

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

O EMPREGO DA INVARIABILIDADE ISOTÓPICA
DAS CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS
PARA ANALISAR INTENSIDADES
NO ESPECTRO INFRAVERMELHO

Benício de Barros Neto ^N

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns ^{OK}

CAMPINAS - 1980

UNICAMP

PARA SEU AFONSO

E DONA TERESINHA

AGRADECIMENTOS

Escrever os agradecimentos é a parte mais agradável de uma tese. Além do alívio pelo trabalho ter chegado ao fim, há o prazer de reconhecer publicamente o que os amigos fizeram por nós. Agora, se eu fosse enumerar todas as condições necessárias à realização deste trabalho certamente cairia numa cadeia de causalidade comprida demais (quem sabe indo até uma hipotética causa primeira), de modo que reconheceria apenas as contribuições mais recentes, e que me perdoem os esquecidos.

Em primeiro e mais importante lugar desejo expressar minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns. Minha dívida com o Prof. Bruns é extensa. Devo-lhe o óbvio e inestimável apoio científico, mas quero grifar a minha apreciação pela sua honestidade. Nestes tempos negros é reconfortante poder contar com a amizade do caráter exemplar que é o Prof. Bruns.

Muitos dos resultados apresentados neste trabalho foram obtidos por meio dos programas de computação ININT e ERRO, escritos pelo Prof. Adalberto B. M. S. Bassi, a quem também sou grato pela boa vontade com que aturou minhas perguntas e corrigiu meu Português. Além disto foi uma sugestão do Prof. Bassi que me levou a escrever o capítulo sobre propagação de erros (cap. IV).

Meus colegas de cruz - e muitas vezes de copo - escutam pacientemente minhas lamúrias e foram incansáveis pintando de rosa o futuro, nas inúmeras vezes em que ele parecia insuportavelmente cinzento. Penso especialmente nos Profs. Mozart N. Ramos e José Glauco R. Tostes, com quem também discuti alguns pontos relativos a este trabalho.

Agradeço à direção do Instituto de Química da Unicamp, onde tenho estado desde 1976, e à direção do Departamento de Química da UFPe, onde não tenho estado desde 1976. Quando reitor da UFPe, o Prof. Paulo F. R. Maciel empenhou-se pessoalmente a fim de que eu pudesse vir para Campinas e tem por isso minha sincera gratidão.

Pelas facilidades computacionais agradeço à direção do Centro de Computação da Unicamp.

À Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e depois ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) sou grato pelas bolsas de estudo.

Sou grato a Maria J. de Souza por ter mantido as crianças nos limites do tolerável, limites que eu mesmo muitas vezes ultrapassei.

Em relação a Simone a retórica me falha. Ela sabe o quanto lhe devo e nunca poderei pagar.

RESUMO

Neste trabalho mostra-se que a invariabilidade isotópica das cargas efetivas atômicas pode ser empregada com proveito na análise dos valores experimentais, em fase gasosa, de intensidades no espectro infravermelho. Uma representação gráfica da regra G de Crawford em termos de cargas efetivas é usada para avaliar a consistência interna das intensidades medidas para um grupo de moléculas isotopicamente relacionadas, sendo feitas aplicações para o metano, o bromometano, o eteno, o etano e seus análogos deuterados. Usando no mesmo tipo de gráfico cargas efetivas calculadas a partir de tensores polares obtêm-se uma forma conveniente de atacar o problema dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, o que é demonstrado em detalhe para o par HCN/DCN e aplicado às intensidades experimentais do diclorometano, do benzeno, do eteno, do etano e de análogos deuterados de todas estas moléculas. Finalmente, usando como exemplo as intensidades do par isotópico $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, são analisadas várias maneiras de propagar até o gráfico da regra G as incertezas nos valores experimentais das intensidades.

ABSTRACT

This work shows that the isotopic invariance of atomic effective charges can be profitably employed to analyze gas phase experimental values of infrared intensities. A graphical representation of Crawford's G sum rule in terms of atomic effective charges is used to evaluate the internal consistency of intensities measured for a group of isotopically related molecules. This method is applied to the infrared intensities of methane, bromomethane, ethene, ethane, and their deuterated analogues. A convenient way to tackle the problem of choosing preferred signs for dipole moment derivatives is obtained by representing effective charge values calculated from polar tensors on the sum rule graph. This is demonstrated in detail for the pair HCN/DCN and applications are made to dichloromethane, benzene, ethene, ethane, and their deuterated analogues. Finally, taking as an example the experimental intensities of the isotopic pair $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, several manners of propagating the error in intensity measurements on G sum rule graphs are analyzed.

Ride, ridentes!

Derride, derridentes!

Risonhai aos risos, rimente risandai!

Derride sorrimente!

Risos sobrerisados - risadas de sorridentes risores.

Hílaro esrir, risos de sobreridores riseiros.

Sorrisonhos, risonhos,

Sorridente, ridiculai, risando, risantes,

Hilariando, riando,

Ride, ridentes!

Derride, derridentes!

.....

V. KHLÉBNIKOV, "Encantação pelo riso"

(Trad. Haroldo de Campos)

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO	1
II. A REGRA G DE CRAWFORD EM TERMOS DE CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS	8
1. A regra G de Crawford para somas de intensidades	8
2. A regra G em termos de cargas efetivas atômicas	13
3. Representação gráfica da regra G em termos de cargas efetivas	16
4. Aplicações do gráfico da regra G	18
a. Metano	18
b. Bromometano	21
c. Eteno	24
d. Etano	27
5. Consideração final	29
III. AS CARGAS EFETIVAS E OS TENSORES POLARES	31
1. As cargas efetivas e os sinais das derivadas do momento dipolar	31
2. Os sinais das derivadas do momento dipolar no gráfico da regra G	33
3. Uma aplicação: os sinais das derivadas do momento dipolar para o cianeto de hidrogênio	37
IV. A PROPAGAÇÃO DAS INCERTEZAS NOS VALORES EXPERIMENTAIS DAS INTENSIDADES ATÉ AS CARGAS EFETIVAS	48
1. O diclorometano e o dideuterodichlorometano	48

7	Conjuntos de sinais possíveis para as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ do HCN	38
8	Estrutura, coordenadas normais e frequências harmônicas do HCN e do DCN	39
9	Valores experimentais para as intensidades e matrizes $ \vec{p}_Q $ do HCN e do DCN	40
10	Elementos do tensor polar para o HCN e o DCN	41
11	Quadrados das cargas efetivas atômicas do HCN e do DCN	42
12	Coordenadas cartesianas e de simetria para o diclorometano	50
13	Valores experimentais das intensidades fundamentais do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 em fase gasosa	51
14	Blocos A_1 e B_2 da matriz I^{-1} para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2	52
15	Valores de $ \partial \vec{p} / \partial Q_i $ para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2	53
16	Dados para traçar os retângulos do tipo A para o bloco B_2 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	54
17	Dados para traçar os retângulos do tipo A para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	55
18	Dados para traçar os retângulos do tipo B para o bloco B_2 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	65
19	Dados para traçar os retângulos do tipo B para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	65
20	Somatórios da regra G para o benzeno, o etino, o propano, o ciclopropano e análogos deuterados	76

	Página
2. Os valores extremos das cargas efetivas do di- clorometano e do dideuterod Policlorometano	54
V. APLICAÇÕES	75
1. Benzeno	75
2. Propano e ciclopropano	79
3. Etino	79
4. Eteno e etano	83
VI. CONCLUSÃO E PLANOS PARA O FUTURO	87
VII. BIBLIOGRAFIA	91

TABELAS

Tabela

1	Intensidades experimentais totais para o metano e seus análogos deuterados	18
2	Somatórios da regra F para o metano e seus análogos deuterados	20
3	Dados da regra G para o bromometano e seus análogos deuterados	22
4	Dados da regra F para o bromometano e seus análogos deuterados	23
5	Somatórios da regra G para o eteno e seus análogos deuterados	26
6	Somatórios da regra G para o etano e seus análogos deuterados	27

Tabela		Página
21	Tensores polares de um hidrogênio no C_6H_6 e do deutério correspondente no C_6D_6	78
22	Valores das cargas efetivas dos hidrocarbonetos calculados através da regra G e dos tensores polares	88

FIGURAS

Figura		
1	Faixas da regra G para CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 e CD_4	19
2	Faixas da regra G para o bromometano e seus análogos deuterados	22
3	Faixas da regra G para o eteno e seus análogos deuterados	25
4	Faixas da regra G para o etano e seus análogos deuterados	28
5	Construção do retângulo correspondente a um conjunto de sinais das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$	35
6	Retângulos que ultrapassam os limites impostos pela faixa da regra G	36
7	Faixas da regra G e retângulos para o HCN e o DCN	43
8	Polaridades criadas por deformações no HCN, de acordo com a regra G	45
9	Polaridades criadas no HCN por estiramentos C-H e C=N, de acordo com a regra G	45

Figura		Página
10	Gráfico da regra G para o HCN e o DCN, com dados da Ref. 35	47
11	Eixos cartesianos e coordenadas internas para o diclorometano	49
12	Retângulos do tipo A para o bloco B_2 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	57
13	Retângulos do tipo A para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	58
14	Retângulos do tipo B para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2	67
15	Divisão de uma faixa da regra G	69
16	Contornos da regra G para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 , bloco B_2	70
17	Contornos da regra G para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 , bloco A_1	71
18	Retângulos do tipo A para o benzeno e o hexadeuterobenzeno	77
19	Faixas da regra G para o C_3H_8 e o $CH_3CD_2CH_3$	80
20	Faixas da regra G para o C_3H_8 e o $CD_3CH_2CD_3$	81
21	Faixas da regra G para o ciclopropano e o ciclopropano- d_6	82
22	Faixas da regra G para o C_2H_2 e o C_2D_2	83
23	Retângulos do tipo A para o C_2H_4 e o C_2D_4	84
24	Retângulos do tipo A para o C_2H_6 e o C_2D_6	85

I. I N T R O D U Ç Ã O

De uns cinco anos para cá tem havido muito interesse na interpretação de intensidades no espectro infravermelho¹. Entretanto, embora estes dados possam fornecer informações importantes acerca da estrutura molecular, a sua interpretação em termos de parâmetros estruturais não está satisfatoriamente esclarecida. As frequências de vibração já estão bem compreendidas em termos de constantes de força e massas atômicas, a determinação de coordenadas normais não apresenta dificuldades conceituais, mas as intensidades continuam a desafiar a criatividade dos químicos. A própria medição das intensidades não é fácil, sendo por isso muito poucos os dados à disposição dos teóricos, se comparados com a infinidade de frequências já medidas.

Neste trabalho estudaremos as intensidades no espectro infravermelho usando o conceito de carga efetiva atômica¹. O tratamento teórico empregado não levará em conta interações entre as moléculas e portanto nossas considerações serão restritas às intensidades medidas em fase gasosa, onde a hipótese de moléculas isoladas tem melhor possibilidade de justificação. Além disto os resultados obtidos a partir de medições em fase gasosa podem ser comparados com os parâmetros calculados por métodos quânticos, que na maioria dos casos supõem que as moléculas estejam isoladas.

Consideremos uma amostra de gás de molaridade c colocada numa cela de caminho ótico l . Para essa amostra a Lei de Beer corresponde a²

$$\ln(I_0/I) = \alpha c l , \quad (1)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente sobre a amostra, I a intensidade da radiação por ela transmitida e α o seu coeficiente de absorção molar. O valor de α para uma dada amostra indica a intensidade da absorção a uma dada frequência. Para uma banda vibracional, que corresponde a um intervalo finito de frequências, o que chamamos de intensidade de absorção é o coeficiente de absorção molar integrado sobre todas as frequências que compõem a banda:

$$A = \int \alpha \, d\nu = (l/cl) \int \ln(I_0/I) \, d\nu . \quad (2)$$

Esta equação só é válida quando a fonte de radiação é monocromática. Acontece que um monocromador, quando ajustado numa determinada frequência, transmite radiação numa faixa de frequências, e não numa frequência única. Isto significa que a intensidade aparente de absorção medida numa determinada frequência não é igual à verdadeira intensidade de absorção nessa frequência e portanto a intensidade integrada aparente de uma banda não será igual à sua verdadeira intensidade. As duas, na verdade, estão relacionadas por meio da função de fenda do monocromador usado na medição³.

