

Este exemplar corresponde à redação  
final da Tese defendida por Márcia Miguel  
Castro Ferreira, e Aprovada pela Comissão  
Julgadora.

IQ, 16/10/84



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

SEPARAÇÃO DE BANDAS FUNDAMENTAIS SUPERPOSTAS E  
INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DE  
MOLECULAS EM FASE GASOSA

MÁRCIA MIGUEL CASTRO FERREIRA

TESE DE DOUTORAMENTO

Orientador: Prof. Dr. ADALBERTO B. M. S. BASSI

Campinas 1984

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*"I shall be telling this with a sigh  
Somewhere ages and ages hence: Two  
roads diverged in a wood, and I- I  
took the one less traveled by, And  
that has made all the difference"*

*Robert Frost*

*Aos meus pais, pela dedicação de toda  
uma vida, este pequeno retorno.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha sincera gratidão ao Prof. Dr. Adalberto B. M. S. Bassi, pelo estímulo, dedicação de seu tempo e pelo constante interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns, sou grata pelo apoio e valiosos conselhos.

À Diretoria do Instituto, agradeço a oportunidade oferecida para a execução deste trabalho.

À Todos os amigos, especialmente ao Bosco, Rogério e Ana, agradeço a amizade e colaboração e desenhos (do Rogério).

Meus agradecimentos ainda,

- à Lena, Dirce e Roseli, pela datilografia e ao Gerson e Laurindo pela confecção da Tese.
- ao Centro de Computação da UNICAMP
- ao CNPq e CAPES pelas bolsas de estudo;
- a todos os funcionários do Instituto de Química
- a todos os colegas e professores da Unicamp, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;

Agradeço também com muito carinho, ao JÚNIOR, pelo constante incentivo, apoio e dedicação, e às "meninas" INÊS, LEILA e MARÍLIA, que na sua inocência nunca compreenderam o tempo que delas fora roubado. A eles minha eterna gratidão.

## RESUMO

Um novo método, para a separação das bandas fundamentais superpostas de espectros no infravermelho de moléculas isotopicamente relacionadas na fase gasosa foi proposto, utilizando-se propriedades de simetria molecular. Além de separar as bandas sobrepostas, obtivemos todos os sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. A separação é exata, uma vez que não houve nenhuma aproximação física ou matemática, dependendo apenas da precisão das intensidades experimentais, que deve ser acurada, e de um bom campo de forças. O método foi aplicado a duas séries de moléculas, os silanos e os metanos, a primeira envolvendo três espécies isotopicamente relacionadas. Nesta, são separadas as bandas sobrepostas da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$  e encontrado o melhor conjunto de sinais relativos das derivadas  $\partial P_G / \partial Q_i$ . A segunda série envolve cinco espécies isotopicamente relacionadas. São então separadas as bandas sobrepostas das espécies  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , e determinados os sinais relativos das derivadas  $\partial P_G / \partial Q_i$ . São também definidos com boa segurança os tensores polares e as cargas efetivas isotopicamente invariantes.

É apresentada uma generalização da regra de soma de intensidades de Decius para moléculas isotópicas, com a inclusão da correção rotacional. A regra proposta permite testar de maneira rápida e eficiente as somas de intensidades experimentais de moléculas isotopicamente relacionadas, sejam apolares ou com momento dipolar permanente.

Este trabalho indica que a medida precisa das intensidades das moléculas parcialmente deuteradas, frequentemente relega-

da a um segundo plano, pode ser útil na determinação de tensores polares atômicos suficientemente seguros para serem utilizados em transferências intermoleculares de parâmetros eletro-óticos.

## ABSTRACT

By use of molecular symmetry properties, a new method for separation of fundamental overlapped bands in infrared spectra for isotopically related molecules in the gas phase is proposed. Also, the signs of the dipole moment derivatives with respect to normal coordinates have been obtained. An exact separation rate is obtained since neither physical nor mathematical approximation is employed. The method only depends on accurately intensity experimental data and a good force field. The method has been used in two series of molecules, the silanes and the methanes, the first one involving three isotopically related species. In the former, the overlapped bands, on  $\text{SiD}_3\text{H}$  molecule have been separated and the best set of  $\partial P_\sigma / \partial Q_i$  signs has been proposed. The second set of molecules, consists of five isotopically related species. The overlapped bands on  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  and  $\text{CH}_2\text{D}_2$  molecules have been separated and the signs of the  $\partial P_\sigma / \partial Q_i$  have been found. The isotopically invariant polar tensors and effective charges are also obtained with a fair accuracy.

A generalization of the Decius intensity sum rule for isotopically related molecules, with the inclusion of the "rotational correction" is also presented. The proposed rule permits a fast and efficient way of checking the consistency of intensity experimental data in molecules with or without permanent dipole moment.

This work shows that accurate intensity data of partially deuterated molecules, usually underemphasized in intensity work can be useful in estimating atomic polar tensors which are later

used in the transference of eletrooptical parameters from one moleule to another.

## ÍNDICE

I.	INTRODUÇÃO.....	1
	1.Histórico.....	1
	2.Determinação Experimental das Intensidades das bandas de Espectros no Infravermelho.....	4
	3.Conceitos Teóricos.....	8
	4.Objetivos e Organização da Tese.....	22
II.	GENERALIZAÇÃO DA REGRA DE SOMA DE INTENSIDADES.....	24
III.	INTENSIDADES INFRAVERMELHAS DOS SILANOS E SEPARAÇÃO DE BAN - DAS FUNDAMENTAIS.....	31
	1. Introdução.....	31
	2. Dados Experimentais.....	33
	3. Interpretação das intensidades.....	39
	4. Discussão e conclusões.....	54
IV.	INTENSIDADES INFRAVERMELHAS DOS METANOS.SEPARAÇÃO DE BAN - DAS FUNDAMENTAIS SUPERPOSTAS.....	56
	1. Introdução.....	56
	2. Dados Experimentais.....	57
	3. Separação das bandas sobrepostas das moléculas $\text{CH}_3\text{D}$ , $\text{CD}_3\text{H}$ e $\text{CH}_2\text{D}_2$ .....	64
	4. Discussão e Conclusões.....	87
V.	CONCLUSÕES E PLANOS FUTUROS.....	90
	APENDICE.....	95
	1. Introdução.....	95
	2. Sistemas de Coordenadas e suas respectivas bases.....	95
	3. Correlação entre os grupos $T_d-C_{3v}$ e $T_d - C_{2v}$ .....	106
	4. Coordenadas de Simetria:Grupos $T_d$ $C_{3v}$ e $C_{2v}$ .....	113
	5. Efeitos da Alteração das Coordenadas de Simetria.....	123
	REFERÊNCIAS.....	129

## FIGURAS

I.1	- Valores experimentais do TPA do hidrogênio, expresso em diferentes sistemas de coordenadas e do Deutério..	18
III.1.	- Representação gráfica da Regra de Soma G para os silanos.....	36
III.2.	- Sistema de eixos e coordenadas de deslocamentos internos dos silanos.....	40
III.3.	- Regra de Soma G dos silanos. Previsão da soma de Intensidades para $\text{SiD}_3\text{H}$ .....	47
III.4.	- Regra de soma G para a solução III.....	50
IV. 1.	- Sistema de eixos e coordenadas de deslocamentos internos dos metanos.....	58
A.1.	- Correlação entre os grupos $T_d$ , $C_{3v}$ e $C_{2v}$ .....	112

TABELAS

II.1	- Valores calculados e experimentais de $(\Omega + \sum_i A_i)$ .....	30
III.1.	- Intensidades Fundamentais, frequencias harmônicas e regra de soma F dos silanos .....	35
III.2.	- Intensidades Fundamentais, ... ..	35
III.3.	- Coordenadas de simetria $T_d$ e $C_{3v}$ .....	41
III.4.	- Coordenadas de simetria $T_d$ e $T_d-C_{3v}$ .....	42
III.5.	- Matrizes $\underline{G}$ , $\underline{F}$ e $\underline{L}^{-1}$ dos silanos.....	43
III.6.	- Intensidades $A_6$ e Regras de Soma F e G para $S_iD_3H$ ....	46
III.7.	- Intensidades dos silanos.....	48
III.8.	- Matrizes $\underline{P}_S$ (intensidades Ref.(32), campo de forças Ref.(33).....	49
III.9.	- Tensores polares isotopicamente invariantes e cargas efetivas.....	51
III.10.-	Matrizes $\underline{P}_S$ ; (Intensidades e campo de forças Ref.(33)	52
IV.1.	- Frequências Hârmonicas, Intensidades observadas e Re <u>g</u> ra de Soma F do metano e de seus derivados deutera - dos.....	58
IV.2.	- Constantes de força utilizando os campos de forças de Duncan & Mills e Saki & Kondo simetrizadas segundo as coordenadas de simetria $C_{3v}-T_d$ .....	60
IV.3.	- Matrizes $\underline{L}^{-1}$ dos metanos utilizando campos de for - ças das Ref.(25) e (34).....	61
IV.4.	- Coordenadas de simetria $C_{2v} - T_d$ .....	63
IV.5.	- Intensidades calculadas e experimentais da molécula $CH_3D$ e Regras de Soma G e F.....	68
IV.6.	- Intensidades calculadas e experimentais da molécula $CD_3H$ e Regras de Soma G e F para o campo de forças Duncan & Mills .....	74

IV.7.	- Intensidades calculadas e experimentais da molécula $CD_3H$ e Regras de Soma G e F para o campo de forças Saeki & Kondo.....	75
IV.8.	- Intensidades da molécula $CH_2D_2$ e Regras de Soma F e G .....	82
IV.9.	- Matrizes $P_S$ .....	85
IV.10.	- Tensores polares atômicos isotopicamente invariantes cargas efetivas e razões de separação das bandas sobrepostas.....	86
A.1.	- Correlação entre as Representações Irredutíveis dos grupos de ponto $T_d$ e $C_{3v}$ .....	108
A.2.	- Tabela de caracteres para o grupo $C_{3v}$ .....	109
A.3.	- Correlação entre Representações Irredutíveis dos Grupos de Ponto $T_d$ e $C_{2v}$ .....	111
A.4.	- Tabela de Caracteres para o grupo $C_{2v}$ .....	111
A.5.	- Coordenadas de simetria do grupo tetraédrico .....	114
A.6.	- Coordenadas de simetria do grupo de ponto $C_{3v}$ .....	115
A.7.	- Coordenadas de simetria do grupo de ponto $C_{2v}$ .....	115
A.8.	- Coordenadas de simetria para os grupos de ponto $T_d$ , $C_{3v}$ e $C_{2v}$ com as redundâncias removidas.....	118

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - Histórico

A estrutura eletrônica das moléculas, que é de importância fundamental para o químico, pode ser estudada por vários métodos. Dentre eles, destacamos a interpretação das intensidades das bandas de espectros no Infravermelho. Se dispusermos de medidas experimentais confiáveis de intensidades em fase gasosa, será possível extrair informações sobre propriedades polares de ligações químicas pois, em fase gasosa, geralmente as interações intermoleculares podem ser desprezadas.

Estudos de intensidades em fase gasosa foram iniciados no final da década 20 e no início dos anos 30, tendo como pioneiros Bourgin & Bartholomé<sup>(1)</sup>, mas foi com o advento da técnica sugerida por Wilson Wells<sup>(2a)</sup>, na década de 40, que houve uma real expansão deste campo. Esta técnica foi posteriormente aprimorada e é a mais adotada atualmente. A obtenção de medidas precisas não é um trabalho fácil mas, mesmo assim, no final da década de 50 já dispúnhamos de valores razoavelmente bons para as intensidades no Infravermelho de aproximadamente 50 moléculas.

Naturalmente, a análise e a interpretação destes dados não foram deixadas de lado. As intensidades das bandas fundamentais no espectro Infravermelho de substâncias em fase gasosa, após algu

mas transformações e aproximações, nos levam aos quadrados das derivadas do momento dipolar da molécula em relação às coordenadas normais de vibração,  $(\partial \vec{P} / \partial Q_i)^2$  (3,4). O passo seguinte, então, seria extrair as raízes quadradas, o que inclui uma escolha de sinal para cada derivada. Sabendo-se os sinais das  $(\partial \vec{P} / \partial Q_i)$  e tendo-se um campo de forças confiável, a análise das intensidades seria simples e direta. Esta análise foi feita para uma série de moléculas, na década de 50 (5).

Novas idéias surgiram na década de 60, com relação à interpretação de intensidades. Morcillo et.al. (6) desenvolveram o uso das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas cartesianas, através do conceito dos tensores polares atômicos (TPA). As regras de soma de Crawford (7), analisadas por King (8), deram origem ao conceito das cargas efetivas atômicas. Uma propriedade importante destas quantidades é que seus valores podem ser parcial ou totalmente determinados sem que sejam conhecidos nem os sinais das derivadas  $(\partial \vec{P} / \partial Q_i)$  nem as coordenadas normais, desde que saibamos os valores das somas das intensidades das bandas fundamentais, para a molécula em questão e para outra isotopicamente relacionada (9). Note-se que pelo fato de não ser necessário o conhecimento do valor da intensidade de cada banda fundamental individual, em muitos casos evita-se os problemas oriundos da separação de bandas superpostas no espectro.

Nos anos 70, apareceram os cálculos mecânico-quânticos de derivadas do momento dipolar, dando um grande avanço ao problema da escolha dos sinais (10). Com isto, os estudos de intensidades vibracionais tomaram novo impulso. Além da mecânica quântica, novas técnicas espectroscópicas foram sendo aprimoradas, como a espectroscopia com transformada de Fourier, levando a exatidão e rapi-

dez muito maiores nas medidas de intensidades<sup>(11)</sup>. Os tensores atômicos foram redescobertos e desenvolvidos pelo grupo de Person<sup>(12)</sup> e ficou demonstrada a utilidade da aplicação do conceito das cargas efetivas atômicas<sup>(9)</sup>.

Para a nossa década, temos à disposição técnicas computacionais e instrumentos que permitem grandes avanços na obtenção de informações sobre estrutura eletrônica molecular a partir de valores experimentais de intensidades e na previsão de espectros no Infravermelho. Esta previsão é especialmente útil no que se refere, por exemplo, aos valores das intensidades das bandas fundamentais de intermediários transientes de reações químicas e de substâncias presentes no espaço interestelar, de interesse astrofísico<sup>(13)</sup>.

## I.2 - Determinação Experimental das Intensidades das Bandas de Espectros no Infravermelho.

Como já dissemos no item anterior, os grandes pioneiros do assunto foram Wilson-Wells<sup>(2a)</sup>. Com o atual avanço tecnológico, é possível obter medidas experimentais de intensidades vibracionais no infravermelho com erro estimado entre 1 e 2%<sup>(11)</sup>.

A intensidade integrada de absorção é definida como<sup>(3)</sup>

$$A = \frac{1}{n\ell} \int_{\text{banda}} \ln(I_0/I) d\nu \quad (1)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente na amostra, com frequência ou número de onda  $\nu$ .  $I$  é a intensidade transmitida,  $n$  é a concentração ou pressão parcial na célula e  $\ell$  é o caminho ótico, em geral variando entre 1 e 10 cm. Para cada frequência,  $\ln I_0/I$  é a absorbância da amostra, e sua divisão pelo produto  $n\ell$  produz o coeficiente de absorção molar  $\kappa$ , da lei de Beer. Por isto,  $A$  é o coeficiente de absorção molar integrado sobre as frequências compreendidas pela banda rotovibracional.

Em princípio, a obtenção de uma intensidade integrada se resume em:

- determinação do caminho ótico da célula de absorção;
- determinação da concentração ou da pressão parcial (ou total no caso de substância pura) da amostra na célula;
- execução das medidas fotométricas necessárias à determinação da razão entre  $I_0$  e  $I$ , em função da frequência ou do número de onda da radiação.

As unidades utilizadas para as intensidades integradas na fase gasosa são várias. A mais comum atualmente é o km/mol e, dentre outras, podemos citar cm/mol, cm/milimol,  $\text{cm}^{-2} \text{atm}^{-1}$

(298K) e  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}\text{s}^{-1}$  (273 K). Para as três primeiras unidades,  $\nu$  é o número de onda e  $n$  é a concentração, na Eq.(1). Para a quarta unidade,  $\nu$  ainda é o número de onda, mas  $n$  é a pressão parcial, medida na temperatura absoluta fixa 298K. Para a quinta unidade, mede-se a frequência e a pressão parcial, na temperatura absoluta fixa 273 K.

Um modo alternativo de se definir a intensidade de absorção é através da integração sobre o logarítmo da frequência ou do número de onda,

$$\Gamma = \frac{1}{n\ell} \int_{\text{banda}} \ln(I_0/I) d(\ln\nu) \approx A/\nu \quad (2)$$

conforme foi sugerido por Crawford<sup>(14)</sup>, onde  $\nu$  em  $A/\nu$  refere-se ao centro ou à linha de maior intensidade da banda rotovibracional. A diferença entre  $\nu\Gamma$  e  $A$  é, em geral, muito pequena, exceto para números de onda muito baixos. A unidade de  $\Gamma$  mais usada é  $\text{cm}^2/\text{mol}$ . Note-se que a integral na equação(2) é adimensional, sendo indiferente ao uso da frequência ou do número de onda, no que se refere à unidade de  $\Gamma$ . Por causa da lei de Beer, é evidente que se lançarmos em gráfico o valor da integral da equação(1) ou da equação(2) versus  $n\ell$ , obteremos uma reta de coeficiente angular  $A$  ou  $\Gamma$ , respectivamente.

O problema central com as medidas experimentais é o da fotometria, i.e., a determinação da intensidade da luz transmitida com e sem a amostra. Na fase gasosa, os efeitos dos índices de refração são desprezíveis, o que não ocorre com o espectro na fase condensada. Para qualquer espectrômetro, o valor medido da razão  $I_0/I$  não é igual ao verdadeiro valor, devido a efeitos de distorção instrumental, portanto, ao invés de obtermos o valor real  $A$  ou  $\Gamma$ , obtemos um valor aparente  $B$ . A principal distorção é de-

vida ao fato de que a fonte de radiação jamais consegue emitir uma única frequência, mas sim uma faixa de frequências, cujas intensidades caem em relação à frequência principal de uma forma que depende do tipo de fonte utilizada, o que portanto determina a amplitude da faixa real emitida<sup>(15)</sup>. Wilson-Wells (WW) mostraram que, para o produto  $n\ell$  tendendo a zero, B tende a A ou  $\Gamma$ <sup>(2a)</sup>, i.e.,

$$\lim_{n\ell \rightarrow 0} B = A \text{ ou } \Gamma. \quad (3)$$

Este é o teorema base do método WW, para a determinação de intensidades. Na prática, o que se faz é obter a área integrada aparente sob a banda, que é o produto  $Bn\ell$ , para um número de amostras com diferentes valores  $n\ell$ , para então construir um gráfico de valores experimentais  $Bn\ell$  versus  $n\ell$ . A intensidade A ou  $\Gamma$  pode então ser determinada, pois é a inclinação da reta tangente à curva na origem. Outro modo de se obter A ou  $\Gamma$ , é calculando-se inicialmente B, através da divisão de cada área integrada por  $n\ell$ . Traça-se então a curva B versus  $n\ell$ , e o ponto de intersecção da curva com o eixo das ordenadas nos dá o valor de A ou  $\Gamma$ . Estes métodos apresentam inconvenientes. Entre eles, o maior é o grau de incerteza na determinação de A ou  $\Gamma$ , cujo valor depende mais fortemente dos dados obtidos com baixa absorção, os quais estão sujeitos aos maiores erros relativos de medida, seja quanto à concentração como quanto à absorção aparente<sup>(15,3)</sup>.

Se as moléculas são estudadas na fase gasosa, a banda de absorção contém várias linhas rotacionais. À medida que a pressão total na célula aumenta, as linhas rotacionais são alargadas, e em altas pressões a estrutura rotacional fina da banda se torna difusa, dando origem a uma banda de contorno suave. Nesta banda, o

erro experimental causado pela emissão de uma faixa de frequências pela fonte, ao invés de uma única, é anulado, porque a absorvância é praticamente constante sobre a faixa de frequências emitida. Por isto, o alargamento será suficiente, quando o gráfico  $Bn\ell$  versus  $n\ell$  for uma reta passando pela origem, conforme a lei de Beer. Neste caso, o coeficiente angular da reta será o verdadeiro valor de  $A$  ou de  $\Gamma$ , conforme a integral usada. A pressão necessária para o alargamento da banda é geralmente provocada pela adição gradual de um gás inerte à amostra, e é considerada ideal a pressão mínima capaz de fazer o gráfico  $Bn\ell$  versus  $n\ell$  obedecer à lei de Beer. A partir desta pressão, o gráfico deverá permanecer constante (pelo menos até concentrações  $n$  moderadas), o que indica que a área integrada sob a banda também não deve, para cada espessura ótica  $n\ell$ , variar. Em outras palavras, outra forma de determinar a pressão de alargamento ideal é através do gráfico  $Bn\ell$  versus  $P$ : a pressão ideal é aquela a partir da qual o gráfico é uma reta horizontal, se as pressões forem lançadas no eixo horizontal. O valor da pressão ideal de alargamento da banda depende do espectrômetro, da natureza da estrutura rotacional fina e da capacidade de alargamento do gás inerte adicionado. Esta extensão do método WW foi sugerida por Penner & Weber, sendo conhecida como método WWPW<sup>(2b)</sup>. Usando-se o método WWPW, as intensidades  $A$  ou  $\Gamma$  podem ser obtidas com boa precisão, para moléculas em fase gasosa.

### I.3 - Conceitos Teóricos

Ao vibrarem, as moléculas são deformadas, causando mudanças nas estruturas eletrônicas das ligações individuais. Quando a radiação infravermelha é absorvida por uma molécula, a intensidade de absorção está relacionada ao modo pelo qual as cargas eletrônicas se movem durante as vibrações moleculares. As intensidades das bandas fornecem portanto informações a respeito da redistribuição da carga eletrônica nas moléculas, causada por movimentos de seus núcleos. Certamente, para que as intensidades se refiram às moléculas individuais e possa ser dada esta interpretação aos seus valores experimentais, as intensidades devem ser medidas na fase gasosa, onde as interações intermoleculares podem ser desprezadas. (16)

A teoria da absorção de radiação nos dá uma relação explícita entre a intensidade integrada da banda fundamental  $\Gamma$ , que pode ser escrita (3)

$$\Gamma_{0 \rightarrow 1} = \frac{8\pi^3 N}{3hc} \langle 0 | \vec{P} | 1 \rangle^2, \quad (4)$$

e a derivada do momento dipolar molecular em relação à coordenada normal de vibração,  $Q_i$ , que se refere aos movimentos dos átomos individuais durante a vibração. O valor do momento dipolar de uma molécula num dado estado eletrônico é função do valor das coordenadas normais. O elemento da matriz de representação mecânico quântica do momento dipolar, chamado momento de transição,

$$\langle 0 | \vec{P} | 1 \rangle = \int \psi_0^*(Q_i) \vec{P} \psi_1(Q_i) d(Q_i), \quad (5)$$

pode ser simplificado, desenvolvendo as componentes de  $\vec{P}$  em série de potências em termos das coordenadas  $Q_i$ ,

$$P_{\sigma}(Q) = \left(P_{\sigma}\right)_0 + \sum_i \left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 P_{\sigma}}{\partial Q_i \partial Q_j}\right)_0 Q_i Q_j + \dots, \quad (6)$$

onde  $\sigma$  se refere às direções cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ ; o índice na derivada significa que estamos nas vizinhanças da posição de equilíbrio e  $\vec{P}_0$  é o momento dipolar permanente. Considerando somente os termos constante e linear na equação acima, isto é, supondo harmonicidade elétrica, e também a aproximação do oscilador harmônico (harmonicidade mecânica), para a transição do estado fundamental ao primeiro estado excitado do  $i$ ésimo modo normal de vibração,

$$\langle 0 | P_{\sigma} | 1 \rangle = \left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i}\right)_0 \int \psi_0^* Q_i \psi_1 dQ_i = (h/8\pi c \omega_i)^{1/2} \left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i}\right)_0, \quad (7)$$

onde  $\omega_i$  é a frequência harmônica do  $i$ ésimo modo i.e., a frequência coerente com a aproximação de harmonicidade mecânica, portanto, não obrigatoriamente igual à frequência experimental. Substituindo a Eq. (7) na Eq. (4), obtemos a relação entre  $\Gamma_i$  e a derivada do momento dipolar em relação a  $Q_i$

$$\Gamma_i = d_i \frac{N\pi}{3c^2 \omega_i} \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_i}\right)_0^2, \quad (8)$$

onde  $N$  é o número de Avogadro,  $d_i$  é a degeneração do  $i$ ésimo modo normal de vibração,  $c$  é a velocidade da luz e

$$\left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_i}\right)_0^2 = \left(\frac{\partial P_x}{\partial Q_i}\right)_0^2 + \left(\frac{\partial P_y}{\partial Q_i}\right)_0^2 + \left(\frac{\partial P_z}{\partial Q_i}\right)_0^2 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_i}\right)_0^2 = \sum_{\sigma} \left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i}\right)_0^2 \quad \sigma=x,y,z.$$

Considerando a Eq. (2) temos, dentro do grau de aproximação que torna a Eq. (8) válida,

$$A_i = K d_i \frac{v_i}{\omega_i} \left(\partial \vec{P} / \partial Q_i\right)_0^2,$$

onde  $K = \pi N/3c^2$ . Considerando que  $v_i = \omega_i$  nesta ordem de aproximação e que cada um dos movimentos ortogonais relativos a cada modo degenerado corresponde a um valor diferente do índice  $i$  ( $d_i = 1$  sempre),

$$A_i = K(\partial\vec{P}/\partial Q_i)^2. \quad (9)$$

Pode-se definir a matriz  $\underline{P}_Q$  tal que

$$\left(\underline{P}_Q\right)_{\sigma,i} = (\partial P_\sigma / \partial Q_i)_0,$$

e, voltando à Eq.(9), obtemos em termos matriciais a soma de todas as intensidades fundamentais (12)

$$\sum_i A_i = K \text{Tr}(\underline{P}_Q \underline{P}_Q^T) = K \text{Tr}(\underline{P}_Q^T \underline{P}_Q), \quad (10)$$

onde cada linha de  $\underline{P}_Q$  corresponde a uma das três componentes  $x$ ,  $y$  ou  $z$  do vetor momento dipolar e cada coluna corresponde a uma coordenada normal diferente, tendo-se portanto, numa molécula de  $N$  átomos,  $3N-5$  ou  $3N-6$  colunas, conforme seja a molécula linear ou não, respectivamente. Note-se que, na Eq.(8),  $(\partial\vec{P}/\partial Q_i)_0$  aparece como um termo do quadrado, o que indica que seu sinal algébrico não é fornecido pela medida experimental de  $\Gamma_i$ . Os valores dos módulos de  $(\partial\vec{P}/\partial Q_i)_0$  podem ser altos, o que significa que uma grande variação no momento dipolar,  $\Delta\vec{P}$ , está associada a uma pequena mudança no valor da coordenada normal,  $\Delta Q$ . A afirmativa inversa também é verdadeira, para o caso de pequenos valores dos módulos de  $(\partial\vec{P}/\partial Q_i)_0$ . Isto nos leva a pensar que a maior tendência de redistribuição eletrônica é a grande responsável pela obtenção de bandas intensas, i.e., de altos valores dos módulos de  $(\partial\vec{P}/\partial Q_i)_0$ .

Até agora, vimos que os valores experimentais das intensidades vibracionais nos permitem calcular os módulos dos valores de

$(\partial \vec{P} / \partial Q_i)_0$ , sendo os sinais destas quantidades indeterminados. Para se obter maiores informações sobre as propriedades moleculares, é necessário transformar estas quantidades em outras a elas relacionadas, como por exemplo as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas internas  $R_k$ , que refletem propriedades características das ligações individuais, pois se referem aos estiramentos e às deformações das ligações na molécula. Estas quantidades se tornam então

$$(\partial P_\sigma / \partial R_k)_0 = \sum_i (\partial P_\sigma / \partial Q_i)_0 (\partial Q_i / \partial R_k)_0. \quad (11)$$

É necessário calcular os valores dos coeficientes  $(\partial Q_i / \partial R_k)_0$ . A equação de transformação de coordenadas internas para coordenadas normais é

$$Q_i = \sum_m L_{im}^{-1} R_m,$$

ou, em notação matricial,  $\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{R}$ . Derivando a equação acima em relação a  $R_k$ , obtemos os coeficientes  $\partial Q_i / \partial R_k = L_{ik}^{-1}$ , que substituídos na Eq. 8 produzem (12)

$$\left( \frac{\partial P_\sigma}{\partial R_k} \right)_0 = \sum_i L_{ik}^{-1} (\partial P_\sigma / \partial Q_i)_0 \quad \text{ou} \quad \underline{P}_R = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1}. \quad (12)$$

Os elementos da matriz  $\underline{L}^{-1}$  podem ser calculados através das constantes de força que aparecem na função potencial, resolvendo-se a equação secular, que pode ser escrita  $\text{Det}(\underline{GF} - \underline{1}\lambda) = 0$ , onde  $\underline{G}^{-1}$  é a matriz de energia cinética,  $\underline{1}$  é a matriz identidade e  $\underline{F}$  é a matriz das constantes de força. A cada raiz  $\lambda_i$  do determinante secular corresponde uma coluna da matriz  $\underline{L}$ , de tal forma que seja satisfeita a equação  $\underline{GF}\underline{L} = \underline{L}\underline{\Lambda}$ , onde  $\underline{\Lambda}$  é a matriz diagonal dos  $3N-5$  ou  $3N-6$  valores  $\lambda_i$ .

Todos estes cálculos que acabamos de ver são longos e traba

lhosos, envolvendo matrizes de ordem  $(3N-6)$  ou maiores, onde  $N$  é o número de átomos na molécula. Os mesmos resultados podem ser obtidos, mas com um trabalho de cálculo muito menor, se utilizarmos a teoria de grupo, pois estas grandes matrizes  $(G, F, L)$  são então, frequentemente, fatoradas em pequenos blocos<sup>(17)</sup>. Também, a simetria, juntamente com a geometria molecular, pode ser usada para determinar o número de frequências fundamentais, o número de degenerações correspondentes a cada frequência e as regras de seleção para o espectro no infravermelho, além de outras informações úteis<sup>(2,17)</sup>. Considerando-se evidente a utilidade do uso da teoria de grupo, consideramos então justificada a introdução das coordenadas de simetria. Em termos das derivadas dos momentos dipolares, ao introduzirmos as coordenadas de simetria, e usando a Eq. (11), temos

$$\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial R_k} = \sum_i \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i}{\partial R_k} = \sum_i \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i} \sum_j \frac{\partial Q_i}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial R_k} = \sum_j \left( \sum_i \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i} \frac{\partial Q_i}{\partial S_j} \right) \frac{\partial S_j}{\partial R_k} = \sum_j \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial R_k}, \quad (13)$$

onde subentendemos que todas as derivadas referem-se à posição de equilíbrio.

Os  $\partial Q_i / \partial S_j$  são os elementos de transformação das coordenadas de simetria para as coordenadas normais, cuja equação de transformação é  $Q_i = \sum_m L_{im}^{-1} S_m$  ou, em notação matricial,  $\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{S}$ , onde  $\underline{L}$  é uma matriz que corresponde a  $\underline{L}$ , porém a primeira é frequentemente fatorada em pequenos blocos. Derivando em relação a  $S_j$  e substituindo na Eq. (13), obtemos

$$\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial R_k} = \sum_j \left( \sum_i L_{ij}^{-1} \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Q_i} \right) \frac{\partial S_j}{\partial R_k} = \sum_j \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial S_j} \frac{\partial S_j}{\partial R_k}, \quad (14)$$

logo  $(\partial P_{\sigma} / \partial S_j)_0 = \sum_i L_{ij}^{-1} (\partial P_{\sigma} / \partial Q_i)_0$ , ou ainda, em termos matriciais,

$$\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1}. \quad (15)$$

A matriz  $\underline{P}_S$  tem como elementos as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria dependem da distribuição de carga mas não das massas nucleares, quando o momento dipolar permanente da molécula for nulo. Quando isto não ocorrer, as derivadas relativas aos movimentos de simetria cujas composições vetoriais dos deslocamentos atômicos geram vetores paralelos ao momento dipolar permanente, também não dependem das massas nucleares. Nos outros casos, as derivadas independem das massas nucleares, a menos de uma rotação do vetor momento dipolar permanente. Concluindo, os valores de  $(\partial \vec{P} / \partial S_j)_0$  são os mesmos para moléculas isotopicamente substituídas, ou no máximo diferem entre si por uma rotação molecular, se as coordenadas de simetria  $S_j$  são definidas do mesmo modo nestas moléculas (ver apêndice). Em comparação, as coordenadas normais e as frequências vibracionais dependem das massas atômicas, e em geral  $(\partial \vec{P} / \partial Q_i)_0$  muda com a substituição isotópica. A eq. (15) será de importância fundamental para o desenvolvimento de todo o nosso trabalho. A matriz de transformação de coordenadas internas para coordenadas de simetria é a matriz  $\underline{U}$ , determinada pelo grupo pontual da molécula, cujos elementos, assim como ocorre com  $\underline{L}$  e  $\underline{L}$ , independem do fato da molécula estar ou não em sua posição de equilíbrio. Assim,

$$S_j = \sum_m U_{jm} R_m \quad \text{ou} \quad \underline{S} = \underline{U} \underline{R}.$$

Derivando  $S_j$  em relação a  $R_k$  e substituindo o resultado em (13), obtemos

$$\left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial R_k}\right)_0 = \sum_j U_{jk} (\partial P_{\sigma} / \partial S_j)_0 \quad \text{ou} \quad \underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U}$$

Substituindo este resultado na Eq. (14), obtemos

$$\left(\frac{\partial P_{\sigma}}{\partial R_k}\right)_0 = \sum_j \sum_i L_{ij}^{-1} U_{jk} (\partial P_{\sigma} / \partial Q_i)_0 \quad \text{ou} \quad \underline{P}_R = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U}. \quad (16)$$

O momento dipolar  $\vec{P}$  pode ser expresso em termos dos momentos de ligação pela expressão <sup>(18)</sup>  $\vec{P} = \sum_i p_i \vec{e}_i$ , onde  $p_i$  é o módulo do momento atribuído à  $i$ ésima ligação e  $\vec{e}_i$  é um vetor unitário definindo a direção desta ligação. Diferenciando a equação acima, tem-se

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial R_j} = \sum_i (\partial p_i / \partial R_j) \vec{e}_i + \sum_i p_i (\partial \vec{e}_i / \partial R_j).$$

Conforme o modelo do momento de ligação original <sup>(18)</sup>, os termos em que  $i$  e  $j$  se referem a ligações diferentes de uma molécula  $i \neq j$  seriam todos nulos. Além disto, se  $R_j$  fosse um estiramento  $\partial \vec{e}_i / \partial R_j = 0$  e, se  $R_j$  fosse uma deformação angular,  $\partial p_i / \partial R_j = 0$ . Na verdade, em vários casos os termos de interação na equação anterior são tão significativos quanto os termos que contêm elementos relativos a uma única ligação. Por isto, o modelo do momento de ligação não parece, a princípio, satisfatório para a interpretação das intensidades experimentais.

