix} \underline{R} \\ \underline{\rho} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{B} \\ \underline{\beta} \end{pmatrix} (\underline{X}) . \quad (\text{II-7})$$

Acabamos de ver como os vários sistemas de coordenadas são interrelacionados. Agora, veremos como o formalismo do tensor polar facilita o tratamento das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ e a conversão delas em outros sistemas de coordenadas.

Em geral o tensor polar, $\underline{P}_r$, relaciona linearmente a mudança no momento dipolar total $d\vec{p}$ com o deslocamento infinitesimal da coordenada generalizada r , a partir da posição de equilíbrio da molécula:

$$d\vec{p} = \underline{P}_r d r . \quad (\text{II-8})$$

Podemos formar o tensor polar $\underline{P}_Q$ da seguinte maneira: As derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ podem ser separadas em termos de cada componente cartesiano de p , formando uma matriz coluna:

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial Q_i \\ \partial p_y / \partial Q_i \\ \partial p_z / \partial Q_i \end{pmatrix} . \quad (\text{II-9})$$

Em muitos casos, a simetria molecular exige que apenas um elemento da coluna seja não-nulo e, além disto, podemos deduzir a qual direção ele pertence. Pela justaposição de todas as colu-

nas das $(3N-6)$ Q_i , obtemos o tensor polar $\underline{P}_Q$.

A conversão destas derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ torna-se fácil usando o formalismo do tensor polar. Por exemplo, pela regra da cadeia

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial S_j} = \sum_i \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right) \left(\frac{\partial Q_i}{\partial S_j} \right) . \quad (\text{II-10})$$

Mas, como $Q = \underline{L}^{-1} S$, as derivadas $\partial Q_i / \partial S_j$ são na verdade os elementos da matriz $\underline{L}^{-1}$ e podemos ver que

$$\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} . \quad (\text{II-11})$$

Por analogia, obtemos

$$\underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U} = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \quad (\text{II-12})$$

e

$$\underline{P}_X = \underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} . \quad (\text{II-13})$$

Esta última equação (II-13) mostra como o tensor polar cartesiano $\underline{P}_X$ pode ser calculado a partir das medidas experimentais:

$$\underline{P}_Q \text{ consiste dos elementos } \pm \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} = \frac{K^{-1}}{d_i} (A_i)^{1/2} ;$$

$\underline{L}^{-1}$ é obtida da equação secular vibracional usando as constantes de força experimentais e a matriz $\underline{G}$ de Wilson que depende apenas da geometria molecular e das massas atômicas;

$\underline{U}$ é determinada pela simetria molecular;

$\underline{B}$ depende apenas da geometria molecular;

$\underline{P}_\rho \underline{\beta}$ depende do momento dipolar no equilíbrio, das massas

e das coordenadas atômicas. Esta parcela representa a contribuição rotacional ao tensor polar cartesiano, devida ao fato que os movimentos Q_i , S_i e R_i conservam os momentos angulares e lineares.²

Podemos considerar $\underline{P}_X$ para uma molécula com N átomos como a justaposição de N matrizes 3×3 , tal que as três colunas de cada matriz 3×3 correspondam às coordenadas x , y , e z de um mesmo átomo α :

$$\underline{P}_X = \left(\begin{array}{c|c|c|c|c|c} \underline{P}_X^{(1)} & \underline{P}_X^{(2)} & \cdots & \underline{P}_X^{(\alpha)} & \cdots & \underline{P}_X^{(N)} \end{array} \right) . \quad (\text{II-14})$$

Cada uma de tais matrizes $\underline{P}_X^{(\alpha)}$ é chamada de tensor polar atômico.

Uma propriedade interessante dos tensores polares atômicos é que a soma deles deve ser igual à matriz nula,

$$\sum_{\alpha=1}^N \underline{P}_X^{(\alpha)} = \underline{0} , \quad (\text{II-15})$$

devido ao fato de que esta soma representa apenas uma translação da molécula, não mudando portanto o momento dipolar total.

Uma outra observação interessante é a comparação da forma do tensor polar atômico com aquela obtida supondo a histórica "teoria do momento de ligação". Primeiro, seria útil descrever esta teoria, uma vez que será citada no capítulo IV.

A teoria do momento de ligação tenta interpretar as intensidades em termos dos momentos dipolares das ligações individuais μ_0 de uma molécula e de suas derivadas com respeito às coordenadas internas, para conseguir um conjunto de parâmetros eletro-óticos padrões. Esta teoria é baseada em três suposições²⁹:

1) um estiramento dr contribui com uma quantidade $(\partial\mu/\partial r)dr$ ao momento de ligação, na direção ao longo da ligação; 2) uma deformação $d\alpha$ produz uma mudança no momento de $\mu_0 d\alpha$ perpendicular à ligação; 3) as ligações são independentes umas das outras, isto é, um estiramento ou uma deformação afeta apenas aquela ligação.

Esta teoria é uma aproximação muito grosseira, sendo que um dos problemas sérios é que a mudança no momento dipolar durante um estiramento não é sempre ao longo da ligação, ou perpendicular a ela no caso de deformação. Admitindo que a teoria seja entretanto válida e orientando o eixo z ao longo do eixo de ligação de uma molécula, obtemos um tensor polar de forma diagonal. Com exceção de alguns casos especiais, os tensores polares calculados a partir dos dados experimentais têm elementos não nulos fora do diagonal, cujas magnitudes refletem o desvio da teoria do momento de ligação², ou em outras palavras, a maior sofisticação do modelo do tensor polar.

De fato, os tensores polares atômicos têm sido usados com sucesso na previsão de intensidades^{26,30,31,32}.

Para prever as intensidades de uma molécula precisamos ter primeiro, para cada átomo da molécula, um tensor polar atômico proveniente de uma outra fonte que tenha a mesma simetria local e a mesma orientação, com respeito ao sistema de eixos cartesianos fixados no espaço, do tensor da molécula cujas intensidades queremos prever. A última exigência é facilmente satisfeita, porque podemos rodar qualquer tensor polar para qualquer orientação, sem afetar o significado físico do tensor. Entretanto, o efeito da simetria e a escolha da fonte são problemas mais complicados. São necessários maiores estudos para determinar um

conjunto de padrões para as transferências dos tensores polares. Além do mais, os tensores polares a serem utilizados devem ter os sinais determinados corretamente. Veremos na seção a seguir como a Regra-G de Crawford pode nos ajudar neste aspecto.

Uma vez que tenhamos em mãos estes tensores, podemos calcular facilmente as intensidades a partir de $\underline{P}_Q$, pela relação

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{A} \underline{U}^{-1} \underline{L} \quad (II-16)$$

onde $\underline{P}_X$ é o tensor polar cartesiano total e $\underline{A}$ é obtida tirando a inversa de $\begin{pmatrix} \underline{B} \\ -\underline{\beta} \end{pmatrix}$. Frequentemente $\underline{U}$ é ortogonal, logo $\underline{U}^{-1} = \underline{U}'$.

Por exemplo, podemos imaginar que as ligações C=O e C=S das moléculas CO_2 e CS_2 são semelhantes às ligações de OCS e que CO_2 e CS_2 sejam fontes razoáveis de tensores polares atômicos transferíveis para esta molécula. As três moléculas podem ser orientadas da mesma maneira, conforme a figura II-1, logo não há necessidade de rodar os tensores polares. A simetria mais baixa de OCS não apresenta nenhuma dificuldade neste caso. Como não há um momento dipolar no equilíbrio para CO_2 e CS_2 , a quantidade $\underline{P}_O \underline{\beta}$ é nula na equação (II-13) e obtemos apenas $\underline{P}_X = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}$.

Utilizamos os dados das Tabelas II-1, 2 e 4 e a figura II-1^{29,33,34,35} para calcular os módulos de $\underline{P}_X$ de CO_2 e CS_2 . Transferimos $\underline{P}_X^{(\text{O}_1)}$ e $\underline{P}_X^{(\text{S}_2)}$ para OCS supondo que os seus sinais previstos pelo cálculo de CNDO estejam corretos. Pela equação (II-15) calculamos os valores de $\underline{P}_X^{\text{C}_3}$. Os tensores transferidos se encontram na Tabela II-3.

A matriz $\underline{P}_Q$ é obtida segundo a equação (II-16) e as intensidades correspondentes são comparadas com as observadas na Tabela II-4. Observamos que a concordância entre o valor calculado

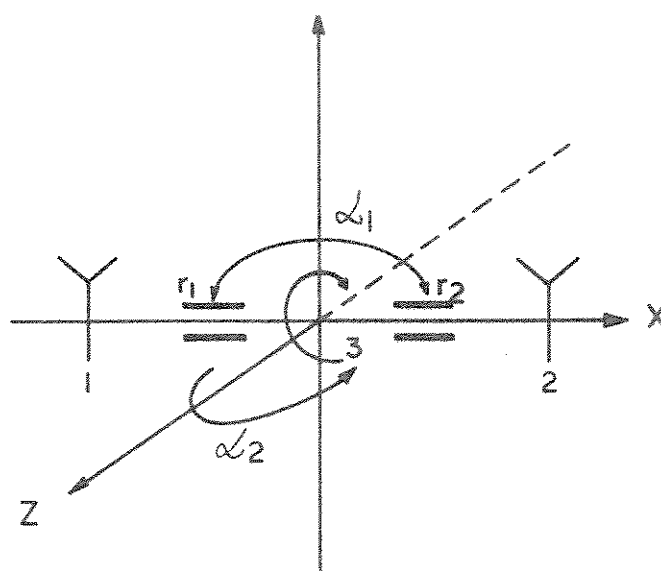


FIGURA II-1. Convenções e comprimentos de ligação para CO_2 , CS_2 e OCS .³³

a) $Y_1 = Y_2 = 0$	$r_{\text{CO}} = 1,15 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$	
b) $Y_1 = Y_2 = S$	$r_{\text{CS}} = 1,54 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$	
c) $Y_1 = 0, Y_2 = S$	$r_{\text{CO}} = 1,16 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$	$r_{\text{CS}} = 1,56 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$

TABELA II-1. Coordenadas de simetria de CO_2 , CS_2 e OCS .

CO_2 e CS_2	OCS
$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2)$	$S_1 = r_1$
$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$	$S_2 = r_2$
$S_3 = \alpha_1$	$S_3 = \alpha_1$
$S_4 = \alpha_2$	$S_4 = \alpha_2$

TABELA II-2. Matrizes L^{-1} de CO_2 , CS_2 e OCS ^{29,33,34,35}
($u^{1/2}$ -est., $u^{1/2} \overset{\text{O}}{\text{\AA}} \text{ rad}^{-1}$ -def.).

	S_1	S_2	$S_3 = S_4$
CO_2	$Q_1 \begin{bmatrix} 3,93 \\ 0 \end{bmatrix}$	$Q_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 2,09 \end{bmatrix}$	$Q_3 = Q_4 \begin{bmatrix} 1,70 \end{bmatrix}$
CS_2	$Q_1 \begin{bmatrix} 5,66 \\ 0 \end{bmatrix}$	$Q_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 2,25 \end{bmatrix}$	$Q_3 = Q_4 \begin{bmatrix} 2,45 \end{bmatrix}$
OCS	$Q_1 \begin{bmatrix} 2,17 \\ 2,65 \end{bmatrix}$	$Q_2 \begin{bmatrix} -0,70 \\ 3,80 \end{bmatrix}$	$Q_3 = Q_4 \begin{bmatrix} 2,01 \end{bmatrix}$

TABELA II-3. Tensores polares atômicos transferidos para OCS
(unidades de e).

$P_X(O_1)$	$P_X(S_2)$	$P_X(C_3)$
$\begin{bmatrix} -1,23 & & \\ & -0,25 & \\ & & -0,25 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1,22 & & \\ & -0,08 & \\ & & -0,08 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2,45 & & \\ & 0,33 & \\ & & 0,33 \end{bmatrix}$

TABELA II-4. Intensidades observadas de CO₂, CS₂ e OCS e calculadas de OCS.

Referência	Molécula	Banda e ν_i (cm ⁻¹)	A_i (km.mol ⁻¹)	
			Observada	Calculada
33, 36	OCS	ν_1 (ν_s) 859	8,2	30
		ν_2 (δ) 521	2,9 ± 0,3	12
		ν_3 (ν_{as}) 2062	600 ± 50	596
37	CO ₂	ν_2 (δ) 670	53,8 ± 1,1	
		ν_3 (ν_{as}) 2350	665,7 ± 13,5	
38	CS ₂	ν_2 (δ) 396	5 ± 0,5	
		ν_3 (ν_{as}) 1520	560 ± 20	

lado e observado da banda intensa do estiramento antisimétrico é ótima e as outras são boas semi-quantitativamente. Esta concordância é encorajadora considerando que não esperávamos que as moléculas de CO_2 e CS_2 confirmariam tão bem o modelo de ligações localizadas.

O caso de OCS é apenas um exemplo simples do método de transferência dos tensores polares para a previsão de intensidades. Resultados bons para moléculas mais complicadas já foram obtidos, como já citamos, mas frequentemente o problema da ambiguidade dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ é uma limitação no sucesso do método. Por isso, uma grande ênfase neste trabalho será a determinação dos sinais através da Regra-G de Crawford em termos das cargas efetivas atômicas. A sobreposição das bandas vibracionais, um outro obstáculo tradicional, também pode ser resolvido em certos casos com a Regra-G como veremos no capítulo IV. Portanto, apresentaremos agora algumas propriedades desta Regra e discutiremos as convenções e os critérios da sua utilização.

C. A REGRA-G DE CRAWFORD EM TERMOS DAS CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS

A Regra-G de Crawford, na sua forma original³⁹ em termos das coordenadas internas, pode ser derivada da seguinte maneira: multiplicamos $\underline{P}_Q$ pela sua transposta e observamos que o traço de $(\underline{P}_Q \underline{P}_Q')$ é proporcional à soma total das intensidades,

$$\begin{aligned} \text{TR } (\underline{P}_Q \underline{P}_Q') &= \sum_i \left[\left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_y}{\partial Q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_z}{\partial Q_i} \right)^2 \right] = \\ &= K^{-1} \sum A_i . \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

Mas como $\underline{P}_Q = \underline{P}_R \underline{U} \underline{L}$ e $\underline{U} \underline{L} \underline{L}' \underline{U}' = \underline{G}$, obtemos

$$\text{TR } (\underline{P}_R \underline{G} \underline{P}_R') = K^{-1} \sum_i A_i . \quad (\text{II-18})$$

A equação II-18 é a Regra-G de Crawford em notação matricial e assume uma forma muito útil se a convertermos em termos de $\underline{P}_X$. Para tal, rearranjamos a equação (II-13) para obter $\underline{P}_R \underline{B} = \underline{P}_X - \underline{P}_\rho \underline{\beta}$ e, sabendo que $\underline{G} = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}'$ onde $\underline{M}^{-1}$ é a matriz diagonal $3N \times 3N$ das massas atômicas inversas na ordem das colunas de $\underline{P}_X$, a Regra-G torna-se

$$\begin{aligned} \text{TR } (\underline{P}_R \underline{G} \underline{P}_R') &= \text{TR } (\underline{P}_R \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}' \underline{P}_R') \\ &= \text{TR } \left[(\underline{P}_X - \underline{P}_\rho \underline{\beta}) \underline{M}^{-1} (\underline{P}_X - \underline{P}_\rho \underline{\beta})' \right] \\ &= \text{TR } (\underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{P}_X') - \text{TR } (\underline{P}_\rho \underline{\beta} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}' \underline{P}_\rho') \\ &= \sum_{\alpha} \underline{M}^{-1}_{\alpha} \text{TR } (\underline{P}_X^{(\alpha)} \underline{P}_X^{(\alpha)'}) - \\ &\quad - \text{TR } (\underline{P}_\rho \underline{P}_\rho') = K^{-1} \sum_i A_i , \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

onde admitimos que $\underline{\beta} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}'$ é igual à matriz unidade e que o traço de $(\underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{P}_X')$ pode ser separado em contribuições atômicas.

As quantidades $\text{TR } (\underline{P}_X^{(\alpha)} \underline{P}_X^{(\alpha)'})$ e $\text{TR } (\underline{P}_\rho \underline{P}_\rho')$ são chamadas quadrado da carga efetiva atômica⁴⁰, ξ_{α}^2 e correção rotacional, Ω , respectivamente. Assim sendo, a última linha da equação (II-19) representa a Regra-G de Crawford em termos das cargas efetivas atômicas:

$$\sum_{\alpha} \underline{M}^{-1}_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 = K^{-1} \sum_i A_i + \Omega . \quad (\text{II-20})$$

Embora a soma $\sum_{\alpha} \underline{M}^{-1}_{\alpha} \xi_{\alpha}^2$ não seja invariante à substituição isotópica numa molécula por causa da presença das massas, os valores individuais de ξ_{α}^2 devem ser invariantes dentro da aproximação Born-Openheimer. É esta observação que nos leva ao método gráfico para determinar os sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ que descre-

veremos a seguir.

Trataremos apenas de moléculas nas quais a substituição isotópica envolve deutério por hidrogênio, por causa da grande mudança relativa de massa. Além do mais, os nossos estudos tratarão apenas de moléculas não-deuteradas ou totalmente deuteradas. Podemos separar do somatório da equação (II-20) a parte envolvendo apenas H ou D, e subtraí-la dos dois lados:

$$\underbrace{\sum_{\alpha \neq H, D} m_{\alpha}^{-1} \xi_{\alpha}^2}_{\text{ordenada}} = \underbrace{(-n m_{H, D}^{-1})}_{\text{coeficiente angular}} \underbrace{(\xi_{H/D}^2)}_{\text{abscissa}} + \underbrace{(K^{-1} \sum_i A_i + \Omega)}_{\text{coeficiente linear}}. \quad (\text{II-21})$$

Aqui, a notação $m_{H, D}^{-1}$ significa que ou a massa m_H ou m_D é usada, conforme a espécie isotópica usada, sendo que neste trabalho nunca trataremos de uma espécie mista, tal como CH_2DF . A equação (II-21) está agora na forma de uma reta ($y = mx + b$) de coeficiente angular $(-n m_{H, D}^{-1})$ e coeficiente linear $(K^{-1} \sum_i A_i + \Omega)$, onde a variável da ordenada é $(\sum_{\alpha \neq H, D} m_{\alpha}^{-1} \xi_{\alpha}^2)$ e a da abscissa é $(\xi_{H/D}^2)$. Obtemos então uma reta para cada espécie isotópica, cuja interseção nos dá o valor invariante de $\xi_{H/D}$. Devemos notar que a posição desta interseção depende dos coeficientes lineares, isto é, das somas das intensidades, uma vez que as inclinações são fixas pelas massas e os números n de hidrogênios ou deutérios nas moléculas. Assim, o gráfico da Regra-G pode detectar incoerências nas somas das intensidades. Por exemplo, se uma interseção no primeiro quadrante (um valor real para ξ_H) não é obtida, deve haver um erro nas medidas experimentais.

Como já vimos, os valores de P_X dependem dos sinais usados em P_Q , conseqüentemente as cargas efetivas também dependem.

Isso nos dá no máximo tantas possibilidades de conjuntos de cargas efetivas quanto o número de combinações de sinais: 2^{3N-6} . Mas os conjuntos de sinais corretos devem produzir um valor de $\xi_{H/D}$ igual (dentro do erro experimental) para as duas moléculas e, além disso, que coincida com o valor de $\xi_{H/D}$ fixado pelas somas das intensidades na interseção das retas.

Na verdade, estas somas de intensidade têm uma incerteza que é propagada às cargas efetivas. Por isso, ao invés de simples retas para representar a equação da Regra-G e pontas para as cargas efetivas das várias combinações de sinais, obtemos faixas e regiões aproximadas por retângulos para os valores possíveis dentro do erro experimental.

A determinação dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ torna-se muito mais fácil quando separamos a Regra-G (equação II-21) em espécies de simetria Γ :

$$\sum_{\alpha \neq H, D} m^{-1}_{\alpha} (\xi_{\alpha}^2)_{\Gamma} = -n m^{-1}_{H/D} (\xi_{H/D}^2)_{\Gamma} + K^{-1} (\sum_i A_i)_{\Gamma} + \Omega_{\Gamma} . \quad (II-22)$$

Assim, o número das possíveis combinações de sinais é portanto dos retângulos no gráfico diminui sensivelmente. Note-se que uma combinação de sinais das derivadas de $(\partial p / \partial Q_i)_{\Gamma}$ é representa da dentro de parênteses, na ordem da numeração dos Q_i . Por exemplo, a combinação +, +, - para as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_4$, $\partial \vec{p} / \partial Q_5$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_6$ respectivamente da espécie E de CH_3F será representada como (++-).

Veremos agora como escolher, entre os vários retângulos que aparecerem ao longo das duas faixas, aqueles que representam os conjuntos de sinais preferidos. A Regra-G exige que, para os

conjuntos de sinais corretos, a carga efetiva calculada dos tensores polares seja igual àquela fixada pela soma das intensidades:

$$(\xi_{\alpha})_{\text{tensores polares}} = (\xi_{\alpha})_{\sum A_i}.$$

Portanto, o critério da Regra-G é o seguinte: os conjuntos de sinais cujos retângulos mais se aproximam ao centro da interseção são os conjuntos preferidos. Além do mais, deve haver invariança isotópica das cargas efetivas para os conjuntos de sinais corretos, isto é,

$$(\xi_{\alpha})_H = (\xi_{\alpha})_D$$

Teoricamente, então, os conjuntos de sinais corretos devem ter seus retângulos sobrepostos.

Como qualquer método, este método gráfico da Regra-G tem suas limitações que sempre devemos levar em consideração na prática. Na verdade, os retângulos são apenas uma estimativa da incerteza em ξ_{α}^2 , sendo que eles subestimam os erros propagados^{3a, 41}. Também, podemos considerar a Regra-G em termos das cargas efetivas atômicas como um mapeamento não linear das derivadas do momento dipolar no espaço 3N para as cargas efetivas em duas dimensões. Esta redução na dimensão é acompanhada por uma perda de informação. Portanto, às vezes, o critério da Regra-G pode indicar um conjunto de sinais que não deveria ser considerado. A comparação adicional dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ e/ou os tensores polares muitas vezes ajuda na determinação dos sinais.

Por outro lado, uma grande vantagem do gráfico da Regra-G é sua habilidade de resumir e mostrar visualmente e sistematicamente uma grande quantidade de dados de uma vez. Esta proprie-

dade do método é especialmente útil na separação das bandas vibracionais sobrepostas que discutiremos no capítulo IV.

Resumindo, um gráfico da Regra-G nos fornece simultaneamente as seguintes informações:

1) a existência de incoerências graves nas somas das intensidades e nas separações das bandas,

2) o valor de ξ_H^2 ou $(\xi_H^2)_T$ fixado pelas somas das intensidades que é independente dos sinais escolhidos e a transformação da coordenada normal,

3) a variação de ξ_α^2 dos tensores polares em função da variação dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$,

4) a comparação dos valores de ξ_α^2 dos tensores polares (retângulos) com o valor fixado por $\sum A_i$ (interseção das faixas),

5) o efeito do erro experimental das intensidades na largura das faixas, na incerteza nos ξ_α^2 e portanto na escolha dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$,

6) o comportamento dos ξ_α^2 (retângulos) em função da separação das bandas sobrepostas.

III. A DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DOS HALETOS DE METILA

"A ciência progride de duas maneiras: adicionando fatos novos e simplificando os existentes..."

- Claude Bernard

A. INTRODUÇÃO

Como as intensidades no infravermelho em si não fornecem nenhuma informação sobre a direção da redistribuição de carga durante uma vibração, foram desenvolvidos vários métodos para reduzir a ambiguidade nos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Existem basicamente quatro métodos, além da Regra-G, utilizados para este fim: 1) a comparação dos valores $\partial \vec{p} / \partial S_j$, 2) estudos do efeito Stark, 3) estudos do acoplamento de Coriolis, e 4) cálculos de mecânica quântica. Na maioria dos casos, estes quatro métodos permitem uma determinação única dos sinais, mas no caso do fluoreto de metila eles dão resultados contraditórios.⁴²

Por esta razão, aplicaremos o método gráfico da Regra-G na esperança de obter novas evidências acerca da redistribuição de carga e, assim, resolver o problema da ambiguidade dos sinais de CH_3F . Como os outros haletos de metila e seus análogos totalmente deuterados foram pouco estudados neste aspecto, incluímos a série inteira de CH_3X e CD_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) no estudo. Para explicar melhor a natureza desta controvérsia sobre o fluoreto de metila, torna-se necessário descrever os quatro métodos mencionados e seus resultados até agora.

1. Invariança Isotópica dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a substituição isotó-

pica numa molécula não altera nenhum dos parâmetros moleculares determinados por fatores eletrônicos, tais como as constantes de força ou o momento dipolar. Por outro lado, os parâmetros mecânicos são afetados por tal substituição. Por exemplo, os deslocamentos unitários correspondentes às coordenadas de simetria conservam, por definição, os momentos angulares e lineares. Portanto, os movimentos de deformação frequentemente exigem que a molécula faça certas rotações compensatórias para poder conservar o momento angular. A magnitude de tais rotações compensatórias depende das massas atômicas e portanto da substituição isotópica. O fato que estes movimentos compensatórios podem contribuir à derivada do momento dipolar $\partial \vec{p} / \partial Q$ implica que a magnitude de $\partial \vec{p} / \partial S$ pode depender também da substituição isotópica. É possível calcular a correção v_j na j -ésima derivada $\partial \vec{p} / \partial S_j$ da espécie isotópica α , de tal maneira que as quantidades $((\partial \vec{p} / \partial S_j)^\alpha - v_j^\alpha)$ representem as mudanças no momento dipolar para um conjunto de deslocamentos padrões de simetria de todas as espécies isotópicas envolvidas. Os valores dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)^\alpha$ corrigidos, designados por $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_o^\alpha$, devem ser isotopicamente invariantes para o conjunto correto de sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Portanto, é possível reduzir ou até eliminar a ambiguidade nos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, através da comparação dos valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_o$ das moléculas isotopicamente relacionadas para todas as combinações de sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Assim, a seleção daquelas combinações que apresentam a melhor invariança isotópica dentro do erro experimental pode ser feita.

Segundo Abbate e Gussoni⁴², devido a grandeza e sinal de v_6^H e v_6^D de CH_3F e CD_3F , somente haverá a possibilidade de invariança isotópica de $\partial \vec{p} / \partial S_6$ quando $\partial \vec{p} / \partial Q_6$ tem sinal negativo,

usando nossas convenções de orientação e fases de Q_i . O conjunto preferido para a espécie A_1 é (+--).

2. O Efeito Stark

Através das medidas do momento dipolar médio de uma molécula nos estados vibracionais excitados e a comparação com aquele no estado fundamental, é possível determinar os sinais de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Laboda e Overend⁴³ acharam o conjunto mais provável (+--) para a espécie A_1 de CH_3F .

3. A Análise das Interações de Coriolis no Espectro Rotovibracional de Alta Resolução

A forma das perturbações num espectro rotovibracional, no qual há interações de Coriolis entre dois modos vibracionais, pode ser utilizada na dedução dos sinais relativos dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ correspondendo àqueles modos. Di Lauro e Mills⁴⁴ calcularam os efeitos de uma interação de Coriolis positiva e negativa em todas as bandas no espectro de CH_3F , e obtiveram os espectros simulados por computador para ambas as possibilidades. Através da comparação com o espectro observado de CH_3F , eles determinaram que $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_5$ devem ter sinais opostos, usando nossas convenções. A mesma relação foi obtida para $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_6$ de CH_3F . Também naquele trabalho os autores apresentaram os resultados para Q_2 e Q_5 de CD_3Cl ; acharam que $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_5$ devem ter sinais opostos. Não apresentaram nenhum resultado para Q_3 e Q_6 de CD_3Cl .

4. Cálculos da Mecânica Quântica

Os métodos mais usados no cálculo dos parâmetros molecula

res são CNDO e cálculos ab initio. Normalmente calcula-se o limite da função da derivada do momento dipolar quando ΔS se aproxima a zero, isto é,

$$\frac{\partial p}{\partial S_j} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \left(\frac{p(\Delta S_j) - p^0}{\Delta S_j} \right) \quad (\text{III-1})$$

onde ΔS_j representa um deslocamento finito da coordenada de simetria, e $p(\Delta S_j)$ é o momento dipolar após o deslocamento ΔS_j . Lakdar et al.⁴⁵ usaram o método ab initio LCAO-SCF com orbitais gaussianos para calcular a geometria, as constantes de força, e as derivadas do momento dipolar de CH_3F . Obtiveram $(++-)$ e $(-++)$ para as espécies A_1 e E respectivamente. Mais recentemente, Berthier⁴⁶ usou o método de pseudo-potencial, uma técnica ab initio simplificada, para calcular as derivadas dos outros haletos de metila CH_3X , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Em todos os casos o conjunto $(+--)$ foi obtido para a espécie A_1 . Já para a espécie E o conjunto $(-+-)$ foi estabelecido para $\text{X} = \text{Cl}$ e I , enquanto para $\text{X} = \text{Br}$ o conjunto $(++-)$ resultou.

Newton e Person³⁰ fizeram cálculos de CNDO para CH_3F e CD_3Cl , e determinaram os seguintes conjuntos: $(+--)$ e $(+--)$ para as espécies A_1 e E, respectivamente, de CH_3F , e $(+-+)$ e $(+--)$ para CH_3Cl . Straten e Smit⁴⁷ acharam $(+-+)$ e $(+-+)$ para as espécies A_1 e E de CH_3Br , embora acharam que um erro na parametrização de CNDO para os átomos do terceiro período é responsável pelo conjunto $(+-+)$ da espécie A_1 , e consideram $(+--)$ mais provável. Finalmente, não foram feitos cálculos de CNDO no caso de CH_3I , mas foi designado por Newton e Person o conjunto $(+--)$ $(+--)$ em analogia com CH_3F .