Wilson e Wells⁴ demonstraram que a intensidade verdadeira (A) é o limite da intensidade aparente (B) quando cl tende para zero:

$$\lim_{cl \rightarrow 0} B = A . \quad (3)$$

Para determinar a intensidade verdadeira pode-se construir um gráfico dos valores experimentais Bcl contra os valores cl correspondentes. O coeficiente angular da tangente à curva na origem dará o valor de A .

Embora contorne o problema da largura da fenda, a extra polação de Wilson e Wells não é um método inteiramente satisfatório para determinar intensidades. Às vezes é difícil traçar com precisão a tangente na origem e os dados utilizados para is so são os obtidos a baixas concentrações, quando ocorrem os mai ores erros relativos. A alternativa (na falta de monocromadores mais precisos) é alargar as bandas por pressão, normalmente in troduzindo-se um gás inerte na cela de medição. Desta forma a estrutura rotacional é apagada e a banda passa a ter um contor no suave, de modo que I é praticamente constante na faixa trans mitida pelo monocromador para uma dada frequência³.

A pressão necessária para o alargamento completo depende do espectrômetro utilizado, da estrutura rotacional da banda estudada e da eficiência do gás empregado no alargamento. Penner e Weber⁵ sugeriram que o alargamento será completo quando o gráfico de BcI contra cI for uma reta passando pela origem, com os pontos experimentais espalhados aleatoriamente em seu redor. O valor de A será então facilmente determinado e o seu erro refletido no afastamento dos pontos experimentais em relação à re ta passando pela origem.

A aplicação das condições de Penner e Weber ao método de Wilson e Wells constitui a técnica mais geral para medir intensidades na fase gasosa, dando, se tomadas as necessárias pre cauções, resultados bastante precisos. Por exemplo, enquanto que um resultado obtido em 1933 para a banda fundamental do HCl diferia por um fator de quatro de um outro obtido em 1927⁶, hoje é possível, usando alargamento por pressão, medir intensidades em fase gasosa com um erro aleatório inferior a 1%.⁷ Há en tretanto vários fatores que podem causar erros sistemáticos de difícil identificação. O método gráfico que desenvolvemos a par

tir do capítulo II pretende, entre outras coisas, contribuir para a detecção de tais erros.

O emprego do infravermelho como técnica analítica tem como base o conceito de frequência de grupo (ou frequência característica), que permite associar frequências aproximadamente constantes a certos movimentos moleculares. Assim, da presença de determinadas frequências no espectro infravermelho pode-se inferir certas características estruturais na molécula estudada. Por exemplo, o aparecimento de uma banda forte em torno de 1700 cm^{-1} no espectro da amostra sugerirá ao químico orgânico a presença de carbonila.

Para as intensidades a teoria está bem menos desenvolvida e sua aplicação prática é limitada^{3,8}. Não foram encontradas intensidades características que possam ser atribuídas aos diversos grupos estruturais numa molécula, o significado dos parâmetros estruturais obtidos a partir das intensidades é obscuro, e a própria obtenção desses parâmetros esbarra no problema dos sinais das derivadas do momento dipolar molecular em relação às coordenadas normais de vibração.

De acordo com a mecânica quântica a intensidade da i -ésima banda fundamental é proporcional ao quadrado de $\langle 0 | \hat{p} | 1 \rangle$, o momento de transição dipolar entre o estado vibracional fundamental e o primeiro estado vibracional excitado:

$$A_i = (8\pi^3 N v_i / 3hc) | \langle 0 | \hat{p} | 1 \rangle |^2 , \quad (3)$$

sendo v_i a frequência observada para a i -ésima banda. N , h e c são respectivamente o número de Avogadro, a constante de Planck e a velocidade da luz no vácuo. Assim, se medirmos A_i poderemos através da equação (3) determinar $| \langle 0 | \hat{p} | 1 \rangle |$, o módulo do momento de transição. Uma banda muito intensa terá um grande módulo

do momento de transição e para uma banda fraca esse valor será pequeno. Para um físico isto talvez baste para explicar a intensidade das bandas. Na química, entretanto, estamos acostumados a tentar interpretar os fenômenos em termos de ligações químicas.

Podemos imaginar qualquer vibração de uma molécula isolada como uma superposição de deslocamentos ao longo de coordenadas normais. Isto equivale a admitir que a molécula, ao vibrar, comporta-se como um conjunto de massas - os núcleos - submetidas a potenciais harmônicos (i. e. potenciais em que a força de restauração é proporcional ao deslocamento em relação à posição de equilíbrio). Esta é a chamada hipótese da harmonicidade de mecânica⁹. Admitindo também a harmonicidade elétrica, ou seja, supondo que as componentes do momento dipolar possam ser expandidas numa série de Taylor nas coordenadas normais e que os termos de ordem igual ou superior a dois possam ser desprezados, temos³

$$|\langle 0 | \vec{p} | 1 \rangle|^2 = (h/8\pi^2 c \omega_i) (\partial \vec{p} / \partial Q_i)^2, \quad (4)$$

onde nos referimos à i -ésima vibração molecular, de frequência harmônica ω_i e descrita pela i -ésima coordenada normal, Q_i . Substituindo (4) em (3) obtemos uma nova expressão para A_i :

$$A_i = (N \nu_i / 3c^2 \omega_i) (\partial \vec{p} / \partial Q_i)^2. \quad (5)$$

Para bandas degeneradas a degenerescência, d_i , deve ser incluída:

$$A_i = (N d_i \nu_i / 3c^2 \omega_i) (\partial \vec{p} / \partial Q_i)^2. \quad (6)$$

Comparando a eq. (6) com a eq. (3) vemos que agora, graças à aproximação harmônica dupla, a intensidade da i -ésima ban-

da pode ser interpretada em termos da variação do momento dipolar molecular com os deslocamentos atômicos correspondentes à i -ésima coordenada normal. Medindo A_i , entretanto, podemos obter da eq. (6) apenas o módulo de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Não saberemos o seu sinal algébrico e ficaremos assim conhecendo a extensão da variação de \vec{p} em cada vibração mas não o sentido dessa variação.

Temos portanto dois problemas muito importantes: 1) a avaliação da consistência entre valores experimentais fornecidos para as intensidades e 2) a determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar. Qualquer interpretação estrutural das intensidades dependerá da resolução satisfatória destes dois problemas. Pretendemos neste trabalho abordar estas duas questões utilizando principalmente a invariabilidade das cargas efetivas atômicas em relação à substituição isotópica. Esta abordagem será feita no contexto da regra estabelecida por Crawford para a soma de intensidades (a chamada regra G), que permite um estudo gráfico muito conveniente das intensidades experimentais. Assim, no capítulo II desenvolveremos a regra G em termos de cargas efetivas atômicas e, usando uma representação gráfica da expressão obtida, examinaremos as intensidades experimentais das moléculas CH_4 , CH_3Br , C_2H_4 , C_2H_6 e suas análogas deuteradas. Para o metano e o bromometano aplicaremos também a outra regra de Crawford, a regra F.

No capítulo III apresentamos a relação entre as cargas efetivas atômicas e os tensores polares, utilizando-a para analisar graficamente o problema dos sinais das derivadas do momento dipolar do HCN.

Tomando como exemplo o diclorometano e o dideuterodiclorometano, o capítulo IV expõe várias maneiras de propagar o erro experimental nas intensidades até os tensores polares e daí até

as cargas efetivas. Os resultados são representados graficamente, junto com a regra G.

No capítulo V os métodos descritos nos capítulos anteriores são aplicados aos hidrocarbonetos benzeno, etino, propano e ciclopropano. Além disto as técnicas desenvolvidas no capítulo III são aplicadas ao etano e ao eteno.

Finalmente, o capítulo VI apresenta nossas conclusões e planos de pesquisa para o futuro.

II. A REGRA G DE CRAWFORD
EM TERMOS DE
CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS

1. A REGRA G DE CRAWFORD PARA SOMAS DE INTENSIDADES

As coordenadas normais de vibração podem ser expressadas em termos de coordenadas de simetria e estas podem ser definidas em termos de coordenadas internas, que correspondem a variações no comprimento de, ou no ângulo entre, ligações químicas⁹. Sendo \underline{Q} , \underline{S} e \underline{R} vetores (colunas) cujas componentes são respectivamente as coordenadas normais, as coordenadas de simetria e as coordenadas internas, temos

$$\underline{S} = \underline{LQ} \quad (1)$$

e
$$\underline{S} = \underline{UR} \quad (2)$$

Para uma molécula com N átomos \underline{L} e \underline{U} são matrizes quadradas de ordem $3N-6$ (ou $3N-5$, se a molécula for linear), caso \underline{S} e \underline{R} não contenham coordenadas redundantes. A matriz \underline{L} , que transforma as coordenadas normais em coordenadas de simetria, deve obedecer à condição de normalização

$$\underline{L}\underline{L}' = \underline{G} \quad (3)$$

onde \underline{G} é a matriz de Wilson para a energia cinética em termos de coordenadas de simetria e o apóstrofo (') indica transposição da matriz a que se refere. \underline{U} , que converte as coordenadas internas em coordenadas de simetria, é normalmente uma matriz ortogonal, isto é,

$$\underline{U}^{-1} = \underline{U}' . \quad (4)$$

Com os valores das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais obtidos (a menos do sinal) a partir da equação (I.6) podemos construir a matriz $3 \times (3N-6)$ (ou $3N-5$) \underline{P}_Q , tendo como i -ésima coluna

$$\begin{bmatrix} \partial p_x / \partial Q_i \\ \partial p_y / \partial Q_i \\ \partial p_z / \partial Q_i \end{bmatrix} .$$

Daí podemos obter as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria e em relação às coordenadas internas. Definindo as matrizes $3 \times (3N-6)$ (ou $3N-5$) \underline{P}_S e \underline{P}_R , formadas respectivamente pela justaposição de colunas do tipo

$$\begin{bmatrix} \partial p_x / \partial S_i \\ \partial p_y / \partial S_i \\ \partial p_z / \partial S_i \end{bmatrix} \text{ e } \begin{bmatrix} \partial p_x / \partial R_i \\ \partial p_y / \partial R_i \\ \partial p_z / \partial R_i \end{bmatrix} ,$$

temos, usando as equações (1) e (2),

$$\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \quad (5)$$

$$\text{e } \underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U} . \quad (6)$$

Vamos agora pós-multiplicar \underline{P}_Q pela sua transposta. O resultado é uma matriz simétrica 3×3 ,

$$\begin{bmatrix} \sum_i (\partial p_x / \partial Q_i)^2 & \sum_i (\partial p_x / \partial Q_i) (\partial p_y / \partial Q_i) & \sum_i (\partial p_x / \partial Q_i) (\partial p_z / \partial Q_i) \\ & \sum_i (\partial p_y / \partial Q_i)^2 & \sum_i (\partial p_y / \partial Q_i) (\partial p_z / \partial Q_i) \\ \text{Simétrica} & & \sum_i (\partial p_z / \partial Q_i)^2 \end{bmatrix} ,$$

de traço

$$\begin{aligned} \text{TR}(\underline{P}_{\underline{Q}} \underline{P}_{\underline{Q}}') &= \sum_i \{ (\partial P_x / \partial Q_i)^2 + (\partial P_y / \partial Q_i)^2 + (\partial P_z / \partial Q_i)^2 \} \\ &= \sum_i (\partial \vec{P} / \partial Q_i)^2 . \end{aligned} \quad (7)$$