Afortunadamente, surge um modelo alternativo, baseado no átomo ao invés de nas ligações químicas. Biarge, Herranz e Morcillo <sup>(6)</sup> sugeriram expressar as derivadas do momento dipolar em termos de um conjunto de tensores polares atômicos, que fornecem as variações do momento dipolar em relação aos deslocamentos cartesianos dos átomos. Uma grande vantagem de tal representação é que, usando um sistema comum de coordenadas, torna-se viável a comparação dos resultados obtidos em diferentes moléculas. Para

chegarmos aos tensores polares atômicos, devemos efetuar mais uma transformação de coordenadas. Convém lembrar que, para deslocamentos infinitesimais, as coordenadas internas estão linearmente relacionadas aos deslocamentos cartesianos. Entretanto, existem  $3N-5$  ou  $3N-6$  coordenadas internas linearmente independentes, porque elas referem-se a movimentos vibracionais, que por hipótese excluem as 5 ou 6 coordenadas independentes relativas à rotação e à translação do sistema. Assim, em relação a um sistema de eixos fixo no espaço (sistema de laboratório), os movimentos moleculares de translação e rotação, definidos por cinco ou seis novas coordenadas  $\rho_i$ , três relativas à translação (valores das três componentes cartesianas do vetor momento linear) e duas ou três relativas à rotação (valores das componentes cartesianas do vetor momento angular), devem ser incluídos. Estamos indo de um sistema de  $(3N-5)$  ou  $(3N-6)$  coordenadas internas, onde os cinco ou seis valores  $\rho_i$  por definição são nulos, para outro com  $3N$  coordenadas cartesianas, onde os valores  $\rho_i$  são variáveis. Por isto, a matriz  $\underline{R}$  será acrescida das cinco ou seis novas coordenadas  $\rho_i$  (na prática, usamos as 5 ou 6 condições de Eckart)<sup>(4)</sup>. A matriz de transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas internas é dada por

$$\begin{bmatrix} \underline{R} \\ \rho \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{B} \\ \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{X} \end{bmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{bmatrix} \underline{X} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{A} \\ \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{R} \\ \rho \end{bmatrix}, \quad \text{onde } \beta_{ki} = \partial \rho_k / \partial X_i. \quad (17)$$

Temos então que

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P_\sigma}{\partial X_i} \right)_0 &= \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial P_\sigma}{\partial R_k} \right)_0 \left( \frac{\partial R_k}{\partial X_i} \right)_0 + \sum_{k=1}^6 \left( \frac{\partial P_\sigma}{\partial \rho_k} \right)_0 \left( \frac{\partial \rho_k}{\partial X_i} \right)_0 = \\ &= \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial P_\sigma}{\partial R_k} \right)_0 B_{ki} + \sum_{k=1}^6 \left( \frac{\partial P_\sigma}{\partial \rho_k} \right)_0 \beta_{ki}. \end{aligned}$$

Salientamos que  $\frac{\partial P_\sigma}{\partial \rho_i} = 0$  para translações, pois a translação da molécula como um todo não modifica seu momento dipolar. Em termos matriciais, o resultado acima será escrito da forma<sup>(12)</sup>

$$\underline{P}_X = \underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} \quad \text{ou} \quad \underline{P}_X = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta}. \quad (18)$$

Portanto, usando-se esta equação, pode-se obter o tensor polar  $\underline{P}_X$ , a partir de dados experimentais de intensidades infravermelhas. A primeira parcela da Eq. (18), fornece a contribuição do movimento vibracional ao tensor polar, enquanto que a segunda relaciona-se com a influência da rotação molecular ao redor dos eixos principais de inércia, no tensor polar. Para moléculas apolares, cujo momento dipolar permanente é igual a zero, esta última parcela é nula. Note-se que  $\underline{P}_X$  pode ser transformado em  $\underline{P}_Q$ , usando-se as relações inversas, ou seja,

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_R \underline{U}^{-1} \underline{L} = \underline{P}_X \underline{A} \underline{U}^{-1} \underline{L}. \quad (19)$$

A matriz  $\underline{P}_X$  tem  $3N$  colunas, uma para cada coordenada cartesiana de cada átomo da molécula, enquanto que  $\underline{P}_Q$ ,  $\underline{P}_S$  e  $\underline{P}_R$  tem  $(3N-5)$  ou  $(3N-6)$  colunas, tendo todas elas três linhas. Quando existe suficiente simetria molecular, cada derivada do vetor momento dipolar, em relação a qualquer coordenada normal, tem a mesma direção de um dos eixos principais de inércia da molécula. Por isto, as direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  em que decompos o vetor  $\vec{P}$ , devem coincidir com os eixos principais de inércia. Neste caso, cada modo normal de vibração corresponderá à variação de apenas uma componente do vetor momento dipolar. Admitindo-se suficiente simetria podemos, portanto, considerar que cada coluna da matriz  $\underline{P}_Q$  apresenta apenas um elemento não nulo, de sinal indeterminado. O sistema de base cartesiano fixo no espaço deverá ter seus eixos paralelos aos eixos principais de inércia da molécula quando todos os

$\rho_i$  forem nulos, i.e., se a molécula não estivesse rodando nem se transladando.

Se as coordenadas relativas ao mesmo átomo forem agrupadas em colunas subsequentes, na mesma ordem apresentada pelo vetor coluna  $\underline{X}$  de  $3N$  linhas, a matriz  $\underline{P}_X$  será a justaposição horizontal de  $N$  matrizes  $\underline{P}_X^{(\alpha)}$ , cada uma relativa a um dos átomos da molécula, onde

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} \partial P_x / \partial x_\alpha & \partial P_x / \partial y_\alpha & \partial P_x / \partial z_\alpha \\ \partial P_y / \partial x_\alpha & \partial P_y / \partial y_\alpha & \partial P_y / \partial z_\alpha \\ \partial P_z / \partial x_\alpha & \partial P_z / \partial y_\alpha & \partial P_z / \partial z_\alpha \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad (20)$$

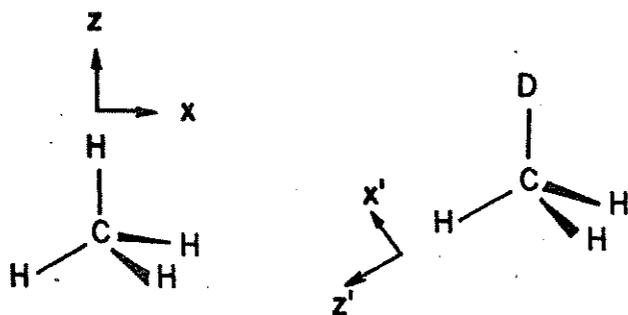
$$\underline{P}_X = \left[ \begin{array}{c|c|c} \underline{P}_X^{(1)} & \underline{P}_X^{(2)} & \dots & \underline{P}_X^{(N)} \end{array} \right]. \quad (21)$$

$\underline{P}_X^{(\alpha)}$  é chamado tensor polar atômico do átomo  $\alpha$  (TPA), enquanto que  $\underline{P}_X$  é o tensor polar molecular<sup>(12)</sup>. O tensor polar atômico, TPA, como definido na Eq.20, nos fornece informações a respeito das razões entre as variações das componentes do vetor momento dipolar, causadas pelo deslocamento atômico cartesiano, a partir da posição de equilíbrio, e este mesmo deslocamento. Os valores numéricos dos elementos do tensor polar atômico dependem da escolha do sistema de coordenadas fixo no espaço. Como já dissemos anteriormente, frequentemente comparamos o TPA de um átomo numa molécula com o TPA do mesmo tipo de átomo em outra molécula. Para tal, ambos os TPA devem referir-se a sistemas de coordenadas análogos, sob o ponto de vista da interpretação física. Por exemplo, fazendo-se uma rotação do sistema de coordenadas fixo no espaço de cada molécula, de tal modo que o novo eixo  $z'$  em todas elas coincida com a direção duma determinada ligação referencial do átomo considerado, se torna possível a comparação dos TPA deste átomo em diversas moléculas diferentes, além de ser mais fácil a interpreta-

ção dos valores numéricos dos elementos do novo tensor polar atômico (veja, como exemplo ilustrativo, a Fig.I.1) <sup>(19)</sup>.

Fig. I.1. Valores experimentais do TPA do hidrogênio, expresso em diferentes sistemas de coordenadas, e do Deutério.

Unidade  $e$



$$P_X^{(H)} = \begin{bmatrix} 0,0203 & -0,0758 & -0,0309 \\ -0,0758 & -0,0672 & -0,0535 \\ -0,0310 & -0,0537 & 0,0423 \end{bmatrix}$$

$$P_{X'}^{(H)} = \begin{bmatrix} 0,0641 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0641 & 0 \\ 0 & 0 & -0,1329 \end{bmatrix}$$

$$P_X^{(D)} = \begin{bmatrix} 0,0640 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0640 & 0 \\ 0 & 0 & -0,1330 \end{bmatrix}$$

Para exemplificar as possíveis interpretações físicas dos TPA notamos que, havendo elementos diferente de zero fora da dia-

gonal, a variação do momento dipolar causada por um deslocamento arbitrário do átomo não está ao longo da direção do deslocamento. Uma razão para que isto ocorra é que o deslocamento do átomo polariza os outros átomos na molécula, produzindo uma resultante de variação do momento dipolar que não é paralela ao movimento do átomo. O TPA possui uma série de propriedades interessantes. Dentre elas vamos citar duas que nos serão úteis mais adiante, no desenvolvimento do nosso trabalho:

- 1) O tensor polar atômico é uma quantidade que permanece invariante, dentro da aproximação de Born Oppenheimer, quando os átomos da molécula são substituídos isotopicamente (por exemplo, átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de deutério). Esta propriedade do TPA é muito útil na determinação dos sinais das  $\partial P_{\sigma} / \partial Q_i$ , pois os TPA de moléculas isotopicamente relacionadas devem ser iguais entre si, a menos do erro experimental (Fig. I.1) <sup>(12)</sup>.
- 2) Para cada tensor polar atômico, podemos definir uma quantidade chamada carga efetiva atômica <sup>(8)</sup>  $\xi_{\alpha}$ , tal que

$$\xi_{\alpha}^2 = \text{Tr} \left[ \underline{P}_X^{(\alpha)} \underline{P}_X^{(\alpha)T} \right]. \quad (22)$$

Uma característica importante da carga efetiva atômica assim definida, é que esta grandeza não varia quando o sistema de coordenadas cartesianas fixo no espaço sofre uma rotação, pois apesar do novo tensor polar atômico ser diferente do anterior, seu traço não varia (Fig. I.1) <sup>(19)</sup>. Além disto, num modelo de cargas pontuais, pode ser mostrado que a carga efetiva é proporcional ao módulo da carga elétrica do respectivo átomo <sup>(20)</sup>. A carga efetiva atômica, como o tensor polar atômico, é invariante à substituição isotópica na molécula, dentro da aproximação de Born Oppenheimer. Outro aspecto importante é que ambos,  $\underline{P}_X^{(\alpha)}$  e  $\xi_{\alpha}$  em muitos casos se por

tam como parâmetros atômicos, transferíveis de uma molécula para outra<sup>(21)</sup>.

Voltando à equação que relaciona as intensidades vibracionais às variações do momento dipolar em relação às coordenadas normais, Eq. (10), percebemos que podemos reescrevê-las em função dos deslocamentos cartesianos<sup>(8)</sup>,

$$\sum_i A_i = \sum_i \Gamma_i \nu_i = K \left\{ \sum_{\alpha} \text{Tr} [P_X^{\alpha} (P_X^{\alpha})^T] / m_{\alpha} - \Omega \right\}, \quad (23)$$

onde  $m_{\alpha}$  é a massa do átomo  $\alpha$  e  $\Omega$  é um termo rotacional que é função das componentes do momento dipolar permanente e dos momentos de inércia,

$$\Omega = (P_y^2 + P_z^2) / I_{xx} + (P_x^2 + P_z^2) / I_{yy} + (P_x^2 + P_y^2) / I_{zz}.$$

Em termos das cargas efetivas atômicas, a Eq. (23) se torna

$$\sum_i A_i = K \left[ \left( \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} \right) - \Omega \right]. \quad (24)$$

A Eq. (24) é a Regra de Soma G de Crawford<sup>(7)</sup> para intensidades, na forma obtida por King<sup>(8)</sup>. A Regra de Soma G é uma ferramenta muito útil para verificar a consistência dos dados experimentais de moléculas isotopicamente relacionadas, e também para prever o valor da soma das intensidades ( $\sum_i A_i$ ) de moléculas isotopicamente relacionadas a uma outra, cujas intensidades experimentais sejam conhecidas.

As Regras de Soma G e F, ambas de Crawford<sup>(7)</sup>, relacionam intensidades vibracionais de diferentes espécies isotópicas e são análogas à Regra do Produto de Teller-Redlich,<sup>(4)</sup> que relaciona frequências. A Regra de Soma F nos diz que a soma das intensidades  $A_i$ , cada uma dividida pelo quadrado de sua respectiva frequência, é isotopicamente invariante para moléculas cujo momento dipolar

permanente é igual a zero. Ambas as regras F e G são baseadas na aproximação biarmônica. A validade delas dependerá portanto da validade desta aproximação. Afortunadamente, os efeitos de anarmonicidade nas intensidades de bandas fundamentais são de segunda ordem, enquanto que os efeitos nas frequências são de primeira ordem<sup>(7)</sup>. Como a Regra de Soma G tem a forma  $\Sigma A_i = \Sigma \Gamma_i \omega_i$ , é de se esperar que ela reflita mais os erros de intensidades relativas aos estiramentos, onde  $\omega_i$  é maior, enquanto que a Regra de Soma F com a forma  $\Sigma \Gamma_i / \omega_i$ , reflete mais os erros nas intensidades relativas às deformações ( $\omega_i$  menor).<sup>(7)</sup>

#### I.4 - Objetivos e Organização da Tese

No capítulo II, introduziremos uma extensão à regra de soma de intensidades de Decius, com a inclusão das correções rotacionais que devem ser feitas para as moléculas com momento dipolar permanente e aplicaremos esta regra a uma série de moléculas, com e sem momento dipolar permanente. Em 1952, época em que a regra foi divulgada, por falta de dados experimentais relativos a intensidades de bandas fundamentais de moléculas na fase gasosa, nem sequer para moléculas apolares a regra, originalmente apresentada para o acetileno, foi testada.

No capítulo III, utilizaremos o fato de que o grupo pontual ao qual a molécula  $\text{SiH}_4$  (ou  $\text{SiD}_4$ ) pertence é mudado, quando ela sofre uma substituição de parte de seus átomos de hidrogênio (ou deutério), para separar as bandas fundamentais superpostas que aparecem no espectro da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ . Serão obtidos os tensores polares atômicos, as cargas efetivas e determinados os sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, para estas moléculas.

No capítulo IV, faremos um trabalho semelhante ao do capítulo anterior, porém com um conjunto de cinco moléculas isotopicamente relacionadas. As bandas fundamentais superpostas dos espectros das moléculas  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$  serão todas separadas, os tensores polares dos átomos H e C serão obtidos, bem como os sinais das derivadas  $\partial P_\sigma / \partial Q_i$ , para as cinco moléculas.

No apêndice, incluiremos considerações a respeito das transformações de coordenadas que rotineiramente efetuamos e um estudo das coordenadas de simetria por nós utilizadas, desde sua obtenção e eliminação de redundâncias até sua transformação em no

vos conjuntos de coordenadas de simetria especiais, necessárias para a comparação dos tensores polares, em relação às coordenadas de simetria, de moléculas isotopicamente relacionadas. Serão analisadas também as consequências que estas mudanças nas coordenadas de simetria causam a diversas matrizes utilizadas no desenvolvimento do nosso trabalho.

CAPÍTULO II

Generalização da Regra de Soma de Intensidades

Decius<sup>(22)</sup> formulou uma regra relacionando as somas das intensidades integradas de absorção das bandas fundamentais dos espectros no infravermelho, para moléculas em fase gasosa não polares e isotopicamente relacionadas. Usando a Regra de Soma G de Crawford<sup>(7)</sup>, introduzida na Eq. (24), faremos uma generalização da Regra de Decius, para incluir moléculas polares<sup>(23)</sup>.

Consideremos a reação química hipotética

$$\sum_S \mu_S S = 0,$$

onde S representa uma substância e  $\mu_S$  o seu coeficiente estequiométrico, que é negativo para reagentes e positivo para produtos. Aplicando a regra de soma G às bandas do espectro infravermelho de cada substância S, multiplicando cada soma de intensidade pelo correspondente  $\mu_S$  e somando sobre todos os s, podemos escrever que

$$\sum_S \mu_S \left( \sum_{i=1}^{t_S} A_{iS} / K \right) = \sum_S \mu_S \left( \sum_{\alpha=1}^{N_S} \xi_{\alpha S}^2 / m_{\alpha} - \Omega_S \right), \quad (25)$$

onde  $t_S$  é o número de bandas fundamentais e  $N_S$  é o número de átomos da molécula s. Se todas as moléculas envolvidas forem isotopicamente relacionadas, então  $N_S = N$ , pois o número de átomos será o mesmo para todas as moléculas, e  $\xi_{\alpha S} = \xi_{\alpha}$ , pois a carga efetiva será invariante (veja capítulo I). Neste caso, a Eq. (25) apresentará a forma simplificada

$$\sum_S \mu_S \left( \sum_{i=1}^{t_S} A_{iS} / K + \Omega_S \right) = \left( \sum_S \mu_S \right) \left( \sum_{\alpha=1}^N \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} \right).$$

Como  $\sum_s \mu_s = 0$  numa reação de substituição isotópica, podemos ainda escrever

$$\sum_s \mu_s \left( \Omega_s + \sum_{i=1}^{t_s} A_{is} / K \right) = 0. \quad (26)$$

Se a molécula é apolar, então o termo correspondente à correção rotacional é igual a zero,  $\Omega=0$ , e a equação acima se reduz à Regra de Soma de Decius<sup>(22)</sup>. Entretanto, a não disponibilidade de dados experimentais em quantidade suficiente, não permitiu testar esta regra em 1952. Aplicamos a Eq. (26) para uma série de substâncias e seus derivados por deuteração. Na Tab. II.1, incluímos os valores das somas de intensidades calculadas através desta equação e os respectivos valores experimentais, para estas substâncias.

O uso da Eq. (26) é equivalente ao uso da Eq. (24). De fato, para cada molécula, esta última equação pode ser rearranjada sob a forma

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_\alpha^2 / m_\alpha = - (p/m_H + q/m_D) \xi_H^2 + (\Omega + \sum_i A_i / K), \quad (27)$$

onde  $p$  e  $q$  são respectivamente o número de átomos de hidrogênio e de deutério na molécula. Se considerarmos  $\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_\alpha^2 / m_\alpha$  e  $\xi_H^2$  como variáveis, a equação acima nada mais é que a equação de uma reta<sup>(24)</sup>. Colocando-se no eixo das abcissas dum gráfico os valores da carga efetiva do hidrogênio, versus  $\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_\alpha^2 / m_\alpha^2$  no eixo das coordenadas, temos uma reta cujos pontos com sentido físico pertencem exclusivamente ao primeiro quadrante. O ponto de intersecção de duas retas ou mais, se cada uma delas corresponder a uma diferente espécie isotópica da mesma molécula, deve existir, se os dados experimentais foram cuidadosamente obtidos. Em outras palavras, para moléculas isotopicamente relacionadas, tanto  $\xi_H^2$  como

$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha}^2/m_{\alpha}$  devem ter valores respectivamente idênticos nas diversas moléculas. As coordenadas deste ponto podem ser algebricamente obtidas. Para isto, consideremos

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha 1}^2/m_{\alpha} = -(p_1/m_H + q_1/m_D)\xi_{1H}^2 + (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K) \quad (28)$$

a equação da reta para uma espécie isotópica e

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha 2}^2/m_{\alpha} = -(p_2/m_H + q_2/m_D)\xi_{2H}^2 + (\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K) \quad (29)$$

a equação da reta para uma segunda molécula isotopicamente relacionada à primeira. Estas duas retas se intersepararão no primeiro quadrante. Assim,

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha 1}^2/m_{\alpha} = \sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha 2}^2/m_{\alpha} = \sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha}^2/m_{\alpha} \quad \text{e} \quad \xi_{\alpha 1}^2 = \xi_{\alpha 2}^2 = \xi_{\alpha}^2.$$

Igualando a Eq. (28) à Eq. (29), obtemos a coordenada do ponto de intersecção no eixo das abcissas,

$$-(p_1/m_H + q_1/m_D)\xi_H^2 + (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K) = -(p_2/m_H + q_2/m_D)\xi_H^2 + (\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K) \quad (30)$$

que, rearranjando-se, fornece

$$\xi_H^2 = \frac{(\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K) - (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K)}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} \quad (31)$$

Resta-nos, agora, encontrar a outra coordenada do ponto de intersecção. Voltando à Eq. (28) [ou à Eq. (29)] e substituindo nela o valor encontrado para  $\xi_H^2$ , temos

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha}^2/m_{\alpha} = -(p_1/m_H + q_1/m_D) \left( \frac{(\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K) - (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K)}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} \right) + (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K), \quad (32)$$

que após ser rearranjada produzirá

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} = \frac{\{ [(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D] + (p_1/m_H + q_1/m_D) \} (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K)}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} - \frac{(p_1/m_H + q_1/m_D) (\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K)}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} \quad (33)$$

ou

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} = \frac{(p_2/m_H + q_2/m_D) (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K) - (p_1/m_H + q_1/m_D) (\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K)}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} \quad (34)$$

Ficam, assim, obtidas as duas coordenadas desejadas, de acordo com as expressões das Eq. 31 e 34. Substituindo estas expressões na Eq. (27), podemos obter o valor da soma das intensidades, incluindo correção rotacional, de uma terceira molécula isotopicamente relacionada às anteriores, i.e., supondo que

$$\sum_{\alpha \neq H, D} \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} = -(p_3/m_H + q_3/m_D) \xi_{\alpha}^2 + (\Omega_3 + \sum_{i=1}^{t_3} A_{i3}/K) \quad (35)$$

seja a equação da reta relativa a uma terceira molécula isotopicamente relacionada às duas anteriores, temos que

$$\Omega_3 + \sum_{i=1}^{t_3} A_{i3}/K = \frac{(p_2/m_H + q_2/m_D) (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K) - (p_1/m_H + q_1/m_D) (\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K)}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} + \frac{(p_3/m_H + q_3/m_D) \left[ (\Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K) - (\Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K) \right]}{(p_2 - p_1)/m_H + (q_2 - q_1)/m_D} \quad (36)$$

Rearranjando, temos

$$\begin{aligned}
 & [(p_1 - p_2)/m_H + (q_1 - q_2)/m_D] \left( \Omega_3 + \sum_{i=1}^{t_3} A_{i3}/K \right) + \\
 & + [(p_2 - p_3)/m_H + (q_2 - q_3)/m_D] \left( \Omega_1 + \sum_{i=1}^{t_1} A_{i1}/K \right) + \\
 & + [(p_3 - p_1)/m_D + (q_3 - q_1)/m_D] \left( \Omega_2 + \sum_{i=1}^{t_2} A_{i2}/K \right) = 0.
 \end{aligned} \tag{37}$$

Chegamos a uma relação interessante entre somas de intensidades, incluindo correções rotacionais para três moléculas isotopicamente relacionadas, cujos coeficientes são respectivamente proporcionais aos coeficientes estequiométricos  $\mu_3$ ,  $\mu_1$  e  $\mu_2$  de uma reação hipotética envolvendo estas três substâncias, que poderia ser representada por  $\sum_{i=1}^3 \mu_i S = 0$ . Assim, a Eq. (37) é a Eq. (26), para três moléculas. Entretanto, a Eq. (37) foi obtida a partir da Eq. (24), o que mostra que o uso da Eq. (26) é equivalente ao uso da Eq. (24), conforme nossa afirmação inicial.

Concluimos, portanto, que a utilização da Eq. (26) é o modo mais rápido e fácil de se aplicar a Regra de Soma G para um conjunto de três ou mais moléculas isotopicamente relacionadas<sup>(23)</sup>, pois tudo o que deve ser feito é apenas calcular os coeficientes estequiométricos de qualquer reação hipotética envolvendo apenas estas próprias moléculas. Cada reação hipotética linearmente independente das outras é uma nova aplicação da Regra de Soma G. Para moléculas polares, a correção rotacional,  $\Omega$ , pode ser facilmente calculada usando a Eq. (9) do trabalho de King et al<sup>(8)</sup>. Também podemos, para cada reação, considerar várias espécies de simetria separadamente. Neste caso, para moléculas polares, a correção rotacional,  $\Omega$ , pode ser separada da forma

$$\Omega = \Omega_{xx} + \Omega_{yy} + \Omega_{zz} \tag{38}$$

onde

$$\Omega_{xx} = p_z^2/I_{yy} + p_y^2/I_{zz} ,$$

$$\Omega_{yy} = p_z^2/I_{xx} + p_x^2/I_{zz} \text{ e}$$

$$\Omega_{zz} = p_y^2/I_{xx} + p_x^2/I_{yy} , \quad (39)$$

sendo  $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$  as componentes do vetor momento dipolar permanente da molécula e  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  e  $I_{zz}$  os elementos da diagonal do tensor momento de inércia da molécula.

Tabela II.1. Valores calculados e experimentais de  $(\Omega + \sum_i A_i)$  (Km/mol)

Molécula	Reação	Calculado <sup>(1)</sup>	Experimental
CH <sub>3</sub> D	$1/2\text{CH}_4 + 1/2\text{CD}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{D}$	88.6±2.6	86.7±1.9 <sup>(2)</sup>
	$2/3\text{CH}_4 + 1/3\text{CD}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{D}$	88.5±3.0	
	$3/4\text{CH}_4 + 1/4\text{CD}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{D}$	90.5±2.6	
CD <sub>3</sub> H	$1/2\text{CD}_4 + 1/2\text{CD}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CD}_3\text{H}$	61.6±1.8	57.4±2.9 <sup>(2)</sup>
	$2/3\text{CD}_4 + 1/3\text{CH}_3\text{D} \rightarrow \text{CD}_3\text{H}$	62.2±1.5	
	$3/4\text{CD}_4 + 1/4\text{CH}_4 \rightarrow \text{CD}_3\text{H}$	63.4±1.7	
CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	$1/2\text{CH}_4 + 1/2\text{CD}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{D}_2$	77.0±2.2	73.2±2.2 <sup>(2)</sup>
	$2/3\text{CD}_3\text{H} + 1/3\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{D}_2$	72.9±2.9	
	$2/3\text{CH}_3\text{D} + 1/3\text{CD}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{D}_2$	74.4±1.7	
	$1/4\text{CH}_4 + 1/4\text{CH}_3\text{D} + 1/4\text{CD}_3\text{H} + 1/4\text{CD}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{D}_2$	74.5±2.3	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> D	$1/2\text{CH}_3\text{CH}_3 + 1/2\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{D} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$	185.8±7.5	182.8±9.0 <sup>(3)</sup>
	$2/3\text{CH}_3\text{CH}_3 + 1/3\text{CH}_3\text{CD}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$	187.4±6.8	
CH <sub>3</sub> CD <sub>3</sub>	$1/2\text{CH}_3\text{CH}_3 + 1/2\text{CD}_3\text{CD}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CD}_3$	153.2±5.1	156.9±10.9 <sup>(3)</sup>
CH <sub>2</sub> DCH <sub>2</sub> D	$2/3\text{CH}_3\text{CH}_3 + 1/3\text{CD}_3\text{CD}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{DCH}_2\text{D}$	170.0±5.0	169.0±10.2 <sup>(3)</sup>
CH <sub>2</sub> DBr	$1/2\text{CH}_3\text{Br} + 1/2\text{CHD}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{DBr}$	69.6±2.2	67.6±1.5 <sup>(4)</sup>
	$2/3\text{CH}_3\text{Br} + 1/3\text{CD}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2\text{DBr}$	65.8±1.8	
CHD <sub>2</sub> Br	$1/2\text{CD}_3\text{Br} + 1/2\text{CH}_2\text{DBr} \rightarrow \text{CHD}_2\text{Br}$	55.9±1.4	62.5±2.0 <sup>(4)</sup>
	$2/3\text{CD}_3\text{Br} + 1/3\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CHD}_2\text{Br}$	55.0±1.6	
t-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	$1/2\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{C}_2\text{D}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	97.6±1.4	98.4±1.3 <sup>(5)</sup>
c-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	$1/2\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{C}_2\text{D}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	97.6±1.4	109.9±2.3 <sup>(5)</sup>
CHDCF <sub>2</sub>	$1/2\text{CH}_2\text{CF}_2 + 1/2\text{CD}_2\text{CF}_2 \rightarrow \text{CHDCF}_2$	581.7±60.3	534.3±8.8 <sup>(6)</sup>

(1) Veja Eq.(26)

(2) Ref.(25)

(3) Ref.(26)

(4) Ref.(27) para  $\sum_i A_i$  e Ref.(28) para  $\Omega$ 

(5) Ref.(29)

(6) Ref.(30) para  $\sum_i A_i$ .  $\Omega$  foi calculado por nós.

## CAPÍTULO III

Intensidades Infravermelhas dos Silanos e  
Separação de Bandas FundamentaisIII.1 - Introdução

Utilizamos condições de simetria (veja Apêndice) e as Regras de Soma G e F de Crawford introduzidas no capítulo I, para separar as bandas fundamentais superpostas e determinar os sinais corretos das derivadas do momento dipolar das espécies isotopicamente relacionadas  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiD}_4$  e  $\text{SiD}_3\text{H}$ . Convém salientar, desde já, que a espécie parcialmente deuterada,  $\text{SiD}_3\text{H}$ , tem simetria molecular  $C_{3v}$ , enquanto que a simetria eletrônica das três moléculas  $T_d$ , pois não é alterada pela substituição isotópica. As derivadas das componentes do vetor momento dipolar em relação às coordenadas normais, cujos valores são os elementos da matriz  $\underline{P}_Q$ , dependem das massas atômicas, referindo-se portanto, na espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , à simetria  $C_{3v}$  da molécula. Entretanto, como estas moléculas não têm momento dipolar permanente, os elementos das matrizes  $\underline{P}_S$  não dependem das massas atômicas, referindo-se à simetria eletrônica das moléculas,  $T_d$  (veja capítulo I). Como as matrizes  $\underline{P}_Q$  e  $\underline{P}_S$  estão relacionadas pela matriz  $\underline{L}$  [Eq. (15)], calculando-se esta última matriz e usando-se informações contidas na matriz  $\underline{P}_S$ , cuja simetria é maior do que a da matriz  $\underline{P}_Q$ , podem ser obtidas relações entre os elementos da matriz  $\underline{P}_Q$ , para a espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ . Estas relações, conjuntamente com os valores das intensidades experimentais das bandas fundamentais, isoladas e superpostas, que ocorrem no espectro da molécula parcialmente deuterada, permitem o estabelecimento das razões de separação das bandas superpostas. As pre

cisões das razões calculadas dependem exclusivamente das precisões dos dados utilizados, referentes à geometria molecular, às constantes de força e às intensidades das bandas. Por isto, as razões de separação calculadas por este método não introduzem, no problema da interpretação das intensidades das bandas de espectros no infravermelho, um novo fator de incerteza. Esta é uma característica que distingue o método aqui proposto de todos os outros atualmente conhecidos<sup>(31)</sup>. Uma vez efetuada a separação, os elementos encontrados para a matriz  $\underline{P}_Q$  da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , devem satisfazer às Regras de Soma F e G para as outras espécies isotopicamente relacionadas,  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ . Obtivemos, também, os conjuntos de sinais dos elementos de  $\underline{P}_Q$  para  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiD}_4$  e  $\text{SiD}_3\text{H}$  que produzem um único tensor polar,  $\underline{P}_X$ , dentro do erro experimental (veja capítulo I). A escolha dos sinais dos elementos da matriz  $\underline{P}_Q$  foi confirmada através de cálculos mecânico-quânticos semi-empíricos (CNDO/2, programa CINDOM<sup>(35)</sup>).