Resumindo os resultados para a espécie A_1 de CH_3F verifi-

ca-se que há concordância entre os resultados da invariança isotópica, efeito Stark, e CNDO, mas os do ab initio diferem no sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_2$. É digno de nota, entretanto, que o valor ab initio de $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ é pequeno ($+0.008$ e $u^{-1/2}$), e portanto a previsão do sinal positivo é menos seguro neste caso.

Discrepâncias mais graves são encontradas nos resultados da espécie E de CH_3F . Admitindo que as conclusões dos estudos Stark e invariança isotópica para a espécie A_1 de CH_3F estão certas, então os sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_5$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_6$ devem ser positivos segundo o estudo de Coriolis, os quais concordam com os cálculos ab initio e CNDO. Mas, tais conjuntos ($?++$) contradizem os critérios da invariança isotópica dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$.

B. CÁLCULOS

Escolhemos para os compostos CH_3X e CD_3X o sistema de coordenadas cartesianas e a numeração atômica que aparecem na figura III-1. Os parâmetros estruturais e os momentos dipolares no equilíbrio, p^0 , citados no trabalho de Abbate e Gussoni⁴² foram usados em nossos cálculos e se encontram na Tabela III-1. Observa-se que p^0 é negativo devido à orientação dos halogênios mais eletronegativos na direção positiva do eixo z.

Definimos 10 coordenadas internas tais que R_1 até R_4 correspondem respectivamente aos deslocamentos Δr_{CH} , Δr_{CH_2} , Δr_{CH_3} , e Δr_{CX_4} . As deformações α_n referem-se aos ângulos HCH que ficam opostos ao H_n ($n = 1, 2, 3$) e as dos ângulos XCH_n , β_n , são numeradas conforme o átomo de hidrogênio considerado.

O tipo de molécula CYX_3 tem $3N-6=9$ modos vibracionais ou coordenadas normais, os quais podem ser descritos em termos de

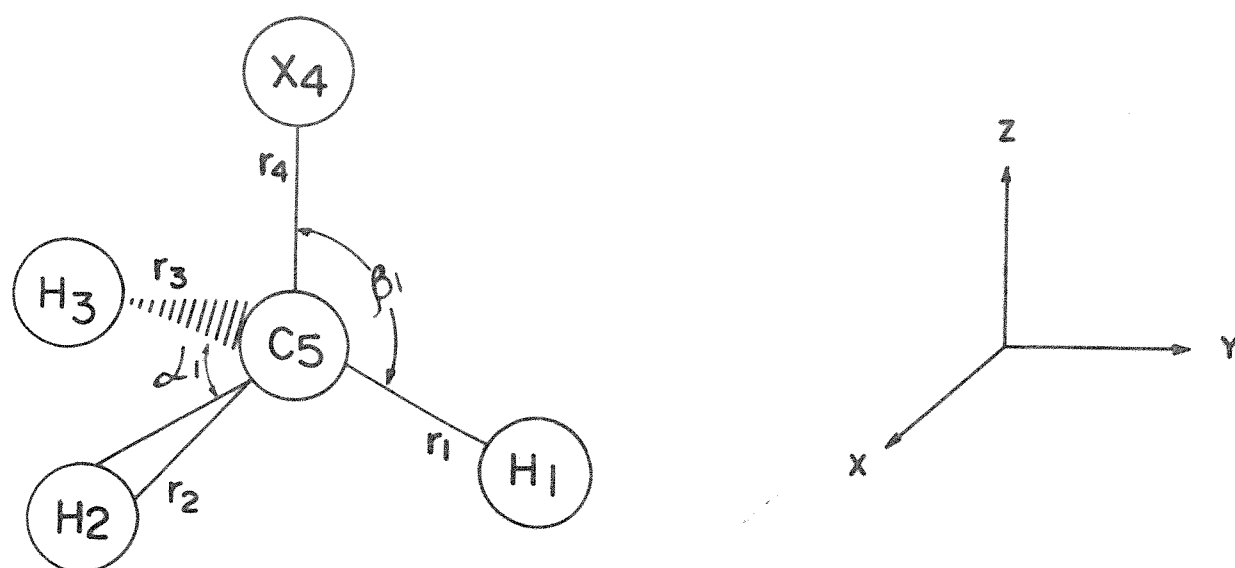


FIGURA III-1. Convenções para CH_3X , $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

TABELA III-1. Parâmetros estruturais para CH_3X e CD_3X .

X =	$r_{\text{CH}} (\text{\AA})$	$r_{\text{CX}} (\text{\AA})$	$\widehat{\text{HCH}} (^\circ)$	$\widehat{\text{HCX}} (^\circ)$
F	1,095	1,382	110,50	108,42
Cl	1,095	1,780	110,83	108,08
Br	1,095	1,938	111,33	107,54
I	1,095	2,139	111,67	107,17

Momentos dipolares no equilíbrio

CH_3X	$p^0 (e\text{-}\text{\AA})$
X = F	-0,373
Cl	-0,389
Br	-0,374
I	-0,344

9 coordenadas de simetria independentes. Seleccionamos, entretanto, 10 coordenadas internas em que as seis coordenadas de deformação não são todas independentes. Usamos, portanto, as coordenadas de simetria de Aldous e Mills⁴⁸ (Tabela III-2) cuja redundância é representada através da coordenada redundante S_r . Esta definição nos dá uma linha nula correspondente na matriz UB, como esperamos. Com isso, as moléculas CH_3X têm um bloco 3x3 de simetria A_1 e um outro duplamente degenerado, 3x3, de simetria E.

Nos cálculos das coordenadas normais usamos as constantes de força de Duncan, McKean, e Speirs⁴⁹ para os fluoretos, e as de Duncan, Allan e McKean⁵⁰ para os cloretos, brometos, e iodetos. A concordância com as frequências da referência 1 é boa, com um erro médio menor do que 0,1% em todos os casos. As matrizes L^{-1} que definem as coordenadas normais em termos das de simetria para CH_3X e CD_3H se encontram nas Tabelas III-3 e III-4, mostrando apenas um dos dois blocos E degenerados.

As intensidades na fase gasosa e as estimativas dos erros para CH_3X e CD_3X (Tabela III-5) do artigo de Russell et al⁵¹ foram usadas em nosso estudo. Estes valores vieram de duas fontes: os dados para os cloretos, brometos e iodetos de Dickson, Mills e Crawford⁵² e os dos fluoretos de uma comunicação particular de Barnett e Eggers. Os erros nas medidas para os fluoretos foram estimados em 10% da área da banda. Dickson et al usaram como critério na estimação do erro o maior entre: a) 2% da área da banda de CH_3X e 5% para CD_3X , ou b) duas vezes o erro padrão calculado a partir do espalhamento nos gráficos de Beer, ou c) o erro na separação das bandas. É importante notar que todas as moléculas, com exceção de CH_3I e CD_3I , tem bandas ν_2 e ν_5

TABELA III-2. Coordenadas de simetria para CH_3X e CD_3X .

	$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3)$
A_1	$* S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1 + K^2}} \left[K(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) - (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \right]$
(z)	$S_3 = r_4$
	$* S_R = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1 + K^2}} \left[(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + K(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \right]$

	$S_4^y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_1 - r_2 - r_3)$
E	$S_5^y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$
(x,y)	$S_6^y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$
	$S_4^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_2 - r_3)$
	$S_5^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_2 - \alpha_3)$
	$S_6^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_2 - \beta_3)$

* $K = -3 \sin \beta^0 \cos \beta^0 / \sin \alpha^0$, onde α^0 e β^0 são os ângulos no equilíbrio da Tabela III-1.

TABELA III-3. L^{-1} para espécie de simetria A_1 de CH_3X e CD_3X ($u^{1/2}$ para estiramento e $u^{1/2} \text{ \AA} \cdot \text{rad}^{-1}$ para deformações).

X =	CH_3X			CD_3X		
	Q_1	Q_2	Q_3	Q_1	Q_2	Q_3
F	0,9838	-0,0651	0,0454	1,3562	-0,1060	-0,0058
	0,1390	0,7402	-0,3517	0,3712	0,7312	1,0126
	0,1086	-0,1624	2,8752	0,0688	-0,7256	2,8691
Cl	0,9923	0,0095	-0,0091	1,3829	0,0018	-0,0404
	0,0389	0,7512	-0,3939	0,1690	0,9533	-0,0756
	0,1255	-0,1955	3,2252	0,2274	-0,4845	3,4577
Br	0,9934	0,0162	-0,0096	1,3872	0,0123	-0,0340
	0,0302	0,7574	-0,3604	0,1463	0,9671	-0,1091
	0,1309	-0,2409	3,5389	0,2401	-0,5410	3,8359
I	0,9942	0,0301	-0,0152	1,3912	0,0330	-0,0361
	0,0117	0,7619	-0,3495	0,1113	0,9796	-0,1542
	0,1315	-0,2577	3,6496	0,2440	-0,5566	3,9726

TABELA III-4. $\underline{L}^{-1}$ para espécie de simetria E de CH_3X e CD_3X ($u^{1/2}$ para estiramentos e $u^{1/2} \text{ \AA rad}^{-1}$ para deformações).

X =	CH_3X			CD_3X		
	Q_4	Q_5	Q_6	Q_4	Q_5	Q_6
F	0,9543	-0,0110	0,0146	1,2790	0,0066	-0,0054
	-0,0614	0,6443	0,1220	-0,2460	0,9121	-0,0769
	0,1210	-0,1929	1,0158	0,2747	-0,0254	1,3394
Cl	0,9526	-0,0127	-0,0020	1,2778	0,0017	-0,0174
	-0,0531	0,6351	0,1555	-0,2005	0,8953	0,1127
	0,1243	-0,2218	1,0494	0,2920	-0,1740	1,4186
Br	0,9532	-0,0161	0,0040	1,2803	-0,0033	-0,0065
	-0,0552	0,6389	0,1234	-0,2034	0,8938	0,0867
	0,1120	-0,2000	1,0642	0,2684	-0,1587	1,4466
I	0,9537	-0,0146	0,0155	1,2821	-0,0019	0,0115
	-0,0629	0,6396	0,1097	-0,2106	0,8907	0,0863
	0,0964	-0,1914	1,0729	0,2416	-0,1619	1,4641

TABELA III-5. Intensidades no Infravermelho da fase gasosa para CH_3X e CD_3X .

Molécula	ν_i	$A \pm \Delta A$ (km mol^{-1})	Molécula	ν_i	$A \pm \Delta A$ (km mol^{-1})
CH_3F	1	$25,71 \pm 2,57$	CD_3F	1	$22,23 \pm 2,22$
	2	$0,91 \pm 0,09$		2	$41,75 \pm 4,18$
	3	$96,44 \pm 9,64$		3	$74,38 \pm 7,44$
	4	$63,55 \pm 6,35$		4	$39,46 \pm 3,95$
	5	$8,83 \pm 0,88$		5	$4,80 \pm 0,48$
	6	$2,67 \pm 0,27$		6	$0,36 \pm 0,04$
CH_3Cl	1	$22,33 \pm 0,53$	CD_3Cl	1	$15,10 \pm 0,30$
	2	$6,94 \pm 0,30$		2	$10,89 \pm 0,20$
	3	$23,37 \pm 0,39$		3	$15,60 \pm 0,11$
	4	$10,07 \pm 0,24$		4	$5,25 \pm 0,10$
	5	$12,53 \pm 0,23$		5	$7,00 \pm 0,37$
	6	$4,11 \pm 0,03$		6	$1,11 \pm 0,22$
CH_3Br	1	$19,16 \pm 1,81$	CD_3Br	1	$11,08 \pm 0,31$
	2	$14,22 \pm 0,50$		2	$11,42 \pm 0,16$
	3	$8,72 \pm 0,56$		3	$6,79 \pm 0,28$
	4	$4,76 \pm 0,07$		4	$2,22 \pm 0,02$
	5	$12,18 \pm 0,28$		5	$7,15 \pm 0,02$
	6	$7,34 \pm 0,12$		6	$2,04 \pm 0,04$
CH_3I	1	$13,15 \pm 1,58$	CD_3I	1	$7,59 \pm 0,37$
	2	$21,07 \pm 0,98$		2	* $13,9 \pm 1,2$
	3	$1,95 \pm 0,01$		3	$0,99 \pm 0,04$
	4	$2,25 \pm 0,12$		4	$0,70 \pm 0,03$
	5	$10,78 \pm 0,33$		5	$6,34 \pm 0,28$
	6	$9,13 \pm 0,24$		6	$3,23 \pm 0,12$

* O valor de Γ_2 usado aqui é o correto ($1449 \pm 120 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$), do trabalho original de Dickson, Mills e Crawford (veja texto).

sobrepostas, as quais foram separadas graficamente no espectro. Muitas delas têm bandas ν_1 e ν_4 sobrepostas também.

C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Espécie de Simetria A_1 de CH_3X e CD_3X

Nesta série de moléculas a Regra-G torna-se

$$\begin{aligned} m_C^{-1}(\xi_C^2)_{A_1} + m_X^{-1}(\xi_X^2)_{A_1} = & -(3)m_{H/D}^{-1}(\xi_{H/D}^2)_{A_1} + \\ & + K^{-1}(\Sigma A_i)_{A_1} + \Omega \end{aligned} \quad (III-2)$$

para a espécie A_1 , onde x representa o átomo de halogênio. O fato que Ω é zero para esta espécie de simetria implica que um dado conjunto de sinais produzirá o mesmo valor de $\xi_{H/D}^2$ do que seu inverso. Desta maneira obtemos $2^3/2 = 4$ retângulos distintos para cada molécula.

Os gráficos correspondentes à equação (III-2) são apresentados nas figuras III-2 até III-5. No caso de $X=F$ (fig. III-2) a única possibilidade é $\begin{pmatrix} + & - & - \\ - & + & + \end{pmatrix}$. Escolhemos $(+--)$ para ser consistente com os resultados de cálculos da mecânica quântica e outros estudos que mostram que o fluor carrega uma carga negativa parcial durante um estiramento⁶⁹. Com base nesta suposição, o sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ será negativo e portanto a escolha será $(+--)$. No gráfico para $X=Cl$ (fig. III-3), os retângulos preferidos são aqueles mais próximos à interseção das faixas e correspondem também ao conjunto $(+--)$. O fato de que eles não apareceram dentro da interseção indica um erro em uma ou mais das seguintes etapas: 1) nas medidas de intensidade, 2) nas separações das bandas, 3) nas estimativas dos erros, ou 4) nas coordenadas normais.

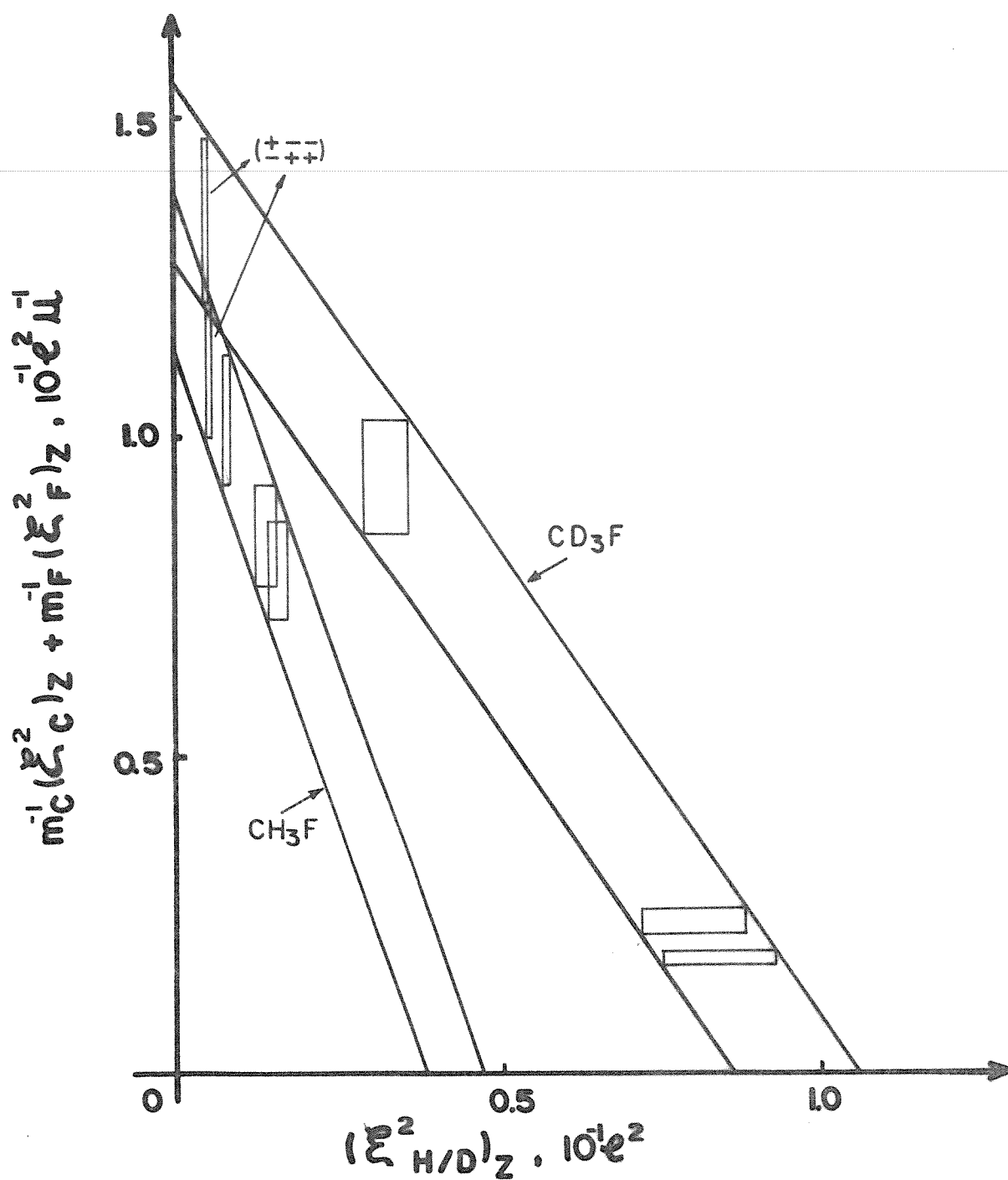


FIGURA III-2. Gráfico da Regra-G para a espécie A_1 de CH_3F e CD_3F .

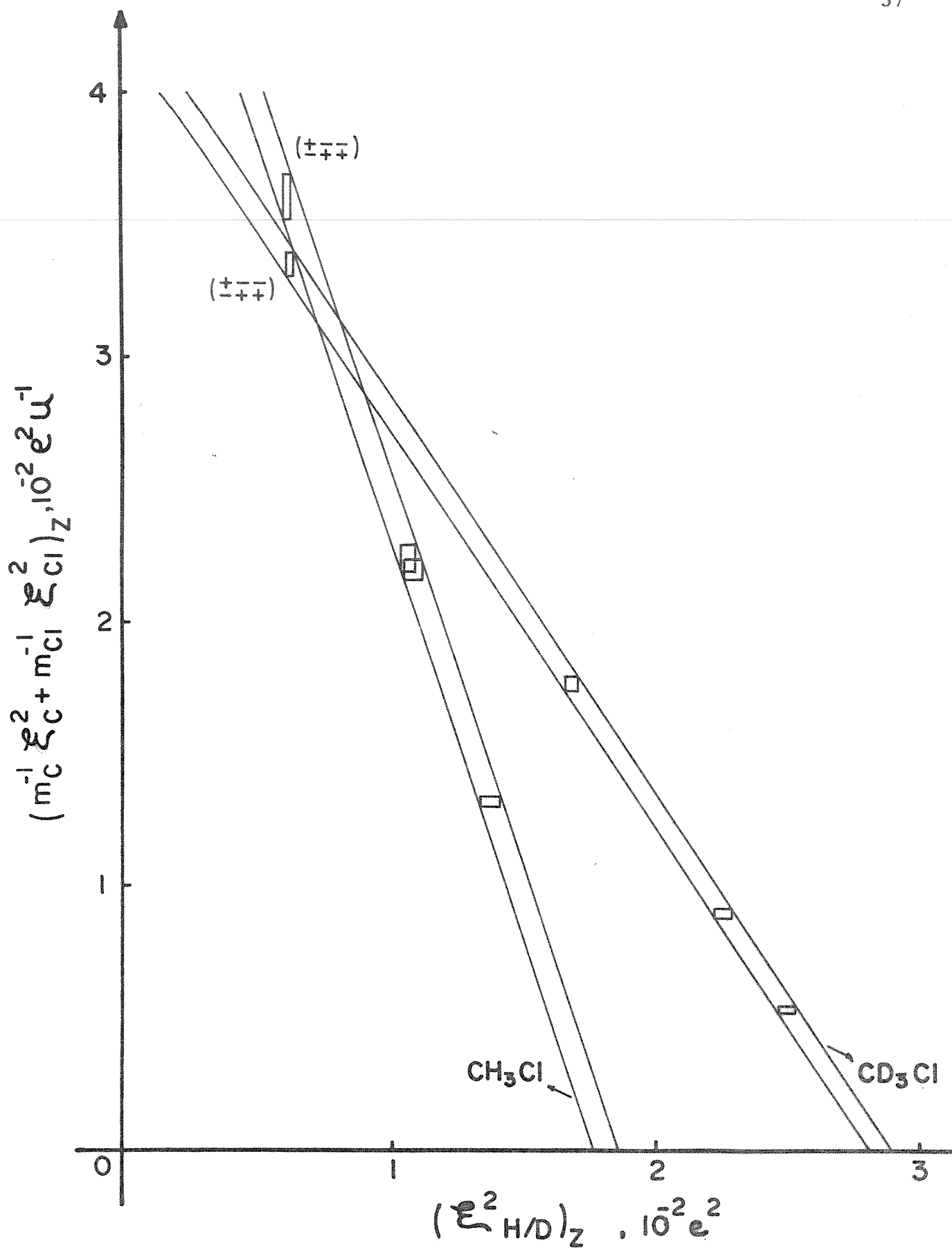


FIGURA III-3. Gráfico da Regra-G para a Espécie A_1 de CH_3Cl e CD_3Cl .

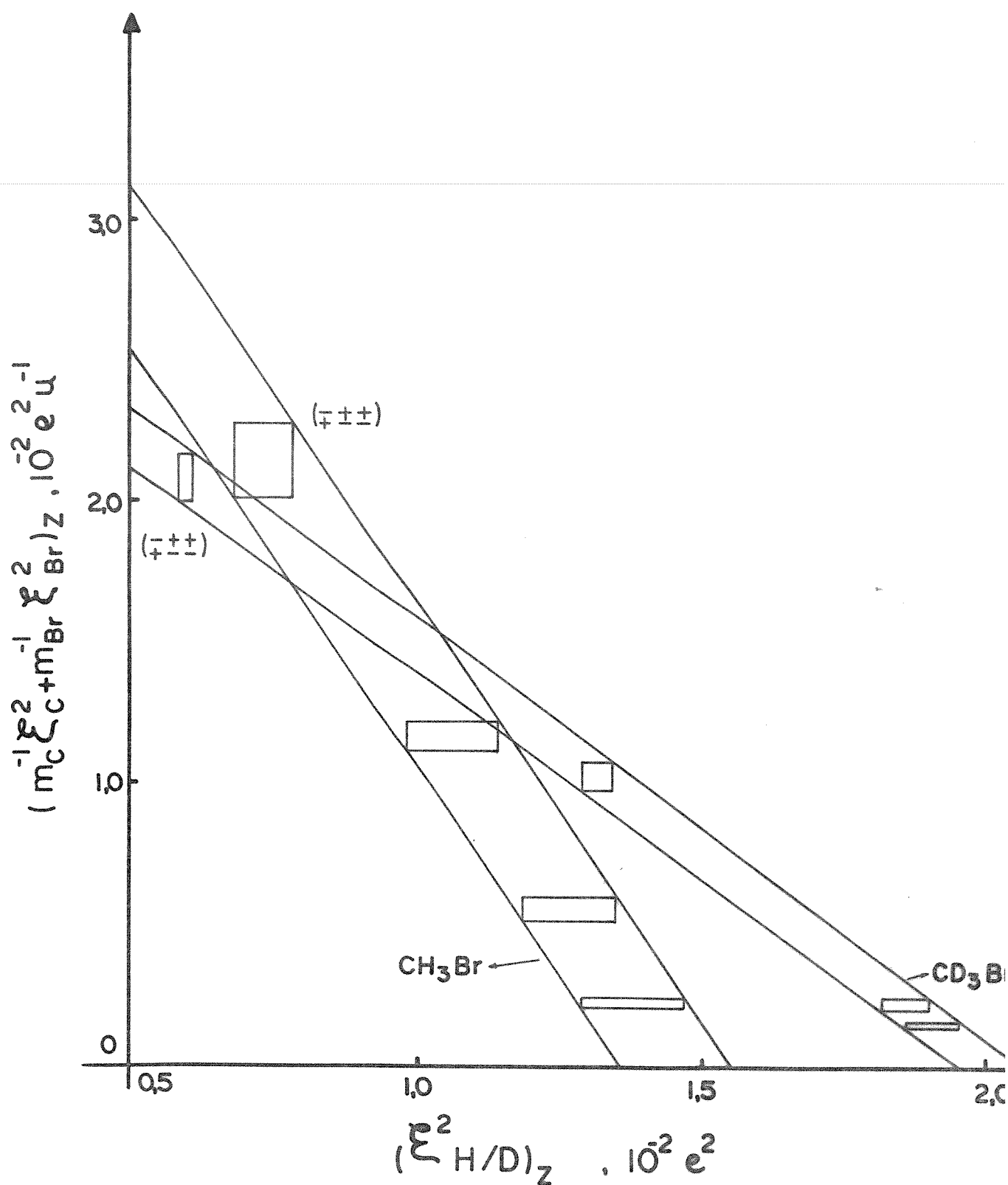


FIGURA III-4. Gráfico da Regra-G para a Espécie A_1 de CH_3Br e CD_3Br .

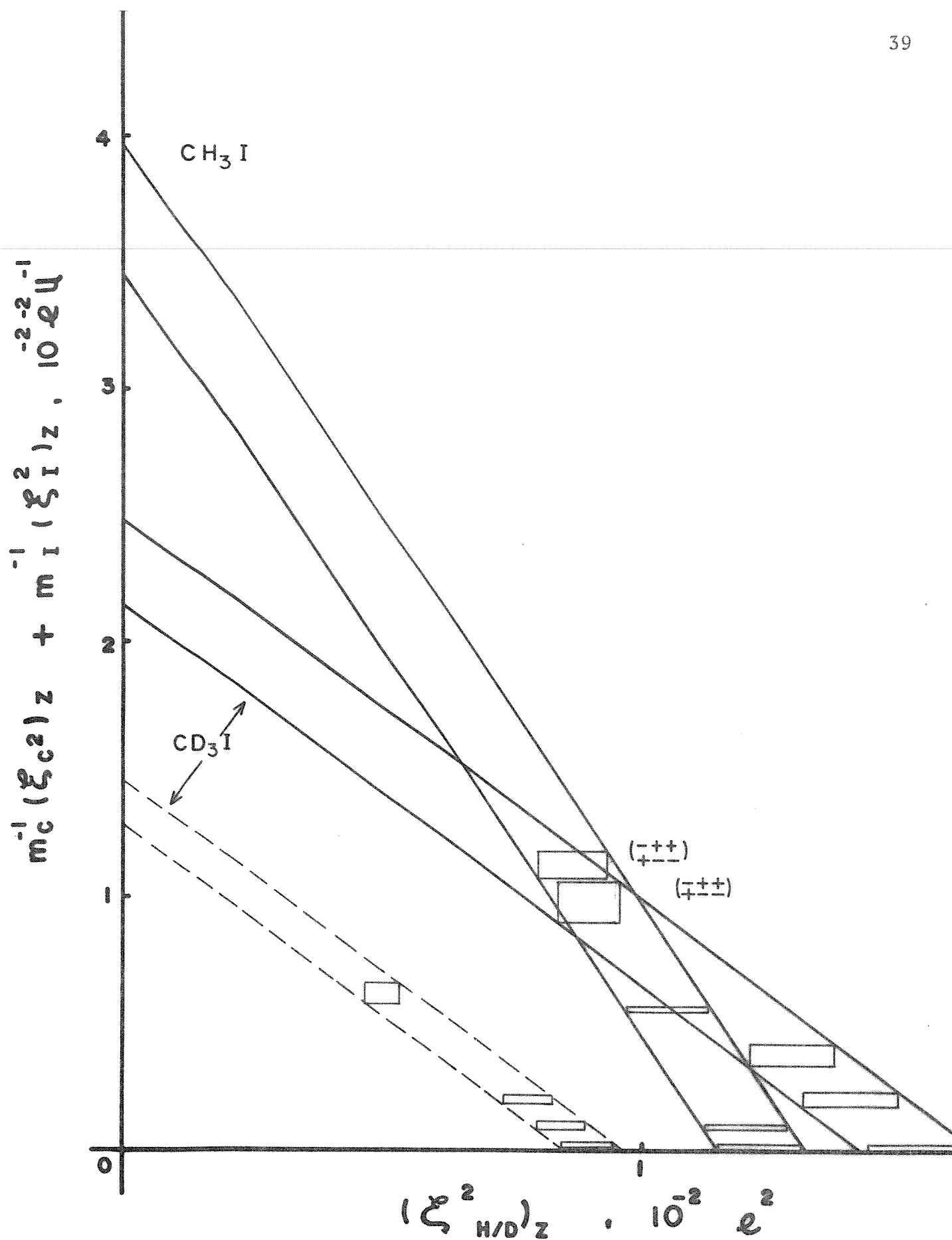


FIGURA III-5. Gráfico da Regra-G para a Espécie A_1 de CH_3I e CD_3I . Faixa tracejada de CD_3I foi obtida com os dados da ref. 51.