Multiplicando ambos os membros de (7) por $K=N\hbar/3c^2$ temos

$$K\{\text{TR}(\underline{P}_{\underline{Q}} \underline{P}_{\underline{Q}}')\} = \sum_i (N\hbar/3c^2) (\partial \vec{P} / \partial Q_i)^2 . \quad (8)$$

O lado direito desta equação é simplesmente a soma das intensidades no espectro infravermelho, admitindo-se que as frequências observadas sejam idênticas às frequências harmônicas. Temos portanto

$$\text{TR}(\underline{P}_{\underline{Q}} \underline{P}_{\underline{Q}}') = K^{-1} \sum_i A_i . \quad (9)$$

A partir da eq. (5) temos $\underline{P}_{\underline{Q}} = \underline{P}_{\underline{S}} \underline{L}$. Substituindo isto na eq. (9) obtemos

$$\begin{aligned} K^{-1} \sum_i A_i &= \text{TR}(\underline{P}_{\underline{S}} \underline{L} (\underline{P}_{\underline{S}} \underline{L})') \\ &= \text{TR}(\underline{P}_{\underline{S}} \underline{L} \underline{L}' \underline{P}_{\underline{S}}') . \end{aligned}$$

Usando agora a eq. (3) podemos escrever

$$K^{-1} \sum_i A_i = \text{TR}(\underline{P}_{\underline{S}} \underline{G} \underline{P}_{\underline{S}}') . \quad (10)$$

Pós-multiplicando os dois lados de (6) por \underline{U}^{-1} e usando (4) temos

$$\underline{P}_{\underline{S}} = \underline{P}_{\underline{R}} \underline{U}' ,$$

que aplicada na eq. (10) dá

$$\begin{aligned} K^{-1} \sum_i A_i &= \text{TR}(\underline{P}_{\underline{R}} \underline{U}' \underline{G} \underline{U} \underline{P}_{\underline{R}}') \\ &= \text{TR}(\underline{P}_{\underline{R}} \underline{G} \underline{P}_{\underline{R}}') , \end{aligned} \quad (11)$$

onde \underline{G} é a matriz de Wilson para a energia cinética em termos

de coordenadas internas.

A eq. (11) corresponde, em notação matricial, à regra G de somas de intensidades, formulada por Crawford em 1952¹⁰. A matriz \underline{G} depende apenas das massas atômicas e da geometria molecular, podendo ser calculada sem o conhecimento das coordenadas normais. Esta é a grande vantagem da eq. (11) (e também da eq. (10), que é a regra G em termos de coordenadas de simetria): as grandezas quimicamente interessantes, representadas por \underline{P}_R (ou \underline{P}_S), estão relacionadas aos dados experimentais (A_i) por meio de uma matriz que pode ser obtida sem problemas.

Num conjunto de moléculas isotopicamente relacionadas (isto é, moléculas que diferem unicamente pela substituição de um ou mais átomos por seus isótopos) com momento dipolar de equilíbrio nulo todos os membros devem matematicamente ter a mesma matriz \underline{P}_R . Então, para um grupo de moléculas isotopicamente relacionadas (ou isótopos, para encurtar) a eq. (11) impõe às somas de intensidades uma relação que depende apenas da massa de cada isótopo, já que a geometria é a mesma para todas as moléculas num dado grupo. Em outras palavras: para cada isótopo a matriz \underline{P}_R é a mesma e a matriz \underline{G} só se diferencia, de forma perfeitamente determinada, por causa das diferentes massas atômicas em diferentes isótopos. Os lados direitos da eq. (11) para os vários isótopos estarão relacionados entre si de uma forma clara e esta mesma relação deverá ser obedecida pelas somas de intensidades experimentais, que aparecem no lado esquerdo da equação. Como trata da soma das intensidades, a regra G tem a vantagem de poder ser aplicada nos casos em que houver superposição de bandas fundamentais no espectro.

Para moléculas em que o momento dipolar de equilíbrio não é nulo a matriz \underline{P}_R não é invariável em relação à substitui-

ção isotópica e a forma dada à regra G pela eq. (11) é incompleta. Isto ocorre porque as coordenadas internas devem conservar as quantidades de movimento linear e angular. Uma deformação angular, por exemplo, em geral será acompanhada de uma rotação da molécula como um todo a fim de conservar a quantidade de movimento angular, e essa rotação contribuirá para a variação do momento dipolar. A matriz P_R terá então uma parte puramente vibracional, idêntica para todos os isótopos, somada a uma contribuição rotacional, que variará conforme o isótopo. A contribuição rotacional é relativamente complicada em termos de coordenadas internas mas toma uma forma bastante simples quando efetuamos uma transformação para coordenadas cartesianas.

Crawford¹⁰ derivou também outra regra, que chamou de regra F, envolvendo intensidades de moléculas isotopicamente relacionadas. A regra F diz que para um grupo de isótopos sem momento dipolar de equilíbrio o valor do somatório $\sum A_i/\omega_i^2$ sobre todas as bandas fundamentais deve ser o mesmo. (Quando o momento dipolar de equilíbrio não é nulo a grandeza invariável é o somatório acrescido de uma correção rotacional).

As regras G e F decorrem respectivamente das condições de normalização $\underline{L}\underline{L}'=\underline{G}$ e $\underline{L}'\underline{F}\underline{L}=\underline{\Lambda}$, que são equivalentes, admitida a validade da equação secular, $\underline{G}\underline{F}\underline{L}=\underline{L}\underline{\Lambda}$. As duas regras encerram portanto a mesma informação, sendo que a regra G normalmente é mais conveniente, pois prescinde da separação das bandas e sua correção rotacional é muito mais fácil de calcular. Além disto na regra G todas as intensidades são tratadas igualmente, enquanto que na regra F a existência de ω_i^2 no denominador privilegia as intensidades correspondentes às frequências mais baixas. Finalmente, a regra G tem, como veremos, uma conexão muito simples com as cargas efetivas atômicas e os tensores polares, o

que não acontece com a regra F. Neste trabalho, portanto, a regra F será em geral uma coadjuvante, suplementando numericamente a regra G, quando for o caso.

2. A REGRA G EM TERMOS DE CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS

Começamos construindo um vetor coluna \underline{X} , cujos elementos são as coordenadas dos N átomos num sistema cartesiano fixo no espaço. As coordenadas internas podem ser obtidas a partir dessas coordenadas cartesianas através da matriz B:

$$\underline{R} = \underline{B}\underline{X} . \quad (12)$$

Acontece que, além de descrever as vibrações, as 3N coordenadas cartesianas também definem os movimentos moleculares "externos", isto é, as translações e rotações. Fazendo destes movimentos externos coordenadas do vetor $\underline{\rho}$, a eq. (12) pode ser modificada de modo a incluir todos os graus de liberdade moleculares:

$$\begin{bmatrix} \underline{R} \\ \underline{\rho} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{B} \\ \underline{\beta} \end{bmatrix} \underline{X} , \quad (13)$$

sendo $\underline{\beta}$ a matriz que descreve em coordenadas cartesianas as rotações e translações da molécula⁹. Conhecendo esta transformação podemos obter as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas cartesianas atômicas. Essas derivadas podem ser agrupadas nos chamados tensores polares¹². O tensor polar do átomo α é por definição uma matriz 3x3 que descreve a variação do momento dipolar molecular com os deslocamentos do átomo α :

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} \partial p_X / \partial x_\alpha & \partial p_X / \partial y_\alpha & \partial p_X / \partial z_\alpha \\ \partial p_Y / \partial x_\alpha & \partial p_Y / \partial y_\alpha & \partial p_Y / \partial z_\alpha \\ \partial p_Z / \partial x_\alpha & \partial p_Z / \partial y_\alpha & \partial p_Z / \partial z_\alpha \end{bmatrix}. \quad (14)$$

O tensor polar molecular, \underline{P}_X , é formado pela justaposição dos N tensores polares atômicos:

$$\underline{P}_X = (\underline{P}_X^{(1)} | \underline{P}_X^{(2)} | \dots | \underline{P}_X^{(N)}) \quad (15)$$

Justapondo à direita da matriz \underline{P}_R a matriz $3 \times 3N-6$ (ou $3N-5$) \underline{P}_ρ contendo as derivadas do momento dipolar em relação às translações e rotações temos uma matriz $3 \times 3N$, $(\underline{P}_R | \underline{P}_\rho)$, a partir da qual podemos obter o tensor polar molecular:

$$\underline{P}_X = (\underline{P}_R | \underline{P}_\rho) \begin{bmatrix} \underline{B} \\ - \\ \underline{\beta} \end{bmatrix} = \underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta}, \quad (16)$$

onde foi empregada a eq. (13).

Usando a eq. (16), vamos agora formar o produto matricial $\underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{P}_X'$, onde \underline{M}^{-1} é uma matriz diagonal de ordem $3N$ contendo os inversos das massas atômicas, cada um aparecendo três vezes em seguida na ordem determinada pela eq. (15):

$$\begin{aligned} \underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{P}_X' &= (\underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta}) \underline{M}^{-1} (\underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta})' \\ &= \underline{P}_R \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}' \underline{P}_R' + \underline{P}_\rho \underline{\beta} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}' \underline{P}_\rho' \\ &\quad + \underline{P}_\rho \underline{\beta} \underline{M}^{-1} \underline{B}' \underline{P}_R' + \underline{P}_R \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}' \underline{P}_\rho'. \end{aligned}$$

Os dois últimos termos desta expressão anulam-se por causa da separação entre os movimentos externos e as vibrações, que faz com que $\underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}' = 0$. Sabendo também que por definição⁹ $\underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}' = \underline{G}$ e que $\underline{\beta} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}'$ é uma matriz identidade¹², podemos escrever

$$\underline{P}_{\underline{X}} \underline{M}^{-1} \underline{P}'_{\underline{X}} = \underline{P}_{\underline{R}} \underline{G} \underline{P}'_{\underline{R}} + \underline{P}_{\underline{\rho}} \underline{P}'_{\underline{\rho}}$$

e portanto

$$\underline{P}_{\underline{R}} \underline{G} \underline{P}'_{\underline{R}} = \underline{P}_{\underline{X}} \underline{M}^{-1} \underline{P}'_{\underline{X}} - \underline{P}_{\underline{\rho}} \underline{P}'_{\underline{\rho}} .$$

Usando este resultado na eq. (11) temos

$$K^{-1} \sum_i A_i = \text{TR}(\underline{P}_{\underline{X}} \underline{M}^{-1} \underline{P}'_{\underline{X}}) - \text{TR}(\underline{P}_{\underline{\rho}} \underline{P}'_{\underline{\rho}}) . \quad (17)$$

O segundo termo no lado direito desta equação equivale a uma expressão que só depende do momento dipolar no equilíbrio e dos momentos principais de inércia moleculares¹³:

$$\begin{aligned} \text{TR}(\underline{P}_{\underline{\rho}} \underline{P}'_{\underline{\rho}}) &= (p_Y^2 + p_Z^2) / I_{XX} + (p_Z^2 + p_X^2) / I_{YY} + (p_X^2 + p_Y^2) / I_{ZZ} \\ &= \Omega . \end{aligned} \quad (18)$$

O fato do tensor polar molecular ser formado pela justaposição de tensores polares atômicos permite que o termo $\text{TR}(\underline{P}_{\underline{X}} \underline{M}^{-1} \underline{P}'_{\underline{X}})$ da eq. (17) seja dividido em contribuições $\text{TR}(\underline{P}_{\underline{X}}^{(\alpha)} m_\alpha^{-1} (\underline{P}'_{\underline{X}})^{(\alpha)})$, cada uma correspondendo a um só átomo na molécula:

$$\begin{aligned} \text{TR}(\underline{P}_{\underline{X}} \underline{M}^{-1} \underline{P}'_{\underline{X}}) &= \sum_\alpha \text{TR}\{\underline{P}_{\underline{X}}^{(\alpha)} m_\alpha^{-1} (\underline{P}'_{\underline{X}})^{(\alpha)}\} \\ &= \sum_\alpha m_\alpha^{-1} \text{TR}\{\underline{P}_{\underline{X}}^{(\alpha)} (\underline{P}'_{\underline{X}})^{(\alpha)}\} \\ &= \sum_\alpha m_\alpha^{-1} \xi_\alpha^2 , \end{aligned} \quad (19)$$

onde

$$\xi_\alpha^2 = \text{TR}\{\underline{P}_{\underline{X}}^{(\alpha)} (\underline{P}'_{\underline{X}})^{(\alpha)}\} . \quad (20)$$

ξ_α é chamada de carga efetiva do átomo α ^{12,13}.