### III.2 - Dados Experimentais

Dados experimentais no infravermelho, para silanos no estado gasoso, foram publicados quase que simultaneamente por Levin & King<sup>(32)</sup> e Ball & McKean<sup>(33)</sup>. Levin e King obtiveram as intensidades das bandas fundamentais de absorção, usando o método Wilson-Wells-Penner-Weber. Conforme estes autores, as substâncias foram apropriadamente preparadas e purificadas, de tal modo que seja o  $\text{SiH}_4$  como o  $\text{SiD}_4$  estavam livres de impurezas que pudessem ser detectadas no espectro, mas o  $\text{SiD}_3\text{H}$  continha pequena quantidade de  $\text{SiH}_2\text{D}_2$ , estimada em menos que 2%. Esta impureza foi ignorada nas medidas das intensidades. Todas as bandas de absorção foram alargadas (veja capítulo I), utilizando-se uma pressão total na célula de 1000 psi, usando nitrogênio seco livre de oxigênio, como gas inerte. Foi traçado o contorno de cada banda, iniciado em um número de onda aproximadamente  $40\text{ cm}^{-1}$  antes de detectado o primeiro sinal de absorção, e indo-se até números de onda  $40\text{ cm}^{-1}$  acima dos maiores registrados na banda. Após 45 minutos, um espectro foi superposto para cada contorno, com o intuito de testar a reprodutibilidade do espectro e detectar vasamentos e a homogeneidade na mistura gasosa da célula. Quando as bandas de absorção foram satisfatoriamente reproduzidas, tirou-se uma média das densidades óticas obtidas e calculou-se então as intensidades integradas. Após análise dos resultados, cinco das oito intensidades medidas satisfizeram o critério da lei de Beer satisfatoriamente (veja capítulo I). As bandas  $\nu_3$  da molécula  $\text{SiD}_4$  e  $\nu_6$  da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , não satisfizeram a lei de Beer (as retas não passaram pela origem). As bandas sobrepostas  $\nu_3\nu_4$  na espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , também produziram resultados estranhos, segundo os próprios autores. Na Tabela III.1, temos os resultados experimentais obtidos

por Levin & King.

Antes de interpretarmos estas intensidades, faremos um comentário a respeito das intensidades obtidas por Ball & McKean<sup>(33)</sup>. Como no caso anterior, as amostras de  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$  foram obtidas por redução do haleto de silício em meio etéreo. A amostra de  $\text{SiD}_4$  obtida continha pequena quantidade de  $\text{SiD}_3\text{H}$ . Foi então preparada uma terceira amostra, de  $\text{SiD}_3\text{H}$ , de modo semelhante, para que o efeito da impureza fosse avaliado. Esta amostra continha, segundo os autores, quantidades desprezíveis de  $\text{SiD}_2\text{H}_2$ . As pressões de alargamento foram 1200 psi para  $\nu_2$ , tanto na espécie  $\text{SiH}_4$  como na espécie  $\text{SiD}_4$ , e 800 psi para  $\nu_3$ , em ambas as espécies. As bandas  $\nu_2$  e  $\nu_3$ , da espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , satisfizeram ao critério da lei Beer, sendo que o mesmo não ocorreu para ambas, na espécie  $\text{SiH}_4$ . Uma banda na região de  $2200 \text{ cm}^{-1}$  foi observada no espectro do  $\text{SiD}_4$  gasoso, que era claramente devida à impureza  $\text{SiD}_3\text{H}$ . A concentração desta impureza e seus efeitos nas intensidades do  $\text{SiD}_4$  foram determinados, através das intensidades medidas para a espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ . A concentração da impureza na amostra de  $\text{SiD}_4$  foi calculada em 5%, de modo que foram feitas as correções necessárias, nas intensidades do  $\text{SiD}_4$ . Os resultados finais de intensidade estão na Tabela III.2., juntamente com as respectivas frequências harmônicas.

Ambos os grupos de autores testaram a interconsistência dos seus dados experimentais, através da regra de soma F, cujos valores estão listados nas Tabelas III.1 e III.2. Note-se que, para os dados de Levin & King, existe uma diferença de aproximadamente 17% entre os resultados da Regra de Soma F para as duas espécies,  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ , enquanto que esta diferença é de apenas 2% para os resultados de Ball & McKean. Entretanto, este fato apenas não

Tabela III.1. Intensidades Fundamentais, frequências harmônicas e regra de soma F dos silanos [ref. (32)]

		$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{\text{obs}} \times 10^{-3}$ (cm <sup>2</sup> /mol)	$\Sigma \Gamma_i / \omega_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
SiH <sub>4</sub>	$\nu_2$	2319	14,63±0,41	40,6
	$\nu_3$	945	32,42±2,37	
SiD <sub>4</sub>	$\nu_2$	1665	7,96±0,21	33,4
	$\nu_3$	699	20,04±1,22	
SiD <sub>3</sub> H	$\nu_2$	2326	3,01±0,06	37,0
	$\nu_6$	867	9,46±0,23	
	$\nu_1 \nu_5$	1677 1670	7,64±0,15	
	$\nu_3 \nu_4$	699 694	14,11±1,40	

Tabela III.2. Intensidades Fundamentais, frequências harmônicas e regra de soma F dos silanos [ref. (33)]

		$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{\text{obs}} \times 10^{-3}$ * (cm <sup>2</sup> /mol)	$\Sigma \Gamma_i / \omega_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
SiH <sub>4</sub>	$\nu_2$	2312.0	13,86	52,54
	$\nu_3$	939.5	43,74	
SiD <sub>4</sub>	$\nu_2$	1672.9	11,06	51,39
	$\nu_3$	689.4	30,87	
SiD <sub>3</sub> H	$\nu_2$	2200**	4,40	-
	$\nu_6$	-	-	
	$\nu_1 \nu_5$	1600**	8,30	
	$\nu_3 \nu_4$	680**	19,90	

\* Foi atribuído um erro de 5% nas intensidades

\*\* As frequências harmônicas não foram apresentadas

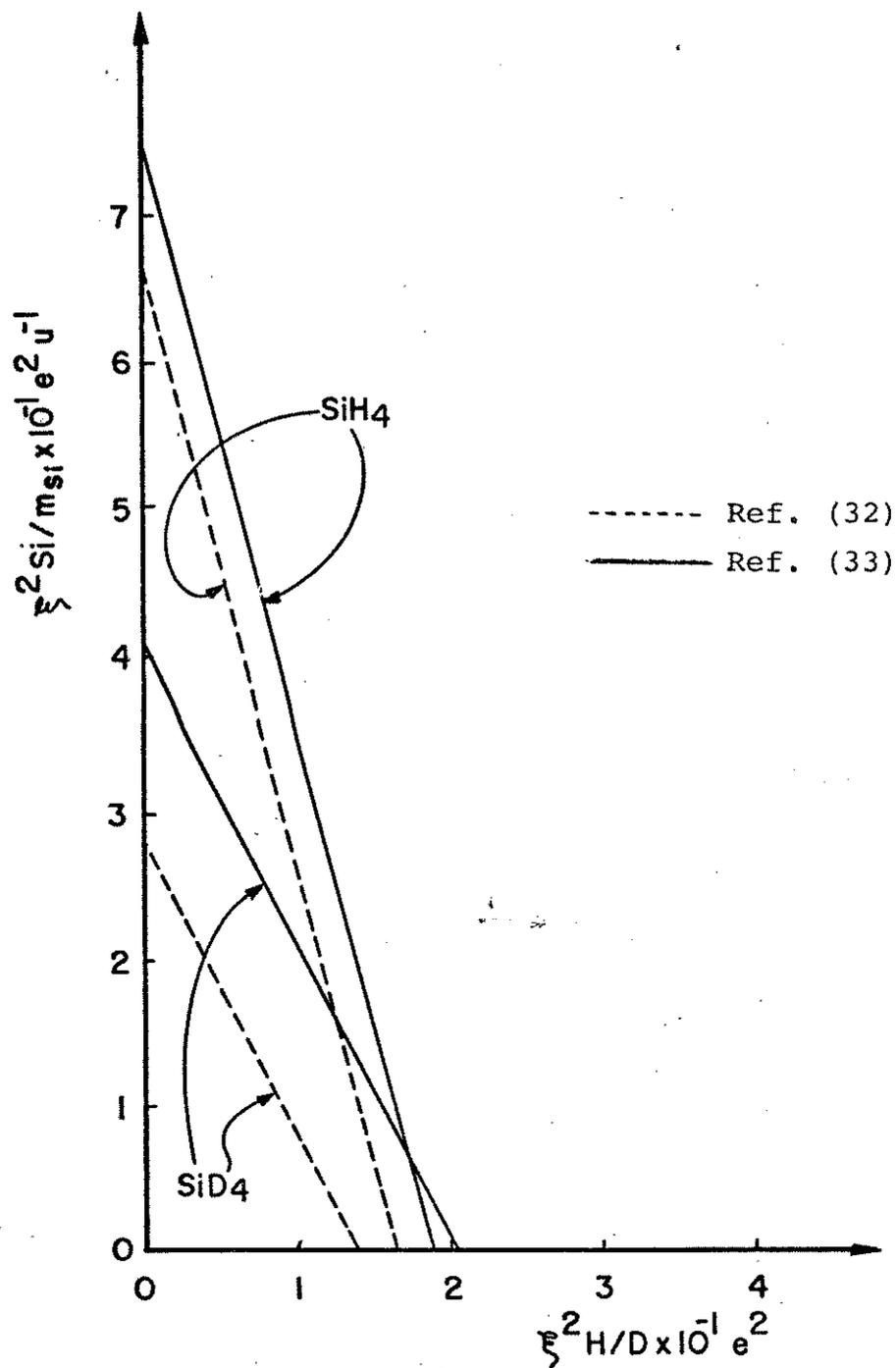


Fig. III.1. Representação gráfica da Regra de Soma G para Silanos nos permite afirmar que os resultados publicados por Ball & Mckean sejam mais corretos. Tornar-se útil, então, aplicarmos a regra de soma G, para termos uma visão mais clara a respeito destes conjuntos de valores experimentais. Isto é feito Fig. III.1, onde optou-se pela forma gráfica desta regra de soma (veja capítulo I). Note-se, nesta figura, que a Regra de Soma G não é satisfeita para as intensidades publicadas na Ref. (32), pois deveria

existir um ponto de intersecção entre as linhas, no primeiro quadrante. Concluimos portanto que, ou a soma das intensidades para as moléculas  $\text{SiH}_4$  está pelo menos 15% maior do que deveria, ou a soma para  $\text{SiD}_4$  está pelo menos 16% menor, ou existem imprecisões nos valores de ambas as somas de intensidades. Convém lembrar que a intensidade da banda  $\nu_3$ , da espécie  $\text{SiD}_4$ , não satisfaz a lei de Beer, o que parece indicar que há uma maior probabilidade, de que o erro detectado na Fig. II.1 seja causado pela soma das intensidades da espécie  $\text{SiD}_4$ . Comparando os dados experimentais das duas referências (32, 33), verificamos que a maior discrepância ocorre exatamente para a banda  $\nu_3$  da molécula  $\text{SiD}_4$ , que está 50% maior na Ref (33). Outro motivo para se suspeitar das intensidades da molécula  $\text{SiD}_4$  é que, embora as amostras de  $\text{SiD}_4$  tenham sido preparadas de modo semelhante por ambos os grupos, não há referência, no trabalho de Levin & King, à impureza de  $\text{SiD}_3\text{H}$  na amostra de  $\text{SiD}_4$ . Note-se que a frequência  $\nu_3 = 681 \text{ cm}^{-1}$ , na molécula  $\text{SiD}_4$ , é muito semelhante às frequências  $\nu_3 = 683 \text{ cm}^{-1}$  na molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$  e, conforme os autores, seja a banda  $\nu_3$  da espécie  $\text{SiD}_4$  como a banda superposta  $\nu_3\nu_4$ , da espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , não satisfazem a lei de Beer. Entretanto, a banda  $\nu_6 = 852 \text{ cm}^{-1}$ , da espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , distante aproximadamente  $170 \text{ cm}^{-1}$ , também não satisfaz esta lei. Embora a frequência  $\nu_2 = 1597 \text{ cm}^{-1}$ , da molécula  $\text{SiD}_4$ , e as frequências  $\nu_1 = 1573 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_5 = 1598 \text{ cm}^{-1}$ , da espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , também sejam muito próximas, a intensidade das bandas nas duas espécies é aproximadamente a mesma (veja Tab. III.1), logo a impureza, se existente, praticamente não iria interferir na precisão das medidas. De fato, as intensidades destas bandas satisfazem a lei de Beer, conforme os autores.

Voltando à Fig. III.1, pode-se ver claramente que as inten-

sidades medidas por Ball & McKean nos dão um valor para a carga efetiva do hidrogênio isotopicamente invariante (ponto de intersecção entre as duas linhas), que é aproximadamente  $0,415e$ . Daremos, portanto, maior ênfase às intensidades da Ref. (33). Para a espécie  $\text{SiD}_3\text{H}$ , quatro valores de intensidades experimentais são divulgados na Ref. (32), enquanto que somente três são apresentados na Ref. (33). Através da regra de soma G, concluímos que a intensidade da banda na região próxima de  $850\text{ cm}^{-1}$  não pode ser desprezada, a não ser que admitamos erros muito grandes nas outras intensidades. Talvez, não tenha havido grande interesse dos autores por esta banda, porque eles demonstraram preocupação pelas intensidades da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$  apenas para corrigir o espectro da molécula  $\text{SiD}_4$ . Uma vez que esta banda não afeta tal espectro, ela não despertou o interesse do autor. Entretanto, o estiramento em  $\nu_2$ , longe de qualquer banda do  $\text{SiD}_4$ , teve sua intensidade publicada.

### III.3 - Interpretação das intensidades.

Já foi visto anteriormente (capítulo I) que, para interpretar as intensidades experimentais, é necessário o conhecimento das coordenadas normais. Na Fig. III.2, mostramos o sistema cartesiano e as coordenadas internas que escolhemos, para as moléculas  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiD}_4$  e  $\text{SiD}_3\text{H}$ . Na tabela III.3, a partir destas coordenadas, temos uma definição arbitrária de possíveis coordenadas, de simetria tetraédrica para  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$  e  $C_{3v}$  para  $\text{SiD}_3\text{H}$ . O comprimento da ligação Si-H, igual a  $1,478\text{\AA}$ , foi tomado da Ref (34). Dois conjuntos de constantes de força, ligeiramente diferentes, também foram utilizados. A diferença nos resultados produzidos pelos dois campos de força é praticamente desprezível, de modo que as constantes de força da Ref. (32), foram arbitrariamente escolhidas. Em consequência, as frequências harmônicas da Ref. (32), foram adotadas.

As moléculas  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$  pertencem ao grupo pontual de simetria  $T_d$ , enquanto que a molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$  pertence ao grupo  $C_{3v}$ . Pelo fato de o grupo pontual  $C_{3v}$  ser um subgrupo do grupo  $T_d$ , podemos encontrar um único conjunto de coordenadas de simetria  $T_d$  e  $C_{3v}$  simultaneamente, que descreva os modos normais de vibração das três moléculas (veja Apêndice). Em outras palavras, através de combinações lineares das coordenadas de simetria apresentadas na Tabela III.3, podemos obter um novo conjunto de coordenadas comuns às simetrias das três espécies. Na tabela III.4, as coordenadas de simetria tetraédrica são correlacionadas às novas coordenadas, que satisfazem ambas as simetrias,  $T_d$  e  $C_{3v}$ , que denominaremos  $T_d-C_{3v}$ . A matriz de transformação das coordenadas de simetria  $T_d$  para as de simetria  $T_d-C_{3v}$ , contém blocos idênticos à

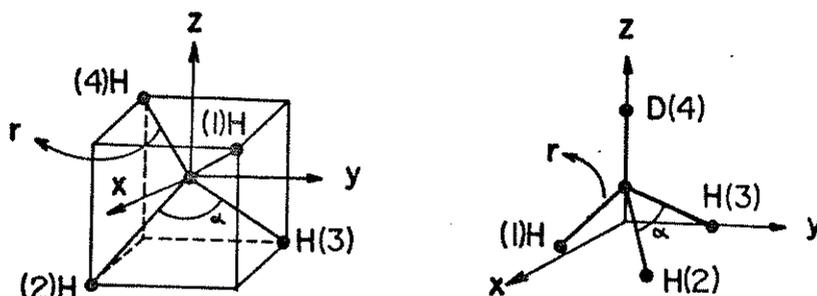


Fig. II. Sistema de eixos e coordenadas de deslocamentos internos dos silanos.

matriz de rotação que transforma os eixos cartesianos, antes coincidentes com os eixos principais de inércia da molécula tetraédrica, para um novo sistema cartesiano, coincidente com os eixos principais de inércia da molécula que possui simetria  $C_{3v}$ . As matrizes  $\underline{Q}$ ,  $\underline{F}$  e  $\underline{L}^{-1}$  para as moléculas  $SiH_4$  e  $SiD_4$ , neste caso, são as mesmas, independentemente das coordenadas de simetria. A matriz  $\underline{P}_S$ , neste caso, também é invariante à transformação das coordenadas de simetria acompanhada da rotação dos eixos cartesianos, enquanto que o tensor polar atômico  $\underline{P}_S$ , não é. Por isto, usando as novas coordenadas de simetria  $C_{3v}-T_d$  e eixos cartesianos coincidentes com os eixos principais de inércia da molécula  $SiD_3H$ , podemos expressar os modos normais de vibração das moléculas  $SiH_4$ ,  $SiD_4$  e  $SiD_3H$  como combinações lineares dos mesmos movimentos de simetria permitindo-se, com isto, a comparação dos valores dos elementos das matrizes  $\underline{P}_S$  das três moléculas. Na tabela III.5,

Tabela III.3 - Coordenadas de simetria,  $T_d$  e  $C_{3v}$

SiH <sub>4</sub> D <sub>4</sub> ( $T_d$ )		SiD <sub>3</sub> H ( $C_{3v}$ )	
Espécie	$S_i$	Espécie	$S_i$
A <sub>1</sub>	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	A <sub>1</sub>	$\Delta r_4$
E	$(2r_{\Delta\alpha_{23}} - r_{\Delta\alpha_{12}} - r_{\Delta\alpha_{13}} + 2r_{\Delta\alpha_{14}} - r_{\Delta\alpha_{24}} - r_{\Delta\alpha_{34}})/\sqrt{12}$	2	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)/\sqrt{3}$
	$(r_{\Delta\alpha_{12}} - r_{\Delta\alpha_{13}} - r_{\Delta\alpha_{24}} + r_{\Delta\alpha_{34}})/2$	3	$(r_{\Delta\alpha_{12}} + r_{\Delta\alpha_{13}} + r_{\Delta\alpha_{23}} - r_{\Delta\alpha_{14}} - r_{\Delta\alpha_{24}} - r_{\Delta\alpha_{34}})/\sqrt{6}$
F <sub>2</sub>	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	4	$(2r_{\Delta\alpha_{23}} - r_{\Delta\alpha_{12}} - r_{\Delta\alpha_{13}})/\sqrt{6}$
	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$	5	$(r_{\Delta\alpha_{12}} - r_{\Delta\alpha_{13}})/\sqrt{2}$
	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$	6	$(2r_{\Delta\alpha_{14}} - r_{\Delta\alpha_{24}} - r_{\Delta\alpha_{34}})/\sqrt{6}$
	$(r_{\Delta\alpha_{12}} - r_{\Delta\alpha_{34}})/\sqrt{2}$	7	$(r_{\Delta\alpha_{24}} - r_{\Delta\alpha_{34}})/\sqrt{2}$
	$(r_{\Delta\alpha_{13}} - r_{\Delta\alpha_{24}})/\sqrt{2}$	8	$(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{6}$
	$(r_{\Delta\alpha_{23}} - r_{\Delta\alpha_{14}})/\sqrt{2}$	9	$(\Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{2}$

Tabela III.4 - Coordenadas de Simetria  $T_d$  e  $T_d - C_{3v}$ 

Espécie $\Gamma$	$T_d$ $S_i$	Espécie $i$	$T_d - C_{3v}$ $S_i$
$A_1$	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	$A_1$	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$
$E$	$(2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12}$	$E$	$(r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{6}$
	$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/2$		$(\Delta 3r_4 - \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{12}$
$F_2$	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	$F_2$	$(2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12}$
	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$		$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/2$
	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$		$(2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - 2r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12}$
	$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{2}$		$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/2$
	$(r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24})/\sqrt{2}$		$(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{6}$
	$(r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14})/\sqrt{2}$		$(\Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{2}$

Tabela III.5 - Matrizes  $\underline{G}$ ,  $\underline{F}$  e  $\underline{L}^{-1}$  dos silanos.

	$\text{SiH}_4$			$\text{SiD}_4$			
$\underline{G}$	$\begin{bmatrix} 1,0396 & 0,0949 \\ 0,0949 & 2,1741 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} 0,5438 & 0,0949 \\ 0,0949 & 1,1826 \end{bmatrix}$	$\text{amu}^{-1}$		
			$(\text{SiD}_3\text{H})$				
	$\begin{bmatrix} 0,6203 & 0,2147 & 0 \\ 0,2147 & 0,9156 & 0,0949 \\ 0 & 0,0949 & 1,1826 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} 1,8609 & 0 & -0,3718 \\ 0 & 0,5438 & 0,0949 \\ -0,3718 & 0,0949 & 1,5544 \end{bmatrix}$			
	Campo de força Ref. (32)			Campo de força Ref. (34)			
$\underline{F}$	$F_{11} = 3,3536$	$F_{22} = 3,0421$		$F_{11} = -$	$F_{22} = 3,03$		
	$F_{23} = -0,2766$	$F_{33} = 0,2682$		$F_{23} = -0,024$	$F_{33} = 0,24 \text{ m dyn / \AA}$		
	$F_{44} = 0,1882$			$F_{44} = -$			
	$\text{SiH}_4$			$\text{SiD}_4$			
	$S_2$	$S_3$		$S_2$	$S_3$		
$\underline{L}^{-1*}$	$\begin{bmatrix} Q_2 & 0,9794 & -0,0983 \\ Q_3 & 0,0805 & 0,6724 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} Q_2 & 1,3654 & -0,1273 \\ Q_3 & 0,0262 & 0,9173 \end{bmatrix}$	$\text{amu}^{-1/2}$		
	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$\text{SiD}_3\text{H}$	$S_4$	$S_5$	$S_6$
	$\begin{bmatrix} Q_1 & -1,2100 & 0,7137 & -0,0665 \\ Q_2 & 0,5401 & 0,8306 & 0,0764 \\ Q_3 & -0,0064 & 0,0159 & 0,9182 \end{bmatrix}$				$\begin{bmatrix} Q_4 & 0,623 & 0,0149 & 0,5960 \\ Q_5 & 0,0074 & 1,3597 & -0,1363 \\ Q_6 & -0,4201 & 0,1027 & 0,5563 \end{bmatrix}$		

\* A matriz  $\underline{L}^{-1}$  foi obtida utilizando o campo de força da Ref. (32).

estão as matrizes  $\underline{Q}$ ,  $\underline{F}$  e  $\underline{L}^{-1}$ , para estas três moléculas.

Para as três espécies isotopicamente relacionados, a matriz  $\underline{P}_{\sim Q}$  tem pelo menos dois elementos nulos em cada coluna, enquanto que a matriz  $\underline{P}_{\sim S}$  tem a forma:

$$\underline{P}_{\sim S} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & X & Y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & Y \\ 0 & X & Y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (39)$$

As matrizes  $\underline{P}_{\sim S}$  e  $\underline{P}_{\sim Q}$  estão relacionadas entre si pela matriz  $\underline{L}^{-1}$  (Veja Eq. (15), no capítulo I), de modo que

$$\underline{P}_{\sim S} = \underline{P}_{\sim Q} \underline{L}^{-1}, \text{ ou}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & X & Y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & X & Y \\ 0 & X & Y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & r & s & b/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & r & s & b/\sqrt{2} \\ p & a & q & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \underline{L}^{-1}, \quad (40)$$

$$pL_{11}^{-1} + aL_{21}^{-1} + qL_{31}^{-1} = 0$$

$$rL_{44}^{-1} + sL_{54}^{-1} + bL_{64}^{-1}/\sqrt{2} = 0$$

$$pL_{12}^{-1} + aL_{22}^{-1} + qL_{32}^{-1} = rL_{45}^{-1} + sL_{55}^{-1} + bL_{65}^{-1}/\sqrt{2} \text{ e}$$

$$pL_{13}^{-1} + aL_{23}^{-1} + qL_{33}^{-1} = rL_{46}^{-1} + sL_{56}^{-1} + bL_{66}^{-1}/\sqrt{2}, \text{ onde}$$

os subíndices 4, 5 e 6 dos elementos da matriz  $\underline{L}^{-1}$  podem ser simultaneamente substituídos por 7, 8 e 9, respectivamente. Os valores encontrados (através do programa GVIB<sup>(36)</sup>) para os elementos da matriz  $\underline{L}^{-1}$ , estão listados na Tabela III.5. Portanto, resolvendo o sistema de equações acima para  $p$ ,  $q$ ,  $r$  e  $s$ , em função de  $a$  e  $b$ , obtemos

$$\begin{aligned}
 p &= 0,446451a - 0,003944b, \\
 q &= -0,016429a + 0,745739b, \\
 r &= -0,010038a + 0,477432b \text{ e} \\
 s &= 0,845128a - 0,051991b.
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

Os dados experimentais da Ref. (32) (Tabela III.1) nos dão os valores de  $a^2$ ,  $b^2$ ,  $p^2 + 2s^2$  e  $q^2 + 2r^2$ . Na Ref. (33), o valor experimental  $b^2 = A_6/K$  não foi divulgado (Tabela III.2).

Usando as intensidades obtidas por Ball & McKean, podemos encontrar as razões de separação das bandas superpostas e fazer uma previsão da intensidade experimental da banda  $\Gamma$ , não divulgada, relativa aos elementos  $b/\sqrt{2}$  da matriz  $\tilde{P}_0$ , resolvendo o sistema de equações (42). Uma das soluções (solução I) foi obtida supondo  $a^2 = A_2/K$  e  $(p^2 + 2s^2) = A_{1,5}/K$  [Eq. (9)]. Dois valores para  $b$  foram obtidos, um dos quais extremamente alto. Através desta solução, conclui-se que  $a$  e  $b$  devem ter os mesmo sinais, isto é, os valores das derivadas  $\partial \tilde{P}/\partial Q_2$  e  $\partial \tilde{P}/\partial Q_6$  tem os mesmos sinais. Obtivemos  $b = 0,514 \text{ eamu}^{-1/2}$ . Um segundo cálculo (solução II) foi efetuado, usando  $a^2 = A_2/K$  e  $(q^2 + 2r^2) = A_{3,4}/K$ . Supondo que  $a$  seja positivo, os valores calculados para  $b$  foram  $b = +0,382 \text{ eamu}^{-1/2}$  e  $b = -0,368 \text{ eamu}^{-1/2}$ . Supondo  $a$  negativo, os sinais dos valores de  $b$  se invertem. Um terceiro cálculo (solução III) também foi efetuado, supondo  $(p^2 + 2s^2) = A_{1,5}/K$  e  $(q^2 + 2r^2) = A_{3,4}/K$ . Este sistema de duas equações quadráticas converge para duas soluções  $|a| = 0,317 \text{ eamu}^{-1/2}$  e  $|b| = 0,382 \text{ eamu}^{-1/2}$ , quando  $a$  e  $b$  têm mesmos sinais, e  $|a| = 0,275 \text{ eamu}^{-1/2}$  e  $|b| = 0,368 \text{ eamu}^{-1/2}$ , quando  $a$  e  $b$  têm sinais opostos. Na tabela III.6, estão relacionados os resultados de  $A_6$  obtidos nas três soluções, incluindo as Regras de Soma G ( $\sum A_i$ ) e F ( $\sum A_i/\omega_i^2$ ). Nesta tabela, os resultados esperados

Tabela III.6 Intensidade  $A_6$  (Km/mol) e Regras de Soma G e F para  $\text{SiD}_3\text{H}$ .

	sol. I	sol. II		sol. III		Exp.
$A_6$	258,0*	142,2*	132,1**	142,2*	132,1**	—
$\Sigma A_i$	638,0*	522,1*	512,0**	517,5*	483,0**	481,0***
$\Sigma A_i/\omega_i^2$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	69,94*	54,4*	53,0**	54,27*	52,63**	52,0***

\* a e b tem mesmos sinais

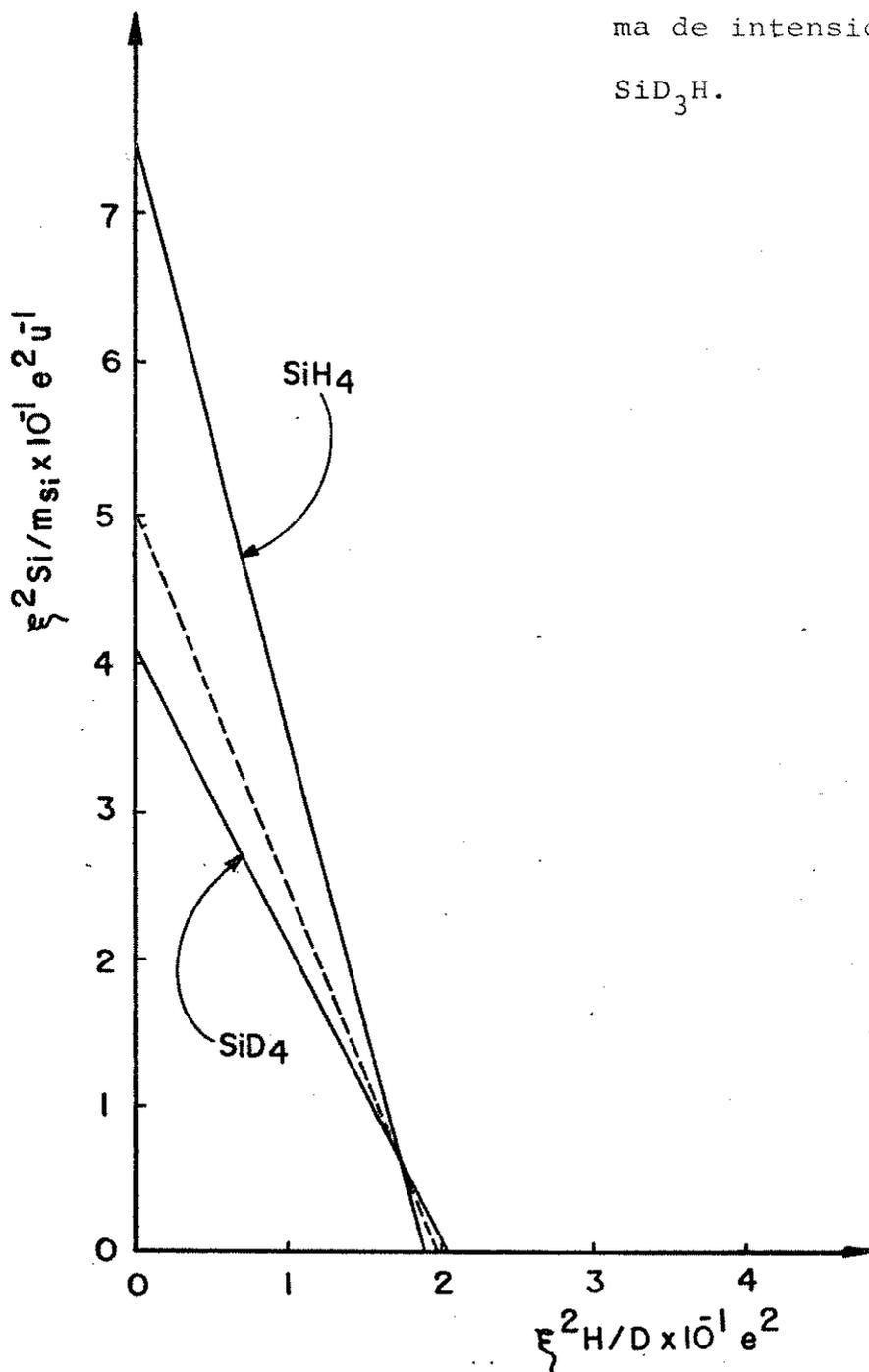
\*\* a e b tem sinais opostos

\*\*\* valor previsto

para as Regras de Soma F e G, foram obtidos do seguinte modo: para a Regra de Soma F, foi considerado o valor correspondente à média dos valores  $\Sigma A_i/\omega_i^2$ , para  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ ; para a Regra de Soma G, o valor obtido veio da forma gráfica da regra G (veja Fig. III.3).

Analisando os resultados da Tabela III.6, vemos que a solução I não satisfaz as Regras de Soma F e G, sendo portanto descartada. Na solução II, obtivemos 2 valores para b, muito próximos entre si em módulo. Supondo que a e b tenham sinais idênticos, os valores para as Regras de Soma diferem respectivamente de 4,6% e 8,5% dos valores esperados. Pode-se utilizar o valor de b proveniente desta solução, para calcular o valor  $A_{1,5}$ . Supondo que a e b tenham sinais idênticos, o resultado obtido para  $A_{1,5} = K(p^2 + 2s^2) = 145,7 \text{ km/mol}$  é 4,9% maior que o valor experimental. Supondo que os valores de a e b tenham sinais opostos, os valores para as regras de soma diferem respectivamente, apenas de 1,9% e 6,4% quando comparados aos valores esperados, porém o valor calculado para  $A_{1,5}$  é 188,1 km/mol, que é 35,5% maior que o valor experimental (note-se

Fig. III.3 - Regra de soma Gp/ silanos  
(Ref. 33). Previsão da soma de intensidades para  $\text{SiD}_3\text{H}$ .



que este é um valor extremamente alto). Ficou então prejudicada, na solução II, a possibilidade de que os valores de  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tivessem sinais opostos entre si. Com respeito à solução III, nota-se que, com uma variação de 4,4% no valor experimental de  $A_2$  e supondo que  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tenham sinais idênticos, esta solução é equivalente à solu-

ã solução II. Supondo que  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tenham sinais opostos, nota-se que os resultados obtidos para as regras de soma são excelentes, mas o valor calculado para  $A_2$  é 27,7% menor que o observado experimentalmente. Por isto, a possibilidade de que  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tenham sinais opostos ficou novamente prejudicada. Na Tabela III.7, são comparados os resultados calculados a partir da solução III, com os respectivos valores experimentais.