Uma situação semelhante é encontrada no caso de $X=\text{Br}$ (figura III-4) onde o conjunto (+--) aparece na periferia da interseção.

O caso de $X=\text{I}$ representa um exemplo interessante da utilidade do método gráfico da Regra-G para detectar inconsistências nos dados experimentais. Usando as intensidades de CD_3I da referência 5 obtivemos a faixa tracejada na figura III-5. Como não havia uma interseção com a faixa de CH_3I , procuramos verificar os dados com o trabalho original de Dickson, et al. Achamos um erro de transcrição da ref. 52 para ref. 51 no valor de A_2 de CD_3I . Obtivemos a faixa cheia para CD_3I com o valor correto de A_2 . Os retângulos correspondentes ao conjunto (+--) de CH_3I e CD_3I aparecem quase no centro da interseção e representam claramente a melhor escolha de sinais.

Para a espécie de simetria A_1 do fluoreto de metila, o conjunto de sinais preferido, (+--), está de acordo com os resultados do estudo Stark e da invariança isotópica de $(\partial p / \partial S_j)_0$.

2. Espécie de Simetria E de CH_3X e CD_3X

Na expressão da Regra-G para a espécie E há uma correção rotacional diferente de zero e assim obtemos oito (2^3) retângulos para cada molécula:

$$\begin{aligned} m_C^{-1}(\xi_C^2)_E + m_X^{-1}(\xi_X^2)_E = & -(3)m_{\text{H/D}}^2(\xi_{\text{H/D}}^2)_E + \\ & + K^{-1}(\Sigma A_i)_E + \Omega \end{aligned} \quad (\text{III-3})$$

No caso de $X=\text{F}$ (fig. III-6) as seguintes combinações na interseção são de interesse:

	CH ₃ F		CD ₃ F
1	(---)	com	(---)
2	(-++)	com	(---)
3	(-++)	com	(-++)
4	(+--)	com	(+--)

A combinação número (2) representa uma sobreposição não significativa, uma vez que seus valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ na Tabela III-6, rotacionalmente corrigidos⁵³ (veja Tabela III-7), não são isotopicamente invariantes. As combinações (1) e (4) apresentam uma concordância melhor dos valores de ξ_α^2 (Tabela III-8) e de $(\partial p / \partial S_j)_0$ do que (3), especificamente com respeito a $(\partial p / \partial S_6)_0$, como foi comentado na introdução deste capítulo. Entretanto, é gratificante que estes retângulos de (3), que são preferidos pelo estudo de Coriolis, de fato apareçam bem dentro da área da interseção das faixas. Neste ponto, podemos apenas concluir que o conjunto (-++) não é eliminado pelo critério da Regra-G, mesmo que não seja a primeira escolha por ele. Para poder concluir algo mais do que isso precisamos de novos dados.

Supondo que os resultados de Coriolis estejam certos, uma explicação para este problema é que as coordenadas normais podem estar erradas devido a um campo de força errado. Como os valores de ξ_α^2 dependem de L^{-1} , é possível que os retângulos mudem quando mudar L^{-1} , mas pode também acontecer que eles sejam insensíveis a tal mudança. Além do mais, a concordância entre os valores de $(\partial p / \partial S_j)_0$ pode ser afetada por uma alteração em L^{-1} , desde que $P_S = P_Q L^{-1}$.

Recentemente Blom e Muller⁵⁴ fizeram cálculos ab initio das constantes de força de CH₃F, bem como um aperfeiçoamento do

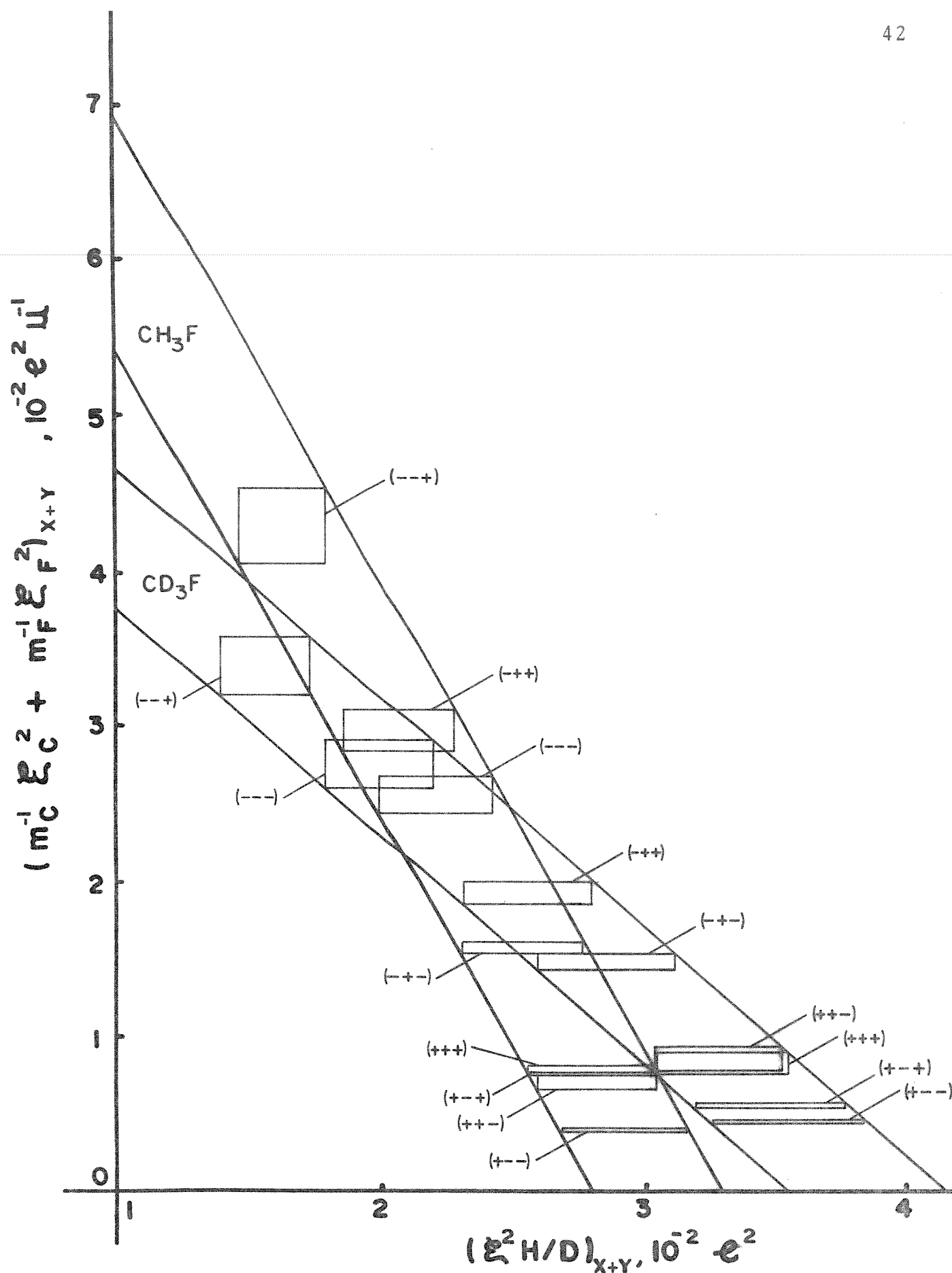


FIGURA III-6. Gráfico da Regra-G para a Espécie E de CH_3F e CD_3F usando os dados de Russell, Needham e Overend.

TABELA III-6. Alguns valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ da espécie E
de CH_3X e CD_3X (unidades de e).

CH_3F	J = 4	5	6
(---)	-0,156 $\pm$ 0,008	-0,0158 $\pm$ 0,0017	-0,0913 $\pm$ 0,0024
(-++)	-0,155 $\pm$ 0,008	+0,0566 $\pm$ 0,0019	+0,0001 $\pm$ 0,0022
(--+)	-0,164 $\pm$ 0,009	+0,0708 $\pm$ 0,0026	-0,0749 $\pm$ 0,0016
CD_3F			
(---)	-0,150 $\pm$ 0,009	-0,0188 $\pm$ 0,0023	-0,0800 $\pm$ 0,0008
(-++)	-0,167 $\pm$ 0,009	+0,0709 $\pm$ 0,0022	-0,0513 $\pm$ 0,0008
(--+)	-0,174 $\pm$ 0,010	+0,0716 $\pm$ 0,0022	-0,0876 $\pm$ 0,0012
CH_3Cl			
(--+)	-0,0636 $\pm$ 0,0009	+0,0763 $\pm$ 0,0006	-0,0627 $\pm$ 0,0001
(+++)	+0,0847 $\pm$ 0,0008	+0,0540 $\pm$ 0,0005	+0,0333 $\pm$ 0,0003
CD_3Cl			
(--+)	-0,0630 $\pm$ 0,0016	+0,0796 $\pm$ 0,0018	-0,0690 $\pm$ 0,0031
(+++)	+0,1070 $\pm$ 0,0016	-0,0357 $\pm$ 0,0018	-0,02011 $\pm$ 0,00001
CH_3Br			
(+--)	+0,0580 $\pm$ 0,0004	-0,0267 $\pm$ 0,0005	-0,0957 $\pm$ 0,0006
CD_3Br			
(+--)	+0,0678 $\pm$ 0,0001	-0,03010 $\pm$ 0,00001	-0,0852 $\pm$ 0,0005
(+++)	+0,0605 $\pm$ 0,0003	+0,06786 $\pm$ 0,00001	+0,0189 $\pm$ 0,0005
CH_3I			
(+--)	-0,0322 $\pm$ 0,0010	+0,0711 $\pm$ 0,0009	-0,0757 $\pm$ 0,0008
(+++)	+0,0326 $\pm$ 0,0007	+0,0700 $\pm$ 0,0010	-0,0747 $\pm$ 0,0008
CD_3I			
(+--)	-0,0280 $\pm$ 0,0010	+0,0731 $\pm$ 0,0013	-0,0800 $\pm$ 0,0010
(+++)	+0,02035 $\pm$ 0,00005	+0,0731 $\pm$ 0,0012	-0,0798 $\pm$ 0,0010

TABELA III-7. Correções rotacionais V_j de CH_3X e CD_3X
(unidades de e).

Molécula	V_4	V_5	V_6
CH_3F	-0,0165	-0,0184	+0,0430
CD_3F	-0,0232	-0,0270	+0,0664
CH_3Cl	-0,0148	-0,0142	+0,0272
CD_3Cl	-0,0223	-0,0219	+0,0430
CH_3Br	-0,0135	-0,0122	+0,0208
CD_3Br	-0,0210	-0,0190	+0,0329
CH_3I	-0,0115	-0,0100	+0,0160
CD_3I	-0,0180	-0,0157	+0,0254

TABELA III-8. Alguns valores de $(\xi_{\alpha}^2)_E$ para CH_3X e CD_3X (e^2).

CH_3F	$(\xi_{\text{H}}^2)_E$	$(\xi_{\text{C}}^2)_E$	$(\xi_{\text{X}}^2)_E$
(---)	$0,0220 \pm 0,0022$	$0,262 \pm 0,014$	$0,072 \pm 0,002$
(-++)	$0,0206 \pm 0,0021$	$0,265 \pm 0,014$	$0,146 \pm 0,002$
(+--)	$0,0254 \pm 0,0025$	$0,135 \pm 0,005$	$0,082 \pm 0,002$
CD_3F			
(---)	$0,0199 \pm 0,0020$	$0,280 \pm 0,019$	$0,079 \pm 0,001$
(-++)	$0,0253 \pm 0,0025$	$0,170 \pm 0,010$	$0,100 \pm 0,001$
(+--)	$0,0285 \pm 0,0027$	$0,130 \pm 0,007$	$0,074 \pm 0,001$
CH_3Cl			
(+--)	$0,0106 \pm 0,0002$	$0,024 \pm 0,001$	$0,062 \pm 0,001$
(+++)	$0,0105 \pm 0,0002$	$0,010 \pm 0,001$	$0,116 \pm 0,001$
CD_3Cl			
(+--)	$0,0114 \pm 0,0006$	$0,020 \pm 0,002$	$0,058 \pm 0,002$
(+++)	$0,0100 \pm 0,0003$	$0,034 \pm 0,002$	$0,086 \pm 0,002$
CH_3Br			
(+--)	$0,0097 \pm 0,0002$	$0,011 \pm 0,001$	$0,035 \pm 0,001$
CD_3Br			
(+--)	$0,0097 \pm 0,0001$	$0,012 \pm 0,001$	$0,039 \pm 0,001$
(+++)	$0,0099 \pm 0,0001$	$0,0024 \pm 0,0001$	$0,084 \pm 0,001$
CH_3I			
(+--)	$0,0087 \pm 0,0002$	$0,0003 \pm 0,0001$	$0,026 \pm 0,001$
(++-)	$0,0082 \pm 0,0001$	$0,0060 \pm 0,0010$	$0,026 \pm 0,001$
CD_3I			
(+--)	$0,0087 \pm 0,0003$	$0,00005 \pm 0,00005$	$0,026 \pm 0,001$
(++-)	$0,0086 \pm 0,0003$	$0,0050 \pm 0,0010$	$0,026 \pm 0,001$

campo de força experimental. Seus resultados diferem daqueles de Duncan, McKean, e Speirs⁴⁹ principalmente nas seguintes maneiras: 1) o valor ab initio de F_{12} (interação $v_S - \delta_S$) tem sinal diferente e 2) F_{45} foi fixado no valor ab initio 0.104, ao invés de 0.176 da ref. 49. Repetimos a análise com a Regra-G, usando este novo campo de força do CH_3F . Obtivemos gráficos quase identicos às figuras III-2 e III-6, e não melhorou a concordância entre os valores de $(\partial p / \partial S_6)_0$ para os conjuntos $(-++)$. Este resultado sugere que o campo de força provavelmente não é a causa do dilema e que são as intensidades que estão erradas.

Felizmente, recebemos durante a preparação deste manuscrito uma comunicação particular de Kondo e Saeki⁵⁵ de novas medidas de intensidade de CH_3F e CD_3F que eles acabaram de fazer com a alta resolução de um espectrômetro com transformada de Fourier. Encontram-se na Tabela III-9 estes valores das intensidades e os erros estimados. Também confirmaram os resultados do estudo de Coriolis feito por Di Lauro e Mills.

Observamos que as intensidades de CH_3F de Kondo e Saeki concordam razoavelmente bem com as da Tabela III-5, entretanto mudou muito o valor de A_6 de CD_3F , que passou de 0.36 para 5.3 km mol^{-1} nas novas medidas. Convém relembrar que foi exatamente nos valores de $(\partial p / \partial S_6)$ que se baseou o argumento do sinal negativo para $\partial p / \partial Q_6$. Assim, achamos interessante reexaminar a forma do gráfico da Regra-G e os valores de $(\partial p / \partial S_j)_0$ para as novas medidas (usando as coordenadas normais de Blom e Muller).

O conjunto $(+--)$ para a espécie A_1 foi novamente escolhido para ambas CH_3F e CD_3F , sendo que o gráfico é quase idêntico ao da figura III-2. A figura III-7 da espécie E mostra o efeito do aumento em A_6 nas posições dos retângulos, ou seja, nas

TABELA III-9. Intensidades da fase gasosa de CH_3F e CD_3F .¹⁶

Molécula	Banda	$A_i \pm \Delta A_i$ (km.mol^{-1})
CH_3F	1	$24,7 \pm 2,5$
	2	$0,9 \pm 0,3$
	3	$95,0 \pm 9,5$
	4	$61,0 \pm 6,1$
	5	$8,7 \pm 0,9$
	6	$2,6 \pm 0,3$
CD_3F	1	$23,3 \pm 1,4$
	2	$37,7 \pm 1,1$
	3	$66,7 \pm 1,5$
	4	$38,7 \pm 0,8$
	5	$4,5 \pm 0,5$
	6	$5,2 \pm 0,3$

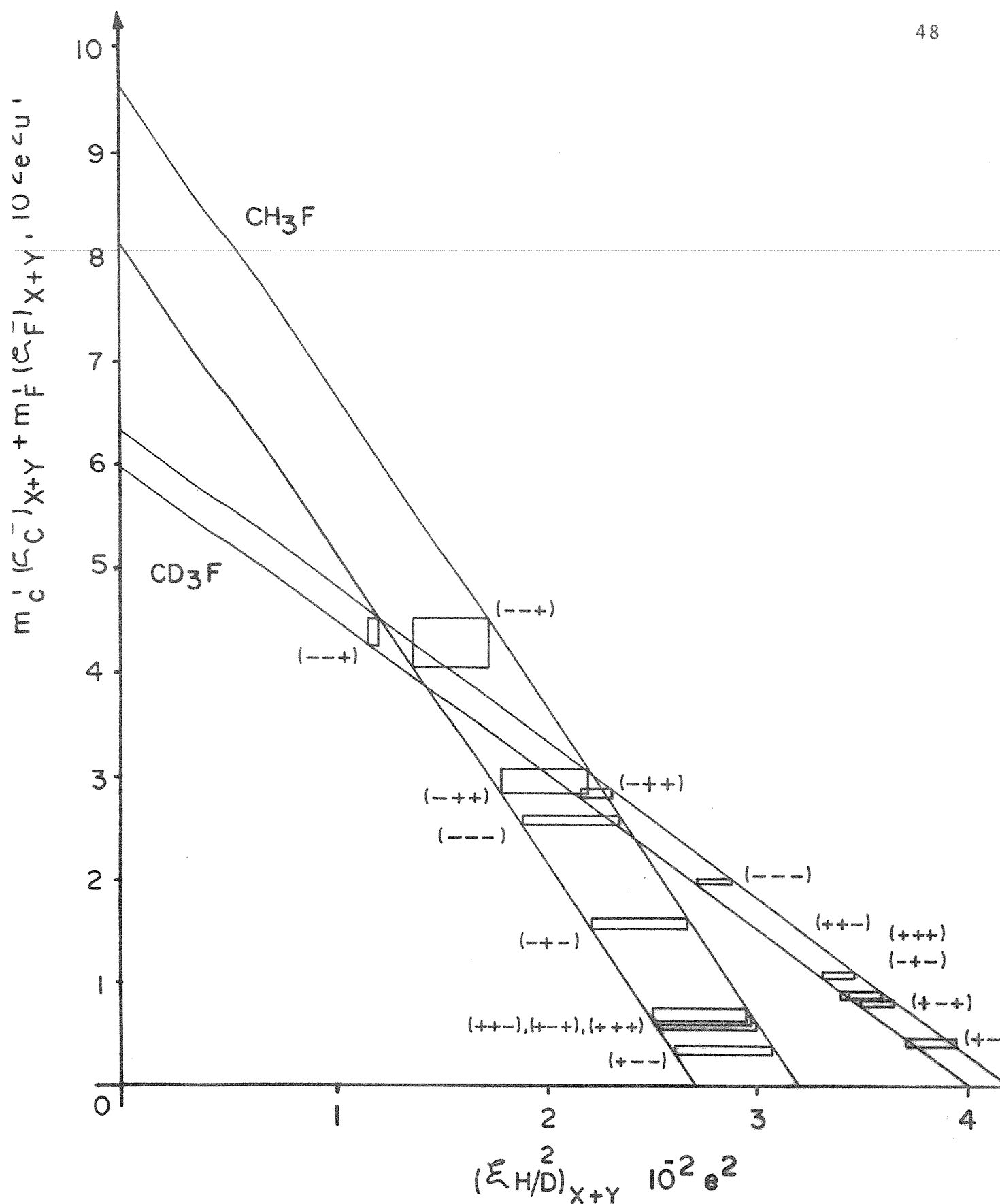


FIGURA III-7. Gráfico da Regra-G para a Espécie E de CH_3F e CD_3F a partir das medidas recentes de Kondo e Saeki.

cargas efetivas associadas aos conjuntos de sinais: em comparação com a figura III-6, o valor de ξ_H^2 do conjunto $(-++)$ de CD_3F foi deslocado à esquerda, para um valor menor de ξ_H^2 e uma posição mais próxima do retângulo de $(-++)$ de CH_3F . Entretanto, o retângulo $(---)$ de CD_3F foi deslocado à direita para um valor maior de ξ_H^2 . Os conjuntos $(+--)$ das duas moléculas não aparecem mais na interseção. Pelo critério da Regra-G, os conjuntos $(-++)$ são agora a melhor escolha. A comparação dos valores de $(\partial p / \partial S_j)_0$ também indicam estes conjuntos. A análise pelo método dos mínimos quadrados feita por Kondo e Saeki está de acordo com este resultado.

É interessante notar que os valores de ξ_H^2 , pelo menos para os conjuntos $(-++)$, $(---)$ e $(+--)$ são razoavelmente sensíveis à mudança em A_6 . Esta observação faz sentido, uma vez que nestes movimentos da espécie E estão envolvidos principalmente os átomos de hidrogênio. Em contraste, veremos no capítulo IV, a seguir, como os valores de ξ_H^2 correspondentes aos conjuntos de sinais da espécie E de CHF_3 , que envolvem os movimentos dos fluors, não são afetados por uma mudança na intensidade de uma destas bandas.

A partir do gráfico da espécie E para $X=Cl$ (fig. III-8) tiramos as seguintes possíveis combinações de sinais:

	CH_3Cl		CD_3Cl
1	$(-+-)$	com	$(-+-)$
2	$(+++)$	com	$(++-)$
3	$(-+-)$	com	$(++-)$

As combinações (2) e (3) não têm quase nenhuma invariança isotópica dos valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ (Tabela III-6). Portanto, os con

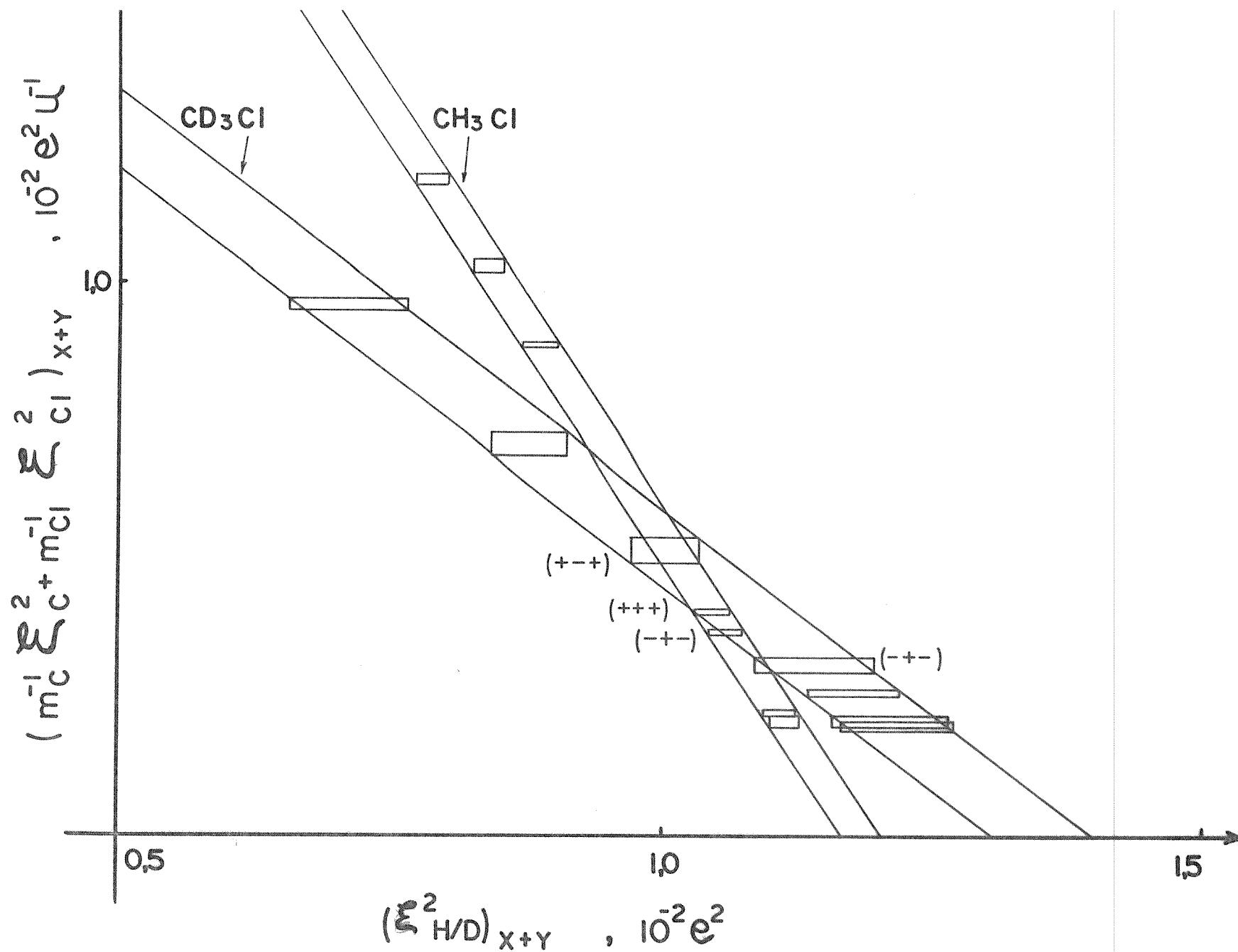


FIGURA III-8. Gráfico da Regra-G para a Espécie E de CH_3Cl e CD_3Cl .

juntos (-+-) são escolhidos para CH_3Cl e CD_3Cl . É interessante notar que a combinação (1) é a única possibilidade entre estas três que está de acordo com os resultados do estudo de Coriolis e apresenta a melhor invariança isotópica dos $(\xi_\alpha^2)_E$ (Tabela III-8).

Por enquanto não discutiremos sobre CH_3Br e passaremos de imediato para a análise de CH_3I . De acordo com o gráfico da Regra-G da espécie E (fig. III-9), duas combinações são possíveis:

	CH_3I		CD_3I
1	(-+-)	com	(-+-)
2	(++-)	com	(++-)

Entre as duas, a combinação (1) é preferida, baseada na invariança isotópica dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ (Tabela III-6) e na sua localização bem no centro da interseção.

Definidos os sinais para CH_3I , vamos agora examinar a CH_3Br . Vemos pela figura III-10 que dois pares de conjuntos são possíveis:

	CH_3Br		CD_3Br
1	(+--)	com	(+--)
2	(+--)	com	(+++)

A combinação (2) não apresenta invariança isotópica dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$, mas a combinação (1) parece improvável, baseado na escolha dos conjuntos (-+-) nos casos de $\text{X}=\text{Cl}$ e I e considerando que as coordenadas normais de todas as moléculas de CH_3X e CD_3X são semelhantes. Além disso, foram encontradas certas discrepâncias⁵⁶ no comportamento dos bromometanos, portanto neste caso não podemos tirar nenhuma conclusão definitiva com respeito aos sinais

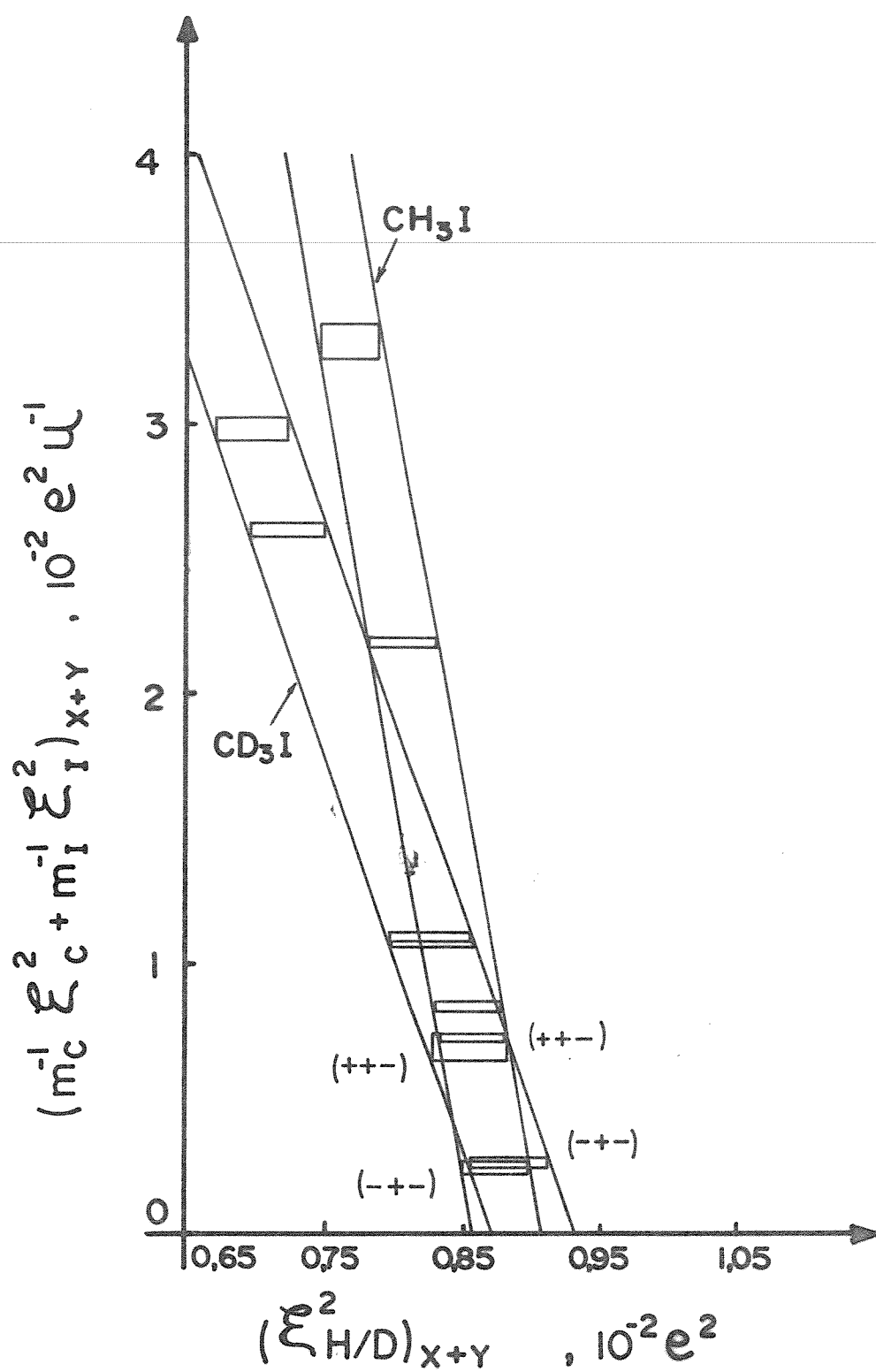


FIGURA III-9. Gráfico da Regra-G para a Espécie E de CH_3I e CD_3I .