Substituindo na eq. (17) as expressões (18) e (19) obtemos a regra G em termos de cargas efetivas:

$$K^{-1} \sum_i A_i = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} - \Omega \quad (21)$$

Na eq. (11) a soma das intensidades corresponde a uma forma quadrática na representação das coordenadas internas; a transformação da qual resulta a eq. (21) corresponde a uma mudança de base, que não altera a magnitude da forma quadrática. Na nova base a matriz G é substituída pela sua equivalente, M^{-1} . Agora, entretanto, a base inclui rotações e translações, cuja contribuição deve ser subtraída: daí a correção rotacional Ω . (As translações não alteram as componentes do momento dipolar). A influência da massa, que está implícita na formulação original da regra G (v. eq. 11), foi transferida explicitamente na eq. (21) para os termos m_{α}^{-1} e Ω . As somas de intensidades estão agora relacionadas a quantidades isotopicamente invariáveis, as cargas efetivas atômicas. A eq. (14) mostra que os tensores polares não incluem termos que dependam das massas atômicas e é precisamente isso que garante à carga efetiva sua invariabilidade isotópica.

3. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA REGRA G EM TERMOS DE CARGAS EFETIVAS

Todo o nosso trabalho consiste na análise das intensidades experimentais de vários grupos de moléculas usando a invariabilidade isotópica das cargas efetivas atômicas, seja no contexto da regra G , seja através dos tensores polares. Nesta seção veremos como representar graficamente a regra G em termos de cargas efetivas e quais as restrições que a invariabilidade isotópica impõe a esse gráfico.

Em todas as moléculas que vamos estudar a variação isotópica consiste na substituição de hidrogênio por deutério. Fa-

zendo somat6rios separados para esses 6tomos podemos reescrever a eq. (21) como

$$K^{-1} \sum_i A_i = (n_H m_H^{-1} + n_D m_D^{-1}) \xi_H^2 + \sum_{\alpha \neq H, D} m_\alpha^{-1} \xi_\alpha^2 - \Omega, \quad (22)$$

supondo que todos os 6tomos de hidrog6nio (ou deut6rio) sejam simetricamente equivalentes e aplicando a invariabilidade isot6pica da carga efetiva (isto 6, para um conjunto simetricamente equivalente o valor de ξ_H 6 igual ao valor de ξ_D). n_H e n_D s6o respectivamente os n6meros de n6cleos de hidrog6nio e deut6rio na mol6cula e o somat6rio sobre α est6 restrito aos demais 6tomos. Rearranjando a eq. (22) temos

$$\sum_{\alpha \neq H, D} m_\alpha^{-1} \xi_\alpha^2 = -(n_H m_H^{-1} + n_D m_D^{-1}) \xi_H^2 + K^{-1} \sum_i A_i + \Omega. \quad (23)$$

Num sistema cartesiano em que as ordenadas correspondam a $\sum_{\alpha \neq H, D} m_\alpha^{-1} \xi_\alpha^2$ e as abscissas representem ξ_H^2 esta 6 a equa76o da reta de coeficiente angular $-(n_H m_H^{-1} + n_D m_D^{-1})$ que intercepta o eixo dos y na ordenada $K^{-1} \sum_i A_i + \Omega$. Diferentes is6topos ter6o em geral diferentes valores para o coeficiente angular e a interse76o-y, sendo portanto representados por retas diferentes. Essas retas podem ser tra7adas diretamente a partir da soma das intensidades experimentais e dos dados estruturais da mol6cula (geometria e momento dipolar de equil6brio). A incerteza experimental nas intensidades causar6 incerteza na interse76o-y, de modo que a cada is6topo corresponder6 na verdade uma faixa, e n6o uma reta. Para diferentes is6topos teremos normalmente diferentes faixas, a cuja disposi76o relativa a regra G imp6e duas restri76es.

Em primeiro lugar, para um grupo de is6topos a interse76o das v6rias faixas deve ser 6nica, porque essa interse76o determinar6 o valor de ξ_H^2 e este, como vimos, deve ser o mesmo

para todos os isótopos num dado grupo. Em segundo lugar, a interseção deve ocorrer no primeiro quadrante, já que os quadros das cargas efetivas são grandezas necessariamente positivas. Assim, a simples inspeção do gráfico da regra G permite-nos avaliar a consistência interna das intensidades experimentais para um grupo de isótopos, sem necessidade de coordenadas normais ou mesmo da separação de bandas fundamentais superpostas.

4. APLICAÇÕES DO GRÁFICO DA REGRA G

a. METANO

A tabela 1 mostra as somas das intensidades medidas em fase gasosa para o metano e seus análogos deuterados. Os dados para CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 e CD_4 foram obtidos por Saeki, Mizuno e Kondo¹⁴. Para o CHD_3 os dados são de Heicklen¹⁵, já que as medidas de Saeki *et al.* para este isótopo estão incompletas.

TABELA 1. Intensidades experimentais totais para o metano e seus análogos deuterados

	$\sum_i A_i, \text{ km.mol}^{-1}$
CH_4	$104,0 \pm 3,0$
CH_3D	$86,7 \pm 1,9$
CH_2D_2	$73,2 \pm 2,2$
CHD_3	$60,8 \pm 1,8$
CD_4	$49,9 \pm 1,3$

Para estas moléculas não há correção rotacional e a regra G é simplesmente

$$m_C^{-1} \xi_C^2 = -(2m_H)^{-1} (4+x) \xi_H^2 + K^{-1} \sum_i A_i$$

admitindo-se $m_D = 2m_H$ (apenas para simplificar a equação; no gráfico correspondente e em todos os gráficos da regra G foram tomados os verdadeiros valores das massas) e sendo x o número de átomos de hidrogênio na molécula. A fig. 1 mostra as faixas da regra G para CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 e CD_4 , traçadas a partir dos dados da tabela 1¹⁶. Os dados de Saeki et al. apresentam boa con

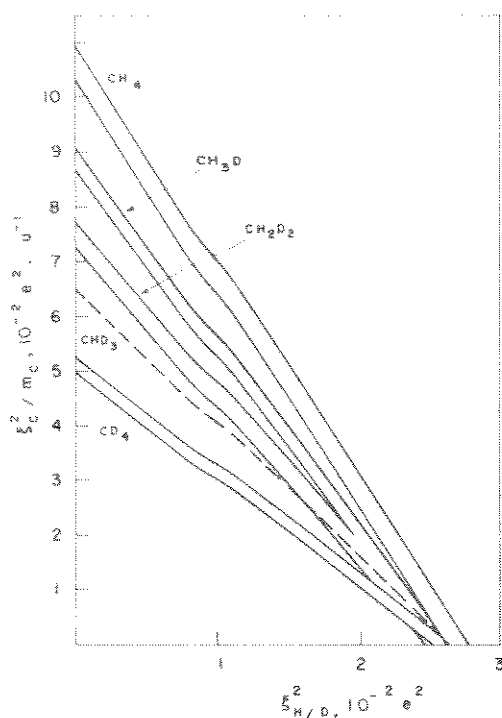


FIGURA 1. Faixas da regra G para CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 e CD_4 . A linha tracejada é a reta da regra G para CHD_3 construída a partir da interseção mútua das faixas para as outras moléculas. $e = 4,80 \text{ D.A}^{-1}$ é a carga do elétron e u é a unidade de massa atômica.

sistência interna, com todas as faixas convergindo em torno de $\xi_C^2 = 0$ e $\xi_H^2 = 0,026 \underline{e}^2$. A interseção das quatro faixas estabelece para as cargas efetivas os limites $0 < m_C^{-1} \xi_C^2 < 10^{-3} \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$ e

$0,0261 \underline{e}^2 < \xi_H^2 < 0,0265 \underline{e}^2$. Admitindo que a reta central da regra G para o CHD_3 passe pelo ponto correspondente a $\xi_C^2=0$ e $\xi_H^2=0,0263 \underline{e}^2$ podemos prever para este isótopo uma intensidade total de $63,6 \text{ km.mol}^{-1}$, que concorda muito bem com o valor determinado por Heicklen, $60,8 \pm 1,8 \text{ km.mol}^{-1}$. A concordância seria ainda melhor se a intensidade total para o CH_4 fosse menor que o valor dado na tabela 1. O gráfico da regra G indica que, para que houvesse consistência perfeita com as intensidades dos outros isótopos, a intensidade total do CH_4 deveria ser menor do que a de fato obtida por Saeki et al. Esta conclusão é corroborada pelos resultados da aplicação da outra regra de Crawford, a regra F, a este grupo de moléculas.

A tabela 2 apresenta os somatórios da regra F, usando-se as frequências dadas por Sverdlov et al.¹⁷ Podemos ver claramente que os somatórios para o CH_3D , o CH_2D_2 , o CHD_3 e o CD_4

TABELA 2. Somatórios da regra F para o metano e seus análogos deuterados ($10^{-16} \text{ km}^3.\text{mol}^{-1}$).

	$\sum_i \frac{\Lambda_i}{\omega_i^2}$
CH_4	$26,4 \pm 0,7$
CH_3D	$23,2 \pm 0,5$
CH_2D_2	$23,1 \pm 0,6$
CHD_3	$24,0 \pm 0,7$
CD_4	$24,3 \pm 0,5$

têm praticamente o mesmo valor, que é uns 8% inferior ao valor correspondente ao CH_4 . Isto evidencia a inconsistência entre os dados obtidos para o metano e os dados obtidos para seus análogos deuterados.

O metano apresenta apenas duas bandas ativas no infra-

vermelho, ν_3 e ν_4 . Das intensidades dessas bandas pode-se obter os módulos das duas derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$. Usando esses valores para o CH_4 e o CD_4 Newton e Person¹⁸ obtiveram, através do formalismo dos tensores polares (v. eq. 20), valores médios para as cargas efetivas atômicas nestas moléculas, para dois conjuntos de sinais. Para o conjunto (--) (isto é, $\partial \vec{p} / \partial Q_3 < 0$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4 < 0$) os resultados de Newton e Person correspondem a $\xi_C^2 = 0,0006$ e $\xi_H^2 = 0,027 \text{ e}^2$, em excelente concordância com a interseção das faixas na fig. 1. O conjunto (+-) leva aos valores $\xi_C^2 = 0,271$ e $\xi_H^2 = 0,018 \text{ e}^2$. A fig. 1 mostra que para este valor de ξ_H^2 cada isótopo tem um valor diferente para ξ_C^2 . Como ξ_C^2 deve ser invariável, concluímos que este conjunto de sinais não pode ser o conjunto correto. Esta conclusão está de acordo com os cálculos quânticos¹⁹, tanto CNDO como ab initio, que predizem sinais idênticos para as duas derivadas.

b. BROMOMETANO

Recentemente van Straten e Smit²⁰ publicaram valores experimentais para as intensidades das moléculas $\text{CH}_x\text{D}_{3-x}\text{Br}$. Estas moléculas têm momento dipolar não nulo, de modo que as regras de Crawford para elas devem incluir as correções rotacionais. Para a regra G, admitindo $m_D = 2m_H$, temos a expressão

$$m_{\text{Br}}^{-1} \xi_{\text{Br}}^2 + m_{\text{C}}^{-1} \xi_{\text{C}}^2 = -(2m_{\text{H}})^{-1} (3+x) \xi_{\text{H}}^2 + K^{-1} \sum_i A_i + \Omega,$$

sendo x o número de átomos de hidrogênio na molécula. Os dados necessários para construir o gráfico desta expressão para os vários isótopos aparecem na tabela 3, onde as intensidades são as obtidas por van Straten e Smit e as correções rotacionais nós mesmos calculamos²¹.