Tabela III.7 - Intensidades dos Silanos (km/mol)

	a e b mesmos sinais	a e b sinais opostos	Exp.
$A_2$	97,8	74,0	102,3
$A_6$	142,2	132,1	-
$A_{1,5}$	138,8 $\left\{ \begin{array}{l} 19,1 \\ 119,7 \end{array} \right.$	138,9 $\left\{ \begin{array}{l} 15,1 \\ 123,8 \end{array} \right.$	138,9
$A_{3,4}$	138,8 $\left\{ \begin{array}{l} 62,6 \\ 76,2 \end{array} \right.$	138,0 $\left\{ \begin{array}{l} 75,9 \\ 62,1 \end{array} \right.$	138,6

Foram comparadas as matrizes  $\underline{P}_S$  para todas as combinações possíveis de sinais dos elementos da matriz  $\underline{P}_Q$ , para as moléculas  $\text{SiH}_4, \text{SiD}_4$  e para as intensidades referentes à solução obtida para a molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , cujos sinais de  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  são iguais. Para cada molécula foi então selecionada uma única matriz  $\underline{P}_S$ , tal que as três matrizes escolhidas fossem as mais semelhantes entre si. As diferenças entre os elementos destas três matrizes  $\underline{P}_S$  ficaram dentro do erro experimental propagado a partir das intensidades experimentais, de 5%. Deste modo foi determinado que os elementos das matrizes  $\underline{P}_S$  das três moléculas são todos positivos ou todos negativos (veja capítulo I). Na Tab. III.8, tem-se as matrizes  $\underline{P}_S$  escolhidas.

Tabela III.8 - Matrizes  $P_{\sim S}^*$  (e); Intensidades da Ref. (33) e campo de força da Ref. (34)

	SiH <sub>4</sub>	SiD <sub>4</sub>	SiD <sub>3</sub> H		
estiramento	-0,354	-0,350	-0,367		
deformação	-0,219	-0,215	-0,223		
D <sub>12</sub>	W <sub>12</sub>	D <sub>13</sub>	W <sub>13</sub>	D <sub>23</sub>	W <sub>23</sub>
0,006	74,7	0,013	50,8	0,019	25,4

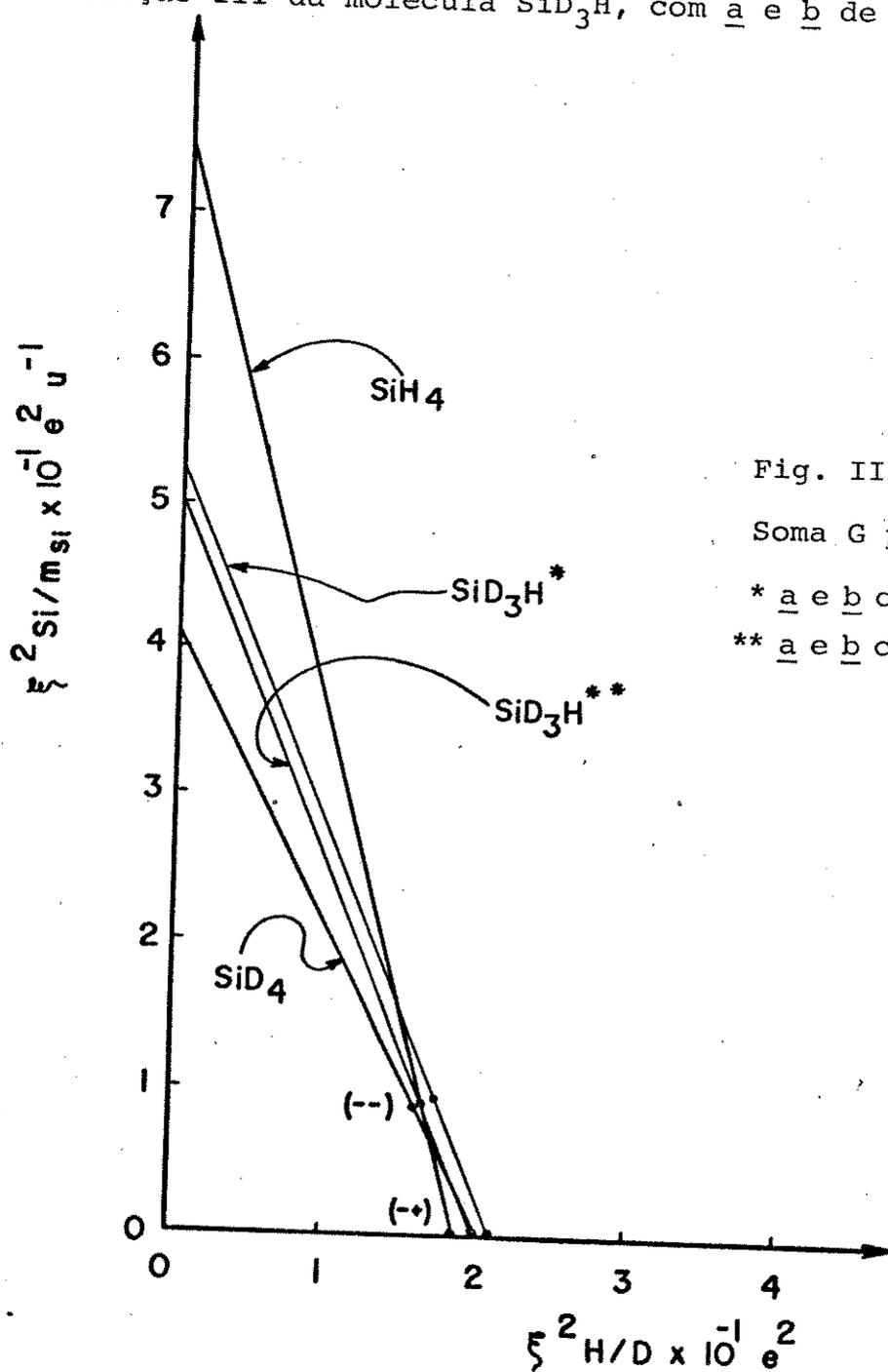
\* Cálculos CNDO/2 indicam que deve ser escolhido o sinal negativo.

Na Tab. III.8 estão incluídos dois indicadores utilizados para testar o grau da invariância isotópica.

O primeiro deles é  $D_{ij} = \left\{ \sum_{r=1}^2 [(\partial \vec{P} / \partial S_r)_i - (\partial \vec{P} / \partial S_r)_j]^2 \right\}^{1/2}$ , que determina a distância entre os conjuntos de valores mais prováveis dos elementos das matrizes  $P_{\sim S}$  das moléculas  $i$  e  $j$ . O segundo indicador é o índice de recobrimento médio  $W_{ij} = \sum_{r=1}^2 (W_r)_{ij} / 2$ , que reflete a precisão do valor de uma intensidade, em relação à intensidade correspondente na espécie isotopicamente relacionada.

A Fig. III.4 nos dá uma visualização da Regra de Soma  $G$ , mostrando a consistência dos sinais escolhidos. Cada matriz  $P_{\sim S}$  na Tab. III.8 correspondê aos valores mais prováveis de  $\xi_{H,D}$  e  $\xi_{Si}$ , representados por um ponto na reta referente à molécula correspondente. Os três pontos estão bem próximos uns dos outros e da intersecção das retas, dentro do erro experimental. Com respeito à solução para as intensidades de SiD<sub>3</sub>H, que correspondem a sinais de a e b opostos, não existe uma matriz  $P_{\sim S}$  para esta molécula, que seja isotopi-

camente invariante com uma das matrizes  $P_S$  de cada uma das moléculas  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ . Quando as matrizes  $P_S$  para todos os conjuntos possíveis de sinais dos elementos da matriz  $P_Q$ , para  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ , são comparados com todos os possíveis conjuntos de derivadas da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , que correspondem à solução de sinais opostos na Tab. III. 7,  $D_{ij}$  indica valores muito altos ( $0,35e$ ) para os elementos mais próximos das matrizes  $P_S$  da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ . Note-se que este valor é dezoito vezes maior que o maior valor de  $D_{ij}$  ( $0,019e$ ) na Tab. III. 8. Mais uma vez conclui-se, então, que  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tem sinais idênticos. Mesmo assim, na Fig. III. 4 foram incluídos os melhores pontos relativos à solução III da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , com  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  de sinais opostos.



Foi utilizado o método semi empírico de orbitais moleculares CNDO/2<sup>(35)</sup> para nos fornecer informações suplementares, a respeito dos sinais dos  $\partial P_O/\partial Q_i$ , confirmando ou não nossa escolha anterior. Para tal, foi utilizada a matriz  $\underline{AU}^{-1}\underline{L}$ , que nos dá as variações nas coordenadas cartesianas, devidas a um deslocamento unitário em cada coordenada normal de vibração. Assim, pudemos obter diretamente  $\partial P_O/\partial Q_i$ . Para a molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , foi confirmado que a e b tem o mesmo sinal. Para  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ , o cálculo indicou sinais negativos para ambos os elementos das respectivas matrizes  $P_Q$ . Destes cálculos resultaram os sinais atribuídos aos elementos das matrizes  $P_S$ , na Tabela III.8.

Os tensores polares isotopicamente invariantes, as cargas efetivas e as razões de separação das bandas superpostas da molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$ , coerentes com a média das matrizes  $P_S$  apresentadas na Tabela III.8, estão na Tabela III.9. Nesta tabela, o elemento da terceira linha e coluna do tensor do átomo de hidrogênio se refere ao estiramento ao longo da ligação molecular, referindo-se portanto os outros dois elementos diagonais a duas deformações angulares ortogonais. Para o átomo de silício, os eixos são os principais de inércia da molécula  $\text{SiH}_4$ .

Tabela III.9 - Tensores polares isotopicamente invariantes e cargas efetivas (*e*).

	Si			H		
$P_{\sim X}$	0.918	0	0	-0.189	0	0
	0	0,918	0	0	-0.189	0
	0	0	0.918	0	0	-0.308
$\xi$	1,59			0,410		
Razão da separação das bandas superpostas para $\text{SiD}_3\text{H}$						
$A_5/A_1 = 6,28$			$A_3/A_4 = 1,22$			

Voltando aos dados experimentais obtidos por Levin & King , ambos os valores de intensidades  $Ka^2 = A_2$  e  $Kb^2 = A_6$  foram observados, de modo que estes valores, substituídos na Eq.(42) nos permitem calcular os valores  $K(p^2 + 2s^2) = A_{1,5}$  e  $K(q^2 + 2r^2) = A_{3,4}$ . Supondo que  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tenham sinais idênticos, os valores calculados para  $A_{1,5}$  e  $A_{3,4}$  são respectivamente 95,64 e 161,37 Km/mol. Supondo que  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tenham sinais opostos, os valores calculados para  $A_{1,5}$  e  $A_{3,4}$  são 134,06 e 170,72 Km/mol, respectivamente. Comparando estes valores com os resultados experimentais, que são  $A_{1,5} = 127,86$  e  $A_{3,4} = 98,28$  Km/mol, nota-se que  $A_{1,5}$  difere de 25% do valor experimental quando  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tem os mesmos sinais e de 5% quando  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  tem sinais opostos. Com respeito à intensidade  $A_{3,4}$ , esta diferença cresce para mais de 64%. Isto nos leva a concluir que os valores das intensidades na Ref(32) são inconsistentes com o campo de força. A matriz  $\underline{P}_S$  escolhida cujos elementos mais se aproximam das duas espécies  $SiH_4$  e  $SiD_4$ , é aquela que corresponde à matriz  $\underline{P}_Q$  com elementos  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$  de sinais contrários. Os resultados estão na Tabela III .

10.

Tabela III.10 - Matrizes  $\underline{P}_S$  (e)\*

	$SiH_4$	$SiD_4$
estiramento	$\pm 0.308$	$\pm 0.285$
bending	$\mp 0.251$	$\mp 0.228$
	$D = 0.033$	$W = 0.0$

\* Intensidades experimentais, frequências harmônicas e campo de força da Ref.(32).

Nesta tabela, os valores referentes à molécula  $\text{SiD}_3\text{H}$  não foram incluídos porque, como já mencionamos anteriormente, quando há inconsistência entre dados experimentais de intensidades e ou campo de força, se torna sem efeito a aplicação do método proposto, baseado nas propriedades de simetria, para separar as bandas sobrepostas<sup>(31)</sup>. Outro método de separação de bandas sobrepostas, baseado na invariância isotópica e nas Regras de Soma F e G<sup>(37)</sup>, também não pode ser aplicado pelo mesmo motivo: as intensidades experimentais não são o suficientemente precisas. O teste para a escolha da melhor matriz  $P_{\sim S}$  isotopicamente invariante, cujo resultado está incluído na Tabela III.10, tem como valor da "distância",  $D = 0.033e$ , que é cinco vezes maior que o valor  $D_{12}$  da Tabela III.8. O índice de recobrimento médio obtido foi nulo ( $W = 0.0$ ) indicando que não há uma superposição entre as suas faixas de erros<sup>(39)</sup>.

### III.4 - Discussão e Conclusões

Tendo-se em mãos os resultados obtidos no item anterior, torna-se interessante uma comparação entre estes resultados e os equivalentes para os hidrocarbonetos ( $\text{CH}_4, \text{CD}_4$ ).

Numa primeira comparação entre valores experimentais de intensidades, nota-se que temos altos valores tanto para o estiramento quanto para a deformação, nas moléculas de silício ( $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ ), em relação aos metanos ( $\text{CH}_4, \text{CD}_4$ )<sup>(25)</sup>. O valor da carga efetiva para o hidrogênio é muito alto ( $0,41e$ ), quando comparado aos valores encontrados para os hidrocarbonetos<sup>(8,24,38)</sup> ( $\sim 0,19e$ ). Para o acetileno, bem como para o gás cianídrico<sup>(6,24)</sup>, os valores das cargas efetivas do hidrogênio ( $\sim 0,32e$  e  $0,38e$  respectivamente) são comparáveis ao encontrado para os silanos. A carga efetiva do silício também é muito alta, se comparada à do carbono ( $\sim 0,02e$ ), embora a carga efetiva do silício, obtida pela aplicação da forma gráfica da Regra de Soma G (Fig.III.3), seja aproximadamente  $1,33e$ , portanto 16% menos que o valor registrado na Tabela III.9, que foi obtido através dos tensores polares. Por outro lado, considerando somente as espécies  $\text{SiH}_4$  e  $\text{SiD}_4$ , conforme a Fig.III-4, a carga efetiva encontrada para o hidrogênio é  $0,41e$ , em concordância total com o valor na tabela III.9.

Outra comparação interessante entre silanos e hidrocarbonetos envolve os sinais das derivadas dos estiramentos e deformações. Através dos dados experimentais dos silanos, concluímos que ambas as derivadas têm o mesmo sinal e, de acordo com os resultados dos cálculos CNDO/2, esta conclusão, oposta à que ocorre com os metanos, é confirmada. Entretanto, cálculos teóricos "ab initio" também confirmam que as derivadas dos estiramentos

e deformações têm mesmos sinais, para os silanos<sup>(40)</sup>.

Em conclusão, acreditamos que ficou demonstrada, nesta parte do trabalho, a importância das propriedades de simetria, tanto na separação das bandas sobrepostas de intensidades infravermelhas experimentais, como na determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar, antes desconhecidos.

Na etapa seguinte do nosso trabalho, a eficiência do método se torna mais evidente, ao lidarmos com cinco moléculas ao invés de três, e separarmos intensidades de bandas sobrepostas em três destas moléculas, ao invés de uma, como fizemos neste capítulo.

## CAPÍTULO IV

Intensidades Infravermelhas dos Metanos  
 Separação de Bandas Fundamentais Superpostas

IV.1. Introdução

Trabalho análogo ao realizado anteriormente para os silanos, foi também efetuado para outro conjunto de moléculas isotopicamente relacionadas entre si, formado pelas cinco espécies,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ . Foram estabelecidas as razões de separação das bandas superpostas que aparecem nas espécies  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , utilizando-se dados experimentais e a queda de simetria que ocorre quando um ou três átomos de hidrogênio da molécula  $\text{CH}_4$  são substituídos por deutérios, caso em que a simetria pontual da molécula é baixada de  $T_d$  para  $C_{3v}$ , e quando dois átomos de hidrogênio são substituídos por deutérios, levando a uma simetria pontual  $C_{2v}$ . Enfatizamos mais uma vez que as comparações entre as matrizes  $\underline{P}_Q$  correspondentes a estas cinco espécies se tornam possíveis desde que utilizemos coordenadas de simetria apropriadas. Foram obtidos também os conjuntos de sinais dos elementos das matrizes  $\underline{P}_Q$  relativas a estas moléculas. Estas matrizes  $\underline{P}_Q$  correspondem, dentro do erro experimental propagado das intensidades, a um único tensor polar  $\underline{P}_X$  para as cinco moléculas. Estes resultados experimentais foram comparados com resultados obtidos através de métodos mecânico-quânticos.

#### IV.2. Dados Experimentais

As intensidades das bandas do metano e de suas espécies deuteradas foram medidas por Saeki & Kondo<sup>(25)</sup>, no estado gasoso, usando um espectrofotômetro do tipo Perkin -Elmer 421, equipado de um registrador digital com resolução de aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Segundo os autores, as amostras foram fornecidas ao laboratório com pureza garantida de 98%. A técnica de alargamento por pressão foi utilizada usando-se duas células de alta pressão. Uma delas, Perkin Elmer, com caminho ótico de 6 cm e pressão máxima de  $16 \text{ kgf/cm}^2$ . A outra, com caminho ótico de 2 cm e pressão máxima de  $60 \text{ kgf/cm}^2$ , foi construída pelo grupo de Saeki & Kondo. Nitrogênio foi o gás inerte utilizado para aumentar a pressão até  $16 \text{ kgf/cm}^2$  para  $\text{CH}_3\text{D}$ ,  $\text{CD}_3\text{H}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$  e até  $44 \text{ kgf/cm}^2$  para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ . Nestas pressões, as estruturas rotacionais das bandas fundamentais das amostras foram suficientemente alargadas, para a largura da fenda correspondente ao poder de resolução igual a  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Os resultados obtidos por Saeki & Kondo estão na Tab.IV.1. Na Fig.IV.1, mostramos o sistema cartesiano que utilizamos, diferente daquele definido por Saeki & Kondo, e as coordenadas internas, iguais às escolhidas por estes autores.

As frequências harmônicas de vibração, introduzidas na Tab.IV.2, provêm do trabalho de Heicklen<sup>(42)</sup> e para a molécula  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , da Ref. 43. O comprimento de ligação C-H foi tomado como sendo  $1,039$ <sup>(34)</sup> Å. Como no caso dos silanos, temos aqui disponíveis dois campos de forças diferentes. Coordenadas normais foram obtidas por Saeki & Kondo, utilizando um campo de forças Urey-Bradley, tendo sido as constantes de força determinadas pelo método dos mínimos quadrados. Estes autores apresentaram para cada uma das cinco moléculas

Tab. IV.1. Freqüências Harmônicas, Intensidades Observadas e Regra de Soma F do Metano e de Seus Derivados Deuterados

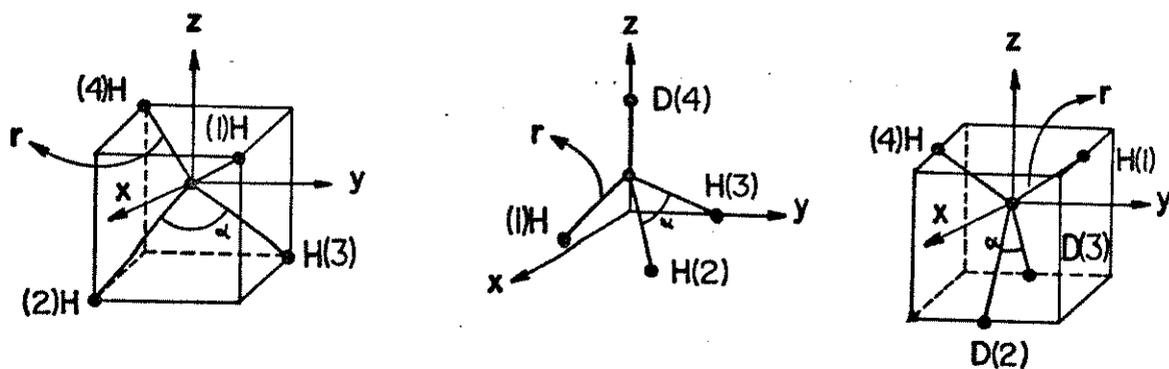
	$\omega_i^*$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma_i \omega_i^{**}$ Km/mol	erro Km/mol	$\Gamma_i / \omega_i^{2***} \times 10^{-16}$ Km <sup>3</sup> /mol)
CH <sub>4</sub>	3158	A <sub>2</sub>	67,96	1,99
	1357	A <sub>3</sub>	36,00	0,97
CD <sub>4</sub>	2337	A <sub>2</sub>	30,08	0,99
	1026	A <sub>3</sub>	19,81	0,35
CH <sub>3</sub> D	3065	A <sub>1,5</sub>	49,25	1,03
	2283	A <sub>2</sub>	6,05	0,23
	1352	A <sub>3,4,6</sub>	31,37	0,62
CD <sub>3</sub> H	3128	A <sub>2</sub>	15,77	0,19
	2262	A <sub>1,5</sub>	20,22	0,28
	1048	A <sub>3,6</sub>	14,72	0,73 (5%)
	1324	A <sub>4</sub>	6,64	0,12
CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	2306	A <sub>1,8</sub>	13,85	0,77
	3151	A <sub>2,5</sub>	33,26	0,86
	1234	A <sub>3,4,6,9</sub>	26,10	0,60

\* Veja Ref. 42; para CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> veja Ref. 43

\*\* Veja Ref. 25

\*\*\* Veja Ref. 38

Fig. IV.1 - Sistema de eixos e coordenadas de deslocamentos internos dos metanos.



las, matrizes que denominaremos  $\underline{L}_S$ , onde o sub-índice  $S$  indica simetrização segundo as coordenadas de simetria por eles definidas. O outro campo de forças disponível, do tipo GFF foi calculado por Duncan & Mills<sup>(34)</sup>. As matrizes  $\underline{L}_m$  e  $\underline{L}_m^{-1}$  foram calculadas por nós<sup>(36)</sup> para as cinco moléculas, utilizando as constantes de força propostas por Duncan & Mills.

Para as moléculas  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CD}_3\text{H}$ , interessa-nos obter matrizes  $\underline{L}$  simetrizadas de acordo com um conjunto de coordenadas de simetria que seja apropriado também para ambas as moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ . De igual forma, a matriz  $\underline{L}$  da molécula  $\text{CH}_2\text{D}_2$  deve ser simetrizada de acordo com um conjunto de coordenadas de simetria apropriado também a ambas as moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$  (Veja Apêndice). Por isto, a partir da matriz  $\underline{L}_S$  da espécie  $\text{CD}_3\text{H}$ , das suas frequências harmônicas  $\omega_i$  e da matriz  $\underline{U}_S$  utilizada por Saeki & Kondo para as moléculas de simetria  $C_{3v}$ , podemos obter a matriz  $\underline{F}$  não simetrizada, e então simetrizá-la de acordo com as coordenadas de simetria desejadas. De fato, a equação secular indica que  $\underline{G}\underline{F}\underline{L}_S = \underline{L}_S\Lambda$ , onde  $\Lambda$  é a matriz diagonal dos parâmetros de frequência  $\lambda = (2\pi\omega)^2$ . Temos ainda que  $\underline{G}_S = \underline{L}_S\underline{L}_S^T$ , portanto, substituindo o valor de  $\underline{G}_S$  na equação secular, obtemos  $\underline{L}_S\underline{L}_S^T\underline{F}\underline{L}_S = \underline{L}_S\Lambda$ . Multiplicando à esquerda ambos os lados por  $\underline{L}_S^{-1}$ , e em seguida por  $(\underline{L}_S^{-1})^T$ , chegamos à relação  $\underline{F}_S\underline{L}_S = (\underline{L}_S^{-1})^T\Lambda$ . Multiplicando novamente ambos os lados, desta vez à direita, por  $\underline{L}_S^{-1}$ , temos então,  $\underline{F}_S = (\underline{L}_S^{-1})^T\Lambda\underline{L}_S^{-1}$ . Como  $\underline{F}_S = \underline{U}_S\underline{F}\underline{U}_S^T$ , substituindo  $\underline{F}_S$  na equação anterior e multiplicando por  $\underline{U}_S$  e  $\underline{U}_S^T$  obtemos  $\underline{F}_S = (\underline{L}_S^{-1}\underline{U}_S)^T\Lambda(\underline{L}_S^{-1}\underline{U}_S)$ , pois  $\underline{U}_S$  é uma matriz ortogonal. De forma análoga, a matriz  $\underline{F}_S$  poderia ser obtida a partir da matriz  $\underline{L}_S$  fornecida por Saeki & Kondo para a molécula  $\text{CH}_3\text{D}$ , utilizando-se a mesma matriz  $\underline{U}_S$  e as frequências  $\omega$  relativas a esta molécula, ou a partir da matriz  $\underline{L}_S$  para  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , usando a matriz  $\underline{U}_S$  de simetria  $C_{2v}$ .

e as frequências correspondentes.

Certamente, em todos os casos devemos sempre obter a mesma matriz  $\underline{F}_S$ , já que foram definidas as mesmas coordenadas internas não simetrizadas para as cinco moléculas e já que o campo de forças é invariante à substituição isotópica dentro da aproximação de Born Oppenheimer. Entretanto, para as moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ , podemos utilizar diretamente as matrizes  $\underline{L}_S$  fornecidas por Saeki & Kondo. Mas para  $\text{CD}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , devemos usar matrizes  $\underline{L}'_S$  diferentes, obtidas a partir da matriz  $\underline{F}'_S = \underline{U}\underline{F}\underline{U}^T$ , onde  $\underline{U}$  define coordenadas de simetria  $\text{C}_{3v}-\text{T}_d$  ou  $\text{C}_{2v}-\text{T}_d$  (veja Apêndice). As matrizes  $\underline{F}'_S$  por nós calculadas para estas três moléculas estão na Tab.IV.2.

Tabela IV.2. Constantes de força ( $\text{mdyn A}^{-1}$ ) utilizando os campos de forças de Duncan & Mills (a) e Saeki & Kondo (b) simetrizadas segundo as Coordenadas de Simetria  $\text{C}_{3v}-\text{T}_d$ .

(a)	(b)
$F'_{11} = 5,4820$	$F'_{11} = 5,4854$
$F'_{22} = 0,4860$	$F'_{22} = 0,48166$
$F'_{33} = 5,3825$	$F'_{33} = 5,2794$
$F'_{34} = -0,2060$	$F'_{34} = -0,0501$
$F'_{44} = 0,4581$	$F'_{44} = 0,4510$

Aplicando as matrizes das constantes de força  $\underline{F}'$  nas respectivas equações seculares, obtemos as matrizes  $\underline{L}'_S^{-1}$  apresentadas na Tab.IV.3. As matrizes  $\underline{L}_m^{-1}$ , obtidas usando o campo de forças de Duncan & Mills<sup>(34)</sup>, também são apresentadas na Tab.IV.3.



As Regras de Soma G e F foram tomadas da ref.(38), exceto para a molécula  $CD_3H$ , cujos valores são os da ref.(25). Portanto, em relação à ref.(38), os valores correspondentes a  $\sum A_i$  e  $\sum A_i/\omega_i^2$  foram substituídos por 57,35 Km/mol e  $22,8 \times 10^{-16}$  Km<sup>3</sup>/mol, respectivamente. Comparando os valores obtidos para a Regra de Soma F, podemos notar que a soma das intensidades experimentais da molécula  $CH_4$  está ligeiramente elevada, fato este também evidente na aplicação da forma gráfica da Regra de Soma G<sup>(38)</sup>. Para a molécula  $CD_3H$  ocorre o inverso, ou seja, a Regra de Soma F nos indica que a soma das intensidades experimentais está ligeiramente baixa, o que também pode ser notado através da Regra de Soma G<sup>(38)</sup>. A regra de soma F pode ser vista na Tab.IV.1, para as cinco moléculas. Como já foi salientado várias vezes antes, necessitamos aqui de dois novos conjuntos de coordenadas de simetria, que nos permitam comparar os tensores polares obtidos em relação a elas,  $\underline{P}_S$  (veja Apêndice).

Pode ser visto no Apêndice que as matrizes  $\underline{P}_S$  relativas às moléculas  $CH_4$  e  $CD_4$  são invariantes a estas transformações de coordenadas, uma vez que elas são constituídas pela justaposição de blocos de terceira ordem, sendo que cada bloco é totalmente degenerado.

Tab. IV. 4. Coordenadas de Simetria  $C_{2v}-T_d$

Simetria  $C_{2v}-T_d$

Simetria  $T_d$

Espécie	$i$	$S_i$	Espécie	$i$	$S_i$
$A_1$	1	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	$A_1$	1	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$
	2	$(2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12}$		2	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/\sqrt{2}$
E	3	$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{34} - r\Delta\alpha_{24})/2$	$A_2$	3	$(2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12}$
	4	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$		4	$(r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14})/\sqrt{2}$
$F_2$	5	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$	$B_1$	5	$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/2$
	6	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$		6	$(\Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{2}$
	7	$(r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14})/\sqrt{2}$		7	$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/2$
	8	$(r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24})/\sqrt{2}$	$B_2$	8	$(\Delta r_1 - \Delta r_4)/\sqrt{2}$
	9	$(r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{2}$		9	$(r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/2$

### IV.3. Separação das Bandas Sobrepostas das Moléculas $\text{CH}_3\text{D}$ , $\text{CD}_3\text{H}$ $\text{CH}_2\text{D}_2$

Ambas as espécies  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CD}_3\text{H}$  pertencem ao grupo pontual  $\text{C}_{3v}$ . Como os tensores polares moleculares em relação às coordenadas de simetria,  $P_S$  destas moléculas são os mesmos que os das espécies  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ , podemos então escrever

$$P_S = P_Q \tilde{L}^{-1} \quad \text{ou}$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & x & y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & y \\ 0 & x & y & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \partial P_x / \partial Q_4 & \partial P_x / \partial Q_5 & \partial P_x / \partial Q_6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \partial P_y / \partial Q_4 & \partial P_y / \partial Q_5 & \partial P_y / \partial Q_6 \\ \partial P_z / \partial Q_1 & \partial P_z / \partial Q_2 & \partial P_z / \partial Q_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \tilde{L}^{-1},$$

onde a matriz  $\tilde{L}^{-1}$  é a matriz relativa à molécula em questão ( $\text{CH}_3\text{D}$  ou  $\text{CD}_3\text{H}$ ). Assim,

$$\partial P_z / \partial Q_1 L_{11}^{-1} + \partial P_z / \partial Q_2 L_{21}^{-1} + \partial P_z / \partial Q_3 L_{31}^{-1} = 0, \quad (42)$$

$$\partial P_x / \partial Q_4 L_{44}^{-1} + \partial P_x / \partial Q_5 L_{54}^{-1} + \partial P_x / \partial Q_6 L_{64}^{-1} = 0,$$

$$\partial P_z / \partial Q_1 L_{12}^{-1} + \partial P_z / \partial Q_2 L_{22}^{-1} + \partial P_z / \partial Q_3 L_{32}^{-1} = \partial P_x / \partial Q_4 L_{45}^{-1} + \partial P_x / \partial Q_5 L_{55}^{-1} + \partial P_x / \partial Q_6 L_{65}^{-1} \quad e$$

$$\partial P_z / \partial Q_1 L_{13}^{-1} + \partial P_z / \partial Q_2 L_{23}^{-1} + \partial P_z / \partial Q_3 L_{33}^{-1} = \partial P_x / \partial Q_4 L_{46}^{-1} + \partial P_x / \partial Q_5 L_{56}^{-1} + \partial P_x / \partial Q_6 L_{66}^{-1},$$

onde os subíndices 4, 5 e 6 dos elementos da matriz  $\tilde{L}^{-1}$  podem ser simultaneamente substituídos por 7, 8 e 9, respectivamente. Os valores numéricos dos elementos das matrizes  $\tilde{L}^{-1}$  estão na Tab. IV.3. Uma vez que lidaremos com várias equações e soluções, será conveniente estudar uma molécula de cada vez. Resolvendo o sistema de equações acima para os diversos  $\partial P_{Q_\sigma} / \partial Q_i$ , obtemos para a molécula  $\text{CH}_3\text{D}$ , em  $D/\bar{A} \text{ amu}^{-1/2}$ , os resultados

Campo Duncan &amp; Mills

Campo Saeki &amp; Kondo

$$\begin{array}{ll}
 \partial P_z / \partial Q_1 = 0,003738b + 0,524157a & \partial P_z / \partial Q_1 = -0,007895b + 0,551811a \\
 \partial P_z / \partial Q_2 = 0,094231b - 0,620554a & \partial P_z / \partial Q_2 = 0,152484b - 0,599273a \\
 \partial P_z / \partial Q_3 = 1,221586b + 0,015675a & \partial P_z / \partial Q_3 = 1,212917b + 0,026557a \\
 \partial P_x / \partial Q_4 = 0,521279b - 0,001616a & \partial P_x / \partial Q_4 = 0,520194b + 0,000539a \\
 \partial P_x / \partial Q_5 = a & \partial P_x / \partial Q_5 = a \\
 \partial P_x / \partial Q_6 = b & \partial P_x / \partial Q_6 = b
 \end{array} \quad (43)$$

Temos, ainda, os valores experimentais das derivadas  $\partial P_\sigma / \partial Q_i$  relativos a esta molécula, que são

$$\begin{aligned}
 (\partial P_z / \partial Q_2)^2 &= A_{2,K} = 0,143150 (D/A)^2 \text{ amu}^{-1}, \\
 (\partial P_z / \partial Q_1)^2 + 2(\partial P_x / \partial Q_5)^2 &= A_{1,5,K} = 1,663 (D/A)^2 \text{ amu}^{-1} \quad e \\
 (\partial P_z / \partial Q_3)^2 + 2(\partial P_x / \partial Q_4)^2 + 2(\partial P_x / \partial Q_6)^2 &= A_{3,4,6,K} = 0,74225 (D/A)^2 \text{ amu}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Resolvendo o sistema de equações (43) podemos, com o auxílio dos valores experimentais anteriores, encontrar com precisão uma razão de separação das bandas experimentais sobrepostas e determinar os sinais relativos de todos os  $\partial P_\sigma / \partial Q_i$ , para ambos os campos de força. Olhando as expressões para os dados experimentais, do valor de  $A_{1,5,K}$  concluímos que  $-0,76 < a < 0,76$ , e do valor de  $A_{3,4,6,K}$  que  $-0,61 < b < 0,61$ . Substituindo as Eqs. (43) nas expressões para  $A_{1,5,K}$  e  $A_{3,4,6,K}$ , obtemos dois conjuntos de duas relações envolvendo a e b, um para cada campo de forças, a saber

$$I) \quad 0,000014b^2 + 2,274740a^2 + 0,003919ab - 1,166261 = 0 \quad e$$

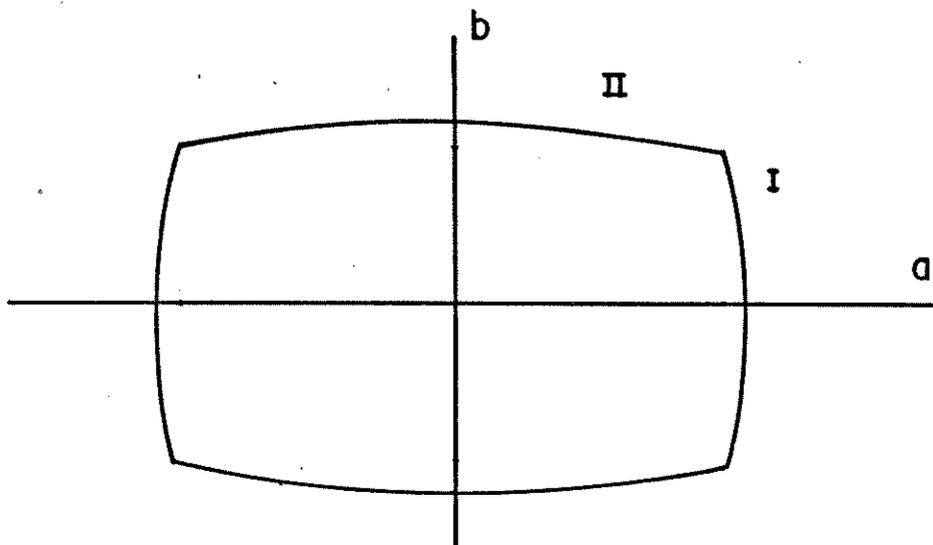
$$II) \quad 4,035735b^2 + 0,000251a^2 + 0,034928ab - 0,742252 = 0,$$

para o campo de forças de Duncan & Mills, e

$$I) \quad 0,000062b^2 + 2,304496a^2 + 0,008713ab - 1,166261 = 0 \quad e$$

$$\text{II) } 4,012372b^2 + 0,000706a^2 + 0,065544ab - 0,742252 = 0,$$

para o campo de forças do grupo Saeki & Kondo. Colocando estas equações num gráfico, temos curvas com o aspecto



É fácil concluir, observando as equações, que as curvas são simétricas com respeito à origem. Basta, portanto, resolver o sistema para  $a > 0$ , o que nos dá as seguintes soluções  $[(D/A)amu^{-1/2}]$ .