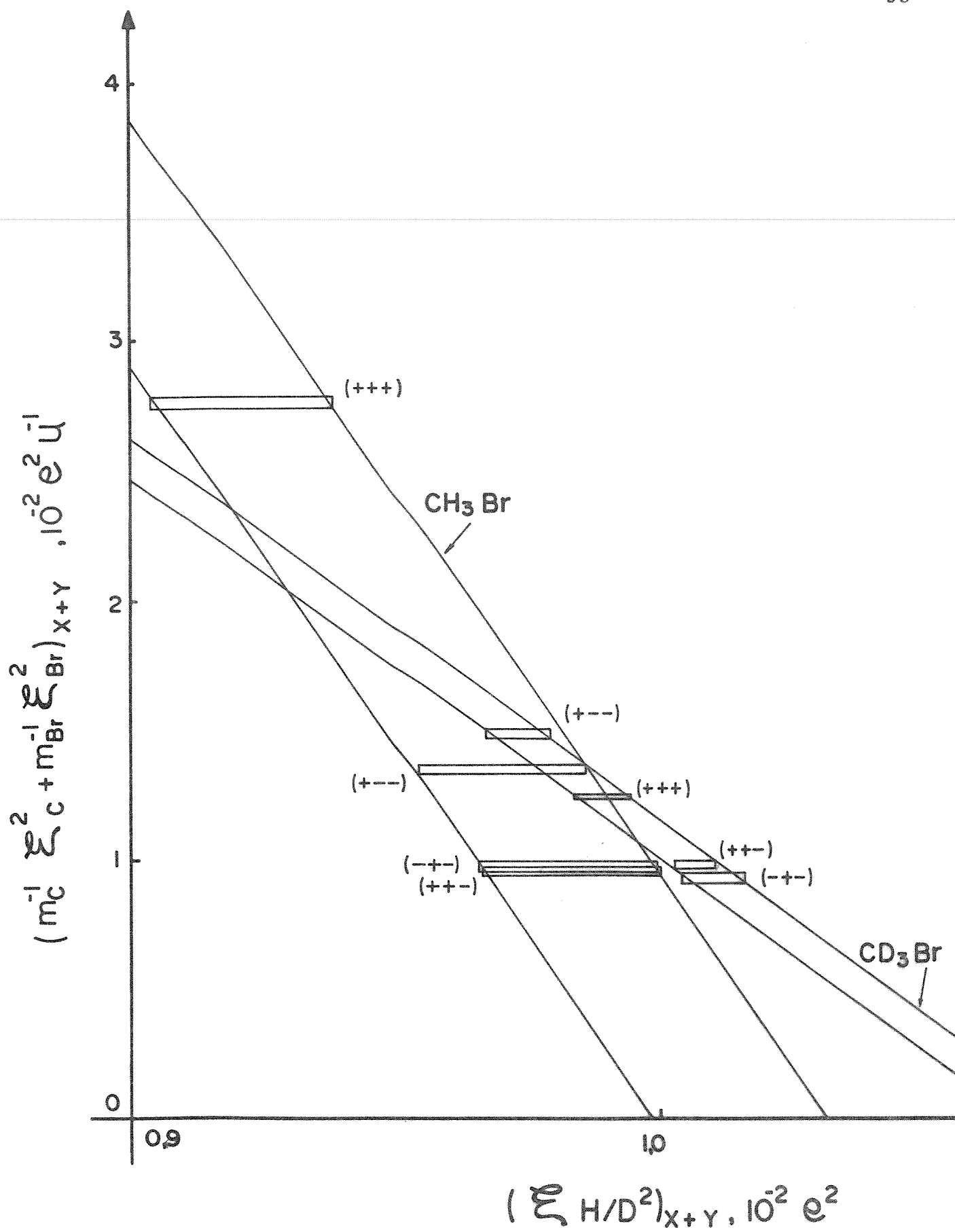


FIGURA III-10. Gráfico da Regra-G para a Espécie E de CH_3Br e CD_3Br .

para a espécie E de CH_3Br .

Todos os resultados para CH_3X e CD_3X estão resumidos na Tabela III-10. Com as novas medidas de Kondo e Saeki, o mistério sobre CH_3F foi resolvido e assim os resultados, Stark, Coriolis, Invariança Isotópica dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ e a Regra-G agora estão de pleno acordo. É possível que as dificuldades com o brometo de metila também sejam devidas a problemas com as intensidades e portanto seria aconselhável medir de novo as intensidades de CH_3Br e CD_3Br . Reiterando a posição de Kondo e Saeki, a creditamos que a obtenção de valores experimentais mais exatos assumirá cada vez mais importância para a interpretação das intensidades no infravermelho.

TABELA III-10. Resumo dos resultados para CH_3X e CD_3X .

Espécie	CH_3X	Invariança isotópica dos $\partial p/\partial S_j$	Efeito Stark	Estudo de Coriolis	Ab initio	CNDO	Regra-G
A_1	X = F	(+--)	(+--)	-	(++-)	(+--)	(+--)
	Cl	(+--)	-	-	(+--)	(++-)	(+--)
	Br	(+--)	-	-	(+--)	(++-)	(+--)
	I	(+--)	-	-	(+--)	-	(+--)
E	X = F	(-++)	-	(?++)	(-++)	(-++)	(-++)
	Cl	(-++)	-	(?+?)	(-++)	(-++)	(-++)
	Br	?	-		(++-)	(-++)	?
	I	(-++)	-		(-++)	-	(-++)

IV. CHF₃ E CHCl₃: A SEPARAÇÃO DAS BANDAS SOBREPOSTAS
E A DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DOS $\partial\hat{p}/\partial Q_i$

"As is well known, the separation of overlapped bands is a very real problem in the measurement of intensities;... this separation is a major source of error, demanding, as it usually does, a keen eye, a sharp pencil, a certain artistic talent, simple faith in the symmetry of vibration-rotation bands and the cooperation of nature."

- Russell, Needham, Overend (1966)

A. INTRODUÇÃO

Quinze anos depois deste comentário⁵¹, a sobreposição das bandas vibracionais continua sendo um obstáculo grande para a interpretação das intensidades no infravermelho em termos dos parâmetros moleculares. Podemos medir a intensidade total das bandas sobrepostas, mas a partição dela nas intensidades das bandas individuais é problemática. Como Russell, Needham e Overend sugerem, a separação gráfica no espectro experimental é mais arte do que ciência e frequentemente fornece apenas uma estimativa grosseira das intensidades individuais. A utilidade dos cálculos teóricos neste tipo de problema é limitada por causa da ambiguidade nos sinais e das dificuldades nas parametrizações dos métodos computacionais. Recentemente a separação de bandas foi feita por programas de computação que simulam o espectro rotovibracional⁵⁷, mas são poucos estes casos.

Neste capítulo demonstraremos a utilidade da Regra-G na separação de bandas sobrepostas no caso do fluorofórmio. Embora

todas as bandas de CDF_3 sejam bem resolvidas, as bandas ν_2 de simetria A_1 e ν_5 de simetria E de CHF_3 são tão sobrepostas que uma separação gráfica é impossível. Em geral, o método da Regra-G seria útil nas separações deste tipo, onde uma espécie isotópica não tem sobreposições e a outra tem bandas sobrepostas de espécies de simetria diferentes. Também, pode ser usado para verificar as separações feitas pela simulação por computador.

Kim e King⁵⁸ supuseram que os sinais de CDF_3 calculados pelo método ab initio estivessem corretos e transferiram seus tensores polares atômicos correspondentes para CHF_3 , a fim de obter as intensidades individuais de ν_2 e ν_5 . Este caminho é desvantajoso, no aspecto que muitas vezes os cálculos da mecânica quântica não prevêm os sinais corretos, como vimos no capítulo anterior.

Neste estudo mostra-se que tal suposição é desnecessária. Obteremos os sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, junto com a separação das bandas. Primeiro, analisaremos os sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ para as moléculas CHCl_3 e CDCl_3 , que não têm o problema de sobreposições.

B. CÁLCULOS

Adotamos em nossos cálculos o sistema cartesiano e a numeração dos átomos e as coordenadas da figura IV-1, para ambos CHF_3 e CHCl_3 . Os parâmetros estruturais na Tabela IV-1, citados por Aroca, Robinson e Ford⁵⁹ foram usados para calcular as coordenadas cartesianas atômicas. Os momentos dipolares no equilíbrio de CHF_3 e CHCl_3 também se encontram na Tabela IV-1 e provêm do trabalho de Saeki, Mizuno e Kondo⁶⁰ e da coleção de Weast⁶¹, respectivamente.

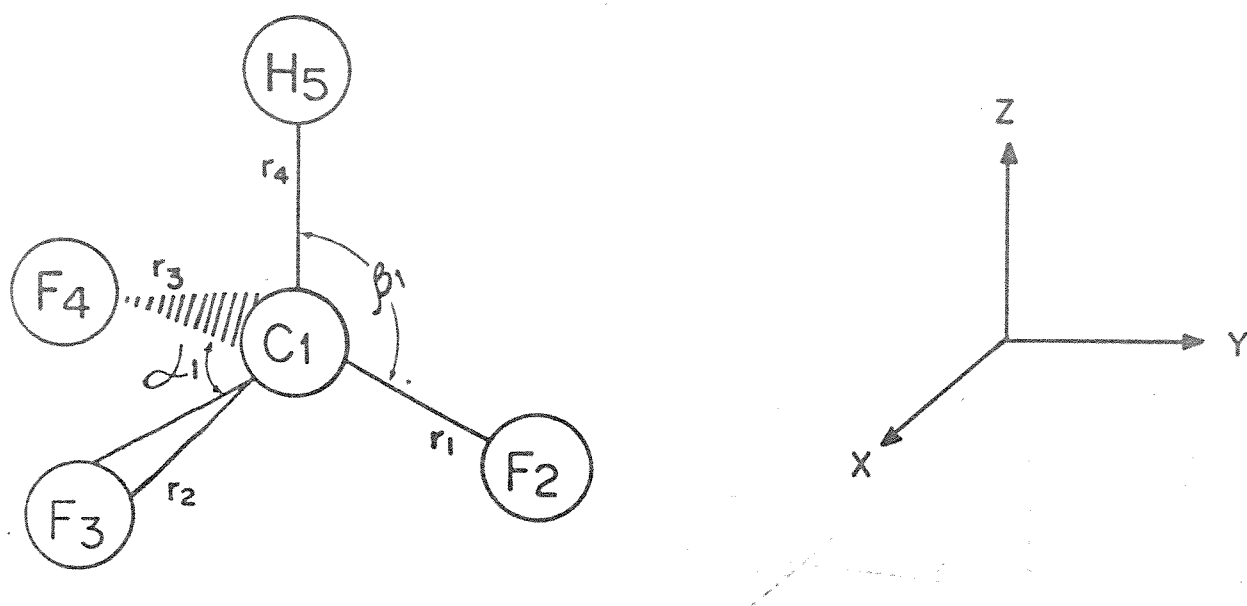


FIGURA IV-1. Convenções para CHX_3 , $\text{X} = \text{F}$, Cl .

TABELA IV-1. Parâmetros estruturais para CHX_3 .

Molécula	r_{CH} (Å)	r_{CX} (Å)	$\widehat{\text{XCX}}$ (°)	$\widehat{\text{HCX}}$ (°)	P^0 (e-A)
CHF_3	1,098	1,332	108,8	110,13	+0,341
CHCl_3	1,758	1,100	111,3	107,57	+0,210

TABELA IV-2. Coordenadas de simetria para CHX_3 .

	$S_1 = r_4$
A_1	$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3)$
	$* S_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1+K^2}} \left[K (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) - (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \right]$
	$* S_R = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{1+K^2}} \left[(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) + K (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \right]$
E^y	$S_4^y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2r_1 - r_2 - r_3)$
	$S_5^y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$
	$S_6^y = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3)$
E^x	$S_4^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_2 - r_3)$
	$S_5^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_2 - \alpha_3)$
	$S_6^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_2 - \beta_3)$

* $K = -3 \sin \beta^0 \cos \beta^0 / \sin \alpha^0$ onde α^0 e β^0
são os ângulos no equilíbrio.

Reorganizamos as coordenadas de simetria de Aldous e Mills⁴⁸ tal que a coordenada de estiramento C-H correspondesse a S_1 , conforme a maioria dos trabalhos sobre estas moléculas (veja Tabela IV-2).

Utilizando o GHFF ("General Harmonic Force Field") de D' Cunha para CHF_3 e CDF_3 , as matrizes $\underline{L}^{-1}$ foram obtidas (Tabela IV-3) com uma concordância dentro de 0.02% com as frequências calculadas⁶². As matrizes $\underline{L}^{-1}$ para CHCl_3 e CDCl_3 , calculadas a partir do GHFF de Schmidt e Muller⁶³ com uma concordância com as frequências calculadas dentro de 0.3%, se encontram também na Tabela IV-3.

As intensidades no infravermelho da fase gasosa de CHCl_3 e CDCl_3 foram medidas por Tanabe e Saeki⁶⁴ e se encontram na Tabela IV-4 bem como os seus erros experimentais estimados.

As moléculas de CHF_3 e CDF_3 têm sido objeto de vários estudos nos últimos vinte anos, com respeito às medidas das intensidades^{58,60,65,66}. Na Tabela IV-5 são resumidos todos estes dados.

Na escolha dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ empregaremos, além do critério da Regra-G, um outro método de comparação dos valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ ⁶⁷. Neste método, o conjunto das n derivadas $\partial \vec{p} / \partial S_j$ de uma molécula, correspondentes a uma combinação dos sinais $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ para uma espécie de simetria, é tratado como um ponto no espaço n -dimensional. As faixas de erro para cada derivada dão origem a um volume que representa os valores possíveis das derivadas $\partial \vec{p} / \partial S_j$ dentro do erro experimental. Podemos avaliar o grau de invariança isotópica dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ de dois conjuntos de sinais de duas maneiras: pela distância euclidiana entre os dois pontos ou pela porcentagem de recobrimento das faixas do er

TABELA IV-3. $\tilde{L}^{-1}$ para CHX_3 e CDX_3 ($u^{1/2}$ - estiramento,
 $u^{1/2} \frac{\partial}{\partial A} \text{ rad}^{-1}$ - deformação) ($X = \text{F, Cl}$).

Espécie A_1				Espécie E			
CHF_3	S_1	S_2	S_3	CHF_3	S_4	S_5	S_6
Q_1	-0,956	-0,037	-0,071	Q_4	-0,038	0,292	-0,807
Q_2	0,238	2,592	-0,733	Q_5	2,417	0,224	0,310
Q_3	0,152	-3,232	-2,026	Q_6	2,256	-2,967	-0,127
CDF_3				CDF_3			
Q_1	-1,266	0,051	-0,153	Q_4	1,789	0,392	-0,333
Q_2	0,503	2,747	-0,680	Q_5	1,886	-0,259	1,120
Q_3	0,321	-3,106	-2,080	Q_6	2,112	-2,962	-0,277
CHCl_3				CHCl_3			
Q_1	0,963	0,0003	0,016	Q_4	-0,163	-0,010	-0,864
Q_2	0,244	2,962	-1,195	Q_5	2,473	0,439	0,210
Q_3	-0,116	4,879	3,128	Q_6	3,546	-5,052	-0,049
CDCl_3				CDCl_3			
Q_1	1,302	-0,036	0,048	Q_4	0,555	0,136	-0,999
Q_2	0,480	3,105	-1,185	Q_5	2,531	0,420	0,734
Q_3	-0,237	4,791	3,195	Q_6	3,507	-5,067	-0,099

TABELA IV-4. Intensidades experimentais na fase gasosa
de CHCl_3 e CDCl_3 .

Molécula	Banda	ν_i (cm^{-1})	$A \pm \Delta A$ (km mol^{-1})
CHCl_3	1	3031	$0,32 \pm 0,05$
	2	682	$4,4 \pm 0,6$
	3	362	$0,5 \pm 0,1$
	4	1208	$31,4 \pm 2,6$
	5	777	226 ± 11
	6	265	$0,05 \pm 0,05$
CDCl_3	1	2257	$0,06 \pm 0,05$
	2	655	$5,2 \pm 0,1$
	3	359	$0,3 \pm 0,2$
	4	917	$87,5 \pm 17,0$
	5	738	157 ± 7
	6	263	$0,05 \pm 0,05$

TABELA IV-5. As intensidades de CHF_3 e CDF_3 .

Molécula	Banda	ν (cm^{-1})	$A \pm \Delta A$ ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)				
			Morcillo ⁶⁵ et al	Saeki, Mizuno, Kondo ⁶⁰	Levine e Person ⁶⁶	Kim e King ⁵⁸	Ab Initio ⁵⁸
CHF_3	1	3035	$35,2 \pm 1,4$	$24,8 \pm 0,7$	$24,6 \pm 1,1$	$23,9 \pm 0,4$	38,8
	2,5	~1150	860 ± 30	695 ± 19	620 ± 80	$626,8 \pm 6,6$	$730 \left\{ \begin{array}{l} A_2 = 167 \\ A_5 = 563 \end{array} \right.$
	3	700	$15 \pm 1,5$	$13,2 \pm 0,4$	$14,3 \pm 1,1$	$12,1 \pm 0,2$	29,6
	4	1377	$97,5 \pm 2,9$	$87,5 \pm 2,4$	$87,6 \pm 4,3$	$82,0 \pm 0,3$	136
	6	507	$5,8 \pm 3,1$	$4,6 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	$4,17 \pm 0,07$	16,6
	Total:		1013 ± 39	825 ± 23	750 ± 80	749 ± 7	951
CDF_3	1	2255		$24,9 \pm 0,3$		$29,5 \pm 0,7$	56,3
	2	1108		$85,5 \pm 3,3$		$75,7 \pm 1,7$	145
	3	692		$12,4 \pm 0,2$		$12,8 \pm 0,3$	31,2
	4	1203		532 ± 10		577 ± 13	674
	5	972		$43,7 \pm 0,6$		$47,3 \pm 1,3$	26,0
	6	503		$5,04 \pm 0,04$		$4,48 \pm 0,10$	15,9
	Total:			703 ± 14		747 ± 17	948

ro. Esta última pode ser chamada "índice de recobrimento" e é obtida da forma que descreveremos a seguir.⁶⁸

As "porcentagens sobrepostas" são calculadas como o comprimento da parte da faixa sobrepostas dividida pelo comprimento da faixa, vezes 100, para as n derivadas de cada molécula. A média de todas as n porcentagens sobrepostas para as duas moléculas nos dá o índice de recobrimento. Quando não há sobreposição das faixas das $\partial \vec{p} / \partial S_j$, as porcentagens sobrepostas são calculadas como a distância entre as duas faixas dividida pelo comprimento da faixa vezes 100 e são dados sinais negativos. Assim é possível obter um índice de recobrimento negativo: quanto maior a separação entre os volumes, mais negativo o índice de recobrimento. Em geral, quanto menor a separação e maior o índice de recobrimento, melhor é a invariança isotópica dos conjuntos de sinais. Mas é necessário sempre fazer a seleção dos conjuntos preferidos no contexto das considerações experimentais, a grandeza dos erros estimados e qualquer outra informação relevante a cada caso individual.

C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. CHCl₃ e CDCl₃: Determinação dos Sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$

Para a espécie de simetria A_1 a Regra-G torna-se

$$m_C^{-1}(\xi_C^2)_{A_1} + 3m_{Cl}^{-1}(\xi_{Cl}^2)_{A_1} = -1m_{H,D}^{-1}(\xi_{H/D}^2)_{A_1} + K^{-1}(\Sigma A_i)_{A_i}, \quad (IV-1)$$

onde a correção rotacional Ω_Z é zero, como no caso dos haletos de metila. Obtemos, portanto, quatro retângulos distintos para

TABELA IV-6. Valores mais prováveis de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ da espécie A_1 de CHCl_3 e CDCl_3 (unidades de e).

Sinais	CHCl_3			CDCl_3		
	J = 1	2	3	J = 1	2	3
+++	0,031	0,309	-0,009	0,041	0,311	-0,030
+++	-0,004	0,309	-0,010	0,021	0,311	-0,031
++-	0,002	0,088	-0,151	0,029	0,143	-0,143
++-	0,036	0,089	-0,151	0,049	0,142	-0,142

	<u>Sinais</u>	<u>Índice de Recobrimento</u>	<u>Distância</u>
1)	CHCl_3 +++	43,0%	0,0233
	CDCl_3 +++		
2)	CHCl_3 +++	42,0%	0,0242
	CDCl_3 ++-		
3)	CHCl_3 ++-	-24,5%	0,0327
	CDCl_3 ++-		

cada molécula na figura IV-2, mas consideraremos apenas aqueles conjuntos de sinais que têm um sinal positivo para o estiramento simétrico dos cloros, de acordo com os cálculos da mecânica quântica e outros estudos.⁶⁹

Como se vê na Tabela IV-6, a combinação (1) dos conjuntos (+++) de CHCl_3 e (+++) de CDCl_3 apresenta a menor distância e o maior índice de recobrimento, embora a combinação (2) não possa ser eliminada. Depois desta, as combinações passam a ter recobrimentos negativos e aumenta abruptamente a distância. Como a combinação (1) também apresenta o melhor recobrimento dos retângulos entre estas possibilidades, isto é, a melhor invariança isotópica dos valores de $\xi_{\text{H/D}}^2$, damos preferência a esta combinação.

A Regra-G da espécie de simetria E é dado por

$$m_{\text{C}}^{-1}(\xi_{\text{C}}^2)_{\text{E}} + 3m_{\text{Cl}}^{-1}(\xi_{\text{Cl}}^2)_{\text{E}} = -m_{\text{H,D}}^{-1}(\xi_{\text{H/D}}^2)_{\text{E}} + K^{-1}(\Sigma A_i)_{\text{E}} + \Omega_{\text{XY}} \quad (\text{IV-2})$$

Esperaríamos oito retângulos distintos mas, devido à fraca intensidade de ν_6 para ambos CHCl_3 e CDCl_3 , os conjuntos tais como (+--) e (+--) são indistinguíveis. No gráfico são representados juntos como (+-±). As correções rotacionais V_j se encontram na tabela IV-7.

Os conjuntos (+-±) e (-+±) das duas moléculas são muito improváveis, baseado nas suas distâncias da interseção e de um ao outro (figura IV-3). Além do mais, as combinações (+-±) ou (-+±) de CHCl_3 , com (+++) ou (---) de CDCl_3 , não apresentam uma concordância dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ (veja Tabela IV-8). Dos conjuntos contidos na interseção, isto é, (++±) e (--±) das duas moléculas

TABELA IV-7. Correções rotacionais para a espécie E
de CHCl_3 e CDCl_3 (unidades de e).

Molécula	V_4	V_5	V_6
CHCl_3	-0,026	0,0045	-0,170
CDCl_3	-0,025	0,0053	-0,168

TABELA IV-8. Valores mais prováveis de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ da espécie E para CHCl_3 e CDCl_3 (unidades de e).

Sinais	CHCl_3			CDCl_3		
	4	5	6	4	5	6
+++	0,865	0,118	0,132	0,878	0,117	0,164
++	0,907	0,121	0,351	0,643	0,059	0,588
+--+	-0,819	-0,181	-0,012	-0,558	-0,121	-0,253
++-	0,829	0,169	0,132	0,843	0,168	0,165
---	-0,813	-0,127	0,208	-0,829	-0,128	0,172
+-	-0,855	-0,130	-0,011	-0,593	-0,070	-0,252
-+-	0,871	0,172	0,351	0,608	0,111	0,589
---+	-0,777	-0,178	0,207	-0,793	-0,179	0,171

	<u>Sinais</u>	<u>Índice de Recobrimento</u>	<u>Distância</u>
1)	CHCl_3 --- CDCl_3 ---	50 %	0,039
2)	CHCl_3 --+ CDCl_3 --+	48 %	0,040
3)	CHCl_3 --- CDCl_3 ---+	25 %	0,067

TABELA IV-9. Tensores polares atômicos e ξ_{α}^2 para o conjunto de sinais $(+++)^{A_1} (---)^E$ de CHCl_3 e CDCl_3 (valores para $(---)^E$ e $(-++)^{A_1}$ em parênteses). (unidades $\underline{e}$ para $P_X^{(\alpha)}$)

	P_X^C	$P_X^{Cl_2}$	$P_X^{H/D}$
CHCl_3	$\begin{bmatrix} 1,2 & & \\ & 1,2 & \\ & & 0,14 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (-0,13) & & \\ -0,09 & & \\ & (-0,62) & (0,14) \\ & -0,65 & 0,13 \\ & & 0,17 & -0,06 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,04 & & \\ & -0,04 & \\ & & 0,03 \end{bmatrix}$
CDCl_3	$\begin{bmatrix} 1,1 & & \\ & 1,1 & \\ & & (0,18) \\ & & & 0,16 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (-0,12) & & \\ -0,09 & & \\ & (-0,63) & (0,16) \\ & -0,66 & 0,15 \\ & & 0,17 & -0,07 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} (0,001) & & \\ -0,0001 & & \\ & (0,001) & \\ & -0,0001 & \\ & & (0,02) \\ & & & 0,04 \end{bmatrix}$

Cargas Efetivas Quadradas (e^2)

		ξ_C^2	ξ_{Cl}^2	$\xi_{H,D}^2$
CHCl_3	A_1	0,020	0,032	0,001
	E	2,7	0,44	0,003
	Total	2,72	0,47	0,004
CDCl_3	A_1	0,026 (0,033)	0,032	0,002 (0,0004)
	E	2,6	0,45	0,000001
	Total	2,63	0,48	0,002 (0,0004)

las, apenas os conjuntos $(--\pm)$ produzem um sinal do estiramento antisimétrico dos cloros, $\partial \vec{p} / \partial S_4$, que implica uma redistribuição de carga do mesmo sentido do que já foi observado para outros estiramentos de cloro (veja, por exemplo, ref. 46). Provavelmente, podemos excluir a combinação (3) na Tabela IV-8, pelo aumento na distância e a redução do recobrimento. Os conjuntos $(---)$ e $(--\pm)$ da espécie E são igualmente possíveis, havendo poucas diferenças nos tensores polares atômicos na tabela IV-9. Nesta tabela, os valores supondo $(+++)^{A_1} (---)^E$ são mostrados com os valores alternativos de $(--\pm)^E$ de CHCl_3 e CDCl_3 e os de $(--\pm)^{A_1}$ de CDCl_3 em parênteses, quando diferem significativamente. Parece que $(+++)^{A_1}$ de CDCl_3 produz a melhor invariância isotópica para os tensores polares e para os valores de ξ_α^2 . Provavelmente, então, os conjuntos $(+++)$ e $(--\pm)$ das espécies A_1 e E, respectivamente, são corretos para CHCl_3 e CDCl_3 .

2. CHF_3 e CDF_3 : A Separação das Bandas Sobrepostas

Nesta discussão começaremos com os resultados da Regra-G aplicada aos dados anteriores de Saeki, Mizuno, e Kondo (SMK)⁶⁰ e Levini e Person (LP)⁶⁶ para poder demonstrar a auto-consistência das medidas recentes de Kim e King.⁵⁸ Esta consideração será relevante no capítulo a seguir, relativo à análise das intensidades de CH_2F_2 e CD_2F_2 .

No fim da década cinquenta, Morcillo e colaboradores⁶⁵ estimaram a razão A_2/A_5 das intensidades de CHF_3 como sendo 3/10, pelos cálculos da teoria do momento de ligação. Utilizamos esta razão para dividir a intensidade total da banda ν_2 , ν_5 de SMK e construir os gráficos da Regra-G para as espécies A_1 e E indi

vidualmente (conforme as equações IV-1 e IV-2 com Cl substituído por F). As faixas cheias da espécie A_1 , na figura IV-4, mostram os resultados correspondentes. É evidente que a razão 3/10 provavelmente não está correta porque 1) embora um retângulo de CDF_3 apareça dentro da interseção das faixas da espécie A_1 (figura IV-4, área sombreada), nenhum dos retângulos de CHF_3 aparecem nem perto da interseção e 2) nenhum dos retângulos da espécie E (figura IV-5) de CHF_3 e CDF_3 aparecem dentro da interseção. Suspeitamos que a razão 3/10 para A_2/A_5 atribuiu intensidade demais para v_2 , portanto abaixamos para 2/10. O resultado correspondente para a espécie A_1 é dado pela faixa tracejada, marcada (b) na figura IV-4. Observamos um comportamento muito interessante da faixa e dos retângulos com a mudança da razão:

1) A faixa foi deslocada para baixo, mas continua paralela à faixa inicial. Esperaríamos isto porque a inclinação da faixa é determinada somente pelas massas e pelos números dos hidrogênios ou deutérios na molécula.

2) Os retângulos foram deslocados quase diretamente por baixo, quase sem deslocamento nenhum ao longo da abcissa. Isto significa que a alteração da intensidade A_2 mudou as cargas efetivas da ordenada, ξ_C e/ou ξ_F , sem afetar a carga efetiva do hidrogênio, ξ_H , na abcissa. Este resultado faz sentido em vista do fato que v_2 é devido principalmente ao estiramento simétrico dos fluors.