A fig. 2 mostra o gráfico correspondente aos dados da

TABELA 3. Dados da regra G para o bromometano e seus análogos deuterados (km.mol^{-1})

	$\sum_i A_i$	ω	$\sum_i A_i + \omega$
CH_3Br	$71,5 \pm 2,3$	5,2	$76,7 \pm 2,3$
CH_2DBr	$62,8 \pm 1,5$	4,8	$67,6 \pm 1,5$
CHD_2Br	$58,0 \pm 2,0$	4,5	$62,5 \pm 2,0$
CD_3Br	$39,9 \pm 1,2$	4,2	$44,1 \pm 1,2$

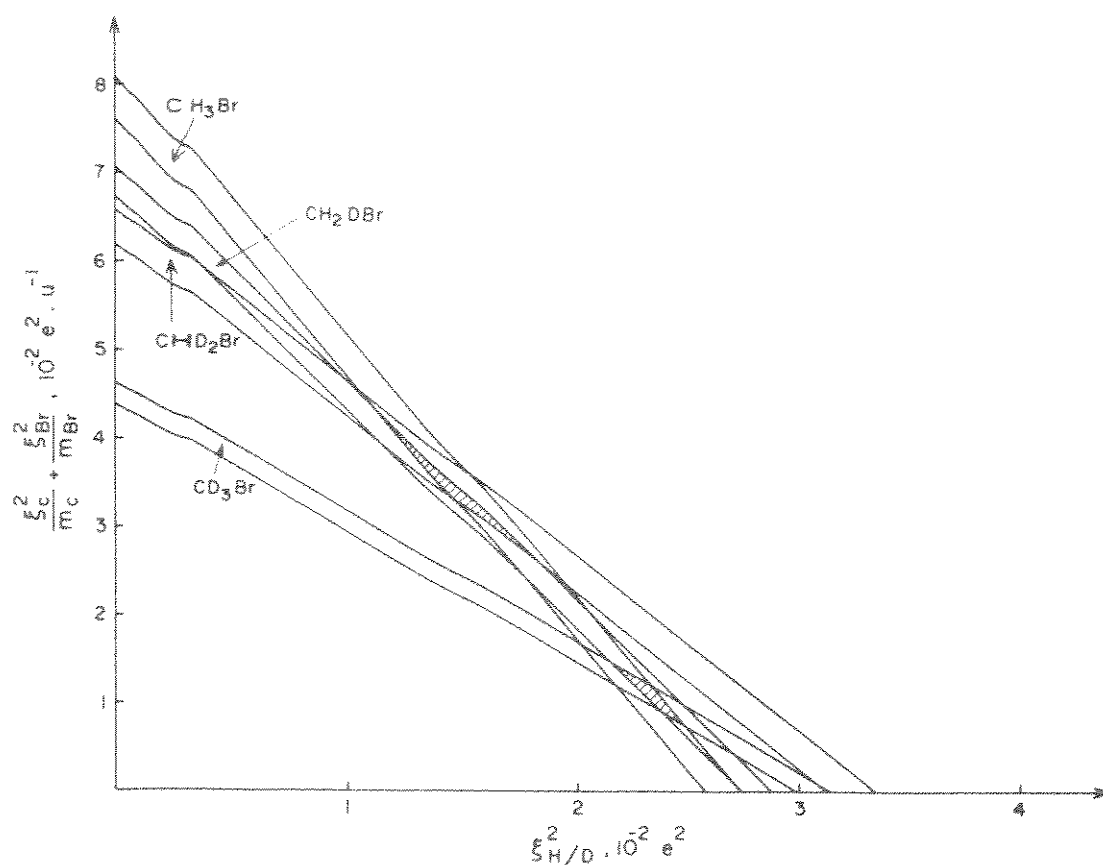


FIGURA 2. Faixas da regra G para o bromometano e seus análogos deuterados. \underline{e} e \underline{u} são respectivamente a carga do elétron e a unidade de massa atômica. As áreas hachuradas indicam as duas interseções de três faixas.

tabela 3. Não há, como se vê, uma interseção única das quatro faixas. Há duas interseções de três faixas. A área hachurada que representa a interseção das faixas para CH_3Br , CHD_2Br e CH_2DBr corresponde a $0,011 < \xi_{\text{H}}^2 < 0,018 \text{ e}^2$. Para a outra área hachurada, que corresponde à interseção das faixas para CH_3Br , CH_2DBr e CD_3Br , temos $0,021 < \xi_{\text{H}}^2 < 0,025 \text{ e}^2$. A existência destes dois conjuntos de valores para ξ_{H}^2 evidentemente fere a invariabilidade isotópica das cargas efetivas, mostrando a inconsistência entre os valores experimentais das intensidades dos quatro isótopos. Se formos apontar as medidas relativas a um isótopo como responsáveis pela inconsistência teremos de nos decidir pelo CHD_2Br ou pelo CD_3Br . Ou as intensidades medidas para o CD_3Br são muito baixas, ou as do CHD_2Br são muito altas. Para escolher entre estas alternativas vamos utilizar a regra F. Os valores dos somatórios e das respectivas correções rotacionais²¹ aparecem na tabela 4. Esta tabela sugere que de fato a intensidade total para o CD_3Br pode estar afetada de um erro de até 18%, o que é surpreendente em vista do pequeno erro aleatório (-2,5%) determinado por van Straten e Smit. Além

TABELA 4. Dados da regra F para o bromometano e seus análogos deuterados ($10^{-16} \text{ km}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

	$\sum_i A_i / \omega_i^2$	Correção Rotacional	Invariante
CH_3Br	$55,8 \pm 1,2$	0,0	$55,8 \pm 1,2$
CH_2DBr	$55,1 \pm 0,8$	-1,5	$56,6 \pm 0,8$
CHD_2Br	$55,1 \pm 1,7$	-2,7	$57,8 \pm 1,7$
CD_3Br	$44,3 \pm 1,2$	-3,6	$47,9 \pm 1,2$

disto os valores de van Straten e Smit para o CD_3Br estão em muito melhor concordância com valores obtidos por outros pesquisadores²² do que os valores (supostamente mais exatos) relativos ao CH_3Br . No entanto, a conclusão natural de que apenas as medidas para o CD_3Br envolvem um erro experimental sistemático parece improvável, em vista do grande cuidado com que foram feitas as medições e de terem sido tomadas as mesmas precauções para todos os isótopos, cujas intensidades foram medidas sob condições experimentais semelhantes. Pode ser que neste caso a violação das regras de Crawford seja devida à inaplicabilidade do método, isto é, pode ser que a aproximação harmônica dupla, necessária para que as regras de Crawford sejam obedecidas, não seja válida para o bromometano. Pode ter havido, por exemplo, redistribuição de intensidades causada por ressonância de Fermi²³. Infelizmente os dados disponíveis não permitem uma resposta definitiva a esta questão.

c. ETENO

Para moléculas de fórmula $\text{C}_2\text{H}_x\text{D}_{4-x}$ com momento dipolar de equilíbrio nulo a regra G corresponde a

$$2m_{\text{C}}^{-1}\xi_{\text{C}}^2 = -(2m_{\text{H}})^{-1}(4+x)\xi_{\text{H}}^2 + K^{-1}\sum_i A_i$$

admitindo-se $m_{\text{D}}=2m_{\text{H}}$. Os gráficos desta equação para C_2H_4 , C_2D_4 , cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ e trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ são mostrados na fig. 3. As intensidades são as medidas por Golike et al.²⁴, mas ao invés de A_i usamos a forma mais rigorosa $\Gamma_i\omega_i$, com as frequências harmônicas calculadas por Duncan et al.²⁵. Estes somatórios aparecem na tabela 5.

Para os isótopos cis- e trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ o valor de x é o mesmo. As faixas da regra G para estas duas moléculas têm por-

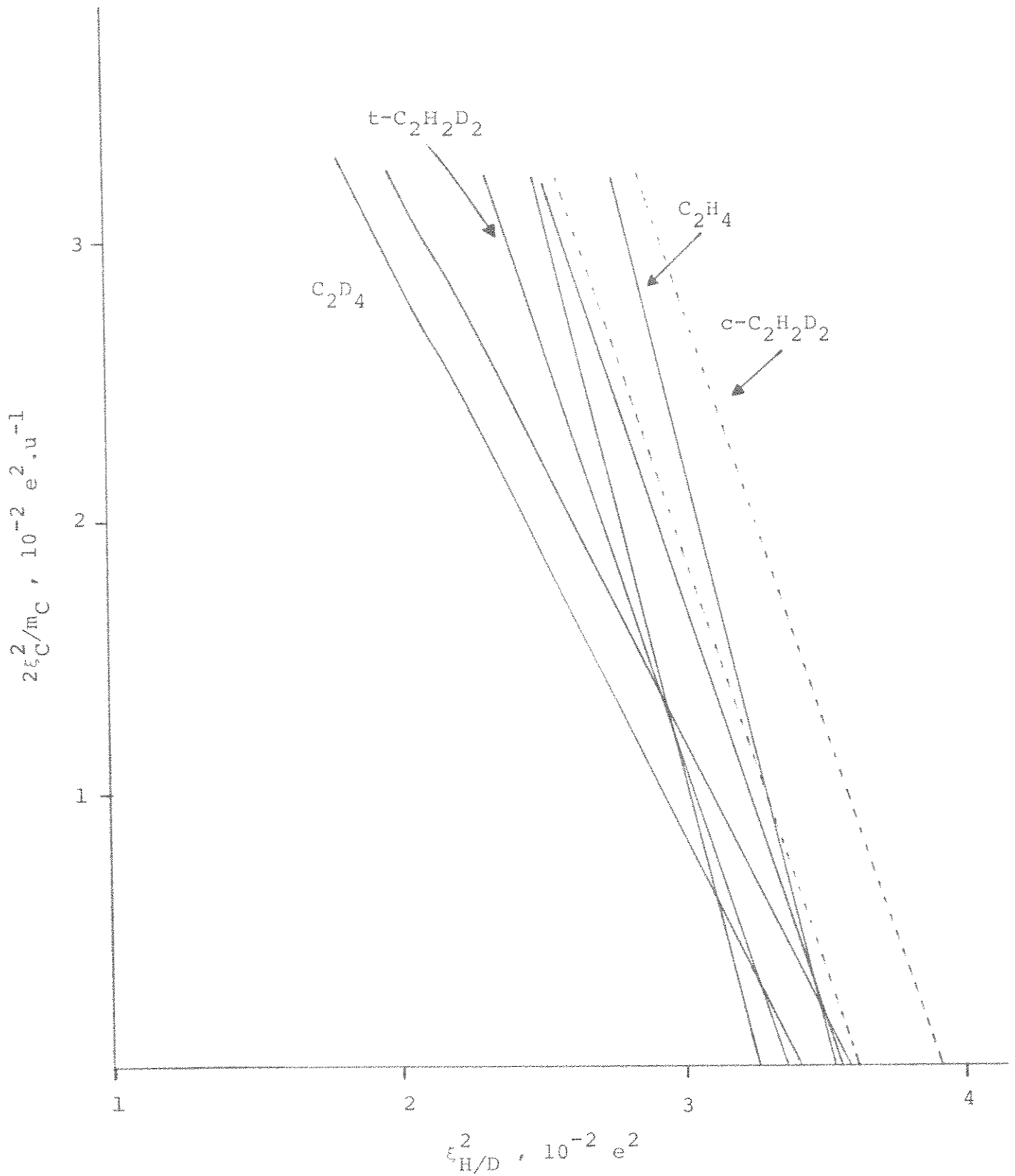


FIGURA 3. Faixas da regra G para o eteno e seus análogos deuterados.