Campo de Forças de Duncan & Mills Sol. I		Campo de forças de Saeki & Kondo Sol. I	
$a > 0; b > 0$	$a = 0,715664$ $b = 0,425736$	$a > 0; b > 0$	$a = 0,712193$ $b = 0,424224$
$a > 0; b < 0$	$a = 0,716403$ $b = -0,431933$	$a > 0; b < 0$	$a = 0,710566$ $b = -0,435845$

Podemos também substituir, nas equações (43), o valor de  $a$  obtido através da expressão de  $A_2/K$ . Temos, então, todos os valores  $\partial P_0/\partial Q_i$  em função de  $b$  apenas. Temos aqui duas opções, ou seja, supor  $A_{1,5}/K$  ou  $A_{3,4,6}/K$  conhecido, para então obter o valor de  $b$ . Para o campo de forças de Duncan & Mills, obtivemos então mais

duas soluções, uma delas através do valor experimental de  $A_{1,5}/K$  (Solução II) e outra utilizando o valor experimental de  $A_{3,4,6}/K$  (Solução III). Como na Solução I,  $a$  e  $b$  podem ter sinais iguais ou diferentes. Em ambos os casos,  $\partial P_0/\partial Q_2 = \pm \sqrt{A_2/K}$  é sempre negativo. Consideramos portanto esta única alternativa,  $(\partial P_0/\partial Q_2) = -0,378352$  (D/A)  $\text{amu}^{-1/2}$ . Assim,  $a = (0,378352 + 0,094231b)/0,620554$  (D/A)  $\text{amu}^{-1/2}$ , valor este que substituído na expressão relacionada a  $A_{1,5}/K$ , produz dois valores para  $b$ , i.e.,  $b = -8,679434$  ou  $+0,696275$  (D/A)  $\text{amu}^{-1/2}$ . O primeiro valor obtido para  $b$  é extremamente alto, uma vez que este valor é limitado a  $|b| < 1,0$ . Portanto, a única solução provável seria a segunda, e o valor de  $a$  obtido é  $a = 0,715430$  (D/A)  $\text{amu}^{-1/2}$ . Resumindo, estes são os valores de  $a$  e  $b$  referentes à solução II.

A solução III é obtida substituindo apenas a expressão relacionada a  $A_{1,5}/K$  por outra relacionada ao valor experimental de  $A_{3,4,6}/K$ . Os resultados obtidos para a solução III foram  $b = 0,425918$  ou  $-4,091153$  (D/A)  $\text{amu}^{-1/2}$ , sendo que o único valor provável para  $b$ , uma vez que  $a$  é positivo, é  $b$  também positivo. O valor da  $a$  é então igual a  $0,674376$  (D/A)  $\text{amu}^{-1/2}$ . Na Tab.IV.5 estão os valores das intensidades de cada banda, obtidos a partir das soluções descritas, com as respectivas Regras de Soma F e G e com os valores experimentais das bandas superpostas. Analisando esta tabela, podemos tirar várias conclusões. Por exemplo, na solução I, para o campo de forças de Duncan & Mills, o valor calculado para a intensidade  $A_2$ , supondo  $a > 0$  e  $b < 0$ , está 64% maior que o valor experimental, portanto esta possível solução será descartada. Fato semelhante ocorre com a intensidade calculada  $A_2$ , utilizando o campo de forças de Saeki & Kondo. Serão consideradas, portanto, apenas as soluções nas quais  $a$  e  $b$  tenham sinais idênticos. Analisando apenas as soluções

Tab. IV.5. Intensidades Calculadas e Experimentais da Molécula  $\text{CH}_3\text{D}$  ( $\text{Km/mol}$ ) e as Regras de Soma F e G

Campos de Forças: Mills	Saeki			Intensidade Exp.
	Sol.I (a>0, b>0)	Sol.II (a>0, b<0)	Sol.III (a>0, b>0)	
$A_1$	6,00	5,91	6,42	49,29 (a)
$A_2$	6,90	9,95	5,54	6,05
$A_3$	11,93	11,27	12,03	31,37 (b)
$A_4$	4,12	4,32	4,13	(b)
$A_5$	43,29	43,38	42,88	(a)
$A_6$	15,32	15,77	15,2	(b)
$\Sigma A_1$	87,56	90,6	86,2	86,7
$\Sigma A_i/w_i^2$ $\times 10^{-16} \text{ Km}^3/\text{mol}$	25,35	25,97	25,07	23,2

(a) valor da intensidade das bandas superpostas  $A_1 + A_5$

(b) valor da intensidade das bandas superpostas  $A_3 + A_4 + A_6$

obtidas com o campo de forças de Duncan & Mills, na solução I, o valor de  $A_2$  calculado, 6,9 Km/mol, está 14% maior que o valor experimental, 6,05 Km/mol. Na solução II, o valor calculado para  $A_{3,4,6}$  foi de 83,43 Km/mol, extremamente alto em relação ao valor experimental, 31,27 Km/mol. Esta solução II será então abandonada. Em relação à solução III, o valor calculado para a banda  $A_{1,5}$  foi de 43,77 Km/mol, 11% menor que o experimental, 49,29 Km/mol. Comparando as duas soluções possíveis, solução I e solução III, nota-se que apesar de termos valores diferentes para  $A_1$  e  $A_5$ , as proporções entre ambas se mantêm nas duas soluções, i.e.,  $A_1:A_5 = 1,0:7,2$ . A razão de separação entre as bandas  $A_3:A_4:A_6 = 2,9:1,0:3,7$  também é mantida para as duas soluções. Aliás, estas razões de separação das bandas também foram obtidas, para a solução II descartada. Na separação das intensidades das bandas utilizando o campo de forças de Saeki & Kondo, foi testada apenas uma solução, pois como notamos aqui e veremos também mais adiante para as outras moléculas, os resultados são bem semelhantes. Ainda, com respeito a esta solução, o valor calculado para  $A_2$ , de 5,54 Km/mol, está apenas 8,4% menor que o experimental e as razões de separação das bandas superpostas obtidas foram  $A_1:A_5 = 1,0:6,7$  e  $A_3:A_4:A_6 = 2,9:1,0:3,7$ . Estas razões estão em boa concordância com aquelas obtidas utilizando o outro campo de forças.

Uma vez obtidas as razões de separação das bandas de intensidade sobrepostas da molécula  $\text{CH}_3\text{D}$ , faremos trabalho semelhante para obtermos as razões de separação das bandas sobrepostas para a molécula  $\text{CD}_3\text{H}$ . Iniciaremos substituindo os valores numéricos dos elementos da matriz  $L^{-1}$  desta molécula, no sistema de equações Eq.(42). Rearranjando as equações, obtemos o conjunto de equações lineares

Campos de forças Duncan & Mills	Campos de forças Saeki & Kondo
$\partial P_z / \partial Q_1 = 0,384778a + 0,06321b$	$\partial P_z / \partial Q_1 = 0,347135a + 0,078318b$
$\partial P_z / \partial Q_2 = a$	$\partial P_z / \partial Q_2 = a$
$\partial P_z / \partial Q_3 = b$	$\partial P_z / \partial Q_3 = b$
$\partial P_x / \partial Q_4 = -0,008725a + 0,751947b$	$\partial P_x / \partial Q_4 = -0,016707a + 0,735849b$
$\partial P_x / \partial Q_5 = 0,844324a + 0,110191b$	$\partial P_x / \partial Q_5 = 0,835095a + 0,154269b$
$\partial P_x / \partial Q_6 = -0,011298a + 0,828955b$	$\partial P_x / \partial Q_6 = -0,014234a + 0,835626b$

(44)

Utilizando as medidas experimentais das intensidades abaixo relacionadas

$$(\partial P_z / \partial Q_1)^2 + 2(\partial P_x / \partial Q_5)^2 = A_{1,5}/K = 0,4784 (D/A)^2 \text{amu}^{-1},$$

$$(\partial P_z / \partial Q_2)^2 = A_2/K = 0,3731 (D/A)^2 \text{amu}^{-1},$$

$$(\partial P_z / \partial Q_3)^2 + 2(\partial P_x / \partial Q_6)^2 = A_{3,6}/K = 0,3483 (D/A)^2 \text{amu}^{-1} \text{ e}$$

$$(\partial P_x / \partial Q_4)^2 = A_4/K = 0,2861 (D/A)^2 \text{amu}^{-1},$$

juntamente com as equações (44), chegamos a um conjunto de soluções.

A solução I, que considera conhecidos os valores de  $A_{1,5}/K$  e  $A_{3,6}/K$ , onde as derivadas  $\partial P_z / \partial Q_1$ ,  $\partial P_x / \partial Q_5$ ,  $\partial P_z / \partial Q_3$  e  $\partial P_x / \partial Q_6$  foram substituídas pelas respectivas equações do conjunto de Eq. (44), tem a forma

$$\text{I) } 1,573819a^2 + 0,420790ab + 0,028280b^2 - 0,4784 = 0 \text{ e}$$

$$\text{II) } 0,000255a^2 - 0,037445ab + 2,374332b^2 - 0,3483 = 0,$$

para o campo de forças de Duncan & Mills, e

$$\text{I) } 1,515271a^2 + 0,569691ab + 0,053732b^2 - 0,4784 = 0 \text{ e}$$

$$\text{II) } 0,000405a^2 - 0,047576ab + 2,396542b^2 - 0,3483 = 0,$$

para o campo de forças de Saeki & Kondo. Como no caso anterior, temos dois conjuntos de equações simétricas em relação à origem, bas

tando resolvê-las apenas para  $a > 0$ . Chegamos então às seguintes soluções  $[(D/A) \text{ amu}^{-1/2}]$ :

Campo de forças - Duncan & Mills	Campo de forças - Saeki & Kondo
Sol. I	Sol. I
$a = 0,499598$	$a = 0,4893$
$a > 0, b > 0$	$a > 0, b > 0$
$b = 0,386931$	$b = 0,386062$
$a = 0,601890$	$a = 0,632352$
$a > 0, b < 0$	$a > 0, b < 0$
$b = -0,378239$	$b = -0,374917$

A solução II considera  $A_2/K$  e  $A_{1,5}/K$  conhecidos e temos então as equações

$$\text{I) } 1,573819a^2 + 0,420790ab + 0,028280b^2 - 0,4784 = 0 \text{ e}$$

$$\text{II) } a = \pm 0,610850,$$

para o campo de Duncan & Mills, e

$$\text{I) } 1,515271a^2 + 0,569691ab + 0,053732b^2 - 0,4784 = 0 \text{ e}$$

$$\text{II) } a = \pm 0,610850,$$

para o campo Saeki & Kondo. Note que, nas equações I, os coeficientes são de diferentes ordem de grandezas, sendo estas equações favoráveis à obtenção de valores de  $a$ , mas fornecendo valores imprecisos (com erro alto) de  $b$ . Por isto, não levamos em conta a solução II.

A Solução III é baseada nos valores experimentais  $A_2/K$  e  $A_{3,6}/K$ . Devem ser resolvidas as seguintes equações:

$$\text{I) } 0,000255a^2 - 0,037445ab + 2,374332b^2 - 0,3483 = 0 \text{ e}$$

$$\text{II) } a = \pm 0,610850,$$

para o campo Duncan & Mills e

$$\text{I) } 0,000405a^2 - 0,047576ab + 2,396542b^2 - 0,3483 = 0 \text{ e}$$

$$\text{II) } a = \pm 0,610850,$$

para o campo Saeki & Kondo.

O sistema apresenta as soluções  $[(D/A) \text{ amu}^{-1/2}]$

Campo de forças - Duncan & Mills

Campo de forças - Saeki & Kondo

$$a > 0, b > 0 \quad a = 0,610850$$

$$a > 0, b > 0$$

$$a = 0,610850$$

$$b = 0,387801$$

$$b = 0,387256$$

$$a > 0, b < 0 \quad a = 0,610850$$

$$a > 0, b < 0$$

$$a = 0,610850$$

$$b = -0,378168$$

$$b = -0,375130$$

A Solução IV supõe conhecidas  $A_2/K$  e  $A_4/K$ . Substituindo na expressão de  $A_2$  e  $A_4$  as respectivas equações do conjunto de Eq. (44), temos

$$\text{I) } a = 0,610850 \quad e$$

$$\text{II) } -0,008721a + 0,751947b = \pm 0,280277,$$

para o campo de Duncan & Mills, e

$$\text{I) } a = 0,610850 \quad e$$

$$\text{II) } -0,016707a + 0,735849b = \pm 0,280277,$$

para o campo Saeki & Kondo.

As soluções são  $[(D/A) \text{ amu}^{-1/2}]$ :

Campo de forças - Duncan & Mills

Campo de forças - Saeki & Kondo

$$b > 0 \quad b = 0,379823$$

$$b > 0 \quad b = 0,394758$$

$$a > 0,$$

$$a > 0,$$

$$b < 0 \quad b = -0,365647$$

$$b < 0 \quad b = -0,367020$$

A solução V é baseada nos dados experimentais de  $A_{1,5}/K$  e  $A_4/K$  e produz pelo mesmo processo anterior as equações

$$\text{I) } -0,008721a + 0,751947b = \pm 0,280277 \quad e$$

$$\text{II) } 1,573819a^2 + 0,420790ab + 0,028280b^2 - 0,4784 = 0,$$

para o campo Duncan & Mills, e

$$I) -0,016707a + 0,735849b = \pm 0,280277 \text{ e}$$

$$II) 1,515271a^2 + 0,569691ab + 0,053732b^2 - 0,4784 = 0,$$

para o campo de Saeki & Kondo.

Como soluções para a e b obtivemos,  $[(D/A) \text{ amu}^{-1/2}]$ :

Campo de forças Duncan & Mills

Campo de forças Saeki & Kondo

$$a = 0,500721$$

$$a = 0,488188$$

$a > 0, b > 0$

$a > 0, b > 0$

$$b = 0,378542$$

$$b = 0,391973$$

$$a = 0,600225$$

$$a = 0,630783$$

$a > 0, b < 0$

$a > 0, b < 0$

$$b = -0,365774$$

$$b = -0,366568$$

A última solução restante, VI, considera  $A_{3,6}/K$  e  $A_4/K$  conhecidos, mas pelo mesmo motivo que a solução II foi abandonada, esta também o foi.

Resumindo, as intensidades calculadas através destas soluções estão nas Tab.IV.6 e Tab.IV.7.

Analisando os dados da Tab.IV.6, com respeito à solução I e supondo que a e b tem sinais idênticos, o valor calculado para a intensidade  $A_2$  foi de 10,55 Km/mol, 33% abaixo do experimental; além disto, a Regra de Soma G nos dá um valor de 52,43 Km/mol, também abaixo do esperado. Portanto, esta possibilidade, na solução I, será abandonada. Quanto à outra possibilidade, o valor calculado para  $A_2 = 15,31$  Km/mol está apenas 3% inferior ao valor experimental. O valor calculado para a intensidade  $A_4$  também está próxima do valor experimental (diferença inferior a 7%). Em relação à solução III, com a escolha de a e b tendo os mesmos sinais, o valor calculado para  $A_{1,5} = 29,21$  Km/mol está 44,5% maior que o experimental e também a Regra de Soma G apresenta um valor muito alto em relação ao

Tab. IV.6. Intensidades Calculadas e Experimentais da Molécula  $CD_3H$  ( $Km/mol$ ) e Regras de Soma F e G para o campo de forças Duncan & Mills.

Sol. I		Sol. II		Sol. III		Sol. IV		Sol. V		Sol. VI	Exp.
$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	ABANDONADA		$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	ABANDONADA	
$A_1$	1,985	1,823		2,847	1,884	2,836	1,9	1,983	1,826		
$A_2$	10,549	15,311		15,77	15,77	15,77	15,77	10,60	15,23		15,77
$A_3$	6,327	6,046		6,356	6,044	6,09	5,65	6,056	5,65		14,72 (b)
$A_4$	6,92	7,092		6,928	7,094	6,64	6,64	6,64	6,64		6,64
$A_5$	18,234	18,396		26,36	18,998	26,28	19,11	18,24	18,394		(a)
$A_6$	8,392	8,674		8,364	8,676	8,02	8,12	8,026	8,12		(b)
$\Sigma A_i$	52,43	57,34		66,63	58,47	66,32	57,2	51,54	55,86		57,35
$\Sigma A_i / \omega_i^2$	22,14	22,7		24,35	22,88	23,61	21,78	21,41	21,58		22,76
$x 10^{-16} Km^3/mol$											

$$a = A_1 + A_5$$

$$b = A_3 + A_6$$

Tab. IV.7. Intensidades Calculadas e Experimentais da Molécula  $CD_3H$  ( $Km/mol$ ) e Regras de Soma F e G para o campo de forças Saeki & Kondo

Sol. I		Sol. II		Sol. III		Sol. IV		Sol. V		Sol. VI	Exp.
$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	ABANDONADA		$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	$a > 0, b > 0$	$a > 0, b < 0$	ABANDONADA	
$A_1$	1,692	1,528		2,483	1,41	2,495	1,42	1,69	1,53		20,22 (a)
$A_2$	10,118	16,9		15,77	15,77	15,77	15,77	10,07	16,82		15,77
$A_3$	6,299	5,94		6,34	5,95	6,586	5,69	6,49	5,679		14,72 (b)
$A_4$	6,434	6,935		6,38	6,92	6,64	6,64	6,64	6,64		6,64
$A_5$	18,526	18,69		27,44	17,28	27,56	17,38	18,53	18,69		(a)
$A_6$	8,422	8,78		8,38	8,772	8,72	8,41	8,69	8,40		(b)
$\Sigma A_i$	51,49	58,77		66,79	56,10	67,77	55,32	52,11	57,76		57,35
$\Sigma A_i / \omega_i^2$	21,81	22,78		24,16	22,37	24,36	21,66	22,34	22,01		22,76
$\times 10^{-16} Km^3/mol$											

$$a = A_1 + A_5$$

$$b = A_3 + A_6$$

valor experimental, ficando então descartada esta solução. Para a outra escolha de sinais, diferentes para a e b, a intensidade calculada para  $A_4$  foi 7,094 Km/mol, 6,8% maior que o esperado e para  $A_{1,5} = 20,882$  Km/mol, 3,3% maior. Para a solução IV, temos resultados mais ou menos semelhantes aos das solução III, i.e., para  $a > 0$  e  $b > 0$ , apesar de  $A_{3,6} = 11,11$  Km/mol ser apenas 4% menor que o experimental, o valor calculado para  $A_{1,5}$ , igual a 29,11 Km/mol, é extremamente alto, 44% maior que o esperado. Para a e b de sinais contrários, temos que o cálculo de  $A_{1,5}$  produz 21,01 Km/mol, 3,9% maior que o valor experimental, enquanto que para  $A_{3,6}$  temos um resultado de 13,77 Km/mol, 6,45% menor que o valor experimental. A Regra de Soma G também está em boa concordância com o valor experimental. Considerando a solução V, ela é extremamente parecida com a solução I. O valor calculado de  $A_2$  é extremamente baixo quando a e b tem mesmos sinais. Será, então, levada em consideração apenas a alternativa na qual a e b tem sinais opostos. Considerando as quatro soluções, I, III, IV e V, todas com a e b de sinais opostos vamos encontrar as seguintes razões de separação das bandas de intensidade sobrepostas  $A_{1,5}$  e  $A_{3,6}$ :

	Sol.I	Sol.III	Sol.IV	Sol.V
$A_1:A_5$	1,0:10,09	1,0:10,08	1,0:10,06	1,0:10,07
$A_3:A_6$	1,0:1,43	1,0:1,44	1,0:1,44	1,0:1,44

Analisando agora as intensidades calculadas de acordo com as diversas soluções da Tab.IV.7, utilizando o campo de forças de Saeki & Kondo, vamos chegar a uma conclusão idêntica à que acabamos de ver, i.e., os sinais de a e b devem ser opostos. Por exemplo, se considerarmos que a e b tem sinais idênticos nas diversas solu

ções, vamos encontrar a seguinte situação:

a) Na solução I, apesar de que o valor calculado para  $A_4$  esteja apenas 3,1% inferior ao experimental, o valor calculado para  $A_2$  é 35% menor que o esperado;

b) Na solução III, o valor calculado para  $A_4$  está apenas 3,9% fora do esperado, mas por outro lado o valor calculado para  $A_{1,5} = 29,92$  Km/mol está 48% maior;

c) Na solução IV, o valor calculado para  $A_{3,6}$ , igual a 15,30 Km/mol está 3,9% maior que o experimental, enquanto que o valor calculado de  $A_{1,5}$  é 30,06 Km/mol, portanto 48,6% maior que o experimental;

d) A solução V é muito semelhante à solução I, sendo que o valor calculado de  $A_2$  é 36% menor, enquanto que  $A_{3,6} = 15,18$  Km/mol está 3,1% maior que os respectivos valores experimentais;

Concluimos, portanto, que a e b devem ter sinais contrários. De fato, analisando estas quatro soluções podemos ver que:

a) Na solução I, o valor calculado para  $A_2$  está 7,0% fora, enquanto que  $A_4$  está 4,4% maior que o experimental;

b) Na solução III,  $A_4$  está 4,2% maior e  $A_{1,5} = 18,69$  Km/mol, 76% menor que o experimental;

c) Na solução IV,  $A_{3,6} = 14,09$  Km/mol, 4,3% menor que o experimental, e  $A_{1,5} = 18,8$  Km/mol, 7,0% menor;

d) A solução V é semelhante a Solução I, e os valores calculados para  $A_{3,6}$  e  $A_2$  são respectivamente 14,08 Km/mol e 16,82 Km/mol. O primeiro é 4,3% menor e o segundo é 9,9% maior que os respectivos valores experimentais.

As razões de separação obtidas, para as bandas sobrepostas, foram:

	Sol.I	Sol.III	Sol.IV	Sol.V
$A_1:A_5$	1,0:12,23	1,0:12,255	1,0:12,24	1,0:12,22
$A_3:A_6$	1,0:1,478	1,0:1,478	1,0:1,478	1,0:1,478

Podemos notar que, destas quatro soluções possíveis, o mesmo ocorrendo com as soluções obtidas utilizando o campo de forças de Duncan & Mills, nenhuma estima os valores das intensidades experimentais com erro menor do que 4%, ainda que tenhamos obtido a mesma razão de separação para as bandas sobrepostas. Para ambas as moléculas de simetria  $C_{3v}$ , torna-se difícil preferir um campo em relação ao outro.

Resta-nos, ainda, separarmos as bandas sobrepostas da molécula  $CH_2D_2$ . Esta molécula tem nove modos normais de vibração não degenerados, sendo que um deles não é ativo no infravermelho. Temos ainda três bandas, sobrepostas na forma  $A_{3,4,6,9}$ ,  $A_{2,5}$  e  $A_{1,8}$  ( $A_7$  não é ativa). A primeira coisa a fazer é retornar às Eq. (42), substituindo nelas os respectivos valores dos elementos da matriz  $L^{-1}$ . Após rearranjarmos estas equações, temos:

Campo de forças Duncan & Mills	Campo de forças Saeki & Kondo
$\partial P_\sigma / \partial Q_1 = 0,493145a + 0,069015b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_1 = 0,463541a + 0,102615b$
$\partial P_\sigma / \partial Q_2 = 0,728943a - 0,003227b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_2 = 0,751003a + 0,005721b$
$\partial P_\sigma / \partial Q_3 = 0,005517a + 0,688065b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_3 = 0,011098a + 0,694198b$
$\partial P_\sigma / \partial Q_4 = 0,007794a + 0,644497b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_4 = 0,005315a + 0,642222b$
$\partial P_\sigma / \partial Q_5 = a$	$\partial P_\sigma / \partial Q_5 = a$
$\partial P_\sigma / \partial Q_6 = 0,017227a + 0,882668b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_6 = 0,026635a + 0,889505b$
$\partial P_\sigma / \partial Q_8 = 0,740942a + 0,088514b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_8 = 0,746717a + 0,138757b$
$\partial P_\sigma / \partial Q_9 = b$	$\partial P_\sigma / \partial Q_9 = b$

(45)

Temos os seguintes resultados, a partir das intensidades experimentais:

$$\begin{aligned} A_{1,8}/K &= (\partial P_{\sigma}/\partial Q_1)^2 + (\partial P_{\sigma}/\partial Q_8)^2 = 0,3277 (D/A)^2 \text{ amu}^{-1}, \\ A_{2,5}/K &= (\partial P_{\sigma}/\partial Q_2)^2 + (\partial P_{\sigma}/\partial Q_5)^2 = 0,7870 (D/A)^2 \text{ amu}^{-1} \text{ e} \\ A_{3,4,6,9}/K &= (\partial P_{\sigma}/\partial Q_3)^2 + (\partial P_{\sigma}/\partial Q_4)^2 + (\partial P_{\sigma}/\partial Q_6)^2 + (\partial P_{\sigma}/\partial Q_9)^2 = 0,6176 (D/A)^2 \text{ amu}^{-1}. \end{aligned}$$

Considerando as Eq. (45) e mais estas medidas experimentais, temos três possíveis soluções, uma delas considerando os valores de  $A_{3,4,6,9}$  e  $A_{2,5}$  conhecidos, calculando-se assim os valores de  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$ . A segunda solução é semelhante, só que considerando  $A_{1,8}$  e  $A_{3,4,6,9}$  conhecidos. A terceira solução leva em consideração os valores experimentais de  $A_{2,5}$  e  $A_{1,8}$ , mas acontece que as expressões para  $\partial P_{\sigma}/\partial Q_1$ ,  $\partial P_{\sigma}/\partial Q_2$ ,  $\partial P_{\sigma}/\partial Q_5$  e  $\partial P_{\sigma}/\partial Q_8$  apresentam neste caso todas elas coeficientes altos para  $\underline{a}$  e pequenos para  $\underline{b}$ , de sorte que nenhuma das duas equações ( $A_{1,8}$  e  $A_{2,5}$ ) seria razoável para o cálculo de  $\underline{b}$ . Por isto, esta possibilidade de solução das Eq. (45) será abandonada, restando apenas as duas primeiras. Para a solução I, substituindo os  $\partial P_{\sigma}/\partial Q_i$  relacionados pelas respectivas expressões em função de  $\underline{a}$  e  $\underline{b}$ , temos duas equações a resolver para cada campo, a saber,

$$\text{I) } 1,531358a^2 - 0,004704ab + 0,000010b^2 = 0,786972 \text{ e}$$

$$\text{II) } 0,000388a^2 - 0,048049ab + 2,667913b^2 = 0,617557,$$

para o campo de forças de Duncan & Mills (note-se que a equação I tem coeficiente alto para  $\underline{a}$  sendo portanto uma boa equação para o cálculo de  $\underline{a}$ ), e

$$\text{I) } 0,000861a^2 + 0,069618ab + 2,685580b^2 = 0,617557 \text{ e}$$

$$\text{II) } 1,564005a^2 + 0,008593ab + 0,000033b^2 = 0,786972,$$

para o campo de forças de Saeki & Kondo.

Para a solução II, obtemos de modo semelhante dois outros conjuntos de equações,

$$\text{I)} \quad 0,794186a^2 + 0,199237ab + 0,012598b^2 = 0,327708 \quad e$$

$$\text{II)} \quad 2,667913b^2 + 0,048049ab + 0,000388a^2 = 0,617557 \quad ,$$

para o campo de forças de Duncan & Mills, e

$$\text{I)} \quad 2,685580b^2 + 0,06918 + 0,000861a^2 = 0,617557 \quad e$$

$$\text{II)} \quad 0,772457a^2 + 0,302358ab + 0,029784b^2 = 0,327708 \quad ,$$

para o campo de forças de Saeki & Kondo.

Resolvendo-se estes sistemas de equações, chegamos às soluções

$$\left[ (D/A) \text{ amu}^{-1/2} \right]$$

#### Sol. I

Campo de forças Duncan & Mills

Campo de forças Saeki & Kondo

$$\begin{array}{l} a > 0, b > 0 \\ a = 0,71750 \\ b = 0,474623 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a > 0, b > 0 \\ a = 0,708056 \\ b = 0,470277 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a > 0, b < 0 \\ a = 0,716122 \\ b = -0,487534 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a > 0, b < 0 \\ a = 0,710690 \\ b = -0,488656 \end{array}$$

#### Sol. II

Campo de forças Duncan & Mills

Campo forças Saeki & Kondo

$$\begin{array}{l} a > 0, b > 0 \\ a = 0,583322 \\ b = 0,475844 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a > 0, b > 0 \\ a = 0,558871 \\ b = 0,472241 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a > 0, b < 0 \\ a = 0,704454 \\ b = -0,487430 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} a > 0, b < 0 \\ a = 0,747019 \\ b = -0,489128 \end{array}$$

Na Tab. IV.8, estão os valores das intensidades calculadas para cada banda da molécula  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , os respectivos valores experimentais e as Regras de Soma F e G.