Em virtude deste movimento vertical dos retângulos de CHF_3 da espécie A_1 e da posição fixa dos retângulos de CDF_3 , concluímos que a aparência dos retângulos dentro da interseção de ambos CHF_3 e CDF_3 somente pode ocorrer na posição da faixa (C) na figura IV-4, que corresponde a uma razão A_2/A_5 de 1,5/10. O re

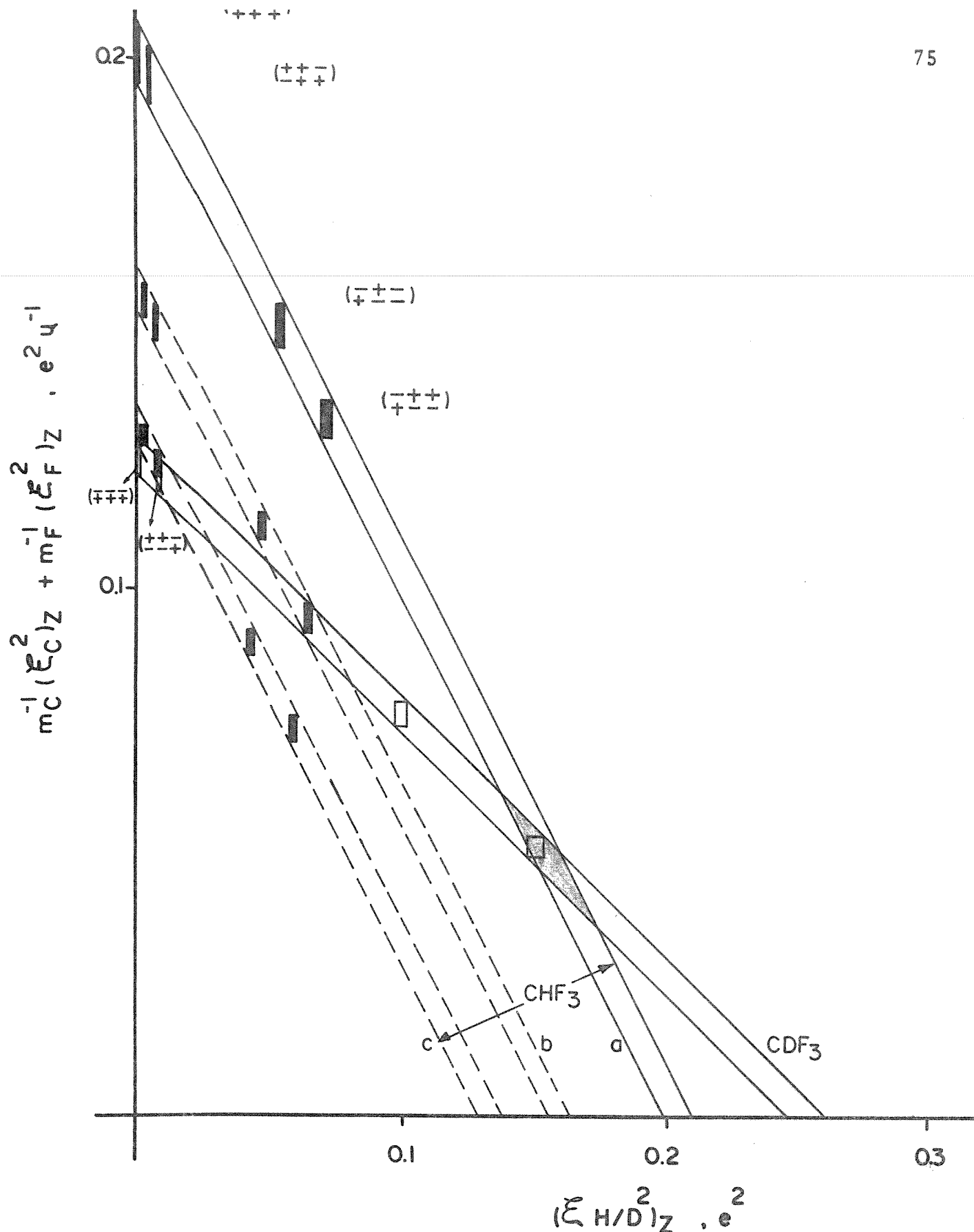


FIGURA IV-4. Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (Espécie A_1) usando as medidas de Saeki, Mizuno e Kondo. As faixas para a Espécie A_1 de CHF_3 são obtidas a partir das razões para A_2/A_5 de a) 3/10 segundo Morcillo, et al b) 2/10 c) 1,5/10.

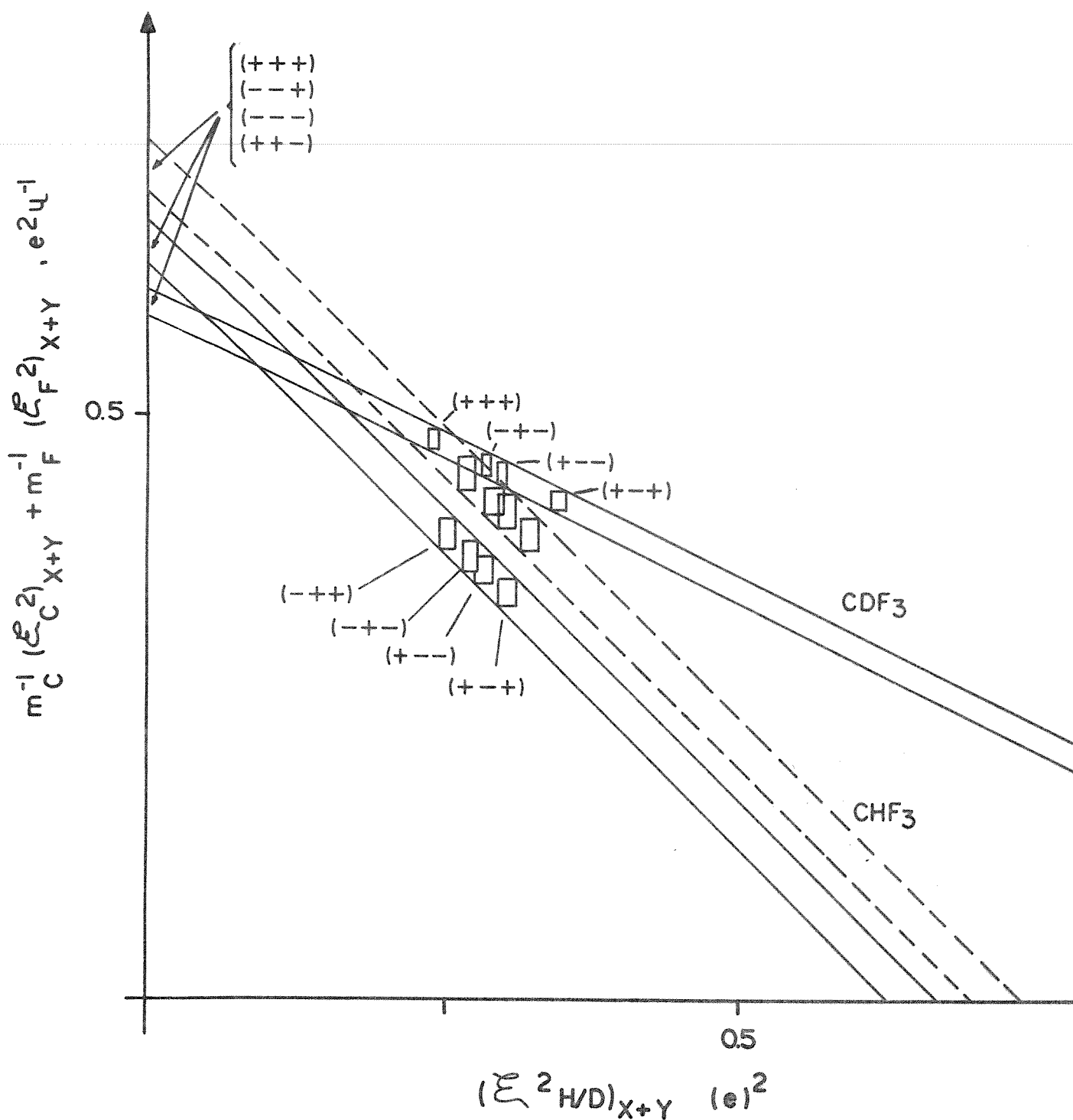


FIGURA IV-5. Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (Espécie E) usando as medidas de Saeki, Mizuno e Kondo. A faixa da Espécie E de CHF_3 de linhas cheias corresponde à razão para A_2/A_5 de 3/10 e a faixa tracejada à razão de 1,5/10. Os quatro retângulos de cada molécula correspondentes aos sinais mostrados em cima na figura ficam perto demais ao eixo vertical para serem desenhados.

sultado para a espécie E correspondente é dado pela faixa tracejada na figura IV-5, onde observamos que há agora retângulos das duas moléculas na interseção.

Admitindo esta razão de 1,5/10, tentamos escolher os conjuntos de sinais preferidos para estas moléculas. Para a espécie E (figura IV-5) temos quatro retângulos de cada molécula perto da interseção (sendo que os outros quatro de cada molécula ficam muito perto do eixo vertical): $(-++)$, $(+--)$, $(-+-)$, e $(+-+)$. Esperaríamos poder escolher entre eles pela comparação dos valores de $(\partial p / \partial S_j)_0$. Foi uma grande surpresa verificar que não há invariança isotópica para nenhum dos $(\partial p / \partial S_j)_0$ destes conjuntos, enquanto que todos os outros perto do eixo vertical, isto é, $(+++)$, $(---)$, $(++-)$ e $(--+)$, têm uma boa invariança isotópica, não somente dos $(\partial p / \partial S_j)_0^E$ mas das cargas efetivas atômicas $(\xi_\alpha)_E$ também.

Há duas possíveis explicações: ou 1) a separação verdadeira é maior do que 3/10, isto é, aproximadamente 4,3/10 para resolver a contradição na espécie E, ou 2) a separação 1,5/10 é correta mas há um erro na soma das intensidades $(\Sigma A_i)_E$ de CHF_3 e/ou de CDF_3 . Se fosse o caso (1), a faixa da espécie A_1 de CHF_3 cruzaria com a de CDF_3 no quarto quadrante e não haveria uma solução aceitável para esta espécie. Achamos mais provável a explicação (2), especialmente em vista da alta carga efetiva total do hidrogênio fixado pelas somas das intensidades de CHF_3 e CDF_3 : $0,50 \pm 0,05$ e. A maioria dos hidrocarbonetos tem um valor de $\xi_{\text{H/D}}$ em volta de 0,15 e, sendo C_2H_2 e HCN as únicas exceções com aproximadamente 0,37 e.⁶⁹

Neste ponto fomos procurar na literatura novas medidas para estas moléculas. Naquela época encontramos novos dados ape-

nas para CHF_3 por Levine e Person⁶⁶. Observa-se na tabela IV-5 que a única diferença significativa com respeito aos valores de SMK é a intensidade de ν_2 , ν_5 menor e o erro correspondente maior.

A análise da espécie individual A_1 , usando as medidas de LP para CHF_3 e aquelas de SMK para CDF_3 , resultou num gráfico muito semelhante à figura IV-4 e portanto não está reproduzido aqui. Observamos no gráfico para a espécie E (não reproduzido aqui) que agora os conjuntos perto da ordenada são possíveis em ambas as separações 3/10 e 1,5/10. Consideramos, entretanto, estes resultados não conclusivos, especialmente em vista do fato de que as intensidades de CHF_3 e CDF_3 vieram de duas fontes, e da grande estimativa do erro de LP.

Kim e King⁵⁸ foram incentivados a medir as intensidades de novo, por causa do valor anômalo da carga efetiva do hidrogênio. Repetimos a análise com seus dados recentes, dividindo ν_2 , ν_5 na razão 3/10 como antes. Desta vez, a faixa de CHF_3 para a espécie E (figura IV-6) não intercepta a faixa de CDF_3 na primeira quadrante. Este resultado não é aceitável por que as faixas cruzariam na segunda quadrante, dando um valor imaginário para $(\xi_H)^E$, que claramente não teria sentido físico. Para existir um valor real de $(\xi_H)^E$, o valor de A_5 deve ser aumentado (portanto A_2 diminuído), por pelo menos uma quantidade que faça a faixa de CHF_3 tomar a posição da faixa tracejada na figura IV-7. Nesta posição, as linhas mais prováveis (que seriam no meio de cada faixa) interceptam-se e achamos a razão 1,52/10. O gráfico para a espécie A_1 correspondente é dado pela faixa tracejada marcada (c) na figura IV-8. Portanto, o aumento em A_5 que muda a razão de 3/10 para 1,5/10 é simultaneamente o maior e o menor aumento per

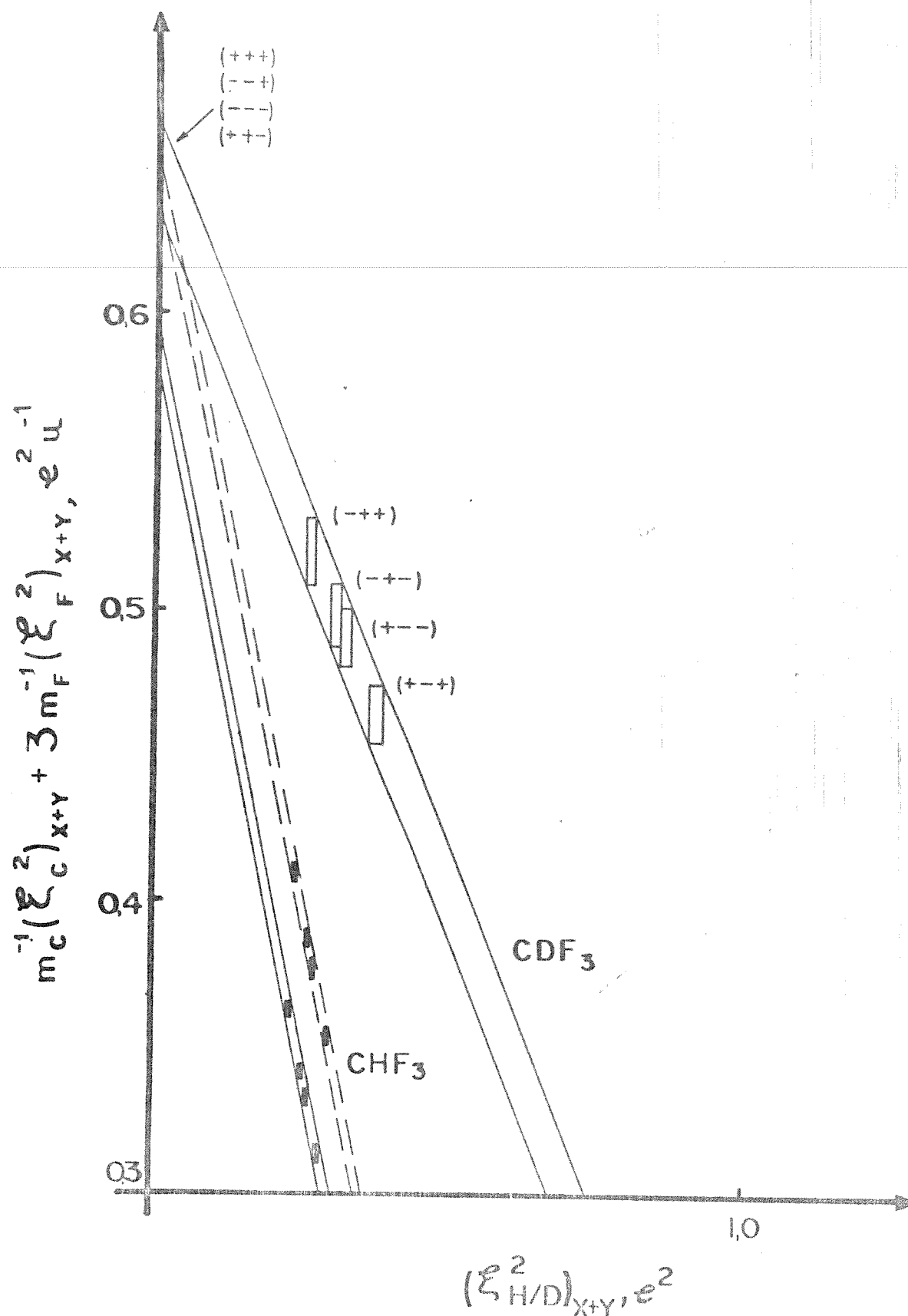


FIGURA IV-6. Separação de bandas sobrepostas de CHF_3 (Espécie E) usando as medidas recentes de Kim e King . A faixa de linhas cheias de CHF_3 para a Espécie E correspondente à razão 3/10 não intercepta a faixa de CDF_3 . A faixa tracejada de CHF_3 corresponde à razão 1,52/10.

mitido, porque diminuir A_2 ainda mais impediria uma solução real para $(\xi_H)_{A_1}$. Neste aspecto, as medidas de Kim e King são auto-consistentes.

Para a razão de 1,52/10, os retângulos dos conjuntos (+++) para a espécie A, de CHF_3 e CDF_3 são muito próximos um ao outro e os dois aparecem bem dentro da interseção, sendo preferidos em comparação com (++-). O conjunto inverso, (---), pode ser eliminado pela consideração do estiramento dos fluors, como discutimos antes.

A escolha de sinais para a espécie E é complicada pela ocorrência dentro da interseção dos quatro retângulos de cada molécula para os quatro conjuntos de sinais indicados em cima da figura IV-6. A preferência de (--+) ou (---) é possível, baseada na comparação dos valores dos $(\partial p / \partial S_j)_0$ ⁶⁷.

Podemos concluir primeiro que as medidas de Kim e King resolvem a discrepância que encontramos nos dados de SMK. É interessante notar também que as formas dos gráficos individuais das espécies A_1 e E agora são muito semelhantes àqueles de CHCl_3 e CDCl_3 , que vimos na seção anterior. A carga efetiva do hidrogênio, fixada pela soma das intensidades de Kim e King é 0,07 e, o que é mais parecido àquela de CHCl_3 e dos outros hidrocarbonetos do que o valor obtido dos dados de SMK.

Um resultado de utilidade foi a observação que deslocamentos simples dos retângulos podem ocorrer em função da separação das bandas sobrepostas. Em geral, o entendimento deste fenômeno pode simplificar a determinação das razões ótimas na separação das bandas e na escolha dos sinais.

Finalmente, é interessante comparar os nossos resultados com aqueles de Kim e King. A nossa escolha de (+++) para a es-

espécie A_1 está de acordo com a escolha baseada no cálculo ab initio deles. Para a espécie E, os nossos resultados mostram a possibilidade do conjunto (---), além do conjunto (---+) previsto pelo cálculo ab initio. Estes conjuntos (---) e (---+) têm os mesmos sinais dos $(\partial p / \partial S_j)_0$ e diferem pouco um do outro, possivelmente devido à intensidade relativamente fraca da banda ν_6 .

Como mencionamos na introdução, Kim e King efetuaram a separação das bandas de CHF_3 pela transferência dos tensores polares atômicos de CDF_3 para CHF_3 , supondo os sinais previstos pelo cálculo ab initio. Também calcularam as intensidades de CHF_3 e CDF_3 pelo cálculo ab initio. Seria interessante comparar os três meios de separação. A fim de obter a razão das intensidades obtida pela transferência dos tensores polares, calculamos a soma das intensidades da espécie A_1 a partir dos P_X do trabalho de KK como

$$\begin{aligned} (\sum A_i)_{A_1} &= K (\sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \xi_{\alpha}^2)_{A_1} \\ &= K \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} (P_X^{(\alpha)} P_X^{(\alpha)'})_Z^2. \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

As intensidades $(\sum A_i)_E$, A_2 e A_5 foram calculadas sabendo a intensidade total e as outras intensidades individuais. A razão A_2/A_5 determinada por Kim e King é então 1,59/10. Pelo menos neste caso, os cálculos ab initio não conseguem separar as bandas melhor do que a teoria do momento de ligação, aplicado inicialmente por Morcillo et al, sendo que a razão calculada é 2,97/10. Todos estes resultados se encontram na tabela IV-10.

O método gráfico da Regra-G para a separação das bandas sobrepostas é um método visual, rápido e simples em contraste com o de Kim e King. Também não exige necessariamente o conhecimen

to anterior dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Acreditamos que seria muito útil para os casos onde a separação no espectro é difícil e como uma maneira de verificar as separações feitas por outros mé todos.

TABELA IV-10. As razões das intensidades separadas de CHF_3
(intensidades em km mol^{-1}).

	Este Trabalho	KK	Ab Initio
Total	749	749	951
A_1	118,93	121,97	235,4
E	629,97	627,03	715,6
A_2	82,93	85,97	167
A_5	543,80	540,86	563
Razão A_2/A_5	1,52/10	1,59/10	2,97/10

V. A AVALIAÇÃO DAS MEDIDAS DE INTENSIDADE DE CH_2F_2 E CD_2F_2

"No man's opinions are better than his information."

- Paul Getty

A. INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foi comentado que uma outra utilidade do método da Regra-G para a separação das bandas seria no sentido de verificar os resultados de separações feitas pela simulação do espectro rotovibracional por computador. Recentemente Kondo, Nakanaga, e Saeki⁵⁷ (KNS) fizeram uma análise, com tais técnicas de simulação, das intensidades de CH_2F_2 e CD_2F_2 , medindo novamente aquelas bandas sobrepostas que impediram a resolução do problema dos sinais no trabalho anterior de Mizuno e Saeki⁷⁰ (MS). Através das intensidades assim separadas, escolheram as combinações de sinais preferidas pelo cálculo de mínimos quadrados.

Um resultado surpreendente que saiu desta análise é que, aparentemente, o sinal do estiramento antissimétrico dos hidrogênios contradiz a regra bem conhecida chamada "o critério do estiramento CH'' "^{4,71}. Em geral, os estiramentos dos hidrogênios nos hidrocarbonetos produzem uma mudança no momento dipolar como se deslocassem uma carga negativa ao se afastarem. Seria muito interessante, portanto, ter uma maneira de verificar a consistência destas separações, em vista das grandes implicações que teriam para a interpretação das intensidades no infravermelho.

No trabalho de MS foram separadas graficamente, baseado no trabalho de Morcillo et al⁷², todas as bandas no espectro de

CH_2F_2 , mas não conseguiram separar as intensidades das bandas ν_2 e ν_7^8 e também ν_3 e ν_8^9 de CD_2F_2 . Iniciamos este estudo com a idéia de separar as bandas sobrepostas de CD_2F_2 de MS com o método da Regra-G. Embora o problema seja mais complicado do que no caso de CHF_3 , pensamos que podia ser resolvido da seguinte maneira. Se juntássemos as intensidades das espécies A_1 e B_2 que contêm os dois conjuntos de bandas sobrepostas, seria possível fazer um gráfico da Regra-G em que a faixa de CD_2F_2 (sem seus retângulos por que não sabemos as intensidades individuais) intercepta a faixa de CH_2F_2 (com seus retângulos). Os sinais dos retângulos fora da interseção poderiam ser eliminados. Ajustando as intensidades para as espécies de simetria individuais, então, teríamos a melhor separação das bandas. Ou, transferindo os tensores polares atômicos que correspondem ao conjunto de sinais preferido de CH_2F_2 para CD_2F_2 , seria possível também calcular as intensidades individuais de CD_2F_2 .

Mas, durante nosso estudo saiu o trabalho de KNS que mudou a nossa estratégia. Uma consideração da separação das bandas ν_3 , ν_7 , ν_9 em CH_2F_2 por simulação mostra que esta molécula tem um problema de sobreposição tão grave quanto o de CD_2F_2 . Além do mais, uma comparação das intensidades na Tabela V-1 revela que as intensidades de CH_2F_2 medidas por KNS diferem bastante das anteriores de MS. Por serem medidas com a técnica de Fourier (FT) e as bandas separadas duma maneira mais precisa, consideramos as intensidades de KNS de maior confiança. Seria muito interessante, entretanto, verificar com a Regra-G a auto-consistência dos dados. Neste capítulo, então, apresentaremos a nossa análise pela Regra-G dos dados de KNS e conclusões com respeito às moléculas CH_2F_2 e CD_2F_2 .

TABELA V-1. Intensidades de CH_2F_2 e CD_2F_2 ($\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Molécula	ν_i	$A \pm \Delta A$ (MS) ⁷⁰	$A \pm \Delta A$ (KNS) ⁵⁷
CH_2F_2	1	$29,8 \pm 2,7$	$22,4 \pm 11,2$
	2	$0,0 \pm 0,02$	$0,0 \pm 0,3$
	3	$55,0 \pm 8,8$	$89,46 \pm 14,7$
	4	$4,7 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,08$
	6	$41,0 \pm 1,7$	$43,3 \pm 4,3$
	7	$8,95 \pm 1,87$	$14,35 \pm 2,0$
	8	$10,3 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,5$
	9	$243,9 \pm 39,3$	$230,3 \pm 14,3$
	Total	$393,7 \pm 54,9$	$414,1 \pm 58,1$
CD_2F_2	1	$15,3 \pm 0,9$	$34,0 \pm 10,2$
	2e8	$172,5 \pm 11,7$	$\left. \begin{array}{l} 28,04 \pm 9,16 \\ 155,26 \pm 7,33 \end{array} \right\} 183,3$
	3e9	$113,5 \pm 9,3$	$\left. \begin{array}{l} 38,4 \pm 6,0 \\ 66,0 \pm 5,3 \end{array} \right\} 104,4$
	4	$4,88 \pm 0,15$	$4,88 \pm 0,15$
	6	$18,2 \pm 0,9$	$21,4 \pm 4,0$
	7	$7,8 \pm 3,0$	$15,6 \pm 1,8$
	Total	$332,2 \pm 26,0$	$363,6 \pm 37,3$

B. CÁLCULOS

Adotamos em nossos cálculos a orientação molecular, a numeração atômica e as coordenadas internas da figura V-1. Os parâmetros estruturais na tabela V-2 de Suzuki e Shimanouchi⁷³ e o valor do momento dipolar de 0.4081 eA^{60} para a orientação molecular mostrada, foram usados para obter as coordenadas cartesianas e as correções rotacionais (Tabela V-3). Usamos as coordenadas de simetria (C_{2v}) de Shimanouchi e Suzuki⁷⁴ que se encontram na Tabela V-4. Verifica-se que o coeficiente "c" naquela referência está errado e deveria ser igual a $(1/2(\sin \beta_{\text{HCF}}))/N$. As matrizes L^{-1} foram calculadas a partir dos dados de Suzuki e Shimanouchi⁷³ e estão na Tabela V-5. Note-se que as nossas numerações dos átomos F e das coordenadas β e que a fase de Q_8 das duas moléculas diferem daquelas da referência 57, resultando apenas numa diferença do sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_9$. Também observa-se que Q_5 é inativo no infravermelho, por simetria.

Os valores das intensidades de MS^{70} , medidas com um aparelho convencional, são comparados na Tabela V-1 com aqueles mais recentes de KNS⁵⁷, medidas com FT. Os valores de A_2 , A_8 , A_3 e A_9 individuais de KNS foram calculados da seguinte maneira. Usando constantes de acoplamento de Coriolis e outros parâmetros determinados por Hirota et al (veja ref. 57), KNS simularam o espectro na região das bandas sobrepostas para os dois casos da interação de Coriolis positiva e negativa. Em cada espectro simulado, ajustaram a proporção das intensidades até acharem a razão que melhor se assemelhava ao observado. Fizeram uma comparação de cada espectro otimizado com o observado e escolheram aquele mais parecido. A partir da razão das intensidades assim

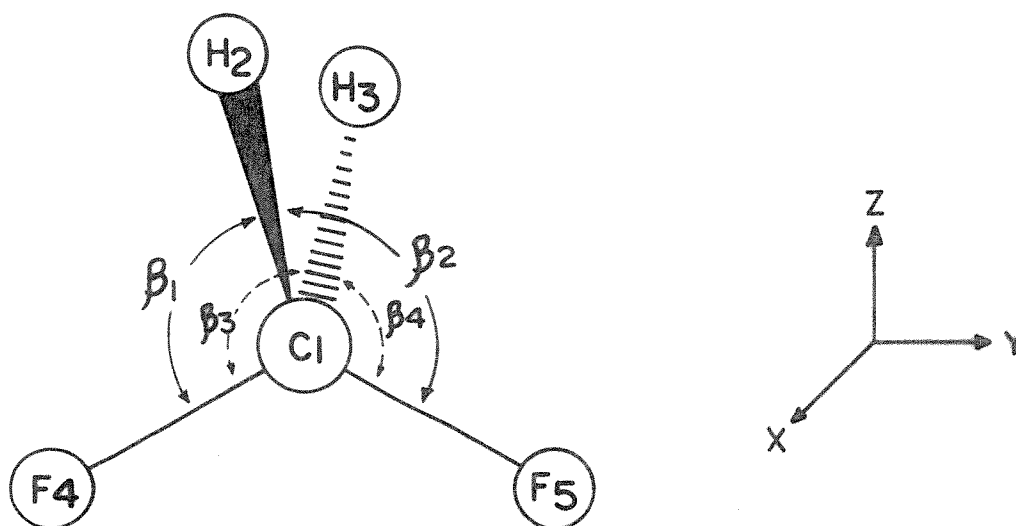


FIGURA V-1. Convenções para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

TABELA V-2. Parâmetros estruturais para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

r_{CH} ($\text{\AA}$)	r_{CF} ($\text{\AA}$)	α_{HCH} ($^\circ$)	α_{FCF} ($^\circ$)	β_{HCF} ($^\circ$)	ρ^0 ($e \cdot \text{\AA}$)
1,0934	1,3574	113,67	108,32	108,68	0,408

TABELA V-3. Correções rotacionais para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

	CH_2F_2	CD_2F_2
Ω_{B_1} ($e^2 u^{-1}$)	0,01624	0,01146
Ω_{B_2}	0,00305	0,00291
Ω total	0,01929	0,01437
V_6 (e)	-0,02647	-0,03445
V_7	0,11853	0,16441
V_8	0,09077	0,07997
V_9	-0,01113	-0,02044

TABELA V-4. Coordenadas de simetria para CH_2F_2 e CD_2F_2 .