TABELA 5. Somatórios da regra G para o eteno e seus análogos deuterados

	$\sum_i F_i \omega_i, \text{ km.mol}^{-1}$
C_2H_4	$128,46 \pm 2,17$
C_2D_4	$66,78 \pm 0,58$
$\text{t-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	$98,42 \pm 1,29$
$\text{c-C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	$109,88 \pm 2,27$

tanto o mesmo coeficiente angular e deveriam ter a mesma interseção-y. Isto significa que a faixa para o cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ deveria coincidir, dentro do erro experimental, com a faixa correspondente ao trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$. Podemos ver que isso não acontece: a faixa do isótopo cis não coincide com a do trans e nem sequer intercepta a faixa do C_2D_4 no primeiro quadrante. Por outro lado, a faixa para o isótopo trans corta a interseção das faixas do C_2H_4 e do C_2D_4 , determinando para a carga efetiva do hidrogênio o valor $0,180 \pm 0,009 \text{ e}$ e para a carga efetiva do carbono algo menos definido: $0 < \xi_{\text{C}} < 0,279 \text{ e}$. O valor de ξ_{H} obtido desta forma concorda razoavelmente com os valores provenientes da resolução numérica¹³ de pares de equações da regra G usando-se os valores médios de A_i para C_2H_4 , C_2D_4 e trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ ($0,160$, $0,170$ e $0,180 \text{ e}$, para os três pares possíveis). Se usarmos os dados para o cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ juntamente com aqueles para o C_2H_4 ou o C_2D_4 obteremos respectivamente os valores $0,117$ e $0,210 \text{ e}$, que são bastante diferentes. Portanto, parece razoável supor que os valores experimentais das intensidades do isótopo cis estão errados ou que a aproximação harmônica dupla não é obedecida. De acordo com Golike et al.²⁴ os efeitos anarmônicos podem ser bastante sérios no cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, por causa da

baixa simetria. Isto poderia elevar a 5% a estimativa de erro para o *cis*-C₂H₂D₂, alargando-lhe a faixa da regra G a ponto de torná-la consistente com as faixas para os outros três isótopos.

d. *ETANO*

Para o etano e seus análogos deuterados a regra G é

$$2m_C^{-1} \xi_C^2 = -(2m_H)^{-1} (6+x) \xi_H^2 + K^{-1} \sum_i A_i$$

onde x é o número de átomos de hidrogênio na molécula e $2m_H = m_D$. A tabela 6 apresenta os valores obtidos por Kondo e Saeki²⁶ para as somas de intensidades do etano e de seus isótopos C₂D₆, CH₃CD₃, CH₃CH₂D e CH₂DCH₂D. As faixas da regra G correspondentes a estes valores estão na fig. 4. Como as frequências harmônicas não foram calculadas para todos os isótopos²⁶, na fig. 4 as interseções com o eixo y correspondem a $\sum_i A_i$ e não aos somatórios mais exatos $\sum_i \Gamma_i \omega_i$.

É agradável verificar que as somas de intensidades para os cinco isótopos são consistentes com as restrições da re-

TABELA 6. Somatórios da regra G para o etano e seus análogos deuterados

	$\sum_i A_i$, km.mol ⁻¹
C ₂ H ₆	202,60 ± 4,70
CH ₃ CH ₂ D	182,80 ± 9,00
CH ₂ DCH ₂ D	169,00 ± 10,20
CH ₃ CD ₃	156,90 ± 10,85
C ₂ D ₆	103,80 ± 5,50

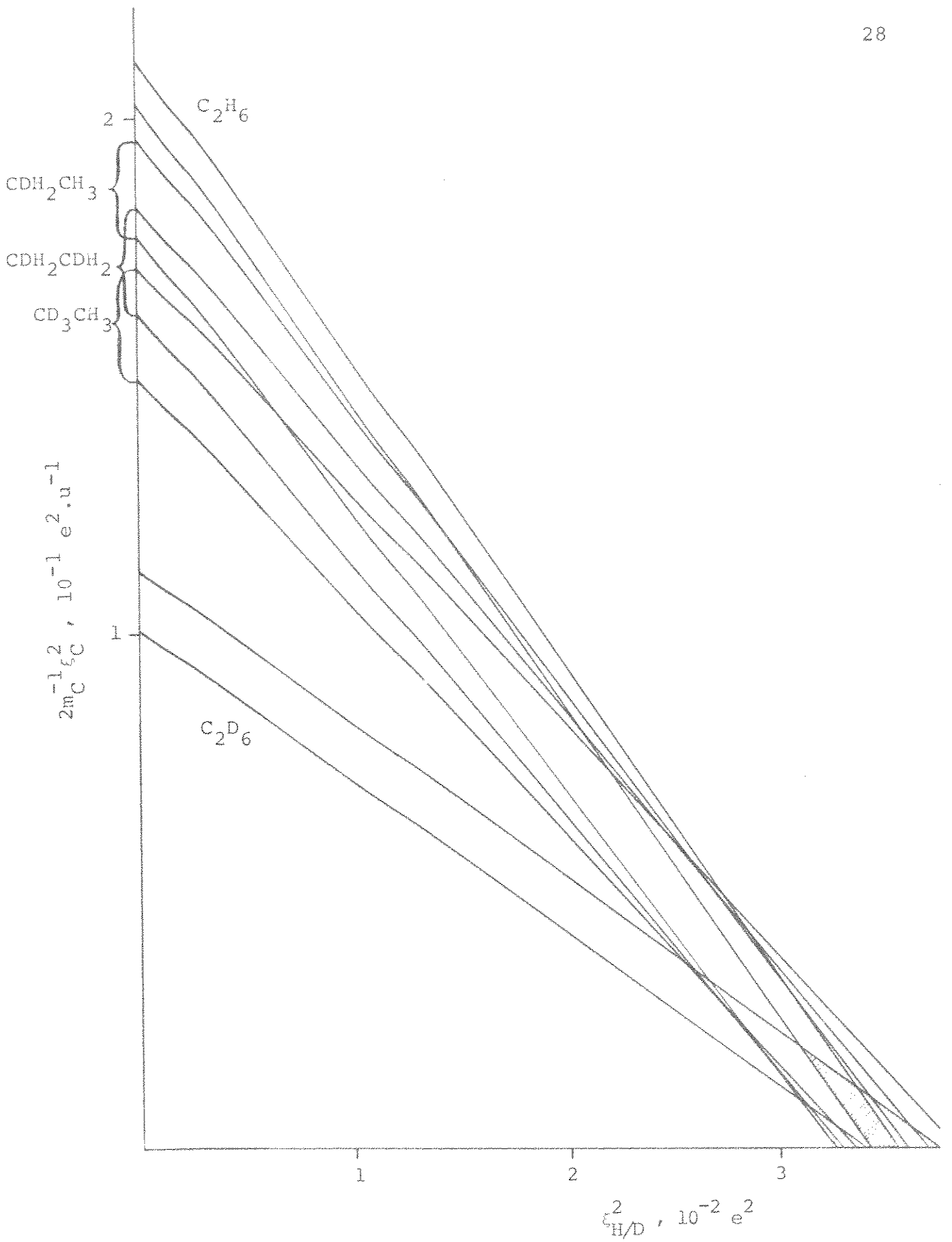


FIGURA 4. Faixas da regra G para o etano e seus análogos deuterados.

gra G, numa situação análoga àquela observada anteriormente para o metano. Parece razoável então concluir que os valores experimentais obtidos para as intensidades do etano e de seus análogos deuterados são bastante acurados e que a aproximação harmônica dupla é perfeitamente satisfatória neste caso.

As cinco faixas da fig. 4 têm em comum uma área bem definida, que aparece hachurada e que determina para as cargas efetivas os valores $\xi_H = 0,187 \pm 0,003$ e $\xi_C = 0,173 \pm 0,173$ e. Através da regra G, portanto, o valor da carga efetiva do hidrogênio é determinado com grande precisão. Considerando que não temos na regra G erros decorrentes da separação das bandas fundamentais ou da determinação de coordenadas normais podemos supor que o emprego de tensores polares neste caso dificilmente fornecerá um valor de ξ_H mais preciso. Para ξ_C , no entanto, o valor médio e o erro determinados pela regra G têm a mesma extensão. Isto é compreensível em vista do ângulo de interseção das faixas da regra G. Como este ângulo é pequeno, uma pequena variação na incerteza dos valores experimentais das intensidades - e portanto na largura das faixas - levará a grandes oscilações no valor de ξ_C e na incerteza associada a ele, sem alterar apreciavelmente o valor de ξ_H . Para a carga efetiva do carbono, portanto, devemos esperar que o valor obtido a partir dos tensores polares seja muito mais preciso.

5. CONSIDERAÇÃO FINAL

Todas as aplicações que acabamos de ver referem-se à consistência interna das medidas de intensidades para grupos de moléculas isotopicamente relacionadas. A regra G pode apontar incoerências apenas nos valores relativos dessas intensida

des. No caso do bromometano, por exemplo, o que mostramos é que a soma das intensidades para o CD_3Br é incompatível com as somas das intensidades para os outros isótopos. Pode muito bem ser que, em termos absolutos, as intensidades do CD_3Br é que estejam corretas ou - pior ainda - pode ser que todas as medidas contenham erros sistemáticos. No caso do metano a excelente concordância dos dados experimentais com a regra G também não é garantia de que os valores das intensidades estejam isentos de qualquer erro. Por outro lado, valores corretos para as intensidades de um grupo de isótopos deverão necessariamente obedecer às regras de Crawford (admitindo-se a validade da aproximação harmônica dupla) e sem dúvida isso é útil na análise das intensidades experimentais.

III. AS CARGAS EFETIVAS E OS TENSORES POLARES

As aplicações do gráfico da regra G que vimos no capítulo anterior não precisavam de análise de coordenadas normais nem de separação das bandas fundamentais superpostas. No entanto estas informações, se disponíveis, podem ser aproveitadas num gráfico semelhante aos considerados até agora, permitindo uma análise dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais.

Uma molécula não linear pode ter até $3N-6$ derivadas $\partial \vec{P} / \partial Q_i$ diferentes de zero. Como cada uma dessas derivadas pode ser positiva ou negativa, teremos de considerar como possíveis para o conjunto das derivadas até 2^{3N-6} conjuntos de sinais. A cada conjunto de sinais corresponde uma redistribuição de carga associada às vibrações fundamentais ativas. Evidentemente só um dos conjuntos de sinais possíveis corresponde à redistribuição real, e para decidir qual é esse conjunto tem-se recorrido com frequência à comparação dos dados experimentais com valores calculados através de métodos quânticos²⁷. Neste capítulo vamos abordar o problema da escolha dos sinais usando a invariabilidade isotópica das cargas efetivas atômicas calculadas a partir de tensores polares.

1. AS CARGAS EFETIVAS E OS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR

A fim de que a referência seja mais fácil repetiremos aqui algumas equações vistas no capítulo anterior. Como não da

remos pormenores de sua derivação, cada equação repetida trará a numeração original, para o bem do leitor em dúvida.