Analisando estes resultados, por comparação com os valores experimentais podemos concluir que:

a) Na solução I, supondo a e b com sinais idênticos os valores calculados para  $A_{1,8}$  são 20,228 Km/mol para o campo de forças Duncan & Mills e 20,94 Km/mol para o outro campo de forças. Estes valores são respectivamente 46% e 5% mais elevados que o valor experimental, o mesmo acontecendo com o valor obtido para a Regra de Soma G. Esta solução será portanto deixada de lado.

b) Ainda com relação à solução I, só que considerando a e b com sinais opostos, temos que os valores calculados para  $A_{1,8}$  foram 14,356 Km/mol e 12,352 Km/mol, para os campos Duncan & Mills e Saeki & Kondo, respectivamente. Estes resultados estão 3,65% maior no primeiro caso e 10,8% no segundo, que o valor experimental. Os valores das Regras de Soma G e F também estão, nestes dois casos, próximos dos valores experimentais. Podemos então concluir, com base nestes resultados e nos resultados da solução I com a e b de sinais idênticos, que a e b devem ter sinais contrários, fato este que será confirmado pela solução II.

c) Para a solução II, considerando a e b de sinais idênticos, temos que para campo Duncan & Mills  $A_{2,5} = 21,967 \text{ Km/mol}$  está 34% abaixo do valor esperado. Para o outro campo de forças,  $A_{2,5} = 28,28 \text{ Km/mol}$ , 15% abaixo do valor experimental. Os valores das regras de Soma G e F estão ligeiramente abaixo do esperado em ambos os casos. Fica então mais uma vez claro que a possibilidade de a e b terem os mesmos sinais é improvável.

ab.IV.8 . Intensidades da molécula  $\text{CH}_2\text{D}_2$  (Km/mol) e Regras de soma F e G

Campo de forças - Duncan & Mills					
$A_i$	Sol. I		Sol. II		
	a > 0	b > 0	a > 0	b < 0	a > 0 b > 0
$A_1$	6,318		4,314		4,341
$A_2$	11,497		11,59		7,586
$A_3$	4,617		4,645		4,62
$A_4$	4,10		4,026		4,09
$A_5$	21,763		21,67		14,381
$A_6$	7,862		7,384		7,817
$A_8$	13,91		10,042		9,509
$A_9$	5,92		10,046		9,57
$\Sigma A_i$	79,58		73,72		69,92
$\Sigma A_i / \omega_i^2$ $\times 10^{-16} \text{Km/mol}$	23,03		24,05		22,87
Campo de forças de Saeki & Kondo					
$A_i$	Sol. I		Sol. II		Experimental
	a > 0	b > 0	a > 0	b < 0	
$A_1$	6,029		3,297		13,85*
$A_2$	12,072		11,914		33,26**
$A_3$	4,724		4,64		26,10***
$A_4$	3,952		4,063		***
$A_5$	21,188		21,346		**
$A_6$	8,077		7,305		***
$A_8$	14,91		9,055		*
$A_9$	9,347		10,092		***
$\Sigma A_i$	79,3		71,71		73,2
$\Sigma A_i / \omega_i^2$ $\times 10^{-16} \text{Km}^3/\text{mol}$	25,42		23,65		23,11

$$* = A_1 + A_8$$

$$** = A_2 + A_5$$

$$*** = A_3 + A_4 + A_6 + A_9$$

d) Para a solução II com a e b de sinais contrários, para o campo de forças de Duncan & Mills temos  $A_{2,5} = 32,183 \text{ Km/mol}$ , 3,2% abaixo do valor experimental, enquanto que para o campo de forças Saeki & Kondo  $A_{2,5} = 36,754 \text{ Km/mol}$ , i.e., 10,5% acima do esperado.

Para a molécula  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , o campo de forças Duncan & Mills reproduz melhor os dados experimentais e, apesar de termos duas soluções, convém notar que a solução I parece melhor, pois embora o cálculo de  $A_{1,8}$  produza um valor 3,65% maior e o valor de  $A_{2,5}$  na solução II esteja apenas 3,2% abaixo do experimental, o valor de  $A_{1,8}$  está dentro do erro experimental, que é de 5,6% segundo Saeki & Kondo, o que não ocorre com  $A_{2,5}$  na solução II, cujo erro experimental é de 2,6%.

As razões de separação das intensidades obtidas foram

#### Campo de forças Duncan & Mills

	Sol. I	Sol. II
$A_1:A_8 =$	1,0:2,33	1,0:2,33
$A_2:A_5 =$	1,0:1,87	1,0:1,87
$A_3:A_4:A_6:A_9 =$	1,15:1,0:1,83:2,5	1,15:1,0:1,84:2,49

#### Campo de forças Saeki & Kondo

	Sol. I	Sol. II
$A_1:A_8 =$	1,0:2,75	1,0:2,74
$A_2:A_5 =$	1,0:1,79	1,0:1,79
$A_3:A_4:A_6:A_9 =$	1,14:1,0:1,80:2,48	1,14:1,0:1,79:2,49

Tendo em mãos as razões de separação das bandas fundamentais sobrepostas para estas três moléculas, podemos comparar as matrizes  $\underline{P}_S$  para todas as combinações possíveis de sinais dos elementos das matrizes  $\underline{P}_Q$  das cinco moléculas isotopicamente relacionadas. Na Tab. IV.9, têm-se as matrizes  $\underline{P}_S$  escolhidas, que correspondem a uma mesma matriz média, isotopicamente invariante.

Nota-se que, na Tab. IV.9, vários índices de recobrimento são negativos. Isto se deve ao fato de que as faixas de erro experimentais nas intensidades, propostas na Ref. (25), são muito estreitas. Comparando-se com os silanos, onde para distâncias  $D_{ij}$  maiores entre os conjuntos de valores de derivadas  $\partial P_Q / \partial S_j$  escolhidas, o índice de recobrimento é bem maior do que no caso dos metanos, onde estas distâncias são bem menores, percebemos portanto que as faixas de erro indicadas na Ref. (25) são aparentemente demasiado pequena. Através de cálculos mecânicos quânticos do tipo CNDO/2<sup>(35)</sup>, foram calculados os sinais absolutos dos estiramentos e das deformações sendo eles negativo para o estiramento e positivo para as deformações. Admitindo estes sinais absolutos, os tensores polares atômicos isotopicamente invariantes (valor médio entre as cinco moléculas), as cargas efetivas e as razões de separação das bandas sobrepostas para as cinco moléculas, estão na Tab. IV.10. O elemento da terceira linha e coluna do tensor polar atômico do átomo de hidrogênio se refere ao estiramento ao longo da ligação molecular. Para o átomo de carbono, os eixos são os eixos principais de inércia da molécula  $CH_4$ .

Tab.VI.9. Matrizes  $P_{\underline{S}}$  (e)

Campo de Forças Duncan & Mills										
	CH <sub>4</sub> (1)	CD <sub>4</sub> (2)	CH <sub>3</sub> D(3)	CD <sub>3</sub> H(4)	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub> (5)					
Estiramento	$\bar{+}$ 0,156	$\bar{+}$ 0,155	$\bar{+}$ 0,154	$\bar{+}$ 0,150	$\bar{+}$ 0,154					
deformação	$\pm$ 0,076	$\pm$ 0,072	$\pm$ 0,069	$\pm$ 0,069	$\pm$ 0,071					
	D <sub>12</sub> <sup>*</sup>	W <sub>12</sub> <sup>*</sup>	D <sub>13</sub>	W <sub>13</sub>	D <sub>14</sub>	W <sub>14</sub>	D <sub>15</sub>	W <sub>15</sub>	D <sub>23</sub>	W <sub>23</sub>
	0,004	-30,3	0,005	24,0	0,01	-93,7	0,005	-33,7	0,005	8,5
	D <sub>24</sub>	W <sub>24</sub>	D <sub>25</sub>	W <sub>25</sub>	D <sub>34</sub>	W <sub>34</sub>	D <sub>35</sub>	W <sub>35</sub>	D <sub>45</sub>	W <sub>45</sub>
	0,006	-31,9	0,001	75,8	0,007	-50,7	0,004	13,4	0,005	3,4

Campo de Forças Saeki & Kondo										
	CH <sub>4</sub> (1)	CD <sub>4</sub> (2)	CH <sub>3</sub> D(3)	CD <sub>3</sub> H(4)	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub> (5)					
Estiramento	$\bar{+}$ 0,161	$\bar{+}$ 0,159	$\bar{+}$ 0,158	$\bar{+}$ 0,153	$\bar{+}$ 0,155					
Deformação	$\pm$ 0,071	$\pm$ 0,067	$\pm$ 0,069	$\pm$ 0,064	$\pm$ 0,067					
	D <sub>12</sub>	W <sub>12</sub>	D <sub>13</sub>	W <sub>13</sub>	D <sub>14</sub>	W <sub>14</sub>	D <sub>15</sub>	W <sub>15</sub>	D <sub>23</sub>	W <sub>23</sub>
	0,004	-26,1	0,004	-14,3	0,01	-106,6	0,007	-49,9	0,003	-10,2
	D <sub>24</sub>	W <sub>24</sub>	D <sub>25</sub>	W <sub>34</sub>	D <sub>34</sub>	W <sub>35</sub>	D <sub>35</sub>	W <sub>35</sub>	D <sub>45</sub>	W <sub>45</sub>
	0,006	-57,4	0,004	48,3	0,007	-111,4	0,004	-4	0,003	28,9

Tab.IV.10 : Tensores polares atômicos isotópicamente invariantes,  $(e)$ , cargas efetivas  $(e)$  e razões de separação das bandas sobrepostas.

Campo de forças Duncan & Mills	
$P_X^C = \begin{bmatrix} 0,011 & 0 & 0 \\ 0 & 0,011 & 0 \\ 0 & 0 & 0,010 \end{bmatrix}$	$P_X^H = \begin{bmatrix} 0,062 & 0 & 0 \\ 0 & 0,062 & 0 \\ 0 & 0 & -0,133 \end{bmatrix}$
$\epsilon_C = 0,02$	$\epsilon_H = 0,16$
$CH_3D \quad A_1:A_2 = 1,0:7,2$ $CD_3H \quad A_1:A_5 = 1,0:10,08$ $CH_2D_2 \quad A_1:A_8 = 1,0:2,33$	$A_3:A_4:A_6 = 2,9:1,0:3,7$ $A_3:A_6 = 1,0:1,44$ $A_3:A_4:A_6:A_9 = 1,15 : 1,0:1,84 : 2,5$
Campo de forças Saeki & Kondo	
$P_X^C = \begin{bmatrix} 0,026 & 0 & 0 \\ 0 & 0,026 & 0 \\ 0 & 0 & 0,026 \end{bmatrix}$	$P_X^H = \begin{bmatrix} 0,046 & 0 & 0 \\ 0 & 0,046 & 0 \\ 0 & 0 & -0,136 \end{bmatrix}$
$\epsilon_C = 0,04$	$\epsilon_H = 0,16$
$CH_3D \quad A_1:A_2 = 1,0: 6,2$ $CD_3H \quad A_1:A_5 = 1,0: 12,24$ $CH_2D_2 \quad A_1: A_8 = 1,0: 2,75$	$A_3:A_4:A_6 = 2,9:1,0 : 3,7$ $A_3:A_6 = 1,0:1,48$ $A_3:A_4:A_6:A_9 = 1,14:1,0:1,8:2,49$

#### IV. Discussão e Conclusões

Atualmente tem havido grande interesse na previsão de intensidades infravermelhas de bandas fundamentais, através da transferência de tensores polares atômicos, e para tal necessitamos de um tensor polar determinado com boa segurança e precisão para o átomo de hidrogênio, que possa portanto ser transferido para outros hidrocarbonetos. O tensor polar que acabamos de propor (Tab.IV.10) é altamente seguro, uma vez que foi obtido através de confirmação sobre cinco moléculas, cada uma delas estudada de forma independente. Comparando os tensores polares atômicos da Tab.IV.10 com outros, por exemplo os tensores obtidos por Newton & Person<sup>(44)</sup> a partir das intensidades das moléculas CH<sub>4</sub> e CD<sub>4</sub> apenas, os valores obtidos são muito semelhantes aos nossos. Entretanto, para obter estes tensores isotopicamente invariantes, os sinais obtidos por Newton & Person para  $\partial P_{\sigma} / \partial S_2$  e  $\partial P_{\sigma} / \partial S_3$  foram idênticos e através de cálculos mecânico<sup>(44)</sup> quânticos, eles concluíram que ambos são negativos (-0,131e e -0,050 e). Outros cálculos teóricos foram efetuados por Segal & Klein<sup>(45)</sup>, utilizando o método semiempírico CNDO/2, sendo os valores  $\partial P_{\sigma} / \partial S_2$  e  $\partial P_{\sigma} / \partial S_3$  obtidos -0,13e e 0,005e respectivamente. Note-se que há, aqui, uma coerência entre os sinais obtidos por Segal & Klein e os nossos (Tab.IV.9). Kondo & Saeki<sup>(26)</sup> também fizeram cálculos teóricos dos valores de  $\partial P_{\sigma} / \partial S_2$  e  $\partial P_{\sigma} / \partial S_3$  e obtiveram o resultado: - 0,174e para  $\partial P_{\sigma} / \partial S_2$  e -0,078e para  $\partial P_{\sigma} / \partial S_3$ , portanto, os mesmos sinais que obtiveram Newton & Person.

Em 1972, Meyer & Pulay<sup>(46)</sup> publicaram resultados obtidos através de cálculos "ab-initio" para  $\partial P_{\sigma} / \partial S_2$  e  $\partial P_{\sigma} / \partial S_3$ , que são respectivamente - 0,203e -0,068e (mesmos sinais obtidos por

Newton & Person). Em relação aos valores absolutos das derivadas acima citadas, eles são semelhantes aos nossos. Com respeito aos sinais obtidos para  $\partial P_{\sigma} / \partial S_2$  e  $\partial P_{\sigma} / \partial S_3$  no nosso trabalho (-, +) e aqueles obtidos nas Ref. 26, 44 e 46 (-, -) deve ser salientado que esta diferença se deu exclusivamente devido à diferença de fase na definição das coordenadas de simetria, não havendo portanto contradição alguma.

Fazendo-se uma comparação entre os dois campos de forças utilizados, notamos que há uma grande semelhança entre os resultados obtidos através de ambos, como pode ser visto na Tab. IV.9. Na Tab. IV.10, também pode ser notada a semelhança entre os tensores polares atômicos, as cargas efetivas e as razões de separação das bandas sobrepostas, para os dois campos. Portanto, a rigor não podemos fazer uma escolha entre os dois campos de forças.

Comparando-se os valores destes tensores atômicos com aqueles apresentados na Ref. 44, obtidos utilizando apenas duas moléculas, seria de se esperar que eles fossem praticamente idênticos, uma vez que o campo de forças e valores experimentais das intensidades foram os mesmos que nós utilizamos (campo de forças de Duncan & Mills). Fazendo uma comparação agora dos tensores polares atômicos por nós obtidos, com os tensores polares atômicos teóricos, <sup>(44)</sup> nota-se que os tensores polares obtidos através do campo de forças de Saeki & Kondo são praticamente iguais aqueles calculados pelo método CNDO/2.

A carga efetiva obtida, para o carbono, é bem próxima de zero (0,02e e 0,06e para os campos de forças Duncan & Mills e Saeki & Kondo, respectivamente), valor confirmado em outras investigações para os metanos <sup>(38,44)</sup>. Para a carga efetiva do hidrogênio

nio (0,16 e.), nosso resultado está em plena concordância com outros resultados, por exemplo da Ref.8, onde os hidrocarbonetos investigados apresentam uma carga efetiva inferior a 0,19 e, além de outros (38,44) .

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES E PLANOS FUTUROS

A aplicação do novo método proposto, para a separação das bandas fundamentais sobrepostas de espectros no infravermelho de moléculas em fase gasosa, aos silanos e metanos, demonstrou sua eficiência tanto na própria separação das bandas sobrepostas como na decisão quanto aos sinais das derivadas do momento dipolar, em relação às coordenadas normais, e na determinação segura de tensores polares isotopicamente invariantes. Para tal, resolvemos vários sistemas de equações independentes, lineares e não lineares, em função de dois parâmetros a e b. Estes sistemas são superdeterminados (mais equações do que incógnitas), uma vez que os valores absolutos de a e b são bem definidos, mas as intensidades experimentais nada nos dizem a respeito dos sinais de a e de b. Chegamos à conclusão, nos capítulos III e IV, que apenas um conjunto de sinais de a e b para cada molécula é consistente com todos os dados experimentais. Com os sinais de a e b determinados, obtivemos todos os sinais das derivadas  $\partial P_0 / \partial Q_i$  e as razões de separação das bandas sobrepostas. Uma vez feita a separação das bandas sobrepostas, pudemos calcular os tensores polares atômicos médios para os átomos de silício, carbono e hidrogênio (do silano e do metano), e as grandezas obteníveis a partir destes tensores.

Para fazer uma interpretação dos valores dos elementos dos tensores polares atômicos obtidos, o modo mais intuitivo seria por comparação com os valores que seriam obtidos se a molécula fosse um modelo no qual cada átomo correspondesse a uma carga

pontual posicionada no centro de seu núcleo. Neste caso, cada tensor polar atômico consistiria de três elementos diferentes de zero, mas iguais entre si e ao valor atribuído à carga pontual correspondente ao átomo considerado, dispostos ao longo da diagonal. Assim, a diferença entre os valores de cada elemento diagonal do TPA e da carga atribuída ao átomo correspondente, na posição de equilíbrio molecular, nos dá informações sobre qual a tendência de redistribuição de carga associada ao deslocamento considerado. Os valores dos elementos não diagonais do TPA também nos informam sobre esta tendência, sendo tanto maior a redistribuição considerada quanto maior o módulo do elemento em questão. A carga efetiva ao quadrado é definida como a soma dos quadrados dos elementos do TPA. Temos, então, que a carga do átomo, ao quadrado, seria igual a um terço do quadrado da carga efetiva, no modelo de cargas pontuais. Como os tensores polares do silício e do carbono são formados apenas por elementos diagonais iguais entre si, se fosse válido o modelo de cargas pontuais para as moléculas reais no equilíbrio, poderíamos dizer que a carga líquida no silício seria  $0,92e$ . Do mesmo modo, a carga líquida no átomo de carbono seria aproximadamente  $0,02e$ . Com respeito ao TPA do hidrogênio, na molécula de metano, o elemento da terceira linha e terceira coluna, que nos dá a variação do momento dipolar causado por deslocamento do átomo na direção da ligação (estiramento), é um número negativo, enquanto que a carga líquida deste átomo no equilíbrio é positiva. Portanto, podemos dizer que o estiramento da ligação tende a redistribuir a carga eletrônica molecular, afastando-a do átomo de carbono. Este fato não ocorre (ou ocorre com intensidade muito menor, dependendo do valor atribuído à carga líquida do átomo de hidrogênio, na posição de equilíbrio da molécula  $\text{CH}_4$ ) para os dois outros

elementos do TPA do hidrogênio, que são positivos e referem-se a deslocamentos perpendiculares à ligação química (deformações). Note-se que quanto menores ou maiores os elementos do TPA, em relação à carga atômica líquida do hidrogênio no equilíbrio, maior a sensibilidade da nuvem eletrônica, no sentido de se deslocar para mais perto ou longe do átomo de hidrogênio, ou se polarizar, por efeito do movimento deste átomo. Para o átomo de hidrogênio na molécula de silano, entretanto, o TPA obtido apresenta os três elementos negativos. Entretanto, a carga líquida do átomo de hidrogênio na molécula  $\text{SiH}_4$ , na posição de equilíbrio, também é negativa. Nota-se, aqui, que houve uma inversão com respeito ao sinal da variação do momento dipolar das moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{SiH}_4$ , que ocorre quando a ligação sofre estiramento. Seria, então, aconselhável analisar as intensidades experimentais das moléculas semelhantes do grupo IV A ( $\text{GeH}_4$ ,  $\text{GeD}_4$  e  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{SnD}_4$ ), para termos uma compreensão melhor a respeito da citada inversão. Este é um de nossos planos futuros.

Com respeito ainda à separação de bandas sobrepostas de espectros no infravermelho, o método não se restringe a moléculas apolares, podendo ser facilmente expandido para moléculas que apresentam momento dipolar permanente. Para isto, basta efetuar uma correção rotacional nos elementos da matriz  $P_S$ , para que se tornem isotopicamente invariantes e seja, então, possível a sua comparação entre moléculas isotopicamente relacionadas. São planos nossos aplicar o método à série de moléculas  $\text{CH}_x\text{D}_{3-x}\text{Br}$ , que apresentam momento dipolar permanente, e para as moléculas cis-difluor etileno  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CD}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHDF}_2$ . Poderemos assim obter tensores polares para os átomos de hidrogênio e fluor, de grande interesse atualmente, pelo fato da possibilidade de transferência dos

mesmos para átomos de hidrogênio e flúor de outras moléculas, possibilitando a previsão de intensidades experimentais. Estas previsões já vem sendo feitas, em alguns casos com bastante sucesso, sendo as possibilidades futuras no campo, promissoras.

Acreditamos que a maior contribuição deste trabalho à espectroscopia situa-se no estímulo à precisa mensuração das intensidades das bandas fundamentais de compostos parcialmente deuterados, geralmente relegadas a segundo plano por causa da imprecisão nos valores dos elementos dos tensores polares, devida ao erro introduzido na separação de bandas superpostas. A superposição ocorre com frequência bem menor nas moléculas totalmente hidrogenadas ou deuteradas, já que a deuteração parcial remove degenerações, desdobrando as bandas. A utilidade de um método de separação das bandas de derivados parcialmente deuterados, que não introduza erros adicionais nos TPA, fica ressaltada no caso dos metanos, em que, até este momento, baseado apenas nos dados relativos às moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ , era impossível decidir quais os TPA corretos, sem recorrer a cálculos teóricos mecânico-quânticos cuja confiabilidade é às vezes dúbia. Usando-se também as moléculas  $\text{CD}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , foi entretanto possível obter os valores absolutos e os sinais relativos de todos os elementos dos TPA, sendo os cálculos teóricos apenas utilizados para definir os sinais absolutos. No caso específico dos metanos, os cálculos teóricos definem com boa segurança os sinais absolutos a serem escolhidos, mas a segurança torna-se bem menor se estes cálculos tiverem que ser usados para definir a escolha entre TPA experimentais cujos elementos apresentam módulos diferentes e mesmos sinais. Entretanto, sem utilizar as moléculas  $\text{CD}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , aparentemente não havia outro caminho disponível conhecido.

Podemos supor que a informação precisa das intensidades de derivados parcialmente deuterados possa ser utilizada para ajudar na escolha entre diversos campos de força considerados possíveis. Embora isto não tenha ocorrido neste trabalho, como as razões de separação obtidas dependem do campo de força utilizado, podemos supor que determinado campo produza razões de separação que correspondam a TPA diferentes de qualquer TPA possível para a molécula totalmente hidrogenada ou deuterada. Como a invariância isotópica não seria satisfeita, se houvesse suficiente precisão na medida das intensidades poderíamos então excluir o campo considerado. Nossa experiência, entretanto, leva-nos a crer que a escolha só seria possível entre campos de força que diferissem entre si substancialmente nos elementos diagonais, ou em elementos cruzados de módulo significativo.

## APÊNDICE

### A.1 - Introdução

Nosso intuito, ao introduzir este apêndice no trabalho de tese, é mostrar como um novo conjunto de coordenadas de simetria foi obtido, conjunto este aplicável a uma molécula pertencente a um determinado grupo pontual e, ao mesmo tempo, a uma molécula idêntica à anterior, a menos de uma substituição isotópica de um ou mais átomos, cujo grupo de simetria pontual é um subgrupo do grupo da molécula de origem. A necessidade de se encontrar este novo conjunto de coordenadas, surge do fato de que moléculas relacionadas por substituição isotópica tem o mesmo tensor polar em relação às coordenadas de simetria, desde que estas coordenadas de simetria correspondam aos mesmos movimentos moleculares. Antes de entrarmos diretamente no assunto, achamos que seria conveniente esclarecer melhor as relações existentes entre os diversos tipos de coordenadas que normalmente utilizamos.

### A.2 - Sistemas de Coordenadas e suas Respectivas Bases

Como já tivemos oportunidade de afirmar anteriormente, a vibração normal dos átomos numa molécula poliatômica consiste no deslocamento de seus núcleos em relação à posição de equilíbrio, sendo que este deslocamento é tal que cada átomo atinge a sua posição de deslocamento máximo no mesmo instante, e todos eles passam pelas respectivas posições de equilíbrio ao mesmo tempo. Assim, pa

ra cada modo normal de vibração, os átomos se deslocam em fase e com a mesma frequência, mas as amplitudes de suas oscilações podem ser diferentes. Para o desenvolvimento do tratamento teórico das vibrações moleculares, é necessário introduzir um conjunto de coordenadas normais, cada uma associada a um modo normal de vibração. Supondo que a molécula tenha  $N$  átomos, o deslocamento simultâneo dos  $N$  átomos pode ser considerado como um vetor, num espaço de configuração de  $3N$  dimensões. Uma base deste espaço é constituída de  $N$  conjuntos de 3 vetores ortonormais, sendo que cada um destes conjuntos corresponde à mesma base no espaço físico de três dimensões, cuja origem é fixa neste espaço (sistema de laboratório).

O vetor  $\vec{X}$ , que representa a distorção molecular, tem portanto  $3N$  coordenadas cartesianas de deslocamento, sendo que as três primeiras são relativas ao deslocamento cartesiano do átomo número 1, no espaço físico, as próximas três ao átomo número 2 e assim sucessivamente. As componentes (coordenadas) do vetor deslocamento  $\vec{X}$ , na base do espaço de configuração, podem ser representadas matricialmente por um vetor coluna  $\underline{X}$ , sendo

$$\vec{X} = \underline{\epsilon} \underline{X}, \text{ onde}$$

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ \vdots \\ x_i \\ y_i \\ z_i \\ \vdots \\ x_N \\ y_N \\ z_N \end{bmatrix}, \quad \underline{\epsilon} = [ \vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_i, \dots, \vec{e}_{3N} ]$$

e  $\vec{e}_i$  é um dos  $3N$  vetores que formam a base, sendo  $\underline{X} = \underline{0}$  na posição de equilíbrio molecular.

É muito comum, lidando-se com vibrações moleculares, a mudança de uma base de vetores para outra. Se  $\underline{\varepsilon}_I$  é a matriz da base original e  $\underline{\varepsilon}_{II}$  a matriz que representa a nova base, ambas estão relacionadas por uma matriz quadrada de ordem  $3N$ ,  $\underline{T}$ , de transformação, tal que

$$\underline{\varepsilon}_{II} = \underline{\varepsilon}_I \underline{T}.$$

Se a matriz  $\underline{T}$  é ortogonal ( $\underline{T}^T = \underline{T}^{-1}$ ), então as coordenadas do vetor deslocamento são transformadas através das mesmas combinações lineares que aparecem para os vetores da base, i.e.,  $\underline{X}_{II} = \underline{T}^T \underline{X}_I$ .

De fato,

$$\vec{X} = \underline{\varepsilon}_I \underline{X}_I = \underline{\varepsilon}_{II} \underline{X}_{II} = \underline{\varepsilon}_I \underline{T} \underline{X}_{II} \rightarrow \underline{X}_I = \underline{T} \underline{X}_{II} \quad \text{ou}$$

$$\underline{X}_{II} = \underline{T}^T \underline{X}_I.$$

Em mecânica clássica ou em mecânica quântica, o tratamento das vibrações moleculares é muito simplificado, se levarmos em consideração a simetria molecular. As rotações próprias e impróprias, reflexões num plano, inversões e operações de identidade, são as operações de simetria aplicáveis a uma molécula, podendo ser representadas por matrizes ortogonais. O conjunto completo de tais operações, apropriado a uma determinada molécula em sua configuração de equilíbrio, forma um grupo matemático. O conjunto das matrizes que correspondem às operações, forma uma representação  $\Gamma$  do grupo. (48)

Interessa-nos considerar os efeitos destas mesmas operações

de simetria, quando uma molécula está fora de sua configuração de equilíbrio, portanto distorcida, tal como ocorre durante as vibrações moleculares. Em outras palavras, queremos saber o que acontece quando realizamos uma operação de simetria no vetor deslocamento  $\vec{X}$ . Antes, porém, vamos considerar o deslocamento de apenas um átomo da molécula. Para descrever o deslocamento deste átomo no espaço físico, vamos utilizar uma base ortogonal tridimensional e, para analisar o efeito da ação de uma das operações de simetria, representada pela matriz quadrada de terceira ordem  $\underline{v}$  do grupo pontual da molécula, no vetor deslocamento, basta multiplicar a matriz  $\underline{v}$  pela matriz coluna das coordenadas deste vetor.

Consideremos, agora, o efeito de uma operação de simetria do grupo num vetor deslocamento do espaço de configuração. Já sabemos que, na base original  $\underline{e}_I$ , este vetor é constituído de  $3N$  coordenadas, sendo que cada três delas são os deslocamentos cartesianos de cada átomo da molécula. Então, o citado efeito é obtido por multiplicação da matriz  $\underline{V}$ , que representa a operação considerada, pelas coordenadas do vetor  $\vec{X}$ , sendo a matriz  $\underline{V}$  constituída de  $N$  blocos quadrados de terceira ordem idênticos entre si,  $\underline{v}$ , cada bloco relacionado às coordenadas cartesianas do vetor deslocamento de um dos átomos da molécula, na base ortogonal do espaço físico. Convém salientar, ainda, que existem várias representações matriciais para um mesmo grupo, dependendo da escolha da base de vetores.

A aplicação da operação de simetria  $\underline{V}_I$  num vetor, produz um novo vetor cujas coordenadas, na mesma base, são combinações lineares das coordenadas antigas. A operação causa então uma mistura das coordenadas originais. A mesma operação, aplicada ao mesmo vetor, mas descrito em bases diferentes, será representada, em geral, por matrizes diferentes  $\underline{V}_I$  e  $\underline{V}_{II}$ , respectivamente relativas

às bases  $\underline{\varepsilon}_I$  e  $\underline{\varepsilon}_{II}$ .  $\underline{V}_I$  e  $\underline{V}_{II}$  estão relacionadas entre si por uma transformação de similaridade,  $\underline{V}_{II} = \underline{T}^{-1} \underline{V}_I \underline{T}$ , onde  $\underline{T}$  é matriz de transformação de uma base na outra. Todas as matrizes representantes das operações de simetria do grupo estão relacionadas pela mesma transformação de similaridade.

O nosso intuito, ao introduzir mudanças na base, é encontrar uma representação matricial  $\Gamma$  do grupo tal que, quando aplicada ao vetor deslocamento, produza o mínimo de mistura nas coordenadas do vetor, no espaço de configuração. A nova representação  $\Gamma_{II}$ , que produz o mínimo de mistura, constituída de matrizes  $\underline{V}_{II}$ , é dita completamente reduzida e cada matriz é formada por um conjunto de blocos quadrados de no máximo terceira ordem, distribuídos ao longo de sua diagonal, sendo que todas estas matrizes tem o mesmo formato, i.e., o mesmo número e tipo de blocos, dispostos de maneira semelhante. Note-se que para cada matriz  $\underline{V}$  da representação  $\Gamma$ , existe uma base na qual  $\underline{V}$  é diagonal, mas nem sempre esta base diagonaliza todas as outras matrizes de  $\Gamma$ , portanto esta base não nos interessa. Um conjunto de blocos de mesma espécie de simetria, um para cada operação, é chamado uma representação matricial irredutível do grupo, RI. Quando a operação  $\underline{V}_{II}$  é aplicada ao vetor  $\vec{X}$ , obtemos um novo vetor  $\vec{X}'$ . As coordenadas de  $\vec{X}$  e de  $\vec{X}'$ , na base  $\underline{\varepsilon}_{II}$ , estão associadas aos diversos blocos da matriz  $\underline{V}_{II}$ , sendo que para todas as operações do grupo, cada coordenada permanece associada a uma mesma RI ( $A_1, A_2, B_1, B_2, E, F_1, F_2$  etc.). Vamos, por isto, denominá-las coordenadas externas de simetria. As possíveis representações matriciais de cada uma das operações de um determinado grupo, na forma completamente reduzida, são constituídas do mesmo conjunto de blocos (i.e., com blocos do mesmo tipo), variando apenas a quantidade de cada um deles, o que depende da di

mensão de  $V_{II}$ , que é  $3N$ , portanto depende do número de átomos da molécula. As matrizes  $V_{II}$ , na forma completamente reduzida, podem ser obtidas utilizando-se o teorema da decomposição<sup>(47)</sup>. Um ponto importante é que a escolha da nova base, na qual  $\Gamma_{II}$  é completamente reduzida, não é única, ou seja, a matriz  $T$  não é única<sup>(17)</sup>.

Todas as considerações feitas, envolvendo a teoria de grupos, são importantes no estudo das vibrações moleculares, pelo fato de que os modos normais de vibração e portanto as coordenadas normais de moléculas simétricas, tem propriedades de simetria<sup>(4)</sup> que podem ser assim resumidas:

- 1) Os modos normais de vibração que não pertencem a conjuntos degenerados, são simétricos ou antissimétricos em relação a cada operação de simetria do grupo pontual da molécula, na sua configuração de equilíbrio.
- 2) Uma operação de simetria da molécula transforma um modo pertencente a um conjunto degenerado de vibrações numa combinação linear dos modos normais do conjunto degenerado considerado.

Em outras palavras, as coordenadas normais são coordenadas de simetria que pertencem às várias RI (espécies de simetria) do grupo pontual da molécula. Se dois modos normais têm diferentes frequências, eles não se misturam quando sujeitos a uma operação de simetria, e as respectivas coordenadas normais pertencem a diferentes RI. Se dois ou mais modos normais têm a mesma frequência, então as respectivas coordenadas normais pertencem à mesma RI. Ficou portanto claro que a introdução da simetria molecular simplifica o tratamento das vibrações, principalmente para moléculas não muito pequenas.

Sabemos que uma molécula pode efetuar três tipos distintos de movimento, ou seja, de translação, de rotação e de vibração em relação ao sistema de base fixo no espaço. Desde que vamos tratar do problema vibracional em si, não nos interessa conhecer a posição da molécula no espaço, nem sua orientação, mas somente as suas deformações internas, i.e., o movimento relativo de seus átomos.

O movimento uniforme de translação da molécula não afeta o movimento de vibração, pois a molécula vibra do mesmo modo, independentemente do deslocamento de seu centro de massa. Portanto, se fizermos uma mudança do sistema de coordenadas, de tal modo que a nova base tenha sua origem do centro da massa da molécula, continuaremos com um sistema inercial e portanto esta mudança não irá afetar nosso problema vibracional.