	$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2)$
	$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_3 + r_4)$
$A_1 (z)$	$S_3 = d(\alpha_{\text{HCH}}) - e(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)$
	$S_4 = f(\alpha_{\text{FCF}}) - g(\alpha_{\text{HCH}}) - h(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)$
	$S_R = a(\alpha_{\text{HCH}}) + b(\alpha_{\text{FCF}}) + c^*(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4)$
A_2	$S_5 = \frac{1}{2} (\beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_4)$
$B_1 (x)$	$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$
	$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_4)$
$B_2 (y)$	$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_3 - r_4)$
	$S_9 = \frac{1}{2} (\beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_4)$

Coeficientes	$d = 0,88804$	$e = 0,22977$	
	$f = 0,92337$	$g = 0,17638$	$h = 0,17050$
	$a = 0,38391$	$b = 0,42432$	$c = 0,41005$

* Coeficientes a, b, c calculados a partir do c da ref.

não eliminam a redundância. O valor de c correto é

$$\frac{1}{2} \frac{\sin \alpha_{\text{HCF}}}{N}, \text{ ao invés de } \frac{\sin \alpha_{\text{HCF}}}{N}.$$

TABELA V-5. Matrizes L^{-1} para CH_2F_2 e CD_2F_2
($u^{1/2}$ -est., $u^{1/2} \text{ \AA rad}^{-1}$ -def.)

		Espécie A_1			
		S_1	S_2	S_3	S_4
CH_2F_2	Q_1	0,9725	-0,0660	-0,0127	0,0229
	Q_2	0,0980	-0,1475	0,6501	-0,2578
	Q_3	-0,1828	-2,8647	0,1572	0,3013
	Q_4	-0,0853	2,4513	0,1214	2,7386
CD_2F_2	Q_1	-1,3077	-0,2133	-0,0363	0,0682
	Q_2	0,4500	1,4165	0,5780	-0,4713
	Q_3	-0,1731	-2,6987	0,7037	-0,0672
	Q_4	-0,1650	2,2547	0,2641	2,7566

Espécie B_1				Espécie B_2			
		S_6	S_7			S_8	S_9
CH_2F_2	Q_6	0,9536	0,0260	CH_2F_2	Q_8	-0,3741	-0,8404
	Q_7	0,1673	1,1656		Q_9	2,6532	0,2094
CD_2F_2	Q_8	1,2738	-0,0114	CD_2F_2	Q_8	1,4228	-0,6068
	Q_9	0,4280	1,4283		Q_9	2,4495	1,0051

determinada, calcularam as intensidades individuais.

Encontraram, entretanto, certas dificuldades com a estimação de algumas intensidades e, portanto, apresentaremos aqui um resumo das considerações experimentais.

CH₂F₂

1) Região ν_1, ν_6 : A banda ν_6 , perturbada num lado, foi estimada supondo um contorno simétrico. A banda ν_1 é obscurecida pelo aparecimento de uma banda não-reconhecida, possivelmente a banda $(\nu_2 + \nu_8)$. Uma outra banda na região é $2\nu_8$, que provavelmente está em ressonância Fermi com ν_1 . Uma estimativa do erro em A_1 foi fixada arbitrariamente em 50% do valor de A_1 .

2) Região ν_3, ν_7, ν_9 : Simulações correspondendo às inte-rações de Coriolis (a) $\nu_9 - \nu_3$ positivo e $\nu_3 - \nu_7$ positivo, (b) $\nu_9 - \nu_3$ negativo e $\nu_3 - \nu_7$ positivo e (c) $\nu_9 - \nu_3$ positivo e $\nu_3 - \nu_7$ negativo foram comparadas com o espectro observado. Des-tas três possibilidades, (a) era preferida, sendo que (b) era muito diferente do observado. É interessante notar que (c) é muito semelhante ao observado também. As razões em (a) deram as intensidades individuais na Tabela V-1.

CD₂F₂

1) Região ν_1, ν_6 : Observa-se que a interação de Coriolis entre ν_1 e ν_6 é pequena, até pequena demais para determinar o sinal da interação. Duas outras bandas perto de ν_6 são possivel-mente $(\nu_2 + \nu_8)$ e $2\nu_8$. A banda ν_1 é distorcida, provavelmente devido à ressonância Fermi com $(\nu_8 + \nu_9)$ e a intensidade A_1 in-clui $\nu_1, (\nu_8 + \nu_9)$ e $2\nu_8$.

2) Regiões ν_2, ν_8 e ν_3, ν_7, ν_9 : As razões foram determi-

nadas facilmente por simulação, sendo que as diferenças entre os espectros simulados eram marcantes e foi fácil escolher o que mais se assemelhava ao observado.

C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As equações da Regra-G para as três espécies de simetria A_1 , B_1 , e B_2 de CH_2F_2 e CD_2F_2 são dados por

$$m_C^{-1}(\xi_C^2)_Z + 2m_F^{-1}(\xi_F^2)_Z = -2m_{H,D}^{-1}(\xi_{H/D}^2)_Z + K^{-1}(\Sigma A_i)_{A_1} \quad (V-1)$$

$$m_C^{-1}(\xi_C^2)_X + 2m_F^{-1}(\xi_F^2)_X = -2m_{H,D}^{-1}(\xi_{H/D}^2)_X + (K^{-1} \Sigma A_i + \Omega)_{B_1} \quad (V-2)$$

$$m_C^{-1}(\xi_C^2)_Y + 2m_F^{-1}(\xi_F^2)_Y = -2m_{H,D}^{-1}(\xi_{H/D}^2)_Y + (K^{-1} \Sigma A_i + \Omega)_{B_2} \quad (V-3)$$

onde não há correção rotacional para a espécie A_1 . Observando os gráficos correspondentes (figuras V-2,3,4), é óbvio que não há problemas graves com as separações, porque em todos os casos as faixas cruzam no primeiro quadrante e aparecem retângulos (ou pontos) nas interseções.

Começamos com a espécie B_1 que envolve Q_6 e Q_7 , lembrando que as separações das bandas ν_1 , ν_6 e ν_3 , ν_7 , ν_9 são aquelas que influenciam a forma do gráfico. Na figura V-2 observamos primeiro que as linhas claras no meio de cada faixa representam os valores mais prováveis de ξ_α^2 calculados usando a soma das intensidades e os pontos representam os valores mais prováveis de $\xi_{H/D}^2$ correspondentes a cada conjunto de sinais. Os retângulos

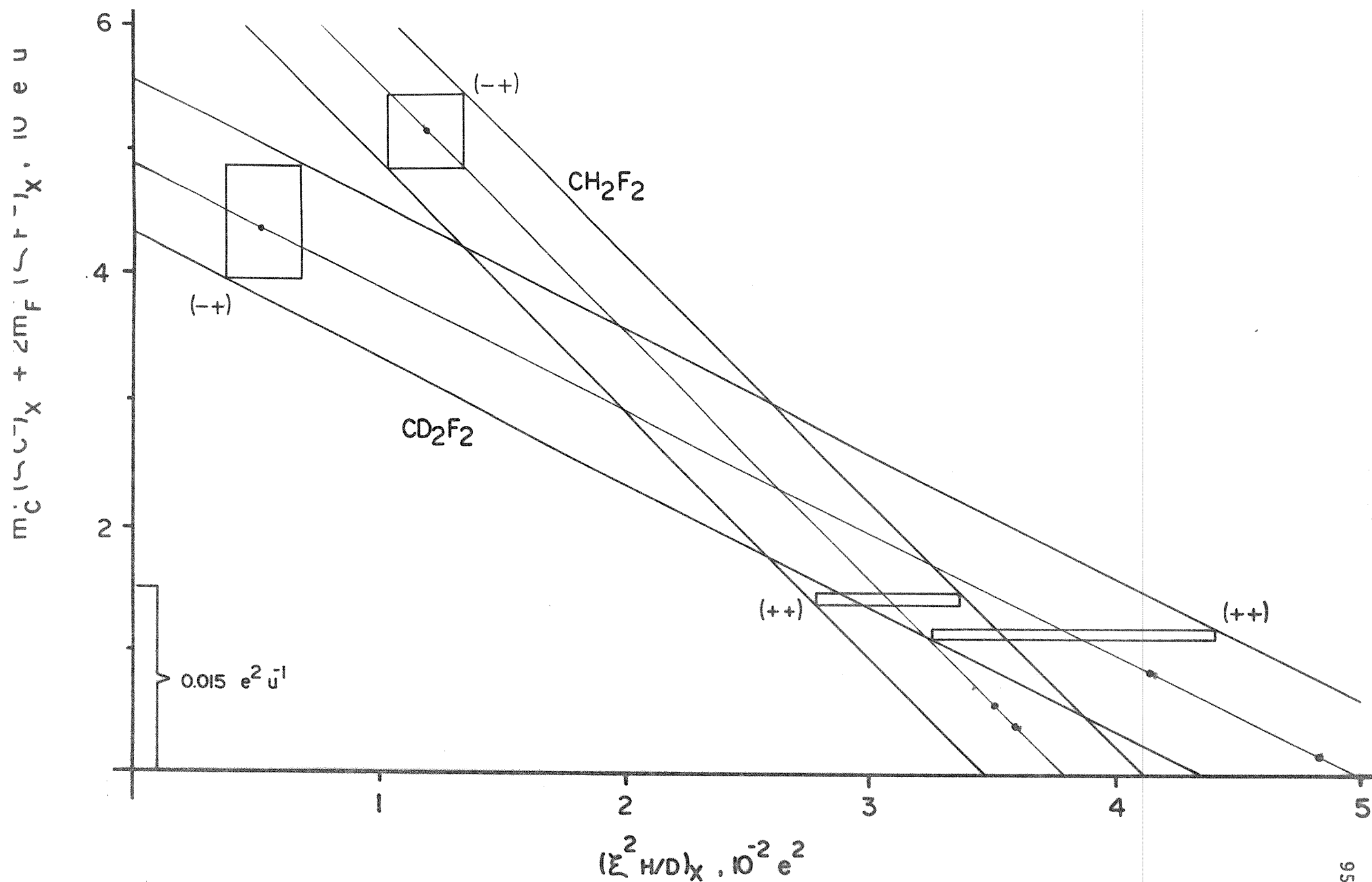


FIGURA V-2. Gráfico da Regra-G para a Espécie B_1 de CH_2F_2 e CD_2F_2 usando as separações de bandas determinadas por Kondo, Nakanaga e Saeki.

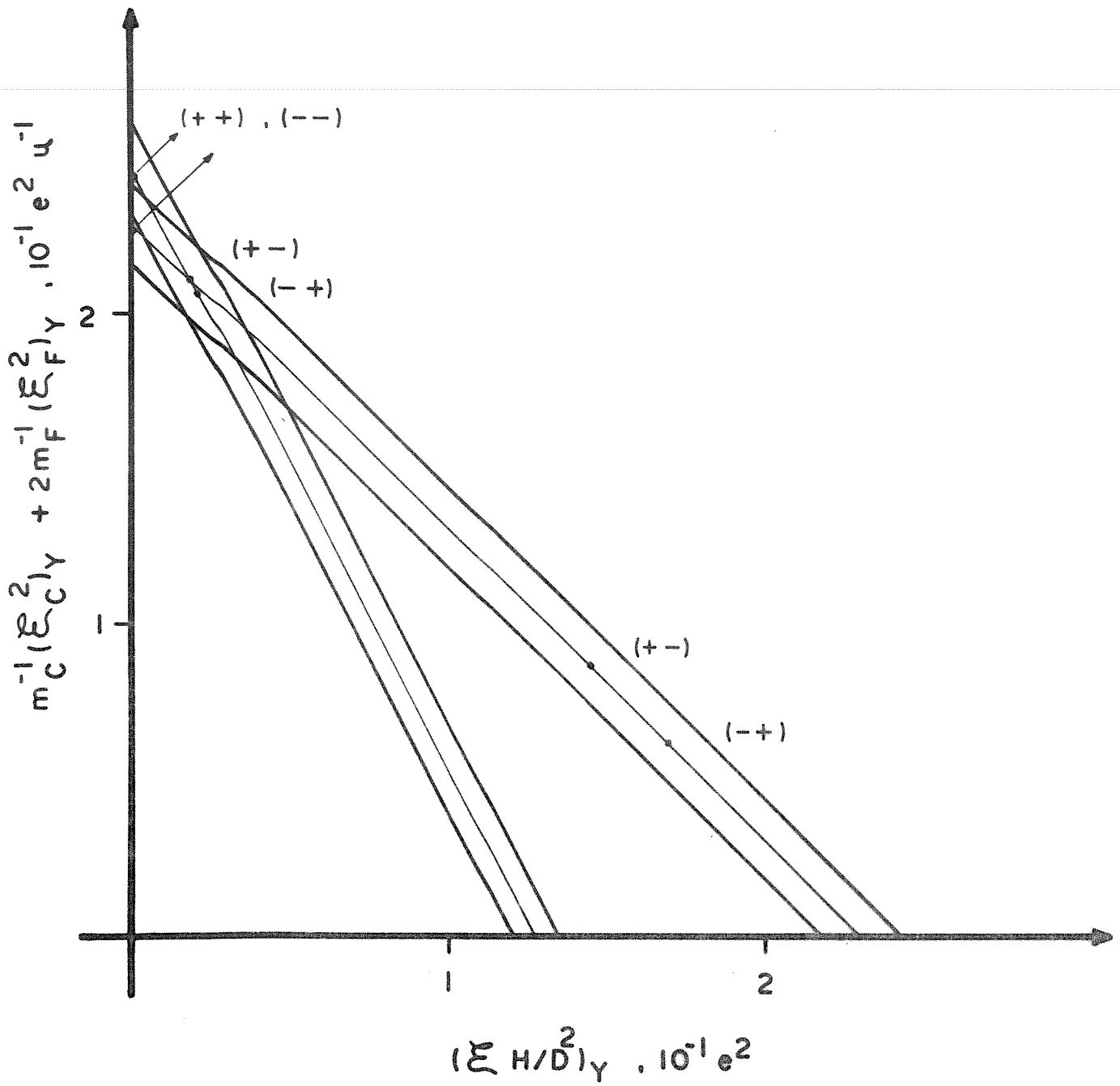


FIGURA V-3. Gráfico da Regra-G para a Espécie B_2 de CH_2F_2 e CD_2F_2 usando as separações de bandas determinadas por Kondo, Nakanaga e Saeki .

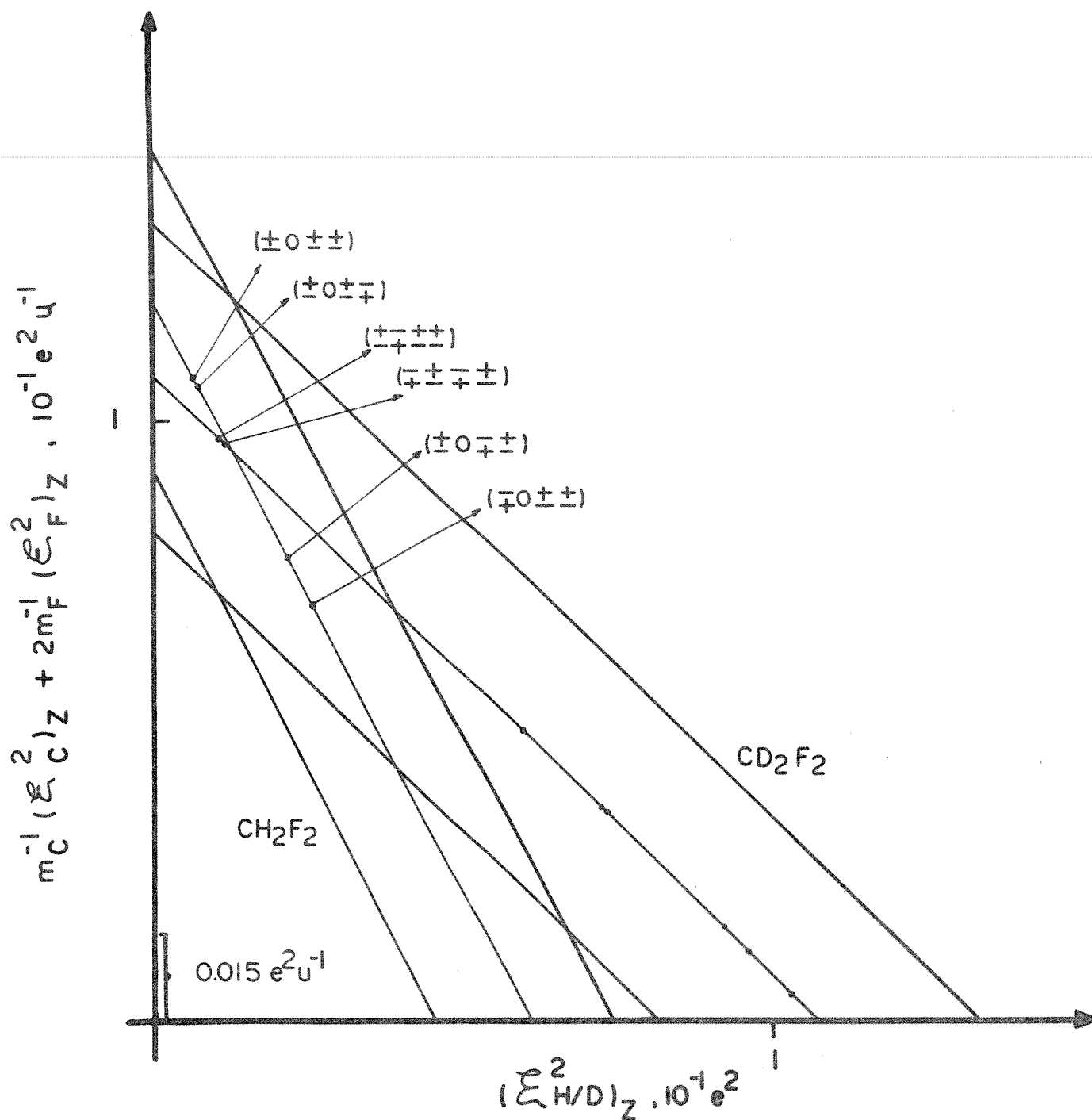
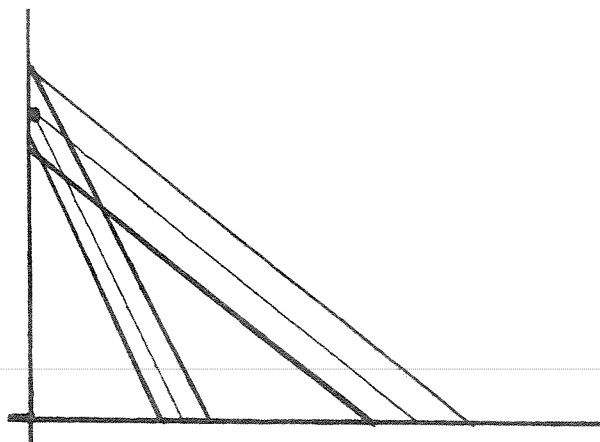


FIGURA V-4. Gráfico da Regra-G para a Espécie A_1 de CH_2F_2 e CD_2F_2 usando as separações de bandas determinadas por Kondo, Nakanaga e Saeki. Intensidade A_2 de CH_2F_2 é quase zero, portanto está representada nos conjuntos de sinais como 0.

são desenhados apenas para os conjuntos de sinais que apresentam um índice de recobrimento positivo⁶⁷ dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$: (++) com 26,1% e (-+) com 11,9%. Aparentemente, a melhor escolha seria (++) , porque aparecem os retângulos correspondentes dentro da interseção e esta escolha apresenta a melhor invariança isotópica dos $(\partial p / \partial S_j)_0$. Não podemos excluir totalmente, entretanto, a possibilidade dos conjuntos (-+), em vista do índice de recobrimento positivo e de sua proximidade da interseção. A escolha do sinal positivo para $\partial p / \partial Q_6$ (estiramento antissimétrico dos H) está de acordo com as conclusões de KNS e sugere que o critério de estiramento CH não é obedecido por estas moléculas.

O gráfico para a espécie B_2 (envolvendo Q_8 e Q_9) na figura V-3 depende também da separação das bandas ν_3 , ν_7 , ν_9 das duas moléculas, bem como da separação ν_2 , ν_8 de CD_2F_2 . Os conjuntos (++) e (--) são os únicos que apresentavam um índice de recobrimento positivo (58,2% e 47,5%, respectivamente), mas não construímos os retângulos correspondentes por que ficaram perto demais do eixo vertical. Embora os conjuntos (+-) e (-+) de CH_2F_2 apareçam na interseção, os conjuntos (+-) e (-+) de CD_2F_2 ficam distantes demais para poder considerá-los como possibilidades. Escolhemos (++) , de acordo com KNS, tal que o estiramento antissimétrico dos fluors $(\partial p / \partial S_8)$ seja positivo em nossas convenções.

Admitir que (++) seja o conjunto correto para as duas moléculas implica em que há um pouco de erro na separação e/ou nas intensidades totais, porque os pontos correspondendo a (++) não coincidem com a interseção das linhas mais prováveis. Em outras palavras, a solução ideal seria da forma



devido aos valores tão baixos da ξ_H^2 dos conjuntos $(++)$ ($0,0005$ e $0,0010$ e para CH_2F_2 e CD_2F_2 , respectivamente). Note-se que uma mudança em $(\Sigma A_i)_{B_2}$ de CH_2F_2 ou CD_2F_2 não mudaria em quase nada os valores de $(\xi_{H/D})_{B_2}$ dos conjuntos $(++)$, porque a maioria da intensidade para esta espécie é devida ao estiramento antisimétrico bem intenso dos fluors.

Na figura V-3, então, pode haver um erro de até $0,015 \text{ e}^2 \text{ u}^{-1/2}$ na ordenada e $0,017 \text{ e}^2$ na abcissa, nos valores mais prováveis, mas não sabemos se isto é devido a 1) um erro nas separações das bandas, ou 2) um erro nas somas das intensidades, independente de qualquer separação.

Se for caso (1), teríamos que compensar as intensidades de A_1 e/ou B_1 de um total de $0,015 \text{ e}^2 \text{ u}^{-1/2}$. Como as intensidades das espécies B_1 e A_1 são muito mais fracas, o valor de $0,015 \text{ e}^2 \text{ u}^{-1/2}$ representa uma quantidade relativamente grande (veja figuras V-3 e 4). É possível, por exemplo, que uma alteração de tal tamanho possa fazer que os retângulos de $(-+)$ de B_1 apareçam dentro da interseção. Mas, como as sobreposições são todas interrelacionadas, podemos concluir apenas que os erros são maiores do que foram estimados e que um erro pequeno com respeito à espécie B_2 pode afetar muito as outras espécies.

Quanto a consistência das somas das intensidades (caso 2),

um recurso que temos é a comparação do valor de $\xi_{H/D}$, fixado pelas somas totais das intensidades de CH_2F_2 e CD_2F_2 , com os valores de $\xi_{H/D}$ de outras moléculas semelhantes. Sabemos, por exemplo, que a maioria dos hidrocarbonetos têm uma carga efetiva por volta de 0,15 e (veja Tabela V-6) ⁶⁹, com as exceções de C_2H_2 (0,365 e) e HCN (0,37 e).

Resolvemos as seguintes equações para o valor total de $\xi_{H/D}^2$:

$$\sum_{\alpha \neq H} m_{\alpha}^{-1} \xi_{\alpha}^2 = -2m_H^{-1} \xi_{H/D}^2 + K^{-1}(\sum A_i)^H_{total} + \Omega_{total}^H \quad (V-4)$$

$$\sum_{\alpha \neq D} m_{\alpha}^{-1} \xi_{\alpha}^2 = -2m_D^{-1} \xi_{H/D}^2 + K^{-1}(\sum A_i)^D_{total} + \Omega_{total}^D \quad (V-5)$$

Recebemos o valor de 0,239 e para $\xi_{H/D}$ de CH_2F_2 e CD_2F_2 . Para compará-lo com outros halogenometanos, calculamos da mesma maneira as cargas efetivas de CH_3F , CHF_3 , CH_3Cl , CH_2Cl , e $CHCl_3$, assim obtendo duas séries de CH_nX_{4-n} . Os resultados na Tabela V-7 são comparados facilmente num gráfico (figura V-5) da carga efetiva em função do número de hidrogênios na molécula.

Em vista das semelhanças entre CH_3Cl e CH_3F e entre $CHCl_3$ e CHF_3 , parece muito improvável que a carga efetiva de CH_2F_2 seja tão diferente daquela de CH_2Cl_2 . Seria muito mais acreditável em termos da nossa intuição química que houvesse uma continuidade em $\xi_{H/D}$ dos CH_nF_{4-n} , como existe na série CH_nCl_{4-n} . Além do mais, é interessante lembrar que as antigas medidas de CHF_3 deram uma carga efetiva muito alta, que abaixou para 0,071 e com as medidas recentes, como discutimos no capítulo anterior.

4265/BC

TABELA V-6. Valores da carga efetiva para alguns hidrocarbonetos⁶⁹.

Molēcula	ξ_H (e)	Molēcula	ξ_H (e)
CH ₄	0,16	C ₃ H ₄	0,19
C ₂ H ₆	0,19	CH ₃ F	0,16
C ₂ H ₄	0,18	CHF ₃	0,08
C ₃ H ₈	0,17, 0,15	C ₂ H ₂	0,365
C ₆ H ₆	0,17	HCN	0,37
C ₃ H ₆	0,14		

TABELA V-7. Valores mais prováveis de ξ_H para as séries $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, $n = 1, 2, 3$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ (unidades de e).

H	X = Cl	X = F
CH_3X	0,133 ^a	0,110 ^a
CH_2X_2	0,105 ^b	0,239 ^d 0,263 ^e
CHX_3	0,080 ^c	0,071 ^f

a) Ref. 51

b) Ref. 75

c) Ref. 64

d) Ref. 57

e) Ref. 70

f) Ref. 58

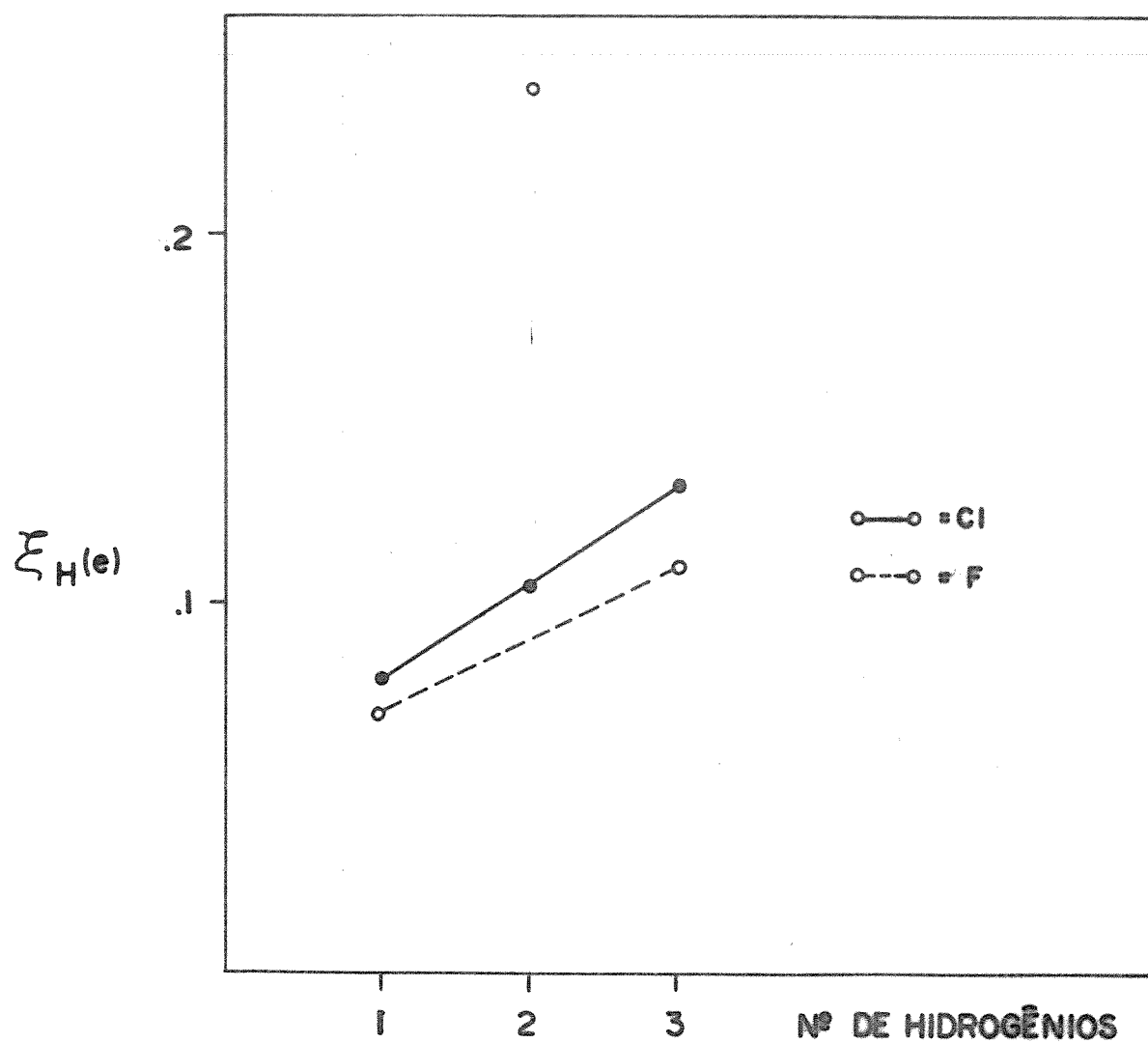


FIGURA V-5. Gráfico da carga efetiva ξ_H , versus o número n de hidrogênios nas moléculas CH_nX_{4-n} , $X = F, Cl$.