O tensor polar molecular, \underline{P}_X , é a soma de uma parcela vibracional com uma parcela rotacional:

$$\underline{P}_X = \underline{P}_{R\sim} + \underline{P}_{\rho\sim} . \quad (\text{II.16})$$

Usando as equações (II.5) e (II.6) podemos reescrever a matriz \underline{P}_R em termos de \underline{P}_Q , \underline{L}^{-1} e \underline{U} , com o que passamos a ter

$$\underline{P}_X = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_{\rho\sim} . \quad (1)$$

A matriz \underline{P}_Q é formada pelas derivadas do momento dipolar molecular em relação às coordenadas normais e por isso para cada conjunto de sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s teremos uma matriz \underline{P}_Q diferente e, por extensão, uma parcela vibracional diferente. Já a parcela rotacional é constante (para uma dada molécula), não dependendo dos sinais atribuídos aos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s. Isto significa que para cada conjunto de sinais das derivadas do momento dipolar teremos um tensor polar molecular diferente. O tensor polar molecular é composto de tensores polares atômicos, em termos dos quais define-se o quadrado da carga efetiva atômica,

$$\xi_{\alpha}^2 = \text{TR} \{ \underline{P}_X^{(\alpha)} (\underline{P}_X^{(\alpha)})' \} . \quad (\text{II.20})$$

Assim, para cada conjunto de sinais teremos em princípio um valor de ξ_{α}^2 diferente. Aliás, como a cada valor de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ está associada uma incerteza experimental, a cada conjunto de sinais corresponderá na verdade um intervalo de valores de ξ_{α}^2 , e não um valor único. Esses intervalos estabelecerão para cada conjunto de sinais uma certa área no gráfico da regra G. Examinando a posição relativa de tais áreas para isótopos diferentes e lembrando que as grandezas que elas representam - os qua

drados das cargas efetivas atômicas - não devem variar com a substituição isotópica podemos analisar a viabilidade dos conjuntos de sinais associados a elas.

Para uma molécula cujo tensor polar não tiver contribuição rotacional (ou seja, $\underline{P}_{\rho\beta} = 0$) haverá menos intervalos de valores para ξ_{α}^2 que conjuntos de sinais possíveis para as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Digamos que determinado conjunto de sinais produza o tensor polar $(\underline{P}_{\underline{X}})_{\text{conj}}$. O negativo desse conjunto (isto é, o conjunto em que todas as derivadas têm sinais contrários aos sinais do conjunto original) produzirá então o tensor polar $-(\underline{P}_{\underline{X}})_{\text{conj}}$, uma vez que isto corresponde à substituição de $\underline{P}_{\underline{Q}}$ por $-\underline{P}_{\underline{Q}}$ na equação $\underline{P}_{\underline{X}} = \underline{P}_{\underline{Q}} \underline{L}^{-1} \underline{U}\underline{B}$. Os tensores $(\underline{P}_{\underline{X}})_{\text{conj}}$ e $-(\underline{P}_{\underline{X}})_{\text{conj}}$ produzirão exatamente o mesmo valor de ξ_{α}^2 , conforme mostra a equação (II.20). Assim, associado a cada valor de ξ_{α}^2 temos agora um par ("conjugado") de conjuntos de sinais, e não mais um conjunto único. Obviamente a escolha de sinais ficará limitada a tais pares.

2. OS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR NO GRÁFICO DA REGRA G

O gráfico da regra G mostra o somatório $\Sigma \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha}$ para os átomos diferentes de hidrogênio ou deutério em função de $\xi_{\text{H}}^2 = \xi_{\text{D}}^2$. Essa função é linear, e o fato de ser normalmente representada por uma faixa deve-se à existência da incerteza associada a cada valor experimental das intensidades. Ao valor A_i , correspondente à intensidade medida para a i-ésima banda, está sempre associado o valor a_i , correspondente à incerteza experimental dessa medida. Isto significa que, de acordo com os pesquisadores que realizam as medições, a intensidade da i-ésima banda

tem no máximo o valor $A_i + a_i$ e no mínimo o valor $A_i - a_i$ (A_i e a_i são sempre positivos; se tivermos $a_i > A_i$ consideraremos zero como o valor mínimo da intensidade, já que a intensidade é, por definição, uma grandeza não negativa). Os valores máximo e mínimo da intensidade total são portanto $\Sigma A_i + \Sigma a_i$ e $\Sigma A_i - \Sigma a_i$, respectivamente. Com estes valores podem ser traçadas as retas que delimitam uma dada faixa no gráfico da regra G (v. capítulo II). A reta superior corresponde a $\Sigma A_i + \Sigma a_i$ e a inferior corresponde a $\Sigma A_i - \Sigma a_i$.

Vejam agora uma forma conveniente de transferir para o gráfico da regra G, associada a um dado conjunto de sinais, a incerteza nas intensidades experimentais.

Começamos calculando os valores máximo e mínimo de $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|$, usando as intensidades $A_i + a_i$ e $A_i - a_i$ na equação (I.6). Com estes valores, para os quais empregaremos a notação $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|_{\max}$ e $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|_{\min}$, podemos construir as matrizes $|P_{\sim Q}|_{\max}$ e $|P_{\sim Q}|_{\min}$. Escolhendo um conjunto de sinais (o conjunto número 1, digamos) e atribuindo estes sinais na ordem apropriada aos elementos de $|P_{\sim Q}|_{\max}$ e $|P_{\sim Q}|_{\min}$ temos as matrizes $(P_{\sim Q})_{\max}^1$ e $(P_{\sim Q})_{\min}^1$. Usando estas matrizes na equação (1) obtemos $(P_{\sim X})_{\max}^1$ e $(P_{\sim X})_{\min}^1$ e a partir deles, através da equação (II.20), $(\xi_{\alpha}^2)_{\max}^1$ e $(\xi_{\alpha}^2)_{\min}^1$. $(\xi_{\alpha}^2)_{\max}^1$ é o valor que o quadrado da carga efetiva do átomo α terá se todas as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ forem tomadas com os maiores módulos possíveis e receberem os sinais correspondentes ao conjunto número 1. Se mantivermos os sinais mas tomarmos os menores módulos possíveis para as derivadas o valor obtido para o quadrado de ξ_{α} será $(\xi_{\alpha}^2)_{\min}^1$. Como são obtidos a partir de valores extremos das intensidades, $(\xi_{\alpha}^2)_{\max}^1$ e $(\xi_{\alpha}^2)_{\min}^1$ correspondem no gráfico da regra G a pontos localizados sobre as retas que delimitam a faixa da molécula a

que se referem. Assim, como mostra a figura 5, a paralela ao eixo das ordenadas traçada a partir da abscissa $(\xi_{H/D}^2)^1_{\min}$ encontrará a reta inferior da faixa da regra G na ordenada

$\Sigma_{\alpha \neq H, D}^{-1} (\xi_{\alpha}^2)^1_{\min}$. Analogamente, a interseção da paralela ao eixo y traçada a partir de $(\xi_{H/D}^2)^1_{\max}$ com a reta superior da faixa será $\Sigma_{\alpha \neq H, D}^{-1} (\xi_{\alpha}^2)^1_{\max}$. Construindo paralelas aos eixos a partir destes dois pontos definimos um retângulo (com os dois pontos so-

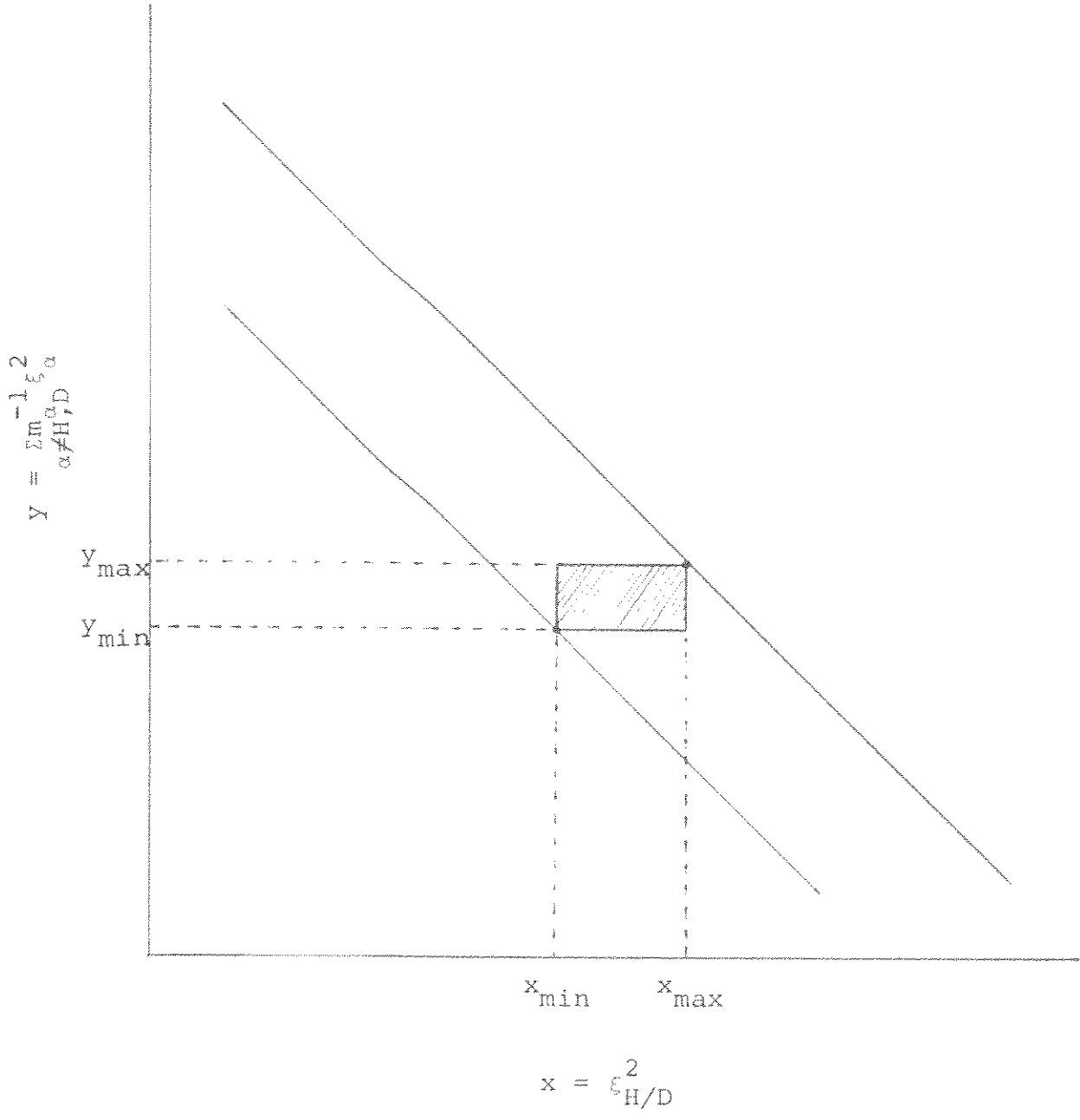


FIGURA 5. Construção do retângulo correspondente a um conjunto de sinais das derivadas $\vec{\partial p} / \partial Q_i$.

bre uma das diagonais), cuja área refletirá, para o conjunto de sinais nº 1, a propagação das incertezas nas intensidades experimentais até as cargas efetivas atômicas.