Com respeito ao movimento de rotação da molécula, o problema não é tão simples como no caso anterior, devido à interação que existe entre os movimentos de rotação e de vibração, pois para um sistema de base fixo na molécula e girando com ela (não inercial) temos que considerar a força centrífuga atuando na molécula e também as forças de Coriolis, devido ao seu movimento de vibração. No nosso trabalho, tal como é usual na literatura, iremos considerar que estas interações rotovibracionais são suficientemente fracas para que possamos desprezã-las. Assim, com a mudança da base e a aproximação acima, deixam de existir os movimentos externos de rotação e translação da molécula, ficando apenas os movimentos vibracionais genuínos. Nosso problema pode ser facilmente resolvido de maneira alternativa, supondo-se que o centro de massa da molécula esteja fixo em relação ao sistema de laboratório. Isto é feito impondo-se a condição de que o momento linear da molécula seja nulo (são três condições, uma para cada direção  $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e por fim considerando

que o vetor momento angular da molécula também seja nulo, impondo-se portanto outras três novas condições. Neste caso, desconsideramos os movimentos de translação e rotação da molécula, o que para o nosso caso é equivalente a colocar a origem da base no centro de massa e fixar o sistema à molécula. Cada uma das seis condições acima impostas é uma combinação linear das  $3N$  coordenadas cartesianas, sendo elas linearmente independentes entre si. Fazendo então uma transformação linear de coordenadas, onde as seis últimas coordenadas ( $\rho_i$ ) são obtidas respectivamente por meio das seis equações acima impostas, as  $3N-6$  coordenadas restantes, chamadas coordenadas internas  $R_i$ , são responsáveis pela descrição do movimento interno da molécula. Observe-se, portanto, que devemos fazer  $\rho_i = 0$ .

O seguinte passo, é a escolha das coordenadas internas  $R_i$ . Esta escolha é feita utilizando as alterações nos comprimentos das ligações  $\Delta r_i$  (estiramentos) e os percursos atômicos devidos às alterações nos ângulos entre as ligações  $r\Delta\alpha$  (deformações). Estes dois tipos de coordenadas internas são simetricamente equivalentes, de modo a constituir dois conjuntos mutuamente exclusivos, i.e., os membros de um conjunto se misturam somente entre si quando submetidos a operações de simetria do grupo pontual da molécula. A transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas internas não é linear, i.e.,  $\Delta r_i$  e  $r\Delta\alpha$  são funções não lineares das coordenadas cartesianas. Como as vibrações moleculares apresentam pequenas amplitudes, os deslocamentos atômicos podem ser considerados muito pequenos, em relação à posição de equilíbrio, de tal modo que as coordenadas internas podem ser relacionadas às coordenadas cartesianas por uma transformação linear. Esta transformação, rigorosamente válida apenas para deslocamentos infinitesimais, é uma aproximação de primeira ordem à transformação real de coordenadas para deslocamentos finitos.

Considerando  $\underline{B}$  a matriz que transforma os  $3N$  deslocamentos cartesianos nas  $3N-6$  coordenadas internas, temos

$$\underline{R} = \underline{B} \underline{X}.$$

Incluindo as seis coordenadas  $\rho_i$  e escrevendo

$$\underline{\rho} = \underline{\beta} \underline{X},$$

onde os elementos da matriz  $\underline{\beta}$  são os coeficientes das coordenadas  $X_i$  nas 6 equações antes fornecidas para a obtenção das coordenadas  $\rho_i$ , temos

$$\begin{bmatrix} \underline{R} \\ \dots \\ \underline{\rho} \\ \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{B} \\ \dots \\ \underline{\beta} \\ \dots \end{bmatrix} \underline{X}.$$

Esta é uma transformação de coordenadas do tipo  $\underline{X}_{\text{III}} = \underline{T}^{-1} \underline{X}_{\text{I}}$ , onde  $\underline{T}$  não é ortogonal. Como as coordenadas  $R_i$  e  $\rho_i$  são funções lineares da  $X_i$ , podemos portanto considerar a transformação de coordenadas como decorrente de uma modificação na base do espaço de configuração,

$$\underline{\varepsilon}_{\text{III}} = \underline{\varepsilon}_{\text{I}} \left[ \underline{A} : \underline{\alpha} \right], \text{ onde } \left( \underline{A} \quad \underline{\alpha} \right) = \begin{bmatrix} \underline{B} \\ \dots \\ \underline{\beta} \end{bmatrix}^{-1}.$$

Como no movimento vibratório as coordenadas  $\rho_i$  são constantes iguais a zero ao invés de variáveis, podemos considerar apenas os primeiros  $3N-6$  vetores da base para descrever as posições dos átomos na molécula. Então,

$$\underline{\varepsilon}_{\text{III}} = \left[ \vec{e}_{A_1}, \vec{e}_{A_2}, \dots, \vec{e}_{A_{3N-6}} \right] \text{ e } \underline{X}_{\text{III}} = \underline{R} = \begin{bmatrix} R_1 \\ \vdots \\ R_{3N-6} \end{bmatrix}$$

são respectivamente a base e as coordenadas apropriadas a descri -

ção do movimento vibratório, nas proximidades do equilíbrio molecular. Evidentemente, as coordenadas normais de vibração, além de serem coordenadas de simetria, são coordenadas internas, relativas a uma base do tipo  $\underline{\epsilon}_{\text{III}}$  que tenha sido simetrizada.

Se aplicarmos as operações de simetria do grupo pontual da molécula nos vetores deslocamento, descritos em relação à base  $\underline{\epsilon}_{\text{III}}$ , as matrizes  $\underline{V}_{\text{III}}$  constituirão representações redutíveis do grupo. Através de uma mudança de base, pode-se encontrar uma nova base  $\underline{\epsilon}_{\text{IV}}$  na qual as representações matriciais  $\underline{V}_{\text{IV}}$  sejam completamente reduzidas. Chamaremos às coordenadas correspondentes à base  $\underline{\epsilon}_{\text{IV}}$ , coordenadas internas de simetria, com símbolo  $S_i$ , e à matriz de transformação entre as bases, quadrada de ordem  $(3N-6)$ ,  $\underline{U}^{-1}$ . Então,

$$\underline{\epsilon}_{\text{IV}} = \underline{\epsilon}_{\text{III}} \underline{U}^{-1}, \quad \underline{X}_{\text{IV}} = \underline{S} = \begin{bmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_{3N-6} \end{bmatrix} = \underline{U} \underline{R} = \underline{U} \underline{X}_{\text{III}}$$

$$\text{e } \underline{V}_{\text{IV}} = \underline{U} \underline{V}_{\text{III}} \underline{U}^{-1},$$

onde  $\underline{U}$  geralmente é ortogonal. A matriz  $\underline{U}$  não é única, isto é, existe mais de uma base  $\underline{\epsilon}_{\text{IV}}$  na qual  $\underline{V}_{\text{IV}}$  é completamente reduzida.

As coordenadas normais de vibração,  $Q_i$ , formam um conjunto particular de  $(3N-6)$  coordenadas do tipo  $S_i$ , que descrevem o vetor deslocamento  $\vec{X}$  em termos de uma base  $\underline{\epsilon}_{\text{Q}}$  especial, do tipo  $\underline{\epsilon}_{\text{IV}}$ , dependente dos valores das massas dos átomos e das constantes de força das ligações que constituem a molécula. Cada vetor unitário desta base ortonormal especial, única para cada molécula a menos de um fator de fase em cada um dos seus  $(3N-6)$  eixos, reflete as características físicas da molécula em questão (massas e distribuição eletrônica) e é chamado "modo normal" de vibração. Consideran-

do  $\underline{\epsilon}_{IV}$  uma base na qual o vetor deslocamento pode ser descrito em termos de um conjunto arbitrário de coordenadas internas de simetria quaisquer, que reflete portanto a simetria da molécula no equilíbrio mas que não precisa depender de sua distribuição eletrônica nem da massa de seus átomos (a não ser através da influência da matriz  $\underline{\beta}$  na matriz  $\underline{A}$ ), temos

$$\underline{\epsilon}_Q = \underline{\epsilon}_{IV} \underline{L} = \underline{\epsilon}_{III} \underline{U}^{-1} \underline{L} = \underline{\epsilon}_I \underline{A} \underline{U}^{-1} \underline{L}$$

Como  $\underline{\epsilon}_I$  é a base na qual o vetor deslocamento é descrito em termos de coordenadas de deslocamento cartesianas no espaço de configuração, a matriz produto  $\underline{A} \underline{U}^{-1} \underline{L}$  produz uma fácil visualização dos modos normais de vibração no espaço cartesiano fixo (sistema de laboratório). A matriz  $\underline{L}$ , conforme foi descrito na introdução da tese, é a matriz de autovetores obtida da diagonalização da matriz produto  $\underline{G} \underline{F}$  simetrizada. Evidentemente,

$$\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{S} = \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{R} = \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \underline{X}$$

### A.3 - Correlação entre os Grupos $T_d - C_{3v}$ e $T_d - C_{2v}$

Uma molécula pertencente a um determinado grupo pontual, ao sofrer uma substituição isotópica, baixa seu grau de simetria, sendo o novo grupo ao qual a molécula passa a pertencer, um subgrupo do grupo original, portanto, de ordem menor que este. Exemplos disto foram vistos nos capítulos III e IV, com os silanos e metanos respectivamente. Neste último caso o metano, molécula pertencente ao grupo pontual  $T_d$ , ao sofrer a substituição isotópica  $CH_4 \rightarrow CH_3D$  ou  $CD_3H$ , tem sua simetria abaixada para o novo grupo pontual  $C_{3v}$ , que é um subgrupo do grupo tetraédrico. Fato semelhante ocorre na substituição  $CH_4 \rightarrow CH_2D_2$ , onde a nova molécula pertence ao grupo pontual  $C_{2v}$ , outro subgrupo do grupo tetraédrico. Como o novo grupo é sempre subgrupo do original, existe uma relação entre ambos. Estamos interessados em determinar a correlação existente entre as RI dos dois grupos.

Analisaremos primeiro a queda de simetria que o metano experimenta ao ter um ou três de seus átomos de hidrogênio respectivamente substituídos por um ou três átomos de deutério. Na Fig. (IV.1) podem ser vistas as duas geometrias. Quando as coordenadas do vetor deslocamento  $\vec{X}$ , no espaço de configuração, são as coordenadas de simetria externas ou internas, as matrizes que representam as operações de simetria da molécula são formadas pelas RI  $A_1, A_2, B_1, B_2$ , etc.. Para a molécula  $CH_4$ , a matriz  $V_{II}$  é constituída por seis blocos, um de espécie  $A_1$ , unidimensional, um de espécie  $E$ , bidimensional, um de espécie  $F$ , tridimensional e mais três blocos tridimensionais de espécie  $F_2$ . A representação  $V_{II}$  assim constituída de dimensão  $3N = 15$ , pode ser simbolicamente escrita  $\Gamma_{CH_4} = A_1 + E + F_1 + 3F_2$  e contém, além dos movimentos vibracionais, movimentos de rota -

ção e translação da molécula. Para a molécula  $\text{CH}_3\text{D}$ , temos  $\Gamma_{\text{CH}_3\text{D}} = 4A_1 + A_2 + 5E$ . Retirando-se da matriz  $V_{\text{II}}$  as RI relativas às translações e rotações resulta a matriz  $V_{\text{IV}}$ , de dimensão  $3N-6 = 9$  (nove modos normais de vibração). Simbolicamente,

$$\Gamma_{\text{CH}_4} - \Gamma_{\text{Rot./Trans.CH}_4} = \Gamma_{\text{Vib.CH}_4} = A_1 + E + 2F_2 \quad e$$

$$\Gamma_{\text{CH}_3\text{D}} - \Gamma_{\text{Rot./Trans.CH}_3\text{D}} = 3A_1 + 3E .$$

Sabemos que a molécula  $\text{CH}_4$  tem quatro frequências de vibração fundamentais distintas, pois  $\Gamma_{\text{vib.CH}_4} = A_1 + E + 2F_2$ , das quais duas correspondem a modos normais totalmente simétricos, um de RI  $A_1$  e um conjunto duplamente degenerado de RI  $E$ , enquanto que as outras duas correspondem a dois conjuntos de modos triplamente degenerados de RI  $F_2$ , antissimétricos com respeito aos planos  $\sigma_v$ . Entretanto, as regras de seleção e a tabela de caracteres do grupo  $T_d$  nos informam que apenas as duas frequências relativas aos modos de RI  $F_2$  são ativas no infravermelho. Em relação às moléculas  $\text{CH}_3\text{D}$  ou  $\text{CD}_3\text{H}$ , temos seis frequências fundamentais distintas de vibração, das quais três correspondem a modos totalmente simétricos e três a conjuntos de modos duplamente degenerados. De acordo com as regras de seleção e com a tabela de caracteres do grupo  $C_{3v}$ , todas estas frequências são ativas no infravermelho.

Para saber qual a correlação entre as RI destes dois grupos, de acordo com a tabela de caracteres do grupo  $T_d$  temos na Tab. A.1 as RI deste grupo, na coluna da esquerda, e na primeira linha os elementos (seis operações de simetria) do grupo de ponto  $C_{3v}$  ( $E, 2C_3, 3\sigma_v$ ), agrupados em três classes de acordo com a tabela de caracteres deste grupo (Tab. A.2). Para a construção da Tab. A.1, de-

ve-se notar que a operação de simetria  $\sigma_d$ , na molécula  $\text{CH}_4$ , corresponde à operação de simetria  $\sigma_v$ , na molécula  $\text{CH}_3\text{D}$  ou  $\text{CD}_3\text{H}$ . Também, a rotação sobre o eixo  $\text{C}_3$ , na molécula  $\text{CH}_4$ , eixo este colinear à ligação cujo hidrogênio terminal é substituído por deutério na molécula  $\text{CH}_3\text{D}$ , corresponde à rotação  $\text{C}_3$  nesta última molécula, e analogamente para  $\text{CD}_3\text{H}$ . A parte central da Tab. A.1 é então construída retirando-se da tabela de caracteres do grupo  $\text{T}_d$  às colunas correspondentes às operações do grupo  $\text{C}_{3v}$ .

Tabela A.1 - Correlação entre as Representações Irredutíveis dos grupos de ponto  $\text{T}_d$  e  $\text{C}_{3v}$

RI $\text{T}_d$	E	2 $\text{C}_3$	3 $\sigma_v$	RI $\text{C}_{3v}$
$\text{A}_1$	1	1	1	$\text{A}_1$
$\text{A}_2$	1	1	-1	$\text{A}_2$
E	2	-1	0	E
$\text{F}_1$	3	0	-1	$\text{A}_2 + \text{E}$
$\text{F}_2$	3	0	1	$\text{A}_1 + \text{E}$

Usando a parte já construída da Tab. A.1, o teorema da decomposição de representações redutíveis e a tabela de caracteres do grupo de ponto  $\text{C}_{3v}$ , Tab.A.2, <sup>(48)</sup> obtemos então as RI do grupo de ponto  $\text{C}_{3v}$ , que estão correlacionadas com as RI do grupo de ponto  $\text{T}_d$ , conforme mostraremos a seguir, completando assim a última coluna à direita da Tab. A.1, relativa às RI do grupo  $\text{C}_{3v}$ .

Tabela A.2 - Tabela de caracteres para o grupo  $C_{3v}$

$C_{3v}$	E	$C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

O teorema da decomposição de uma representação redutível  $\Gamma$  do grupo nos diz que o número de vezes que determina RI, por exemplo  $A_n$ , aparece em uma determinada representação  $\Gamma$ , é dado por (47)

$$a_{A_n} = \frac{1}{G} \sum_{i=1}^k G_i X_i^*(n) X_i^{(\Gamma)} \quad (A.1)$$

onde  $G$  é o número de elementos do grupo (ordem do grupo),

$G_i$  é o número de elementos em cada classe,

$k$  é o número de classes,

$X_i^*(n)$  é o conjugado complexo do traço da matriz da RI  $A_n$  da classe  $i$

$X_i^{(\Gamma)}$  é o traço da matriz da representação  $\Gamma$  pertencente à classe  $i$ .

Se as operações de simetria do grupo  $C_{3v}$  forem representadas por matrizes todas elas pertencentes a determinada RI do grupo de ponto  $T_d$ , podemos ter uma representação redutível do grupo  $C_{3v}$ . Por isto, pode-se entender que na parte central da Tab. A.1 temos os traços  $X_i^{(\Gamma)}$  das matrizes de cada classe do grupo  $C_{3v}$ , pertencentes a diversas representações redutíveis  $\Gamma$  do grupo  $C_{3v}$ .

Aplicando a Eq. A.1, obtemos portanto os seguintes resultados:

Representação redutível $A_1$ da Tab.A.1	$a_{A_1} = 1; a_{A_2} = 0$ e $a_E = 0$
Representação redutível $A_2$ da Tab.A.1	$a_{A_1} = 0; a_{A_2} = 1$ e $a_E = 0$
Representação redutível E da Tab.A.1	$a_{A_1} = 0; a_{A_2} = 0$ e $a_E = 1$
Representação redutível $F_1$ da Tab.A.1	$a_{A_1} = 0; a_{A_2} = 1$ e $a_E = 1$
Representação redutível $F_2$ da Tab.A.1	$a_{A_1} = 1; a_{A_2} = 0$ e $a_E = 1$ .

De fato, apenas por comparação entre as Tab.A.1 e A.2, podemos ver que os valores representativos de cada classe, provenientes da RI  $F_1$  do grupo  $T_d$ , nada mais são que a soma dos valores representativos da mesma classe nas RI  $A_2$  e E. Do mesmo modo, os valores relativos a  $F_2$ , na Tab.A.1, correspondem às somas dos valores para  $A_1$  e E, na Tab.A.2. Conclui-se portanto que a substituição isotópica provoca uma decomposição nas matrizes provenientes das RI  $F_1$  e  $F_2$ .

O metano pode ter dois de seus hidrogênios substituídos. Neste caso, sua simetria tetraédrica é baixada para simetria  $C_{2v}$ . Na Fig. (IV.1) estão as duas geometria. Temos  $\Gamma_{CH_2D_2} = 5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$ , nove frequências fundamentais de vibração e  $\Gamma_{vib} = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ , o que corresponde a nove modos normais não degenerados, quatro totalmente simétricos, um de RI  $A_2$ , dois de RI  $B_1$  e dois de RI  $B_2$ . Aqui, como em qualquer outra molécula que tenha como eixo principal de rotação um eixo binário, não ocorrem representações irredutíveis de ordem superior a um. Como o grupo de ponto  $C_{2v}$  também é um subgrupo do grupo de ponto  $T_d$ , aplicando o mesmo método usado anteriormente encontra-se a correlação existente entre os dois grupos pontuais e obtém-se a decomposição das RI do grupo tetraédrico, em relação ao  $C_{2v}$ .

Na Tab. A.3, as RI do grupo pontual  $C_{2v}$  estão correlacionadas com as RI do grupo de ponto  $T_d$ . Para a obtenção dos caracte-

res da parte central, usamos o fato de que o eixo de rotação  $C_2$  coincidente com o eixo z na molécula tetraédrica, corresponde ao eixo de rotação  $C_2$  na molécula de simetria  $C_{2v}$ . A Tab.A.4 apresenta os caracteres das representações irredutíveis do grupo  $C_{2v}$ .<sup>(48)</sup>

Tabela A.3 - Correlação entre Representações Irredutíveis dos grupos de ponto Td e  $C_{2v}$

RI T <sub>d</sub>	E	C <sub>2</sub>	2 σ <sub>v</sub>	RI C <sub>2v</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	A <sub>1</sub>
A <sub>2</sub>	1	1	-1	A <sub>2</sub>
E	2	2	0	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub>
F <sub>1</sub>	3	-1	-1	A <sub>2</sub> +B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>
F <sub>2</sub>	3	-1	1	A <sub>1</sub> +B <sub>1</sub> +B <sub>2</sub>

Tabela A.4 - Tabela dos caracteres para o grupo  $C_{2v}$

C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	σ <sub>v</sub>	σ' <sub>v</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1

Aplicando o teorema da decomposição (Eq.A.1), obtemos os resultados

Representação redutível $A_1$ da Tab.A.3	$a_{A_1} = 1, a_{A_2} = 0, a_{B_1} = 0$ e $a_{B_2} = 0$
Representação redutível $A_2$ da Tab.A.3	$a_{A_1} = 0, a_{A_2} = 1, a_{B_1} = 0$ e $a_{B_2} = 0$
Representação redutível $E$ da Tab.A.3	$a_{A_1} = 1, a_{A_2} = 1, a_{B_1} = 0$ e $a_{B_2} = 0$
Representação redutível $F_1$ da Tab.A.3	$a_{A_1} = 0, a_{A_2} = 1, a_{B_1} = 1$ e $a_{B_2} = 1$
Representação redutível $F_2$ da Tab.A.3	$a_{A_1} = 1, a_{A_2} = 0, a_{B_1} = 1$ e $a_{B_2} = 1$

De acordo com os resultados calculados, registrados na coluna à direita da Tab.A.3, a substituição isotópica provocou uma redução total das matrizes provenientes de  $E$ ,  $F_1$  e  $F_2$ . Esta decomposição, mais a decomposição causada pela substituição isotópica de um ou três átomos de hidrogênio, está ilustrada na Fig. A.1. Estão relacionadas nesta figura apenas as RI que correspondem aos movimentos vibracionais.

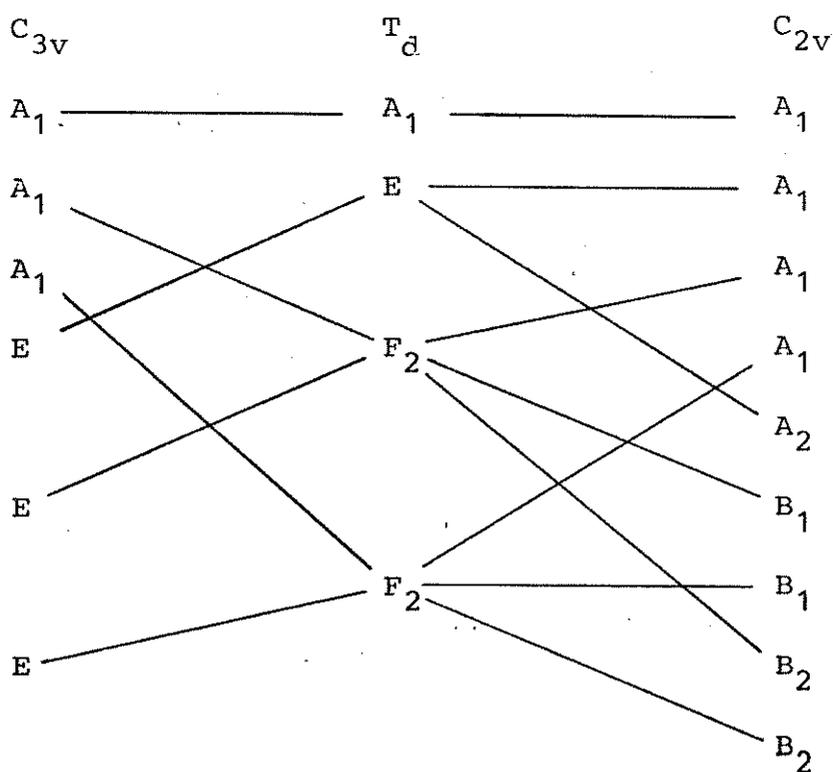


Figura A.1 - Correlação entre grupos  $T_d$ ,  $C_{3v}$  e  $C_{2v}$

#### A.4 - Coordenadas de Simetria: Grupos $T_d$ , $C_{3v}$ e $C_{2v}$

Já indicamos resumidamente, na secção A-2, como as coordenadas de simetria podem ser geradas, a partir das coordenadas internas, através da matriz  $\underline{U}$ , onde  $\underline{U}^{-1}$  é a matriz de transformação entre as duas bases. Para o nosso caso específico, as coordenadas do vetor deslocamento escolhidas, na base  $\underline{\epsilon}_{III}$ , são  $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, r\Delta\alpha_{12}, r\Delta\alpha_{13}, r\Delta\alpha_{14}, r\Delta\alpha_{23}, r\Delta\alpha_{24}$  e  $r\Delta\alpha_{34}$ . Multiplicando a matriz das coordenadas internas, à esquerda, pela matriz  $\underline{U}$ , geramos um conjunto diferente de coordenadas de simetria para cada simetria molecular  $T_d, C_{3v}$  ou  $C_{2v}$ . As coordenadas de simetria para estes grupos de ponto, classificadas de acordo com as RI a que pertencem, estão relacionadas nas Tab. A.5, A.6 e A.7.

A obtenção das matrizes  $\underline{U}$ , que geram estas coordenadas internas de simetria, pode ser efetuada de acordo com o seguinte esquema:

I. Para cada operação de simetria do grupo da molécula, calcula-se a matriz  $\underline{V}_{III}$  que a representa, ou seja, que transforma as coordenadas  $\underline{R}$  do vetor  $\vec{X}$ , na base  $\underline{\epsilon}_{III}$ , nas coordenadas  $\underline{R}'$  do vetor  $\vec{X}'$  na mesma base, onde o vetor  $\vec{X}'$  é o vetor deslocamento quando a posição distorcida da molécula sofreu o efeito da operação de simetria considerada. Geralmente,  $\underline{V}_{III}$  é construída por simples visualização espacial do efeito da operação na molécula. Constrói-se, assim, a representação reduzível  $\Gamma$  do grupo, formada pelas matrizes  $\underline{V}_{III}$ , que representam suas operações.

II. Através do teorema da decomposição (Eq.A.1) e da tabela de

caracteres do grupo de simetria da molécula, obtém-se o número de vezes que cada RI aparece nas matrizes  $\underline{V}_{IV} = \underline{U}\underline{V}_{III}\underline{U}^{-1}$ .

III. Conhecendo-se as matrizes correspondentes a todas as operações do grupo, para todas as suas RI e sabendo-se os resultados do item II, constrói-se as representações matriciais completamente reduzidas  $\underline{V}_{IV}$ , relativas a estas operações. Conhecendo-se as matrizes  $\underline{V}_{III}$  e  $\underline{V}_{IV}$  que representam cada operação do grupo, obtém-se uma matriz  $\underline{U}$  conveniente, que satisfaça a equação matricial dada no fim do item II para todas as operações do grupo.

Tabela A.5 - Coordenadas de simetria do grupo tetraédrico

$$\begin{aligned}
 A_1 \quad S_1 &= (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{6} \\
 S_2 &= (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2 \\
 E \quad S_3 &= (2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12} \\
 S_4 &= (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/2 \\
 F_2 \quad S_5 &= (\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/2 \\
 S_6 &= (\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)/2 \\
 S_7 &= (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)/2 \\
 F_2 \quad S_8 &= (r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14})/\sqrt{2} \\
 S_9 &= (r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24})/\sqrt{2} \\
 S_{10} &= (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{2}
 \end{aligned}$$

Tabela A.6 - Coordenadas de Simetria do Grupo de  
Ponto  $C_{3v}$ .

$$\begin{aligned}
 A_1 \quad S_1 &= \Delta r_4 \\
 S_2 &= (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) / \sqrt{3} \\
 S_3 &= (r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34}) / \sqrt{3} \\
 S_4 &= (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23}) / \sqrt{3} \\
 E \quad S_5 &= (2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13}) / \sqrt{6} \\
 S_6 &= (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13}) / \sqrt{2} \\
 E \quad S_7 &= (2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34}) / \sqrt{6} \\
 S_8 &= (r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34}) / \sqrt{2} \\
 E \quad S_9 &= (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{6} \\
 S_{10} &= (\Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{2}
 \end{aligned}$$

Tabela A.7 - Coordenadas de Simetria para o Grupo  
de Ponto  $C_{2v}$

$$\begin{aligned}
 A_1 \quad S_1 &= (\Delta r_1 + \Delta r_4) / \sqrt{2} \\
 S_2 &= (\Delta r_2 + \Delta r_3) / \sqrt{2} \\
 S_3 &= r\Delta\alpha_{23} \\
 S_4 &= r\Delta\alpha_{14} \\
 S_5 &= (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34}) / 2 \\
 A_2 \quad S_6 &= (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34}) / 2 \\
 B_1 \quad S_7 &= (\Delta r_2 - \Delta r_3) / \sqrt{2} \\
 S_8 &= (r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34}) / 2 \\
 B_2 \quad S_9 &= (\Delta r_1 - \Delta r_4) / \sqrt{2} \\
 S_{10} &= (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34}) / 2
 \end{aligned}$$

Na Tab.A.5, temos uma coordenada redundante. Estão listadas seis coordenadas relativas a deformações, sendo que apenas cinco delas são linearmente independente, isto é, estas seis coordenadas da molécula de metano estão relacionadas pela equação

$$r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34} = 0 ,$$

dentro da aproximação de que as coordenadas internas representam pequenos deslocamentos em relação à posição de equilíbrio. Neste caso, portanto, a eliminação da redundância é trivial, pois a relação acima é a própria coordenada de simetria  $S_1$ , de espécie  $A_1$ , a menos da constante de normalização. Basta, então, omitir esta coordenada, se bem que é interessante deixá-la, como teste, pois neste caso os elementos da linha e coluna correspondentes, na matriz  $G$ , a esta coordenada, devem se anular. No caso das moléculas  $CD_3H$  e  $CH_3D$ , pertencentes ao grupo pontual  $C_{3v}$ , as coordenadas de simetria relacionadas na Tab.A.6 também apresentam uma redundância. Entretanto, neste caso, não é tão simples a sua eliminação. Neste caso, temos duas coordenadas angulares de espécie  $A_1$ , que são  $S_3 = (r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{3}$  e  $S_4 = (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23})/\sqrt{3}$ . Sabemos que  $S_3 + S_4 = (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34} + r\Delta\alpha_{14})$ , a menos do fator de normalização. Podemos substituir estas 2 coordenadas por duas outras, de tal modo que uma delas seja  $S_3 + S_4 = 0$ . A outra coordenada é, então, encontrada algebricamente, devendo ser normalizada e ortogonal a  $S_3 + S_4$ . As duas novas coordenadas de simetria podem ser escritas

$$S_i = (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{6} = 0 \quad e$$

$$S_j = (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{6}$$

Na Tab.A.7 temos três coordenadas de simetria de espécie  $A_1$ , para deformações. Há uma redundância, que deve ser removida. Estas três

coordenadas de simetria,  $S_3$ ,  $S_4$  e  $S_5$ , são substituídas por três outras, de tal modo que  $S_k = (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34} + r\Delta\alpha_{14})/\sqrt{6} = 0$  e as outras duas coordenadas são determinadas de modo a que sejam ortogonais entre si e a  $S_k$ , além de serem normalizadas. Obtém-se

$$S_k = (r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{23} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{6} = 0,$$

$$S_l = (2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34})/\sqrt{12} \quad e$$

$$S_m = (r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14})/\sqrt{2}.$$

Acabamos de encontrar as coordenadas de simetria para as moléculas pertencentes aos grupos pontuais  $T_d$ ,  $C_{3v}$  e  $C_{2v}$ . Os resultados estão na Tab.A.8.

Já foi visto, na secção A.2, que existe mais do que uma base na qual as representações matriciais das operações de simetria são completamente reduzidas. Considerando apenas as moléculas tetraédrica e de simetria  $C_{3v}$ , podemos através de transformações de base obter um novo conjunto de coordenadas de simetria que em relação à nova base, seja idêntico para as duas moléculas. Isto é possível porque o grupo de ponto  $C_{3v}$  pertence ao grupo pontual  $T_d$ . Nesta nova base, as representações matriciais das operações de simetria continuam sendo completamente reduzidas. Esquemáticamente, temos

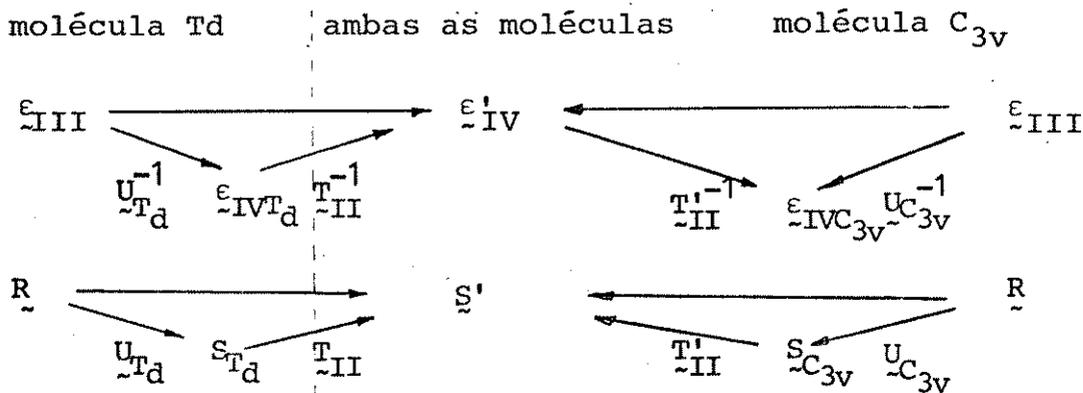


Tabela A.8 - Coordenadas de Simetria para os Grupos de ponto  $T_d$ ,  $C_{3v}$  e  $C_{2v}$ , com as Redundâncias Removidas.

Espéctre	$C_{3v}$	$T_d$	$C_{2v}$
$A_1$	$(\Delta r_4)$	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	$(\Delta r_1 + \Delta r_4)/\sqrt{2}$
$A_1$	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)/\sqrt{3}$	$(2r\alpha_{23} - r\alpha_{12} - r\alpha_{13} + 2r\alpha_{14} - r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/\sqrt{12}$	$(\Delta r_2 + \Delta r_3)/\sqrt{2}$
$A_1$	$(r\alpha_{12} + r\alpha_{13} + r\alpha_{23} - r\alpha_{14} - r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/\sqrt{6}$	$(r\alpha_{12} - r\alpha_{13} - r\alpha_{24} + r\alpha_{34})/2$	$(2r\alpha_{23} - r\alpha_{12} - r\alpha_{13} + 2r\alpha_{14} - r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/\sqrt{12}$
$E$	$(2r\alpha_{23} - r\alpha_{12} - r\alpha_{13})/\sqrt{6}$	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4)/2$	$(r\alpha_{23} - r\alpha_{14})/\sqrt{2}$
$E$	$(r\alpha_{12} - r\alpha_{13})/\sqrt{2}$	$(\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$	$(r\alpha_{12} - r\alpha_{13} - r\alpha_{24} + r\alpha_{34})/2$
$E$	$(2r\alpha_{14} - r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/\sqrt{6}$	$(\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4)/2$	$(\Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{2}$
$E$	$(r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/\sqrt{2}$	$(r\alpha_{12} - r\alpha_{34})/\sqrt{2}$	$(r\alpha_{12} - r\alpha_{13} + r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/2$
$E$	$(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{6}$	$(r\alpha_{13} - r\alpha_{24})/\sqrt{2}$	$(\Delta r_1 - \Delta r_4)/\sqrt{2}$
$E$	$(\Delta r_2 - \Delta r_3)/\sqrt{2}$	$(r\alpha_{23} - r\alpha_{14})/2$	$(r\alpha_{12} + r\alpha_{13} - r\alpha_{24} - r\alpha_{34})/2$

Como as coordenadas  $\underline{S}'$ , do vetor deslocamento, são combinações lineares das respectivas coordenadas  $\underline{S}$  de cada molécula, a matriz de transformação  $\underline{T}_{II}$ , que transforma as coordenadas  $\underline{S}$  em coordenadas  $\underline{S}'$ , se for uma matriz ortogonal, constitui uma rotação, reflexão ou produto das duas.