Vamos supor que a carga efetiva de CH_2F_2 tivesse o valor interpolado na figura V-5 de aproximadamente $0,09 \text{ e}^2$ ($\xi_{\text{H/D}}^2 = 0,0081 \text{ e}^2$) e ver qual será o efeito disto nos gráficos da Regra-G. Teríamos que ajustar todas as faixas tal que, em cada gráfico, elas se cruzassem mais perto do eixo das ordenadas, até que um total de $0,057 - 0,0081 = 0,049 \text{ e}^2$ fosse subtraído das cargas efetivas quadradas das espécies A_1 , B_1 , e B_2 . Já comentamos que $(\xi_{\text{H/D}}^2)_{B_2}$ deve ser reduzido por $0,017 \text{ e}^2$, então aproximadamente $0,032 \text{ e}^2$ estão sobrando. uma consideração dos valores de $(\xi_{\text{H/D}}^2)_{A_1}$ e $(\xi_{\text{H/D}}^2)_{B_1}$ ($0,012 \text{ e}^2$ e $0,026 \text{ e}^2$, respectivamente) mostra que pelo menos $0,032 - 0,012 = 0,020 \text{ e}^2$ teriam que ser tirados de $(\xi_{\text{H/D}}^2)_{B_1}$, o que poderia mudar a escolha do conjunto de sinais para $(-+)$. Note-se que os sinais da espécie A_1 provavelmente não mudariam.

Esta análise com a Regra-G não pode comprovar se os dados estejam certos ou errados. Criou, entretanto, certas dúvidas sobre as medidas experimentais e os erros estimados. Certamente os problemas de sobreposições, sobretons e bandas de combinação causam bastante dificuldades com estas moléculas. Em conclusão, o estudo com a Regra-G fornece evidências indicando que devemos tomar muito cuidado na interpretação das intensidades de CH_2F_2 e CD_2F_2 . Qualquer conclusão sobre o critério do estiramento CH neste caso deve aguardar novas medidas experimentais.

VI. A PREVISÃO DAS INTENSIDADES DE C_2F_6 ATRAVÉS DA TRANSFERÊNCIA DE TENSORES POLARES ATÔMICOS

"There is something fascinating about science. One gets such wholesale returns of conjecture out of such a tripling investment of fact."

- Mark Twain

A. INTRODUÇÃO

Na investigação da transferibilidade de P_X^F de CH_3F para outros fluoretos de metano Newton, Levine e Person³¹ encontraram certas discrepâncias entre as intensidades calculadas e observadas. Embora conseguissem prever com exatidão as intensidades de CF_4 , os resultados para algumas bandas de CH_2F_2 e CHF_3 não concordavam dentro do erro experimental com os observados. Sendo que as últimas moléculas têm bandas sobrepostas que não tinham ainda sido bem separadas naquela época, não conseguiram determinar se a causa das discrepâncias estava nas medidas experimentais ou na inabilidade dos tensores polares de CH_3F para representar o comportamento das outras moléculas. Sugeriram que talvez os elementos fora da diagonal dos tensores polares de CH_2F_2 e CHF_3 difiram daqueles previstos pela rotação de tensores polares de CH_3F .

Desde aquela época as intensidades de CH_3F , CHF_3 e CH_2F_2 foram medidas de novo e as separações das bandas sobrepostas foram determinadas com maior confiança, como já vimos nos capítulos anteriores. Além de o tensor P_X^F de CH_3F não mudar muito com as novas medidas, as discrepâncias notadas na referência 31 permanecem. A medida que obtermos mais tensores polares atômi-

cos determinados com precisão, será possível estudar em mais detalhes as regras empíricas para a transferência dos tensores polares.

O objetivo deste estudo é comparar as previsões das intensidades de C_2F_6 pela transferência dos P_X^F de CHF_3 e de CH_3F . Imaginamos que a molécula de CHF_3 seria uma boa fonte de tensores polares atômicos para a previsão, até melhor do que a de CH_3F . Primeiro, CHF_3 seria uma boa analogia da estrutura geométrica e eletrônica de C_2F_6 . Segundo, os elementos dos P_X^F de CHF_3 fora da diagonal talvez fossem melhores estimativas daqueles de C_2F_6 do que os elementos previstos pela rotação do P_X^F de CH_3F .

B. CÁLCULOS

A molécula C_2F_6 na conformação estrelada (simetria D_{3d}) foi orientada na maneira da figura VI-1, tal que a metade da molécula de baixo ($C_4 F_1 F_2 F_3$) tenha a mesma orientação de CHF_3 no capítulo IV. Assim sendo, podemos transferir os tensores polares atômicos dos átomos F_2 , F_3 e F_4 de CHF_3 diretamente para F_1 , F_2 e F_3 de C_2F_6 , respectivamente. No caso da transferência de P_X^F de CH_3F , onde o tensor original está orientado com o eixo z ao longo da ligação C-F, devemos rodá-lo para a orientação de cada um dos F_1 , F_2 e F_3 de C_2F_6 . Uma vez que tenhamos os tensores polares apropriados para F_1 , F_2 e F_3 , os tensores de cima para F_6 , F_7 e F_8 são facilmente obtidos a partir de uma rotação de 180° em volta do eixo X . Os tensores polares dos carbonos são obtidos da equação II-15. Na tabela VI-1, encontram-se os tensores polares transferidos e rodados para C_2F_6 corresponden-

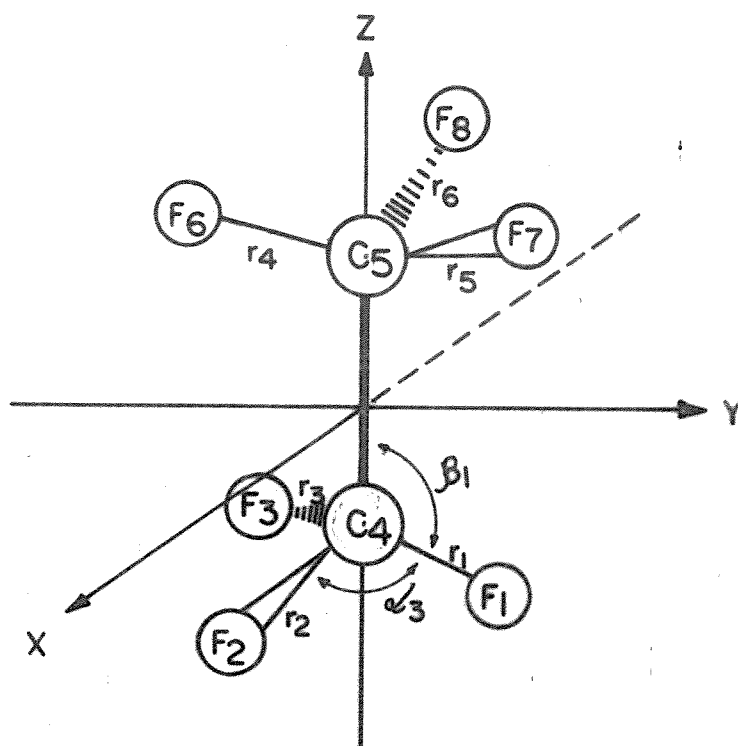


FIGURA VI-1. Convenções para C_2F_6 .

TABELA VI-1. Tensores polares atômicos transferidos para C_2F_6
a partir de CHF_3 e CH_3F (unidades de e).

	de CHF_3 :	de CH_3F :
$P_X^F 1 = P_X^F 6 =$	$\begin{bmatrix} -0,301 & & \\ & -0,871 & 0,256 \\ & 0,115 & -0,340 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,272 & & \\ & -0,819 & 0,193 \\ & 0,193 & -0,340 \end{bmatrix}$
$P_X^F 2 = P_X^F 7 =$	$\begin{bmatrix} -0,729 & 0,247 & 0,222 \\ 0,247 & -0,443 & 0,128 \\ 0,100 & -0,058 & -0,340 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,682 & 0,237 & 0,167 \\ 0,237 & -0,409 & -0,100 \\ 0,167 & -0,100 & -0,340 \end{bmatrix}$
$P_X^F 3 = P_X^F 8 =$	$\begin{bmatrix} -0,729 & -0,247 & -0,222 \\ -0,247 & -0,443 & -0,128 \\ -0,100 & -0,058 & -0,340 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,682 & -0,237 & -0,167 \\ -0,237 & -0,409 & -0,100 \\ -0,167 & -0,100 & -0,340 \end{bmatrix}$
$P_X^C 4 = P_X^C 5 =$	$\begin{bmatrix} 1,76 & & \\ & 1,76 & \\ & & 1,02 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1,64 & & \\ & 1,64 & \\ & & 1,02 \end{bmatrix}$

$$\xi_F = 1,02$$

$$\xi_C = 2,7$$

$$\xi_F = 0,97$$

$$\xi_C = 2,5$$

TABELA VI-2. Coordenadas de simetria para as espécies

 A_{2u} e E_u de C_2F_6 ($d = r_{CF} = 1,36 \text{ \AA}$).

$$A_{2u} \quad S_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} (r_1 + r_2 + r_3 - r_4 - r_5 - r_6)$$

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \beta_4 - \beta_5 - \beta_6 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6)$$

$$S_7^y = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[r_1 - r_4 - \frac{1}{2} (r_2 + r_3 - r_5 - r_6) \right]$$

$$E_u \quad S_8^y = \frac{d}{\sqrt{3}} \left[\beta_1 - \beta_4 - \frac{1}{2} (\beta_2 + \beta_3 - \beta_5 - \beta_6) \right]$$

$$S_9^y = \frac{d}{\sqrt{3}} \left[\alpha_1 - \alpha_4 - \frac{1}{2} (\alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_5 - \alpha_6) \right]$$

$$S_7^x = \frac{1}{2} (r_2 - r_3 + r_5 - r_6)$$

$$S_8^x = \frac{d}{2} (\beta_2 - \beta_3 + \beta_5 - \beta_6)$$

$$S_9^x = \frac{d}{2} (\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_6)$$

TABELA VI-3. Matriz L^{-1} para as espécies
 A_{2u} e E_u de C_2F_6 ($u^{1/2}$).

		S_5	S_6	
A_{2u}	Q_5	2,424	0,6054	
	Q_6	-3,374	1,469	
E_u	Q_7^y	2,268	0,141	0,231
	Q_8^y	-2,474	-0,394	2,214
	Q_9^y	0,871	4,177	0,025

tes às combinações de sinais (+++)(--+) de CHF_3 ⁵⁸ e de (+--)(--+) de CH_3F ⁵⁵.

Mencionamos no capítulo II que precisamos saber além de $\underline{P}_X$, as matrizes que definem as coordenadas normais, de simetria e internas para poder calcular as intensidades segundo a equação

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{AU}' \underline{L} . \quad (\text{VI-1})$$

Usamos as coordenadas internas conforme a figura VI-1 com o mesmo sistema de numeração usado para CHF_3 . As coordenadas de simetria⁷⁶ e a matriz $\underline{L}^{-1}$ ⁷⁷ relativas aos modos vibracionais ativos no infravermelho de C_2F_6 são apresentados nas tabelas VI-2 e VI-3. As coordenadas cartesianas foram calculadas admitindo os comprimentos de ligação $r_{\text{C-C}} = 1,54 \text{ \AA}$ e $r_{\text{C-F}} = 1,36 \text{ \AA}$ e os ângulos tetraédricos de $109,47^\circ$ ⁷⁸, para ser consistente com as últimas referências.

C. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das duas previsões são comparados com as intensidades observadas na Tabela VI-4. Observamos que ambos os conjuntos calculados concordam qualitativamente muito bem com o observado. Entretanto, as intensidades da espécie A_{2u} são subestimadas enquanto que as de E_u são grandes demais. Devemos levar em consideração que, como as medidas das intensidades são velhas, é provável que hajam erros de até 10% nestes valores, mas mesmo assim as discrepâncias para as bandas ν_5 , ν_7 e ν_9 são significativas. É difícil estimar o erro devido à suposição de ângulos tetraédricos em C_2F_6 na coordenada normal e na transferência dos tensores polares atômicos, mas provavelmente ele seja pe-

queno. Por causa da intensidade forte de ν_5 e ν_7 , pode ser que as intensidades calculadas para as bandas fracas sejam sensíveis a qualquer alteração na coordenada normal devida a erros nas constantes de força, mas em geral as coordenadas normais são pouco afetadas por isto.

Também observamos na tabela VI-4 que aparentemente a previsão usando P_X^F de CH_3F é melhor para as bandas mais intensas, ν_5 e ν_7 , do que a previsão baseada em CHF_3 . Este resultado está ao contrário do que esperávamos. Entretanto, as bandas fracas são previstas melhor usando CHF_3 , o que pode indicar que os elementos fora da diagonal dos P_X^F de CHF_3 se aproximam mais àqueles verdadeiros de C_2F_6 do que os de CH_3F . Pelo menos, parece que os tensores de CHF_3 são melhores modelos das deformações de C_2F_6 enquanto o P_X^F de CH_3F representa melhor os estiramentos.

Achamos mais provável então que as discrepâncias entre as intensidades calculadas e observadas sejam devidas à inabilidade dos tensores transferidos representarem exatamente as características eletrônicas de C_2F_6 . Talvez, o desenvolvimento no futuro de correções empíricas melhoraria as previsões das intensidades. Por exemplo, a previsão usando os elementos diagonais do P_X^F de CH_3F com os fora da diagonal de CHF_3 talvez daria melhores resultados para C_2F_6 . São poucas ainda as previsões feitas, portanto precisamos esperar mais estudos neste sentido para poder desenvolver padrões para a transferência dos tensores polares.

Apesar disto, as previsões feitas aqui são promissoras. As bandas fortes são preditas como fortes e vice-versa, as fracas como fracas. Devemos lembrar em quais tipos de situações

vamos querer prever as intensidades. Muitas vezes, queremos um método mais preciso do que as regras de seleção do modelo do os cilador harmônico — momento dipolar linear para a determinação da geometria molecular: o método da transferência dos tensores polares é bem adequado para isto. As vezes, queremos estimar se mi-quantitativamente as intensidades de moléculas instáveis. A Tabela VI-4 mostra que resultados dentro de um fator de 3 ou 4 são possíveis para as bandas fracas e para bandas fortes podemos obter uma melhor precisão, de até 30%.

TABELA VI-4. Intensidades calculadas e observadas de C_2F_6 .

	Banda	A_i ($km \cdot mol^{-1}$)		
		Calculada de CH_3F^a	Calculada de CHF_3^b	Observada ^c
A_{2u}	5	204	190	237
	6	13	23	32,7
E_u	7	1080	1260	820
	8	8	11	7,9
	9	17	13	4,3

		A_i ($km \cdot mol^{-1}$)
CHF_3	ν_2 (est. sim.)	119
	ν_5 (est. antisim.)	630
CH_3F	ν_3 (est. sim.)	95

a. Ref. 55

b. Ref. 58

c. Ref. 77

VII. A PREVISÃO DE CARACTERÍSTICAS POR TÉCNICAS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES

"Mathematics is the language of science. As chemists learn to use the many advanced methods of statistics and data analysis, better measurements will be made and more chemical information will be extracted from those measurements. The goal of (Chemometrics) is to bring the tools of statistics and mathematics together with chemical problems. Success will come when all chemists consider themselves part chemometrician."

- Bruce R. Kowalski

A. INTRODUÇÃO

Acabamos de ver como a previsão de intensidades na fase gasosa pode ser feita através da transferência dos tensores polares atômicos. Como já comentamos na introdução deste trabalho, a fase condensada apresenta maiores dificuldades em termos de uma teoria adequada para esta finalidade. Por isso, investigaremos neste capítulo as possíveis técnicas de reconhecimento de padrões que possam ser úteis para resolver o tipo de problema como a previsão das características dos espectros no infravermelho da fase condensada. Especificamente, um dos objetivos será prever algumas características dos espectros de nitratos de alquila em solução quando mudarmos o solvente de CCl_4 para hexano.⁷⁹ De fato, isto representa um tipo de problema geral, encontrado em outros campos da química, que pode ser expresso de uma maneira geral: Dado amostras que foram tratadas de uma maneira A e uma série de medidas feitas naquelas amostras, qual seriam os valores das medidas se as amostras tivessem recebido um

outro tratamento B?

Imaginamos que as técnicas de reconhecimento de padrões usadas na quimiometria seriam úteis neste sentido já que foram desenvolvidas para tratar o seguinte tipo de problema^{23,6b,80}: Dado um conjunto de objetos de diferentes categorias ou propriedades e uma série de medidas feitas nestes objetos, queremos encontrar e/ou predizer propriedades dos objetos que não sejam diretamente medidas, mas que estão relacionadas com estas medidas via algumas relações não conhecidas. Na quimiometria, os objetos são amostras químicas e são representados como pontos (ou vetores) num espaço NV-dimensional (onde NV é igual ao número de medidas feitas em cada amostra e cada um dos NV eixos corresponde a uma das medidas). A justaposição de todos os vetores das amostras forma a matriz de dados. Supõe-se que 1) a matriz de dados contém a informação acerca do comportamento químico do sistema que estamos estudando e 2) a proximidade dos pontos no espaço NV-dimensional, medida pela distância euclidiana, reflete a semelhança das propriedades ou categorias das amostras. Frequentemente o reconhecimento de padrões na química envolve as técnicas de aprendizagem supervisionada e de análise não supervisionada^{23,6b}. Na aprendizagem supervisionada, um conjunto de treinamento, que consta de pontos cujas categorias são conhecidas, é usado para desenvolver um algoritmo para a classificação otimizada destes pontos. Depois, este algoritmo é usado para a classificação dos pontos testes cujas categorias são desconhecidas. Na análise não supervisionada, todas as categorias são desconhecidas e queremos descobrir os agrupamentos naturais dos pontos no espaço NV-dimensional que refletem as propriedades das amostras.

O programa de computação ARTHUR^{81,82} disponível no Instituto de Química da UNICAMP contem vários métodos quimiométricos que poderiam ser aplicados à previsão de intensidades da fase condensada. Eles se separam em dois tipos: 1) os métodos que exigem dados com categorias discretas além da propriedade contínua e 2) os métodos apropriados para dados sem categorias discretas mas associados com uma propriedade contínua.

No caso (1) o método principal é chamado SIMCA⁶. Este método calcula os hipervolumes que são os melhores modelos das classes de pontos, por meio de análise de componentes principais. Estes componentes podem ser correlacionados numa segunda etapa com uma propriedade contínua das amostras, assim permitindo a previsão da propriedade de um ponto teste.⁸³

No caso (2), o programa ARTHUR oferece dois tipos de métodos: o modelo do vizinho mais próximo⁸⁴ e o modelo linear. A subrotina PNN calcula o valor previsto da propriedade contínua de cada amostra como a média dos valores da propriedade dos K vizinhos mais próximos, onde K pode ser otimizado para cada matriz de dados. PIECE efetua uma regressão linear múltipla para a propriedade de cada amostra pelo critério dos mínimos quadrados e usando um certo número de vizinhos mais próximos. Por outro lado, STEP utiliza todas as amostras na regressão, mas seleciona quais variáveis (medidas) a serem incluídas pela sua contribuição à variância total.

Entretanto, os métodos disponíveis em ARTHUR talvez não sejam os mais apropriados para o tipo de previsão que queremos fazer aqui. Primeiro, podemos prever apenas uma propriedade de uma vez com os métodos citados. Quando apenas estamos interessados na previsão de poucas características, o formato de ARTHUR

é adequado. Mas, no caso que temos muitas variáveis para prever, torna-se incômodo mudar e rodar o arquivo de dados tantas vezes. Segundo, não é sempre que temos dados do tipo de categoria discreta, ou pode acontecer que a verdadeira estrutura dos dados não seja bem representada pelas categorias designadas. Em certos casos é possível achar categorias intrínsecas das amostras pela análise não supervisionada, mas não sempre. Em geral, a falta de categorias bem definidas impossibilita o emprego de SIMCA. No caso da regressão linear múltipla, podemos imaginar em geral que algumas das propriedades sejam bem previstas por um modelo linear mas que outras não sejam. Por isso, gostaríamos de poder tratar as propriedades individualmente. Embora a subrotina STEP nos permite escolher as variáveis a serem usadas, estamos obrigados a usar todas as amostras no conjunto de treinamento ao invés dos vizinhos mais próximos. E finalmente, talvez seja possível melhorar as previsões feitas por PNN através do emprego de algum tipo de fator ponderador dos vizinhos mais próximos.

Portanto, este estudo tratará o caso de dados sem categorias discretas, com o objetivo de desenvolver um programa de computação de caráter experimental para prever propriedades contínuas independentemente e simultaneamente. Investigaremos vários fatores ponderadores no método dos vizinhos mais próximos, tais como peso simples, peso da distância inversa, peso da similaridade e os compararemos com regressão linear simples e regressão simples em $y = ax^b$. Compararemos os resultados dos nossos métodos com os do programa ARTHUR. Além de testá-los com o conjunto citado de intensidades no infravermelho da fase condensada, também trabalharemos com mais dois conjuntos de dados.

B. CONJUNTOS DE DADOS

Um fator muito importante na escolha de um conjunto de dados para testar estes métodos é a razão do número de amostras ao número de variáveis. Se esta razão for muito pequena, corremos o risco de chegar a conclusões não significativas. Por exemplo, Meisel⁸⁵ mostra como é possível, usando uma razão muito pequena, classificar pontos em diferentes categorias mesmo quando a variância dos dados é apenas ruído estatístico. Por outro lado, precisamos incluir um número suficiente de variáveis para que a matriz de dados contenha a informação sobre o problema de interesse. A falta de variáveis suficientes pode diminuir a exatidão do método. Cada problema individual tem sua razão otimizada que não podemos saber a priori, mas em geral um valor igual ou maior do que 3 pode ser considerado adequado para nossos estudos preliminares.

Os dados espectroscópicos da fase condensada que utilizaremos provêm de um estudo do relacionamento entre o substituinte alquilo R dos nitratos $R-ONO_2$ e as intensidades dos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo nitrato⁷⁹. Dos 13 compostos estudados, escolhemos 11 como o conjunto de treinamento, reservando 2 como amostras testes. Já que o número de amostras é relativamente pequeno, escolhemos apenas três variáveis baseadas em sua maior variância ao mudar de solvente: a intensidade da banda assimétrica B(as), a largura da banda assimétrica $\Delta\nu_{1/2}$ e a intensidade da banda simétrica B(s). Estes dados se encontram na Tabela VII-1.

O segundo conjunto de dados consiste nas porcentagens recuperadas de metais em amostras de alimentos por dois métodos de

TABELA VII-1. Dados espectroscópicos dos nitratos de alquila
(intensidades em km mol^{-1} e larguras em cm^{-1}).

Molécula	CCl_4			Hexano		
	B(as)	$\Delta\nu_{1/2}$ (as)	B(s)	B(as)	$\Delta\nu_{1/2}$ (as)	B(s)
<u>Conjunto de Treinamento:</u>						
R = etila	452,6	13,5	211,6	398,3	10,6	196,9
n-propila	433,0	12,0	213,8	388,6	9,1	200,4
n-butila	416,2	11,5	213,3	374,3	8,7	199,6
n-hexila	397,0	11,0	214,1	358,0	7,8	198,5
n-octila	400,5	11,5	212,1	360,8	7,4	197,0
isopropila	456,3	9,8	211,4	390,2	8,2	199,1
2-pentila	421,2	9,9	212,4	357,6	5,9	198,8
2-hexila	416,8	9,8	210,9	356,4	5,3	199,2
2-octila	415,1	9,5	211,8	353,5	5,0	198,6
ciclopentila	423,9	10,0	210,6	362,4	6,9	198,4
ciclohexila	423,2	10,1	210,9	363,5	6,0	198,0
<u>Pontos Testes:</u>						
n-pentila	402,2	11,0	211,3	362,1	7,7	197,4
2-butila	440,2	10,2	212,6	370,7	6,1	197,4

análise⁸⁶. Neste estudo, quantidades conhecidas de Pb, Cd e Cu foram adicionadas a 20 alimentos e a porcentagem recuperada com respeito àquela quantidade foi determinada após duas preparações físicas diferentes (reagentes, temperaturas, tempo de preparação, etc.), que chamamos de métodos A e B. Tentaremos prever as porcentagens dos metais recuperados pelo método B dado as porcentagens em A. Estes dados são apresentados na Tabela VII-2.

O último conjunto de dados provem de um estudo dos solos do estado de São Paulo⁸⁰. Foram determinados os teôres totais (conjunto A) e os teôres extraíveis (conjunto B) de 20 elementos em 122 amostras de solo da região de Campinas. Para facilitar o nosso estudo escolhemos as primeiras 48 amostras dos conjuntos. Também selecionamos como as variáveis os quatro elementos apresentando as mais altas correlações entre os conjuntos A e B⁸⁰: Mn (0,799), Cu (0,895), Ca (0,940) e Mg (0,808). A Tabela VII-3 mostra estes dados bem como os três pontos testes escolhidos por serem semelhantes aos pontos do conjunto de treinamento (pontos 60, 70 e 80 do conjunto de dados original).

C. PROGRAMA DE COMPUTAÇÃO

O programa KNNMAP foi desenvolvido para investigar possíveis métodos para a previsão de características. Futuramente esperamos que sejam incluídos mais métodos e que o programa possa ser aperfeiçoado ainda mais. Por isso, não estamos apresentando o programa numa forma final ou permanente. Além disso, o programa foi escrito de uma maneira que facilita sua adaptação a outros problemas, como descreveremos a seguir.

O programa consiste em 1) uma parte controle e 2) várias

TABELA VII-2 . Porcentagens recuperadas de metais
em amostras de alimentos.

Ponto	Características A		
	Pb	Cd	Cu
1	77.200000	81.700000	52.000000
2	41.400000	41.300000	84.100000
3	71.100000	74.100000	70.000000
4	49.500000	81.700000	108.000000
5	100.100000	87.300000	87.200000
6	70.700000	71.100000	84.500000
7	97.400000	92.500000	84.700000
8	75.900000	69.400000	93.900000
9	71.100000	80.000000	85.500000
10	98.000000	92.700000	91.200000
11	70.100000	71.800000	96.700000
12	69.600000	104.100000	86.200000
13	69.700000	72.100000	75.300000
14	87.300000	76.000000	82.600000
15	71.400000	63.900000	68.000000
16	83.100000	61.500000	83.900000
17	65.800000	71.000000	83.800000

Ponto	Propriedades B		
	Pb	Cd	Cu
1	101.500000	111.200000	116.800000
2	87.300000	86.000000	86.300000
3	49.100000	92.400000	83.800000
4	87.000000	83.600000	83.300000
5	77.600000	69.300000	84.300000
6	95.500000	99.200000	102.700000
7	46.100000	98.700000	96.100000
8	84.200000	99.500000	94.100000
9	94.100000	100.500000	70.700000
10	97.800000	95.100000	102.500000
11	95.300000	100.100000	104.400000
12	97.500000	88.100000	89.100000
13	100.400000	89.200000	80.900000
14	88.500000	96.400000	107.800000
15	93.900000	93.100000	100.700000
16	82.500000	103.700000	88.100000
17	75.600000	75.000000	94.600000

Pontos Testes	Características A		
	Pb	Cd	Cu
1	83.000000	81.800000	67.000000
2	98.000000	77.900000	85.000000
3	77.200000	68.700000	87.900000

TABELA VII-3 . Conjunto de solos do Estado de São Paulo.

Características A				
Ponto	Mn	Cu	Ca	Mg
1	0.513000	0.053000	2.477000	3.745000
2	0.243000	0.007300	0.587200	0.531500
3	0.127000	0.018900	1.319000	5.933000
4	0.614100	0.075600	0.959800	2.624000
5	0.350100	0.016000	0.510600	1.775000
6	5.893000	1.035000	1.083000	3.701000
7	3.640000	0.634400	1.785000	4.974000
8	10.860000	1.186000	1.973000	6.244000
9	1.670000	0.144700	1.789000	4.948000
10	1.029000	0.133200	2.232000	3.719000
11	4.501000	1.138000	2.415000	10.940000
12	3.531000	0.471000	0.911000	6.210000
13	1.671000	0.234600	1.990000	4.754000
14	4.658000	0.807700	0.850700	7.051000
15	5.788000	0.865300	2.050000	4.080000
16	3.639000	0.976600	1.821000	4.119000
17	1.931000	0.481400	0.642700	4.340000
18	2.686000	0.372100	0.811700	3.063000
19	6.610000	0.988000	3.701000	4.799000
20	16.300000	1.830000	6.747000	12.740000
21	6.851000	0.751200	5.764000	11.150000
22	0.421800	0.112200	1.229000	7.737000
23	0.430200	0.035000	1.293000	2.733000
24	5.308000	1.271000	3.389000	3.916000
25	9.289000	1.676000	2.974000	6.019000
26	3.516000	0.573700	1.176000	3.771000
27	1.324000	0.159300	1.039000	3.622000
28	0.955300	0.151100	2.070000	3.390000
29	2.104000	0.229200	1.129000	6.715000
30	2.409000	0.642900	3.709000	5.359000
31	2.291000	0.407700	3.827000	4.760000
32	1.528000	0.224600	1.333000	5.591000
33	1.354000	0.093000	0.714600	1.326000
34	2.359000	0.512600	4.425000	4.027000
35	1.000000	0.113200	2.204000	3.578000
36	3.957000	0.636300	4.576000	4.679000
37	1.179000	0.256400	5.412000	4.465000
38	6.826000	1.485000	1.511000	6.683000
39	5.516000	1.409000	1.503000	5.686000
40	3.057000	0.826900	4.749000	8.260000
41	7.632000	1.623000	5.801000	19.090000
42	1.219000	0.081400	0.488900	1.841000
43	5.817000	1.240000	0.807300	4.434000
44	5.693000	1.400000	0.968400	5.880000
45	2.573000	0.429800	1.368000	3.055000
46	5.769000	0.865600	0.815700	4.946000
47	13.670000	1.654000	4.220000	7.976000
48	4.647000	0.635300	0.564700	3.147000

Propriedades B

Ponto	Mn	Cu	Ca	Mg
1	0.172900	0.099700	49.560000	7.515000
2	0.386800	0.041600	16.870000	1.016000
3	0.086200	0.092900	22.870000	4.094000
4	0.099700	0.028200	14.320000	2.232000
5	0.076200	0.015400	7.338000	0.360700
6	6.742000	0.810700	12.210000	1.074000
7	3.463000	0.607000	29.890000	10.290000
8	7.352000	1.179000	26.770000	3.767000
9	1.002000	0.120100	40.450000	9.850000
10	0.817200	0.098200	55.620000	4.759000
11	2.837000	1.535000	73.650000	32.200000
12	0.255200	0.288800	11.680000	2.386000
13	0.915900	0.092000	40.060000	7.311000
14	1.722000	0.329600	8.769000	1.438000
15	6.166000	0.677000	56.490000	5.555000
16	1.234000	0.504500	25.810000	5.563000
17	0.816500	0.113300	3.303000	1.090000
18	2.676000	0.199800	8.523000	0.506500
19	8.803000	0.819000	69.780000	4.793000
20	13.740000	2.586000	127.600000	23.760000
21	5.655000	1.281000	130.500000	23.800000
22	0.140100	0.185200	19.650000	3.128000
23	0.576900	0.068500	25.420000	4.877000
24	2.230000	0.663400	28.060000	4.098000
25	9.787000	1.017000	55.350000	9.381000
26	7.548000	0.230000	18.490000	2.468000
27	0.127500	0.032000	15.220000	3.196000
28	0.514500	0.131500	41.920000	5.407000
29	0.364900	0.138900	16.920000	6.748000
30	1.181000	0.647400	77.710000	9.542000
31	3.078000	0.522000	84.200000	14.590000
32	0.247800	0.125300	23.670000	9.310000
33	4.314000	0.091100	18.260000	4.966000
34	3.940000	0.650700	90.590000	6.535000
35	0.536500	0.079900	44.270000	4.235000
36	5.984000	0.811600	93.060000	6.625000
37	1.875000	0.828400	106.200000	23.850000
38	8.707000	1.086000	25.420000	7.070000
39	5.394000	1.145000	26.790000	20.590000
40	2.894000	1.511000	103.700000	14.620000
41	3.270000	1.769000	110.900000	68.280000
42	1.360000	0.036500	5.216000	0.758200
43	5.306000	1.663000	7.579000	6.798000
44	3.081000	1.165000	11.790000	0.980500
45	0.692500	0.306100	24.210000	3.252000
46	2.414000	0.750400	6.635000	0.751000
47	14.180000	3.029000	88.430000	22.720000
48	3.836000	0.423100	6.377000	0.450700

Ponto Teste

Características A

1	0.625000	0.071200	0.462800	1.360000
2	0.000000	0.000000	0.389900	0.099300
3	0.621700	3.976000	0.000000	0.000000

subrotinas que efetuam os métodos e as análises de erro. Após ler os dados, a parte controle inicia o processo de "Deixar-um-fora" ("Leave-one-out"⁸⁴) onde cada ponto do conjunto de treinamento, um de cada vez, é considerado o ponto teste e suas propriedades são previstas pelos outros pontos do conjunto de treinamento. Assim, podemos escolher o melhor método baseado no conjunto de treinamento, o qual esperamos que seja também o melhor método para os pontos testes. Depois, o programa efetua as previsões para os pontos testes por todos os métodos.

Admitindo que queremos prover as propriedades B dado as características A, são os seguintes métodos utilizados em KNNMAP:

1) Media Simples: Os K vizinhos mais próximos no espaço A do ponto teste são determinados pela matriz distância^{6b,80}. Cada uma das variáveis B do ponto teste é calculada como a simples média das variáveis correspondentes dos K vizinhos mais próximos. Isto corresponde ao método PNN em ARTHUR, exceto calcula todas as propriedades com uma única execução do programa.

2) Peso Simples: Semelhante a (1), exceto o vizinho mais próximo é dado o dobro do peso de todos os outros vizinhos, isto é,

$$B_{kj} \text{ calculada} = \left[2 \times B_j^{(1\text{-NN})} + B_j^{(2\text{-NN})} + \dots + B_j^{(K\text{-NN})} \right] / (K+1)$$

onde j designa a variável e k, o ponto teste.

3) Peso do Inverso da Distância: Todos os vizinhos usados no cálculo recebem o peso de $(1/D_{ik})$ onde D_{ik} é a distância entre o k-ésimo ponto teste e o i-ésimo vizinho.

4) Peso de Similaridade: Todos os vizinhos usados são pesa

dos pela similaridade $S = 1 - D_{ik}/D_{\max}$ onde $D_{\max}$ é a maior distância na matriz distância.

5) Regressão Linear Simples⁸⁷: O critério dos mínimos quadrados é usado para ajustar $y = ax + b$ para os K vizinhos mais próximos. Aqui y representa uma das propriedades B_j , x representa a característica A_j correspondente e a e b são os coeficientes a serem ajustados. Depois, o valor conhecido do conjunto A do ponto teste é substituído na equação para prever sua propriedade B.

6) Regressão Simples para $y = ax^b$: Semelhante a (5) exceto fazendo $y = \ln B_j$ e $x = \ln A_j$.

7) Erros: Calcula-se os erros relativos como as porcentagens $[(B^{\text{calc}} - B^{\text{obs}})/B^{\text{obs}}] \times 100$ para cada previsão no processo "Deixar-um-fora" bem como a média destes erros para cada variável no conjunto de treinamento.

O programa KNNMAP encontra-se no Apêndice.

D. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na avaliação dos resultados que veremos agora, devemos levar em conta as seguintes considerações. O objetivo é achar um método que na prática produziria um melhor estimativo das propriedades B do que as características A fornecidas. Em muitos problemas aplicados (geoquímica, processos industriais, química agrônômica, etc.) a ênfase está na previsão das tendências das características: o valor da característica aumentará, diminuirá, ou permanecerá constante ao mudar o tipo de tratamento? É importante comparar as propriedades calculadas com as observa-

das no contexto das características A originais.

1. Resultados para o Conjunto de Intensidades

Pelo processo de "Deixar-um-fora" os menores erros médios foram encontrados para o valor de K igual a 5. Os erros para todos os métodos neste caso se encontram na Tabela VII-4. Observamos nesta tabela que os erros nas variáveis B(as) e B(s) aparentemente são independentes do tipo de método usado, mas que $\Delta v_{1/2}$ é prevista melhor por uma regressão linear. Esta observação foi encontrada para todos os valores de K e sugere que a ponderação dos vizinhos mais próximos não fornece mais informação neste caso.

Os resultados para os pontos testes pelo método de regressão linear se encontram na Tabela VII-5, onde são comparados com os resultados de PIECE, STEP, e Media Simples. As previsões em geral são pelo menos uma melhor estimativa das características dos espectros dos nitratos no solvente hexano em comparação com os dados originais do solvente CCl_4 . A observação que $\Delta v_{1/2}$ seja melhor prevista pela regressão linear ao invés dos métodos dos vizinhos mais próximos é também encontrada para os pontos testes.

2. Resultados para o Conjunto das Porcentagens Recuperadas de Metais em Alimentos

Observamos para o conjunto das porcentagens recuperadas de metais das amostras de alimentos que os métodos dos vizinhos mais próximos representam o comportamento do sistema de uma maneira melhor do que os modelos $y = ax + b$ e $y = ax^b$ (veja Tabe-

TABELA VII-4. Resultados do processo "Deixar-um-fora" para o conjunto de intensidades ($K = 5$).

Método	Erros médios (%) do conjunto de treinamento		
	B(as)	$(\Delta v_{1/2})_{as}$	B(s)
Média Simples	2,6	18,7	0,4
Peso Simples	2,4	17,0	0,4
Peso (1/D)	2,1	18,4	0,5
Peso $(1 - D/D_{max})$	2,5	18,0	0,4
Regressão Linear Simples	2,6	9,5	0,4
Regressão $y = ax^b$	2,6	11,2	0,4

TABELA VII-5. Resultados para os pontos testes do conjunto de intensidades.

Método e Ponto	Características A CCl ₄ (obs)			Propriedades B Hexano(obs)			Previsões Hexano(calc)		
	B(as)	($\Delta v_{1/2}$)	B(s)	B(as)	($\Delta v_{1/2}$)	B(s)	B(as)	($\Delta v_{1/2}$)	B(s)
<u>KNNMAP: Reg. Linear</u>									
n-pentila	402,2	11,0	211,3	362,1	7,7	197,4	359,6	7,4	198,5
2-butila	440,2	10,2	212,6	370,7	6,1	197,4	382,8	7,3	199,2
<u>ARTHUR: PIECE</u>									
n-pentila							357,8	6,5	197,4
2-butila							381,0	7,7	199,8
<u>ARTHUR: STEP</u>									
n-pentila							369,7	8,2	198,6
2-butila							354,7	7,6	198,6
<u>Media Simples: K=5</u>									
n-pentila							360,6	6,8	198,6
2-butila							380,6	8,2	198,6

la VII-6). Além disso, os erros médios associados com estes métodos são aproximadamente 10% independente do valor de K e do tipo de peso. É possível neste caso que a matriz de dados não contenha informação suficiente para uma previsão melhor, ou que haja muito ruído estatístico no sistema. De uma maneira geral, então, descobrimos através do processo de "Deixar-um-fora" que não devemos esperar erros menores do que 10%.

Sabemos pelo método de classificação KNN⁸⁴ que aproximadamente 50% da informação acerca da classificação de um ponto teste é contido no primeiro vizinho mais próximo. Isto sugere que a previsão de propriedades contínuas (ao invés de categorias) siga o mesmo princípio. Por isso, supomos que os vizinhos com K maior do que 3 não contribuem mais informação à previsão. Os resultados para os casos $K = 1$ até 3 pelos métodos dos vizinhos mais próximos se encontram na Tabela VII-6.

3. Resultados para o Conjunto de Solos

Os erros foram minimizados para um valor de $K = 6$. Na Tabela VII-7 é evidente que a regressão em $y = ax^b$ é o melhor método pelo processo de "Deixar-um-fora". As previsões assim feitas para os pontos testes (Tabela VII-8) são as melhores entre todos os métodos, incluindo os do programa ARTHUR.

Os valores calculados de Ca de todos os pontos testes (60, 70, 80) são especialmente gratificantes, uma vez que a concordância é boa entre os valores observados e calculados, mesmo havendo uma grande mudança ao ir das características A para as propriedades B. Por exemplo, o teor total de Ca do ponto 80 (8,808) na Tabela VII-8 corresponde ao teor extraível 158,5. A estima-

TABELA VII-6. Resultados para o conjunto de porcentagens recuperadas de metais em duas amostras de alimentos.

Método	Características A			Propriedades B			Previsões		
	% Recuperada Observada			% Recuperada Observada			% Recuperada Calculada		
	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu
Média Simples, K=1	80,9	84,8	67,0	95,2	92,0	98,5	90,1	92,4	83,8
	79,2	68,7	87,9	107,3	92,4	87,6	84,2	99,5	94,1
Média Simples, K=2	"			"			88,7	89,2	85,1
	"			"			83,4	101,6	91,1
Média Simples, K=3	"			"			92,9	96,5	95,6
	"			"			87,4	100,8	95,0
Peso Simples K=3	"			"			92,3	95,5	92,7
	"			"			86,6	100,5	94,8
Peso (1/D) K=3	"			"			92,4	95,7	93,7
	"			"			86,5	100,5	94,7
Peso $(1-D/D_{\max})$ K=3	"			"			92,6	96,0	94,6
	"			"			87,2	100,8	94,9

TABELA VII-7. Resultados do processo "Deixar-um-fora"
para o conjunto de solos (K = 6).

Método	Erros médios (%) do conjunto de treinamento			
	Mn	Cu	Ca	Mg
Média Simples	141	40	66	141
Peso Simples	140	39	62	140
Peso (1/D)	141	40	64	144
Peso (1-D/D _{max})	141	39	66	141
Regressão Linear Simples	98	41	21	117
Regressão $y = ax^b$	83	41	21	83

TABELA VII-8. Resultados para os pontos testes do conjunto de solos.

Método	Ponto	Características A				Propriedades B				Previsões			
		Teores totais				Teores extraíveis observados				Calculadas			
		Mn	Cu	Ca	Mg	Mn	Cu	Ca	Mg	Mn	Cu	Ca	Mg
KNNMAP $y=ax^b$ (K=6)	60	0,625	0,071	0,463	1,360	0,520	0,045	6,558	0,688	0,523	0,058	7,460	1,470
	70	0,390	0,099	0,622	3,976	0,371	0,203	9,097	2,37	0,263	0,061	4,690	2,40
	80	9,567	2,437	8,808	11,340	16,510	3,450	158,5	26,3	8,59	2,380	161,4	25,80
ARTHUR	60	"				"				0,747	0,054	8,05	1,04
PIECE	70									0,003	0,028	5,68	2,13
(K=8)	80									10,8	2,56	144,0	47,6
ARTHUR	60	"				"				0,420	0,032	15,5	0,602
STEP	70									0,184	-0,058	5,97	-1,99
	80									5,13	0,800	18,1	3,89
PNN	60	"				"				1,136	0,047	14,57	2,37
K=6	70									0,445	0,076	24,08	3,51
	80									8,182	1,827	96,5	21,08

TABELA VII-9. Comparação dos vários pesos na previsão para o conjunto de solos (K = 6).

Método	Ponto	Teores extraíveis observados				Teores extraíveis calculados			
		Mn	Cu	Ca	Mg	Mn	Cu	Ca	Mg
Media Simples	60	0,520	0,045	6,558	0,688	1,136	0,047	14,57	2,37
Peso Simples	60		"			0,984	0,042	13,54	2,08
Peso (1/D)	60		"			1,19	0,043	12,75	1,98
Peso (1-D/D _{max})	60		"			1,14	0,047	14,47	2,35
$y = ax^b$	60		"			0,523	0,046	7,46	1,46

tiva de 161,4 pela regressão em $y = ax^b$ é uma ótima previsão.

É interessante notar que PIECE é aparentemente melhor do que STEP neste caso, sugerindo que os vizinhos mais próximos têm um papel importante na previsão. Entretanto, os fatores ponderadores não melhoram significativamente as previsões pela media simples, como é demonstrado na Tabela VII-9.

E. CONCLUSÕES

O programa KNNMAP é uma técnica versátil para a previsão das propriedades de amostras químicas. Examinamos aqui três tipos diferentes de conjuntos de dados e achamos um modelo diferente para cada um: 1) as intensidades foram melhor previstas pela regressão linear simples, 2) o modelo do vizinho mais próximo foi mais útil no conjunto das porcentagens recuperadas de metais em alimentos e 3) a curva $y = ax^b$ foi ajustada nos dados de solos do estado de São Paulo. Nestes três casos conseguimos melhorar a estimativa das propriedades B em comparação com as características A iniciais. Parece que o processo de "Deixar-um-fora" é uma boa indicação do melhor método para os pontos testes. Um resultado interessante é que evidentemente o emprego de fatores ponderadores não afeta sensivelmente as previsões feitas pelo método dos vizinhos mais próximos, mesmo no caso do conjunto (2), cujo melhor modelo é o vizinho mais próximo. Entretanto, é possível que afete em outros casos, portanto mais estudos neste sentido seriam necessários para uma melhor avaliação da utilidade de tais fatores.

O programa KNNMAP é mais conveniente para a previsão de muitas propriedades contínuas do que os métodos existentes em

ARTHUR, porque 1) efetua as previsões com uma única execução do programa e 2) avalia automaticamente o melhor método (ou métodos) para cada caso individual, até permitindo o emprego de um método diferente para cada variável se for necessário. Esperamos que este caminho seja útil em muitos problemas da química aplicada onde trata de cálculos de ordem de magnitude com base em grandes conjuntos de dados.

Mesmo com um pequeno conjunto de dados, resultados encorajadores foram obtidos destes estudos preliminares dos espectros vibracionais da fase condensada. Seria um estudo interessante repetir este tipo de previsão usando mais amostras e características espectroscópicas. Um outro estudo interessante seria investigar a relação entre o modelo de $y = ax^b$ encontrado para os solos neste trabalho e a distribuição assimétrica encontrada no trabalho anterior sobre estes solos realizado por este mesmo grupo de pesquisa⁸⁰. E finalmente, pretendemos continuar a investigação dos métodos em si a fim de descobrir porque as vezes eles funcionam bem, outras vezes não, e como melhorá-los. Por exemplo, seria interessante saber se os vizinhos mais próximos ao ponto teste no espaço A permanecem os mesmos vizinhos mais próximos no espaço B.

O objetivo do desenvolvimento destes métodos não é substituir as teorias quantitativas. Gostaríamos de reiterar o comentário de Heller e Milne citado no Capítulo I, que o grande motivo a curto prazo para o desenvolvimento destes métodos é a sua utilidade prática. A longo prazo, entretanto, estamos tentando entender a relação entre as propriedades dos sistemas químicos e iluminar o caminho para o desenvolvimento das teorias quantitativas.

APÊNDICE

Programa KNNMAP

[illegible]

[illegible]

[illegible]

```

2050 WRITE (NOUT,5) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL ERROR(Y,PREDIC,NPAT,NVAR,N)
C     LINEAR REGRESSION BY LEAST SQUARES
      CALL LINREG(NPAT,NVAR,N,POINTS,Y,X,X,PREDIC)
      WRITE (NOUT,21)
      WRITE (NOUT,24)
      DO 950 K=1,NPAT
950  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL ERROR(Y,PREDIC,NPAT,NVAR,N)
C     PREDICTION BY LIN. REG. ON Y=AX**B
      DO 951 J=1,NVAR
      DO 951 I=1,NPAT
        XLN(I,J)=ALOG(X(I,J))
951  YLN(I,J)=ALOG(Y(I,J))
      CALL LINREG(NPAT,NVAR,N,POINTS,YLN,XLN,XLN,
        'PREDIC')
      DO 952 J=1,NVAR
      DO 952 K=1,NPAT
952  PREDIC(K,J)=EXP(PREDIC(K,J))
      WRITE (NOUT,21)
      WRITE (NOUT,25)
      DO 953 K=1,NPAT
953  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL ERROR(Y,PREDIC,NPAT,NVAR,N)
C     NOW DO THE TEST POINTS
      LV1=0
      WRITE (NOUT,22)
      WRITE (NOUT,9)
5000 CALL DISTAN(X,T,D,NVAR,NTEST,N,NPAT)
      WRITE (NOUT,11)
      WRITE (NOUT,12)
      CALL SCAN(LV1,D,NTEST,NPAT,POINTS,N)
      CONTINUE
      CALL SIMPLE(N,POINTS,Y,PREDIC,NTEST,NVAR)
      WRITE (NOUT,11)
      DO 5005 K=1,NTEST
5005  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL SIMPLE(NTEST,NVAR,POINTS,Y,N,PREDIC)
      WRITE (NOUT,19)
      DO 5010 K=1,NTEST
5010  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL RPOINT(NTEST,NVAR,N,POINTS,D,Y,PREDIC)
      WRITE (NOUT,20)
      DO 5015 K=1,NTEST
5015  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL SIMPLE(NPAT,NTEST,D,NVAR,N,POINTS,Y,PREDIC)
      WRITE (NOUT,31)
      DO 5017 K=1,NTEST
5017  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      CALL DISTAN(NTEST,NVAR,N,POINTS,D,X,PREDIC)
      WRITE (NOUT,23)
      DO 5020 K=1,NTEST
5020  WRITE (NOUT,6) K, (PREDIC(K,J),J=1,NVAR)
      DO 5020 J=1,NVAR

```

```

      N=1
      DO 10 J=1,NVAR
        DO 10 K=1,NT
          SUM=0.0
          DO 10 I=1,NPNT
            PREDIC(P,I,K)=Y(I,K)
            SUM=SUM+ABS(PREDIC(K,J)-Y(K,J))**N
          END DO
          ERR=SUM**NPN
          WRITE (ROUT,16) K,ERR
        END DO
      END DO
      COMPUTE PERCENT ERROR IN EACH VARIABLE AS

```

[illegible]

144

[illegible]

```

DO 2001 J=1, N1
  SUM1=0.0
  SUM2=0.0
  DO 2002 I=1, N2*(=1, N1)
    I=PRINTOUT(I, I+N1)
    COEFF=1.0*((I(I,1))/5.0)
    SUM1=SUM1+COEFF*(I(I,J))
2002 SUM2=SUM2+COEFF
    PRNOUT(I(I,J))=SUM1/5.0
2003 CONTINUE
2004 CONTINUE
  RETURN
  END

```

REFERÊNCIAS

1. J.F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., A57 (1961) 81, citado na ref. 2.
2. W.B. Person e J.H. Newton, J. Chem. Phys., 61 (1974) 1040.
3. a) B. Barros, Tese de Doutorado, I.Q., UNICAMP, 1980.
b) R.E. Bruns e B. Barros, J. Chem. Phys., 68 (1978) 847.
4. W.B. Person e D. Steele, Molecular Spectroscopy, 2 (1974) 357.
5. V. Bekarek e A. Mikulecka, Coll. Czech. Chem. Comm., 43 (1978) 2879.
6. a) B.R. Kowalski, Anal. Chem., 52 (1980) 112 R.
b) I.S. Scarminio, Tese de Mestrado, I.Q., UNICAMP, 1981.
7. B.R. Kowalski, P.C. Jurs, T.L. Isenhour, C.N. Reilley, Anal. Chem., 41 (1969) 1945.
8. H.B. Woodruff, G.L. Ritter, S.R. Lowry, T.L. Isenhour, Appl. Spec., 30 (1976) 213.
9. J.T. Clerc, Pure Appl. Chem., 50 (1978) 103.
10. H.B. Woodruff e G.M. Smith, Anal. Chem., 52 (1980) 2321.
11. K. Tanabe e S. Saeki, Anal. Chem., 47 (1975) 118.
12. G.T. Rasmussen e T.L. Isenhour, Appl. Spec., 33 (1979) 371.
13. G.W. Small, G.T. Rasmussen e T.L. Isenhour, Appl. Spec., 33 (1979) 444.
14. S.R. Heller e G.W.A. Milne, Anal. Chim. Acta, 122 (1980) 117.
15. E.B. Wilson Jr. e A.J. Wells, J. Chem. Phys., 14 (1946) 578.
16. S.S. Perner e D. Weber, J. Chem. Phys., 19 (1951) 807.
17. J.C. Helmer, Anal. Chim. Acta, 122 (1980) 27.
18. W.F. Maddams, Appl. Spec., 34 (1980) 245.
19. C. Baker, I.P. Cockerill, J.E. Kelsey e W.F. Maddams, Spec. Acta, 34A (1978) 673.

20. W.F. Edgell, E. Schmidlin e M.W. Balk, Appl. Spec., 34 (1980) 420.
 21. D.M. Haaland e R.G. Easterling, Appl. Spec., 34 (1980) 539.
 22. M.K. Antoon, L.D'esposito e J.L. Koenig, Appl. Spec., 33 (1979) 351.
-
23. B.R. Kowalski e C.F. Bender, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 5632.
 24. B.J. Krohn, W.B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys., 65 (1976) 969.
 25. K.C. Kim, M.J. Reisfeld e W.B. Person, J. Mol. Struc., 60 (1980) 205.
 26. R.E. Bruns, Y. Hase e I.M. Brinn, J. Phys. Chem., 84 (1980) 3593.
 27. J. Overend no Capítulo X de Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, ed. por M. Davies, Elsevier Publishing Co., New York, 1963.
 28. E.B. Wilson Jr., J.C. Decius e P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Co., New York, 1955.
 29. I.M. Mills no Capítulo V de Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, ed. por M. Davies, Elsevier Publishing Co., New York, 1963.
 30. J.H. Newton e W.B. Person, J. Chem. Phys., 64 (1976) 3036.
 31. J.H. Newton, R.A. Levine e W.B. Person, J. Chem. Phys., 67 (1977) 3282.
 32. W.B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys., 66 (1977) 1442.
 33. D.Z. Robinson, J. Chem. Phys., 19 (1951) 881.
 34. T. Wu, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, China Science Corp., 1939.
 35. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, D. Van Nostrand Co., New York, 1945.
 36. H. Yamada e W.B. Person, J. Chem. Phys., 45 (1966) 1861.
 37. B. Schurin, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1878.
 38. W.B. Person e L.C. Hall, Spec. Acta, 20 (1964) 771.

39. B. Crawford Jr., J. Chem. Phys., 20 (1952) 977.
40. W.T. King, G.B. Mast e P.P. Blanchette, J. Chem. Phys. (1972) 4440.
41. M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, J. Mol. Spec., 87 (1981) 298.

42. S. Abbate e M. Gussoni, Chem. Phys., 40 (1979) 385.
43. M.L. LaBoda e J. Overend, Spec. Acta, 32A (1976) 1033.
44. C. DiLauro e I.M. Mills, J. Mol. Spec., 21 (1966) 386.
45. T.B. Lakdar, M. Suard, E. Taillandier e G. Berthier, Mol. Phys., 36 (1978) 509.
46. G. Berthier, Israel J. Chem., 19 (1980) 276.
47. A.J. Van Straten e W.M.A. Smit, J. Chem. Phys., 67 (1977) 970.
48. J. Aldous e I.M. Mills, Spec. Acta, 18 (1962) 1073.
49. J.L. Duncan, D.C. McKean e G.K. Speirs, Mol. Phys., 24 (1972) 553.
50. J.L. Duncan, A. Allan e D.C. McKean, Mol. Phys., 18 (1970) 289.
51. J.W. Russell, C.D. Needham e J. Overend, J. Chem. Phys., 45 (1966) 3383.
52. A.D. Dickson, I.M. Mills e B. Crawford Jr., J. Chem. Phys., 27 (1957) 445.
53. A.B.M.S. Bassi, resultados não publicados.
54. C.E. Blom e A. Muller, J. Mol. Spec., 70 (1978) 449.
55. S. Kondo, Gordon Conference on Vibrational Intensities, Plymouth N.H., USA, June 8-12, 1981.
56. R.E. Bruns e B. Barros, J. Chem. Phys., 69 (1978) 3374.
57. S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saeki, J. Chem. Phys., 73 (1980) 5409.
58. K. Kim e W.T. King, J. Chem. Phys., 73 (1980) 5591.
59. R. Aroca, E.A. Robinson e T.A. Ford, J. Mol. Struc., 31 (1976) 177.

60. S. Saeki, M. Mizuno e S. Kondo, Spec. Acta, 32A (1976) 403.
61. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., CRC Press, 1977.
62. R. D'Cunha, J. Mol. Spec., 43 (1972) 282.
- ~~63. K.H. Schmidt e A. Müller, J. Mol. Spec., 50 (1974) 115.~~
64. K. Tanabe e S. Saeki, Spec. Acta, 26A (1970) 1469.
65. J. Morcillo, J. Herranz e J.F. Biarge, Spec. Acta, 15 (1959) 110.
66. R.A. Levine e W.B. Person, J. Phys. Chem., 81 (1977) 1118.
67. A.B.M.S. Bassi, Programa TPOLAR, UNICAMP, 1981.
68. A.B.M.S. Bassi, comunicação particular.
69. R.E. Bruns, Tese de Livre Docência, I.Q., UNICAMP, 1979.
70. M. Mizuno e S. Saeki, Spec. Acta, 32A (1976) 1077.
71. Y. Koga, S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saeki, J. Chem. Phys., 71 (1979) 2404.
72. J. Morcillo, L.J. Zamorano e J.M.V. Heredia, Spec. Acta, 22 (1966) 1969).
73. I. Suzuki e T. Shimanouchi, J. Mol. Spec., 46 (1973) 130.
74. T. Shimanouchi e I. Suzuki, J. Mol. Spec., 8 (1962) 222.
75. S. Saeki e K. Tanabe, Spec. Acta, 25A (1969) 1325.
76. D.G. Williams, W.B. Person e B. Crawford Jr., J. Chem. Phys., 23 (1955) 179.
77. I.M. Mills, W.B. Person, J.R. Scherer e B. Crawford Jr., J. Chem. Phys., 28 (1958) 851.
78. T. Shimanouchi, J. Chem. Phys., 17 (1949) 848.
79. I. Junuh, Tese de Mestrado, University of Minnesota, 1981.
80. E.A.G. Zagatto, Tese de Doutorado, I.Q., UNICAMP, 1981.
81. D.L. Duewer, J.R. Koskinen e B.R. Kowalski, "ARTHUR", disponível por B.R. Kowalski, Laboratory for Chemometrics, Department of Chemistry, BG-10, University of Washington, Seattle, Washington 98195.

82. D.L. Duewer, J.R. Koskinen e B.R. Kowalski, Documentation for ARTHUR, version 1-8-75 (7), Chemometrics Society Report N° 2 (veja endereço na ref. 81).
83. C. Albano, W. Dunn III, U. Edlund, E. Johansson, B. Norden, M. Sjostrom e S. Wold, Anal. Chim. Acta, 103 (1978) 429.
-
84. B.R. Kowalski e C.F. Bender, Anal. Chem., 44 (1972) 1405.
85. W.S. Meisel, Computer — Oriented Approaches to Pattern Recognition, Academic Press, New York, 1972.
86. M. Feinberg e C. Ducauze, Anal. Chem., 52 (1980) 207.
87. T.H. Wonnacott e R.J. Wonnacott, Introduction Statistics, John Wiley & Sons, New York, 1972.