Para a obtenção das coordenadas  $S'_i$ , inicialmente colocamos que, se  $S_i$  é uma coordenada que pertence a uma RI unidimensional de um determinado grupo, então  $S_i$  pertence a uma RI unidimensional de todo outro grupo que seja subgrupo do primeiro ( $S_i = S'_i$ )<sup>(4)</sup>. Este fato ocorre para a coordenda  $S_1$  do grupo pontual  $T_d$  (Tab.A.8). Portanto, esta coordenada pertence ao novo conjunto de coordenadas  $\underline{S}'$  ( $S'_1 = S_1$ ), sendo da mesma espécie de simetria que  $S_1$ ,  $A_1$  (Fig. A.1). As coordenadas de simetria  $S_1$  e  $S_2$  do grupo pontual  $C_{3v}$  (Tab A.8) são coordenadas de simetria de espécie  $A_1$ , envolvendo estiramentos de coordenadas internas. As novas coordenadas  $S'_1$  e  $S'_2$  devem ser combinações lineares de  $S_1$  e  $S_2$  do grupo pontual  $C_{3v}$ , devem ser ortogonais e, a menos de fatores de normalização temos a possibilidade

$$S'_1 = \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 = (S_1 + S_2)_{C_{3v}} = (S_1)_{T_d} \quad e$$

$$S'_2 = -\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + 3\Delta r_4 = (3S_1 - S_2)_{C_{3v}}$$

Se olharmos para as coordenadas de espécie de simetria  $F_2$  do grupo de ponto  $T_d$  (Tab.A.8), notamos que  $S'_2 = (S_4 - S_5 - S_6) = -\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + 3\Delta r_4$ , a menos de um fator de normalização. Devemos, então, encontrar duas novas coordenadas  $S'_3$  e  $S'_4$  ortogonais a  $S'_2$  e  $S'_1$ , que a menos de fatores de normalização podem ser

$$S'_3 = (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) = (S_4 + S_5/2 + S_6/2)_{T_d} = (S_8)_{C_{3v}} \quad e$$

$$S'_4 = (\Delta r_2 - \Delta r_3) = (S_6/2 - S_5/2)_{T_d} = (S_9)_{C_{3v}},$$

onde  $S'_3$  e  $S'_4$  são idênticas às coordenadas  $S_8$  e  $S_9$  respectivamente, pertencentes à RI E, do grupo de ponto  $C_{3v}$  (Tab.A.8). Como vimos,  $S'_3$  e  $S'_4$  surgiram do desdobramento das coordenadas de espécie  $F_2$ , do grupo pontual  $T_d$ . Encontramos, pois, todas as coordenadas de simetria  $S'_i$ , relativas aos estiramentos. Temos ainda que encontrar cinco novas coordenadas  $S'_i$  que envolvem deformações.

Somando e subtraindo as coordenadas  $S_4$  e  $S_6$ ,  $S_5$  e  $S_7$ , pertencentes ao grupo pontual  $C_{3v}$ , temos, a menos de fatores de normalização,

$$(S_4 + S_6)_{C_{3v}} = 2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + 2r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34},$$

$$(S_5 + S_7)_{C_{3v}} = r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34},$$

$$(S_4 - S_6)_{C_{3v}} = 2r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - 2r\Delta\alpha_{14} + r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34} \quad e$$

$$(S_5 - S_7)_{C_{3v}} = r\Delta\alpha_{12} - r\Delta\alpha_{13} - r\Delta\alpha_{24} + r\Delta\alpha_{34}.$$

Comparando estas somas, que são todas ortogonais entre si, com as coordenadas de simetria do grupo de ponto  $T_d$ , vemos que

$$S'_5 = (S_4 + S_6)_{C_{3v}} = (S_2)_{T_d} \quad e$$

$$S'_6 = (S_5 - S_7)_{C_{3v}} = (S_3)_{T_d}.$$

Sobram, ainda, coordenadas que estão relacionadas com as coordenadas de simetria de espécie  $F_2$  do grupo  $T_d$ ,

$$S'_7 = (S_4 - S_6)_{C_{3v}} = (2S_9 - S_8 - S_7)_{T_d} \quad e$$

$$S'_8 = (S_5 + S_7)_{C_{3v}} = (S_7 - S_8)_{T_d}.$$

Devemos ainda encontrar a última coordenada  $S'_9$ , sabendo que ela deve ser ortogonal às anteriores, de espécie de simetria  $A_1$  e combinação linear das coordenadas  $S_7$ ,  $S_8$  e  $S_9$ , do grupo pontual  $T_d$ . Então, a menos de um fator de normalização,

$$S'_9 = r\Delta\alpha_{12} + r\Delta\alpha_{13} + r\Delta\alpha_{23} - r\Delta\alpha_{14} - r\Delta\alpha_{24} - r\Delta\alpha_{34} = (S_7+S_8+S_9)_{T_d} = (S_3)_{C_{3v}}$$

Acabamos de ver a decomposição parcial das coordenadas de simetria de espécie  $F_2$ , produzindo uma coordenada de espécie  $A_1$  e duas de espécie  $E$ . Concluindo, obtivemos um novo conjunto de coordenadas de simetria, a que chamamos de coordenadas  $(C_{3v}-T_d)$ , que é simultâneo para o grupo de ponto  $T_d$  e seu subgrupo  $C_{3v}$  (veja Tab.III. 4) e que contém as coordenadas internas de simetria mais adequadas às moléculas  $CH_3D$  e  $CD_3H$ .

O mesmo processo pode ser aplicado para o grupo pontual  $T_d$  e seu subgrupo  $C_{2v}$ . As coordenadas de simetria de cada grupo estão na Tab.A.8. Supondo  $S'_1 = (S_1)_{T_d}$  pelo mesmo motivo anterior, temos que  $(S_1)_{T_d} = (S_1 + S_2)_{C_{2v}}$ . A nova coordenada  $S'_2$  deve ser uma combinação linear de  $(S_1$  e  $S_2)_{C_{2v}}$  e ortogonal a  $S'_1$ . O resultado é  $S'_2 = (S_1 - S_2)_{C_{2v}}$ , portanto  $S'_2 = \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4$ . Esta coordenada  $S'_2$ , de espécie  $A_1$ , oriunda do desdobramento total das coordenadas de espécie  $F_2$ , é idêntica a  $(S_4)_{T_d}$ . As outras duas coordenadas de espécie  $F_2$ ,  $(S_6$  e  $S_5)_{T_d}$ , dão origem a  $S'_3$  e  $S'_4$ , que pertencem respectivamente às espécies  $B_1$  e  $B_2$ . As coordenadas de simetria  $(S_6$  e  $S_8)_{C_{2v}}$  são iguais respectivamente a  $(S_6 - S_5)_{T_d} = S'_3$  e  $(S_6 + S_5) = S'_4$ . Para as coordenadas de simetria que envolvem deformações, o procedimento é idêntico. A coordenada  $(S_2)_{T_d}$ , pertencente à espécie de simetria  $E$ , é idêntica à coordenada  $(S_3)_{C_{2v}} = S'_5$ , de espécie de simetria  $A_1$ , assim como a coordenada  $(S_3)_{T_d}$ , tam

bém de espécie de simetria E, é idêntica à coordenada  $(S_5)_{C_{2v}} = S'_6$ , de espécie  $A_2$ . Assim, as coordenadas de espécie E foram decompostas em duas, uma pertencente à espécie de simetria  $A_1$  e a outra à espécie de simetria  $A_2$ , do grupo de ponto  $C_{2v}$ . Para o desdobramento das coordenadas de deformação, de espécie  $F_2$ , fazemos  $S'_7 = (S_9)_{T_d} = (S_4)_{C_{2v}}$ , onde  $(S_4)_{C_{2v}}$  é de espécie  $A_1$ . Continuando o desdobramento, temos  $S'_8 = (S_7)_{C_{2v}} = (S_7 - S_8)_{T_d}$ , pertencente à espécie  $B_1$  e  $S'_9 = (S_9)_{C_{2v}} = (S_7 + S_8)_{T_d}$ , pertencente à espécie  $B_2$ . Fica assim determinado o conjunto  $S'$ , das coordenadas de simetria  $(C_{2v}-T_d)$  (veja Tab. IV. 4). Todas as igualdades presentes neste parágrafo são válidas a menos de fatores de normalização. De posse dos dois novos conjuntos  $(C_{3v}-T_d)$  e  $(C_{2v}-T_d)$  de coordenadas internas de simetria, vejamos que efeitos causam as mudanças de coordenadas  $\underline{S} \rightarrow \underline{S}'$  nas matrizes  $\underline{G}$ ,  $\underline{L}$ ,  $\underline{F}$ ,  $\underline{P}_S$  e  $\underline{P}_X$ .

### A.5 - Efeitos da Alteração das Coordenadas de Simetria

Suponhamos que, além da ausência de translação e rotação molecular normalmente utilizada na resolução do problema vibracional, consideremos também que o sistema de base cartesiano fixo no espaço (sistema de laboratório) tenha seus eixos paralelos aos eixos principais de inércia da molécula em equilíbrio. Esta escolha arbitrária das direções dos vetores da base normalmente simplifica o algebrismo envolvido na interpretação dos valores das intensidades rotovibracionais, podendo ser considerada a definição geral da posição da molécula no sistema de laboratório. Os eixos principais de inércia tem direções diferentes nas moléculas  $\text{CH}_4$  (ou  $\text{CD}_4$ ),  $\text{CH}_3\text{D}$  (ou  $\text{CD}_3\text{H}$ ) e  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , em relação à estrutura molecular. Em outras palavras, os átomos das moléculas estão em posições diferentes, em relação ao mesmo sistema de laboratório, posições estas interligadas através de rotações moleculares, se os átomos de carbono de todas as moléculas coincidirem. Se, portanto, fizermos uma rotação da molécula  $\text{CH}_4$  (ou  $\text{CD}_4$ ), de simetria tetraédrica, de tal modo que seus eixos principais de inércia sejam colineares aos eixos principais de inércia da molécula  $\text{CH}_3\text{D}$  (ou  $\text{CD}_3\text{H}$ ), de simetria pontual  $C_{3v}$ , as coordenadas cartesianas do vetor deslocamento da molécula  $\text{CH}_4$ , representadas na matriz  $\underline{X}$ , serão multiplicadas pela matriz de rotação  $\underline{T}_I$ . Assim,  $\underline{X}'$ , a matriz das coordenadas cartesianas do novo vetor deslocamento, é igual a  $\underline{T}_I \underline{X}$ . Evidentemente,  $\underline{T}_I$  é uma matriz ortogonal ( $\underline{T}_I^{-1} = \underline{T}_I^T$ ). Não havendo mudança na definição das coordenadas internas, igual para as cinco moléculas (base  $\underline{e}_{\text{III}}$  fixa, logo as coordenadas  $\underline{R}$  são fixas para um mesmo vetor  $\vec{X}$ ), a matriz de transformação de coordenadas cartesianas no espaço de configurações para coordenadas internas, da

da pela matriz  $\underline{B}$ , agora passa a ser  $\underline{B}' = \underline{B} \underline{T}_I^{-1}$ , para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ . De fato,  $\underline{R} = \underline{B} \underline{X} = \underline{B}' \underline{X}' = \underline{B}' \underline{T}_I \underline{X}$ . Assim,  $\underline{B} \underline{X} = \underline{B}' \underline{T}_I \underline{X}$  ou  $(\underline{B} - \underline{B}' \underline{T}_I) \underline{X} = \underline{0}$ , o que é válido para qualquer vetor  $\underline{X}$ , portanto concluímos que  $\underline{B}' = \underline{B} \underline{T}_I^{-1}$ . Havendo, então, a citada rotação nas moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ , a matriz  $\underline{B}$  destas moléculas muda para uma matriz  $\underline{B}'$  diferente de  $\underline{B}$ , que é a matriz  $\underline{B}$  das moléculas  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CD}_3\text{H}$ .

Por definição,<sup>(4)</sup> a matriz  $\underline{G}$  não simetrizada é dada por  $\underline{G} = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}^T$ , onde  $\underline{B}$  refere-se à matriz  $\underline{X}$ , antes da rotação. Após a rotação, temos  $\underline{G}' = \underline{B}' \underline{M}^{-1} \underline{B}'^T$ . Queremos saber se  $\underline{G}' = \underline{G}$ . Substituindo a matriz  $\underline{B}'$ , temos  $\underline{G}' = \underline{B} \underline{T}_I^{-1} \underline{M}^{-1} (\underline{B} \underline{T}_I^{-1})^T = \underline{B} \underline{T}_I^{-1} \underline{M}^{-1} \underline{T}_I \underline{B}^T$ . Se  $\underline{T}_I$  e  $\underline{M}^{-1}$  comutarem, então  $\underline{G} = \underline{G}'$ .  $\underline{M}^{-1}$  é uma matriz quadrada diagonal de ordem  $3N$ , constituída de  $N$  blocos de terceira ordem, onde cada bloco tem a forma

$$\begin{bmatrix} m_\alpha^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_\alpha^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_\alpha^{-1} \end{bmatrix} = m_\alpha^{-1} \begin{bmatrix} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{bmatrix},$$

e  $m_\alpha$  é a massa do átomo  $\alpha$ . Como  $\underline{T}_I$  é uma matriz de rotação quadrada de ordem  $3N$ , esta matriz é constituída de  $N$  blocos  $\underline{t}$  iguais, de terceira ordem. A multiplicação  $\underline{T}_I^{-1} \underline{M}^{-1} \underline{T}_I$  pode então ser efetuada por blocos, i.e.,  $\underline{t}^{-1} (m_\alpha) \underline{t} = m_\alpha^{-1} \underline{1}$ . Portanto,  $\underline{T}_I^{-1} \underline{M}^{-1} \underline{T}_I = \underline{M}^{-1} \underline{T}_I^{-1} \underline{T}_I = \underline{M}^{-1}$  e  $\underline{G}' = \underline{B}' \underline{M}^{-1} \underline{B}'^T = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}^T = \underline{G}$ . Concluindo, a matriz  $\underline{G}$  não simetrizada mantém-se invariante com a rotação da molécula, se as coordenadas internas permanecem as mesmas. Da mesma forma,  $\underline{F}$  também não é alterada. Esta conclusão era, aliás, fisicamente evidente, já que  $\underline{G}^{-1}$  refere-se a energia cinética e  $\underline{F}$  à energia potencial da molécula, em termos das coordenadas internas, que se mantêm inalteradas no processo.

Quando introduzimos a mudança de base  $\underline{\varepsilon}_{IVT_d} \rightarrow \underline{\varepsilon}'_{IV} = \underline{\varepsilon}_{IVC_{3v}T_d}$ , de tal modo que as coordenadas internas de simetria do vetor deslocamento da molécula de grupo pontual  $T_d$ , sejam também coordenadas de simetria do grupo de ponto  $C_{3v}$ ,  $\underline{S}_{T_d}$  se transforma em  $\underline{S}_{C_{3v}T_d}$ , onde  $\underline{S}_{C_{3v}T_d} = \underline{T}_{II} \underline{S}_{T_d} = \underline{S}'$ . A matriz  $\underline{T}_{II}$ , quadrada de ordem  $(3N-6)$ , contém os blocos  $\underline{t}$  que constituem a matriz  $\underline{T}_I$ , que acabamos de ver. Como vimos anteriormente,  $\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$  e  $\underline{S}' = \underline{U}' \underline{R}$ . Assim,  $\underline{U}^{-1} \underline{S} = \underline{U}'^{-1} \underline{S}' = \underline{U}'^{-1} \underline{T}_{II} \underline{S} \Rightarrow (\underline{U}^{-1} - \underline{U}'^{-1} \underline{T}_{II}) \underline{S} = \underline{0}$ , relação válida para qualquer  $\underline{S}$ . Portanto,  $\underline{U}^{-1} = \underline{U}'^{-1} \underline{T}_{II}$  ou  $\underline{U}' = \underline{T}_{II} \underline{U}$ . Podemos perceber, então, o efeito da transformação conjunta  $\underline{X} \rightarrow \underline{X}'$  e  $\underline{S}_{T_d} \rightarrow \underline{S}_{C_{3v}T_d}$  na matriz  $\underline{G}$  simetrizada. Por definição,  $\underline{G} = \underline{U} \underline{G} \underline{U}^{-1}$  e  $\underline{G}' = \underline{U}' \underline{G}' \underline{U}'^{-1}$ . Como  $\underline{G} = \underline{G}'$  e  $\underline{U}' = \underline{T}_{II} \underline{U}$ , temos  $\underline{G}' = \underline{T}_{II} \underline{U} \underline{G} \underline{U}^{-1} \underline{T}_{II}^{-1} = \underline{T}_{II} \underline{G} \underline{T}_{II}^{-1}$ . Analogamente,  $\underline{F} = \underline{U} \underline{F} \underline{U}^{-1}$  e  $\underline{F}' = \underline{U}' \underline{F}' \underline{U}'^{-1} = \underline{T}_{II} \underline{U} \underline{F} \underline{U}^{-1} \underline{T}_{II}^{-1} = \underline{T}_{II} \underline{F} \underline{T}_{II}^{-1}$ .

O vetor deslocamento pode ser expresso em termos das coordenadas normais, que podem ser definidas como combinações lineares de coordenadas internas através da expressão  $\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{R}$ , onde  $\underline{L}^{-1} = \underline{L}^{-1} \underline{U}$ . Podemos então escrever que  $\underline{\varepsilon}_Q = \underline{\varepsilon}_{III} \underline{L}$ , onde as colunas de  $\underline{L}$  descrevem os modos normais de vibração em termos de estiramentos e deformações. Admitindo que os modos normais de vibração são movimentos fixos bem definidos em cada molécula, a menos de um fator de fase, ambas as bases  $\underline{\varepsilon}_{III}$  e  $\underline{\varepsilon}_Q$  são fixas, logo  $\underline{L}$  deve permanecer constante quando se efetua a transformação conjunta  $\underline{X} \rightarrow \underline{X}'$  e  $\underline{S}_{T_d} \rightarrow \underline{S}_{C_{3v}T_d}$ . Então  $\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{R} = \underline{L}^{-1} \underline{S} = \underline{L}^{-1} \underline{U}^{-1} \underline{S} = \underline{L}^{-1} \underline{U}'^{-1} \underline{S}' = \underline{L}'^{-1} \underline{S}' = \underline{L}'^{-1} \underline{T}_{II} \underline{S}$ , logo  $\underline{L}^{-1} = \underline{L}'^{-1} \underline{T}_{II}$  ou  $\underline{L}' = \underline{T}_{II} \underline{L}$ . Assim, uma mudança na matriz  $\underline{U}$  causa variação idêntica na matriz  $\underline{L}$ . A diagonalização da matriz produto  $\underline{G} \underline{F}$  pode ser escrita  $\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda}$  e  $\underline{G}' \underline{F}' \underline{L}' = \underline{L}' \underline{\Lambda}'$ , logo  $\underline{T}_{II} \underline{G} \underline{T}_{II}^{-1} \underline{T}_{II} \underline{F} \underline{T}_{II}^{-1} \underline{T}_{II} \underline{L} = \underline{L}' \underline{\Lambda}' = \underline{T}_{II} \underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{T}_{II} \underline{L} \underline{\Lambda}'$  ou  $\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda}' = \underline{L} \underline{\Lambda}$ , portanto,

$\underline{\Lambda}' = \underline{\Lambda}$ , como é fisicamente evidente, já que as frequências de absorção não devem depender de convenções arbitrárias.

Supondo que haja degeneração, como no caso das moléculas tetraédricas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ , a matriz  $\underline{\Lambda}$  dos quadrados das frequências angulares harmônicas  $2\pi\omega$  contém tantos elementos da diagonal idênticos entre si quanto for o grau de degeneração. Então, considerando apenas um conjunto de frequências degeneradas ativas, temos:

$$\underline{\Lambda}_i = \underline{\Lambda}'_i = \lambda \underline{1}, \quad \underline{G}_i \underline{F}_i \underline{L}_i = \underline{L}_i \underline{\Lambda}_i = \underline{L}_i \lambda \underline{1} = \lambda \underline{L}_i \quad \text{e} \quad \underline{G}'_i \underline{F}'_i \underline{L}'_i = \underline{L}'_i \lambda \underline{1} = \lambda \underline{L}'_i,$$

porque as matrizes  $\underline{G}$  e  $\underline{F}$  são simetrizadas em blocos, de acordo com as RI a que pertencem as frequências  $\omega$ . Multiplicando as duas últimas expressões por  $\underline{L}_i^{-1}$  e  $\underline{L}'_i^{-1}$  respectivamente, concluímos que  $\underline{G}'_i \underline{F}'_i = \underline{G}_i \underline{F}_i = \lambda \underline{1}$  para o bloco considerado. Podemos então escrever que  $\underline{L}'_i^{-1} \underline{G}'_i \underline{F}'_i \underline{L}'_i = \underline{L}_i^{-1} \underline{G}_i \underline{F}_i \underline{L}_i = \underline{\Lambda}_i = \underline{L}_i^{-1} \underline{G}_i \underline{F}_i \underline{L}_i$ . Isto indica que  $\underline{L}_i$  e  $\underline{L}'_i$  são duas possíveis e igualmente válidas matrizes de autovetores degenerados da matriz produto  $\underline{G}_i \underline{F}_i$ . Por outro lado,  $\underline{G}_i = \underline{L}_i \underline{L}_i^T = \underline{L}'_i \underline{L}'_i^T = \underline{G}'_i$  e, por consequência,  $\underline{F}_i = \underline{F}'_i$ . Estes resultados são válidos apenas para um conjunto de modos normais de vibração degenerados, que compreende portanto movimentos equivalentes em direções ortogonais. Somente neste caso, os blocos das matrizes  $\underline{G}$ ,  $\underline{F}$  e  $\underline{L}$  podem permanecer inalterados pela transformação nas coordenadas de simetria. Este fato ocorre nas moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ , onde só temos ativos dois blocos triplamente degenerados, correspondentes às duas RI de espécie de simetria  $F_2$  do grupo tetraédrico. Se estivéssemos, por exemplo, lidando com as moléculas  $\text{CH}_3\text{D}$  e  $\text{CD}_3\text{H}$  e desejássemos efetuar a transformação  $S_{C_{3v}} \rightarrow S_{C_{3v}-T_d}$ , as matrizes  $\underline{G}$  e  $\underline{L}$  variariam, porque  $\underline{G}$ , como depende das massas atômicas, tem apenas simetria  $C_{3v}$ . Entretanto, como  $\underline{F}$  tem simetria tetraédrica mesmo para estas moléculas, não variaria por efeito desta transformação.

Resta ainda analisarmos qual o efeito que estas mudanças  $\underline{X} \rightarrow \underline{X}'$  e  $\underline{S} \rightarrow \underline{S}'$  causam nos tensores polares atômicos e na matriz das derivadas do momento dipolar em relação as coordenadas internas de simetria. A alteração  $\underline{X} \rightarrow \underline{X}'$  faz com que as coordenadas do vetor momento dipolar  $\vec{P}$ , que eram  $(P_x, P_y, P_z)$ , passem a ser  $(P_{x'}, P_{y'}, P_{z'})$ . Os elementos da matriz  $\underline{P}_X$ , de ordem  $(3 \times 3N)$ , que são as derivadas do vetor momento dipolar em relação às coordenadas cartesianas, têm a forma  $\partial P_\sigma / \partial X_i$ ,  $\sigma = x, y, z$ ,  $i = 1, 2, \dots, 3N$ . As coordenadas do vetor  $\vec{P}$ , estão relacionadas pela matriz  $\underline{t}$ , i.e.,  $\underline{P}' = \underline{t} \underline{P}$ , onde  $\underline{t}$  é um dos blocos iguais de terceira ordem da matriz  $\underline{T}_I$ . Temos então

$$(P'_{X\sigma,i}) = \partial P_{\sigma'} / \partial X'_i = \sum_{\sigma'} t_{\sigma'\sigma} \partial P_\sigma / \partial X_i = \sum_{\sigma'} t_{\sigma'\sigma} \partial P_\sigma / \partial X_j (T_I^{-1})_{ji} \quad \text{ou}$$

$$\underline{P}'_X = \underline{t} \underline{P}_X \underline{T}_I^{-1}.$$

Para o tensor polar atômico,  $P_X^{(\alpha)} = \underline{t} P_X^{(\alpha)} t^{-1}$ .

Com respeito a  $\underline{P}_S$ , para as mesmas mudanças acima queremos saber se  $\underline{P}_S$  é igual ou não a  $\underline{P}'_S$ , utilizando o fato de que  $\underline{S}' = \underline{T}_{II} \underline{S}$  e  $\underline{X}' = \underline{T}_I \underline{X}$ . De forma análoga, obtemos  $\underline{P}'_S = \underline{t} \underline{P}_S \underline{T}_{II}^{-1}$ .

Devemos, agora, considerar um fator importante que aparece quando existe degeneração, fato este que ocorre por exemplo nas moléculas tetraédricas aqui estudadas. A matriz  $\underline{P}_S$  consiste de um determinado número de elementos diferentes de zero em cada uma das três linhas. Caso haja degeneração, alguns elementos diferentes de zero são iguais entre si para duas ou três linhas, como ocorre nas moléculas de simetria  $C_{3v}$  e  $T_d$ , respectivamente. Por isto, a matriz  $\underline{P}_S$  das moléculas  $CH_4$  e  $CD_4$  pode ser escrita da forma

$$P_{\underline{S}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & a & 0 & 0 & b \end{pmatrix}$$

Esta matriz pode ser considerada como sendo constituída pela justaposição de duas matrizes diagonais de terceira ordem. Seja  $p_{\underline{S}}$  uma destas matrizes. Então,

$$p_{\underline{S}} = \begin{pmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & x \end{pmatrix} = x \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = x \underline{1}.$$

Se  $p_{\underline{S}}$  é multiplicado por um dos blocos de terceira ordem  $\underline{t}^{-1}$  da matriz  $T_{\underline{II}}^{-1}$ , temos que  $\underline{t} p_{\underline{S}} \underline{t}^{-1} = \underline{t} x \underline{1} \underline{t}^{-1} = x \underline{t} \underline{t}^{-1} = p_{\underline{S}}$ . Por isto, para as moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CD}_4$ ,  $p_{\underline{S}}$  é invariante quando se efetuam as transformações simultâneas  $\underline{X} \rightarrow \underline{X}'$  e  $\underline{S} \rightarrow \underline{S}'$ .

Embora não tenham sido explicitamente declarados nos capítulos III e IV da tese, referentes aos silanos e aos metanos, todos os efeitos considerados neste item A.5 tiveram que ser utilizados na efetuação dos cálculos incluídos nestes capítulos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Bartholomé, Z.Physik.Chem., 23(B), 131 (1933).  
D.G. Bourgin, Phys.Rev., 29, 794 (1927).
- 2a. E.B. Wilson, Jr. & A.J. Wells, J.Chem.Phys., 14, 578 (1946).
- 2b. S.S. Penner & D. Weber, J.Chem.Phys., 21, 149 (1953).
3. J. Overend, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure".  
(M. Davies, ed.) Cap. X, Amsterdam, 1963 e referências con-  
tidas.
4. E.B. Wilson, Jr.; J.C. Decius; Paul C. Cross, "Molecular Vi-  
brations", Mac Graw Hill, 1955.
5. Veja por exemplo: I.M. Mills, Ann.Reports, Chem.Soc., 55, 55  
(1958).
6. J.F. Biarge; S. Herrans; L. Morcillo, An.R.Soc.Esp.Fís.-Quím.,  
57(A), 81 (1961).
7. B.L. Crawford, Jr., J.Chem.Phys., 20, 977 (1952).
8. W.T. King; G.B. Mast; P.P. Blanchett, J.Chem.Phys., 56, 4440  
(1972).
9. Veja por exemplo: R.E. Bruns & B.B. Neto, J.Chem.Phys., 68,  
847 (1978). B.B. Neto & R.E. Bruns, *ibid*, 68, 5451 (1978).
10. Veja por exemplo: G.A. Segal & M.L. Klein, J.Chem.Phys., 47,  
4236 (1967); G.A. Segal; R.E. Bruns; W.B. Person, J.Chem.  
Phys., 50, 3811 (1969); P. Pulay & W. Meyer, Mol.Phys.,  
27, 473 (1974).
11. Veja por exemplo: W.B. Person & P. Steele, Molecular Spectros-  
copy, 2, 357 (1974); K. Tanabe & S. Saeki, Spectrochim.

- Acta, 26(A), 1469 (1970); Kondo, Nakanaga & Saeki, J.Chem. Phys., 73 (1980); M. Mizuno & S. Saeki, Spectrochim.Acta , 32(A), 1077 (1976).
12. W.B. Person & J.H. Newton, J.Chem.Phys., 61, 1040 (1974).
13. B.J. Krohn; W.B. Person; J. Overend, J.Chem.Phys., 65, 969 (1976); J.D. Rogers & J.J. Hillman, J.Chem.Phys., 75, 1085 (1981).
14. B. Crawford, Jr., J.Chem.Phys., 29, 1042 (1958).
15. J. Overend, "Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy" (Person & Zerbi,ed.) Cap. II, Elsevier, 1982.
16. W.J. Orville-Thomas; S.Suzuki; G. Riley, "Vibrational Spectroscopy-Modern Trends" (A.J. Barnes & W.J. Orville-Thomas, ed), Cap. XIII, Elsevier, 1977.
17. Woodward,L.A. "Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy", Oxford University Press, 1972.
18. D.F. Hornig & D.C. MacKean, J.Phys.Chem., 59, 1133 (1955).
19. W.B. Person, "Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy" (Person & Zerbi,ed) Cap. VI, Elsevier, 1982.
20. A.B.M.S. Bassi, "Tese de Doutorado", Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas, 1975.
21. Veja por exemplo: J.H. Newton; R.A. Levine; W.B. Person, J. Chem.Phys., 67, 3282 (1977); A.B.M.S. Bassi & R.E. Bruns, J.Chem.Phys, 62, 3235 (1975).
22. J.C. Decius, J.Chem.Phys., 20, 1039 (1952).
23. A.B.M.S.Bassi & M.M.C. Ferreira, J.Chem.Phys., (1984).

24. B. de Barros Neto & R.E. Bruns, *J.Chem.Phys.*, 71, 5042 (1979).
25. S. Saeki; M. Mizuno; S. Kondo, *Spectrochim.Acta*, 32A, 403 (1979).
26. S. Kondo & S. Saeki, *Spectrochim.Acta*, 29A, 735 (1973).
27. A.J. Van Straten & W.M.A. Smith, *J.Chem.Phys.*, 67, 970 (1977).
28. R.E. Bruns & B. de Barros Neto, *J.Chem.Phys.*, 69, 3374 (1978).
29. R.C. Golike; I.M. Mills; W.B. Person; B. Crawford, Jr., *J.Chem. Phys.*, 25, 1266 (1956).
30. R.O. Kagel, D.L. Powell; J. Overend; M.N. Ramos; A.B.M.S. Bassi R.E. Bruns, *J.Chem.Phys.*, 77, 1099 (1982).
31. M.M.C. Ferreira & A.B.M.S. Bassi, *J.Chem.Phys.*, 81, 6 (1984).
32. I.W. Levin & W.T. King, *J.Chem.Phys.*, 37, 1375 (1962).
33. D.F. Ball & D.C. MacKean, *Spectrochim.Acta*, 18, 1019 (1962).
34. J.L. Duncan & I.M. Mills, *Spectrochim.Acta*, 20, 523 (1964).
35. R.E. Bruns, Q.C.P.E. 240-Programa Cindon. Para tratamento teórico, veja, J.A. Pople & D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", MacGraw Hill, 1966.
36. "GVIB" programa computacional da nossa biblioteca, que resolve a equação secular e compara as frequências calculadas com as experimentais.
37. D.I. Brown & R.E. Bruns, *J.Chem.Phys.*, 76, 821 (1982).
38. B. de Barros Neto & R.E. Bruns, *J.Chem.Phys.*, 69, 4147 (1978).
39. M.N. Ramos, "Tese de Doutorado", Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 1982.
40. W.E. Palke, *Chem.Phys.Lett.*, 12, 150 (1971).

41. M.M.C. Ferreira & A.B.M.S. Bassi, em preparação.
42. J. Heicklen, *Spectrochim.Acta*, 17, 201 (1961).
43. L.M. Sverdlov; M.A. Kovner; E.P. Krainov, "Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules", John Wiley & Sons, 1974.
44. J.H. Newton & W.B. Person, *J.Phys.Chem.*, 82, 226 (1978).
45. G.A. Segal & M.L. Klein, *J.Chem.Phys.*, 47, 4236 (1967).
46. W. Meyer & P. Pulay, *J.Chem.Phys.*, 56, 2109 (1972).
47. A. Bristoti & J.H. Nicola; "Aplicações da Teoria de Grupos na Espectroscopia de Raman e do Infravermelho", OEA, 1980.
48. F.A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory", Interscience, 2.ed., 1971.