..... Pode ocorrer (em geral quando o erro experimental é pequeno e o retângulo situa-se perto de um dos eixos cartesianos) que o retângulo traçado não esteja totalmente contido na faixa da regra G. Acontece que a faixa da regra G, cujos limi-

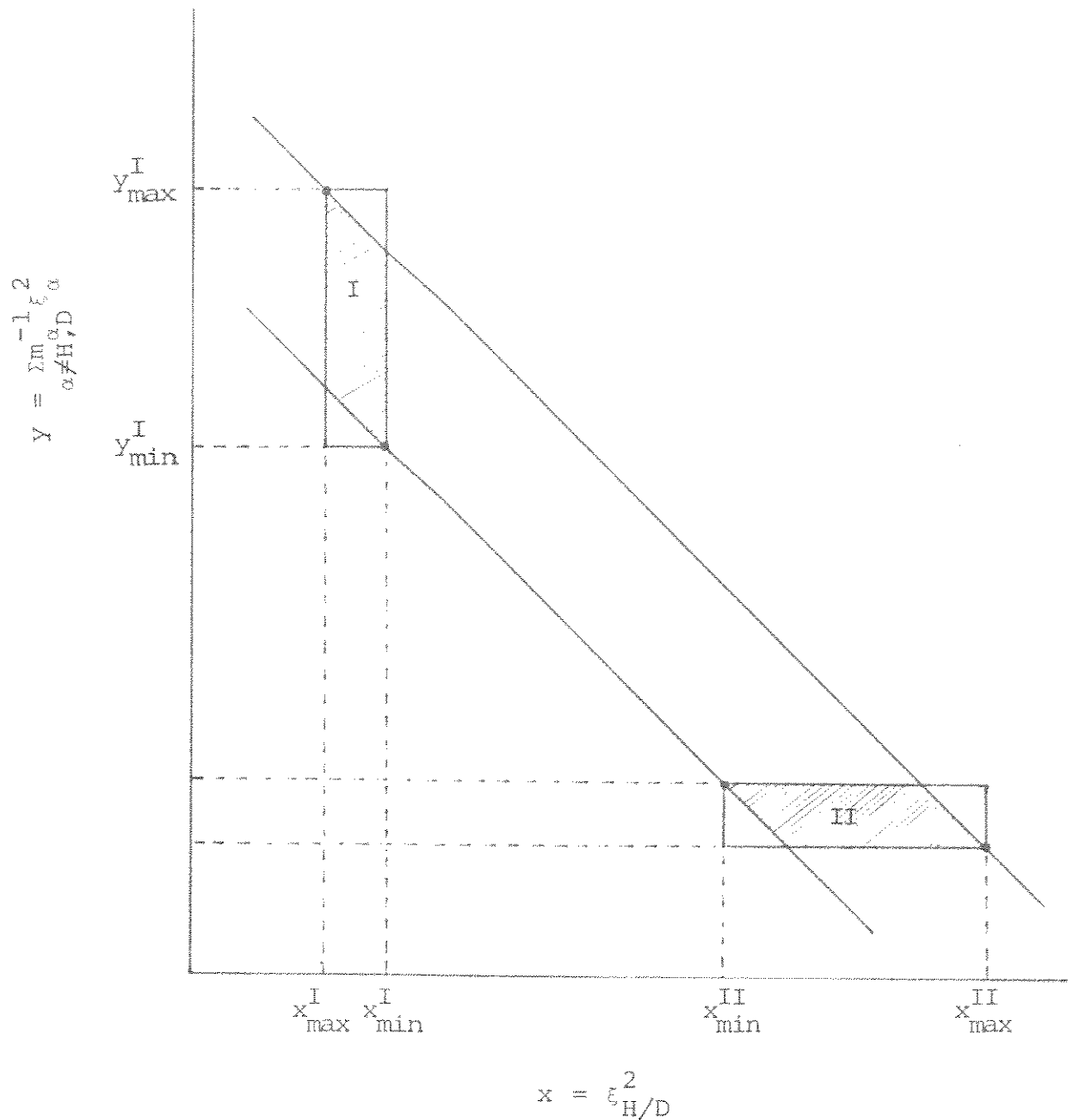


FIGURA 6. Retângulos que ultrapassam os limites impostos pela faixa da regra G.

tes são determinados pelos valores máximo e mínimo da intensidade total, contém todos os valores possíveis para ξ_α^2 (ou $\Sigma_\alpha^{-1} \xi_\alpha^2$, se $\alpha \neq H, D$). A porção dos retângulos que se localizar fora da faixa da regra G não terá significado algum como indicador de possíveis valores para as cargas efetivas (e consequentemente de possíveis sinais) e por isso será desprezada. Há duas maneiras de o retângulo não estar inteiramente contido na faixa da regra G e ambas são mostradas na figura 6. Em retângulos deste tipo só deve ser levada em consideração a parte hachurada, que se localiza inteiramente dentro da faixa da regra G.

3. UMA APLICAÇÃO: OS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR PARA O CIANETO DE HIDROGÊNIO

O cianeto de hidrogênio é uma molécula triatômica linear, tendo portanto $3 \times 3 - 5 = 4$ graus de liberdade vibracionais. Destes, dois são estiramentos (simétrico e assimétrico) e os outros dois são deformações degeneradas (isto é, variações no ângulo \widehat{HCN} em planos perpendiculares). Todos são por simetria ativos no infravermelho, de modo que temos quatro derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ e $2^4 = 16$ conjuntos de sinais possíveis para elas. Esses conjuntos são mostrados na tabela 7. Q_1 e Q_2 são respectivamente os estiramentos assimétrico e simétrico e Q_3 e Q_4 são as deformações. Sendo as deformações idênticas por simetria e tendo a mesma fase, as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$ não podem ter sinais contrários. Esta constatação permite-nos excluir imediatamente os conjuntos de sinais 9-16. A escolha do conjunto de sinais ficará portanto restrita aos conjuntos 1-8.

Os dados necessários ao cálculo dos tensores polares

TABELA 7. Conjuntos de sinais possíveis para as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ do HCN (na ordem $\partial \vec{p} / \partial Q_1$, $\partial \vec{p} / \partial Q_2$, $\partial \vec{p} / \partial Q_3$, $\partial \vec{p} / \partial Q_4$).

1: (++++)	9: (+++-)
2: (+-++)	10: (+--+)
3: (-+++)	11: (-++-)
4: (--++)	12: (---+)
5: (++--)	13: (++-+)
6: (+---)	14: (+--+)
7: (-+--)	15: (-++-)
8: (----)	16: (---+)

para o HCN e o DCN são mostrados nas tabelas 8 e 9. Todos eles foram transcritos da ref. 28 ou são consistentes com ela. A banda do HCN em 2089 cm^{-1} (estiramento simétrico) mostrou-se fraca demais para ser medida com exatidão²⁸ e por isso nós a consideramos de intensidade nula, o que reduz a quatro o número de conjuntos de sinais possíveis para o HCN: os conjuntos 1, 3, 5 e 7 passam a ser equivalentes aos conjuntos 2, 4, 6 e 8, respectivamente. Obviamente, quando nos referirmos ao HCN não precisaremos mencionar o sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_2$. Para o DCN, por outro lado, ainda temos oito conjuntos a considerar.

Usando a equação (1) e os dados das tabelas 8 e 9 podemos calcular os tensores polares moleculares de cada isótopo para os vários conjuntos de sinais possíveis. Para uma molécula triatômica linear como HCN (e DCN) o tensor polar molecular é, por simetria, formado de tensores polares atômicos diagonais. Além disto dois dos três elementos de um tensor polar atômico são idênticos, por corresponderem às deformações degeneradas. Cada tensor polar atômico terá portanto apenas dois ele

TABELA 8. Estrutura, coordenadas normais e frequências harmônicas do HCN e do DCN.

Coordenadas cartesianas no equilíbrio (Å):

	H	C	N
x	-1,0657	0,0	1,1530
y	0,0	0,0	0,0
z	0,0	0,0	0,0

Momento dipolar no equilíbrio ($e \cdot \text{Å}$):

$$(p_x, p_y, p_z) = (-0,6143, 0,0, 0,0)$$

Coordenadas internas = Coordenadas de simetria:

$$R_1 = S_1 = \Delta r_{\text{CH}} \quad R_2 = S_2 = \Delta r_{\text{CN}}$$

$$R_3 = S_3 = R_4 = S_4 = \Delta \widehat{\text{HCN}}$$

Matrizes \underline{L}^{-1} ($\underline{u}^{1/2}$ para Q_1 e Q_2 e $\underline{u}^{1/2} \cdot \text{Å} \cdot \text{rad}^{-1}$ para Q_3 e Q_4):

	HCN		DCN		
	S_1	S_2	S_1	S_2	
Q_1	$[0,92042$	$-0,40963]$	Q_1	$[0,99275$	$-1,21328]$
Q_2	$[0,35078$	$2,56433]$	Q_2	$[0,94008$	$2,35207]$
	$Q_3 = Q_4$	$[0,91322]$	$Q_3 = Q_4$	$[1,14513]$	
		$S_3 = S_4$		$S_3 = S_4$	

Frequências harmônicas (cm^{-1}):

	HCN	DCN
ω_1	3438,49	2703,34
ω_2	2131,99	1953,64
ω_3, ω_4	726,55	579,41

TABELA 9. Valores experimentais para as intensidades e matrizes $|P_{\underline{Q}}|$ do HCN e do DCN.

HCN			DCN	
i	ν_i	$A_i, \text{km.mol}^{-1}$	ν_i	$A_i, \text{km.mol}^{-1}$
1	3312	$53,3 \pm 0,3$	2629	$27,2 \pm 0,4$
2	2089	-----	1921	$2,9 \pm 0,1$
3	712	$57,7 \pm 1,1$	569	$15,3 \pm 0,3$

Matrizes $P_{\underline{Q}}$ ($\text{e.u.}^{-1/2}$):

HCN

$$\begin{array}{c}
 \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \left[\begin{array}{cccc}
 Q_1 & & Q_2 & & Q_3 & & Q_4 \\
 0,2383 \pm 0,0007 & & \text{-----} & & 0,0 & & 0,0 \\
 0,0 & & 0,0 & & 0,1738 \pm 0,0017 & & \\
 0,0 & & 0,0 & & 0,0 & & 0,1738 \pm 0,0017
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

DCN

$$\begin{array}{c}
 \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} \left[\begin{array}{cccc}
 Q_1 & & Q_2 & & Q_3 & & Q_4 \\
 0,1694 \pm 0,0012 & & 0,0550 \pm 0,0009 & & 0,0 & & 0,0 \\
 0,0 & & 0,0 & & 0,0894 \pm 0,0009 & & 0,0 \\
 0,0 & & 0,0 & & 0,0 & & 0,0894 \pm 0,0009
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

mentos independentes, que são mostrados na tabela 10 em função dos conjuntos de sinais possíveis.

Conhecendo os tensores polares atômicos podemos calcular ξ_{α}^2 , através da equação (II.20). A tabela 11 mostra os valores de ξ_{α}^2 obtidos a partir dos tensores polares dados na tabela 10.

Para o par HCN/DCN a regra G em termos de cargas efetivas corresponde a

TABELA 10. Elementos do tensor polar para o HCN e o DCN (e)^a.

		HCN		
Sinais ^b	$\partial p_x / \partial x_H$	$\partial p_x / \partial x_C$	$\partial p_x / \partial x_N$	
($\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$)	$\begin{smallmatrix} - \\ + \end{smallmatrix} (0,2193 \pm 0,0006)$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (0,3169 \pm 0,0009)$	$\begin{smallmatrix} - \\ + \end{smallmatrix} (0,0976 \pm 0,0003)$	
Sinais ^c	$\partial p_Y / \partial y_H$	$\partial p_Y / \partial y_C$	$\partial p_Y / \partial y_N$	
(++)	$-0,0604 \pm 0,0014$	$0,6490 \pm 0,0027$	$-0,5886 \pm 0,0013$	
(--)	$0,2374 \pm 0,0014$	$0,0759 \pm 0,0027$	$-0,3133 \pm 0,0013$	
		DCN		
Sinais	$\partial p_x / \partial x_D$	$\partial p_x / \partial x_C$	$\partial p_x / \partial x_N$	
($\begin{smallmatrix} ++ \\ -- \end{smallmatrix}$) ^d	$\begin{smallmatrix} - \\ + \end{smallmatrix} (0,2199 \pm 0,0021)$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (0,2960 \pm 0,0014)$	$\begin{smallmatrix} - \\ + \end{smallmatrix} (0,0762 \pm 0,0007)$	
($\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$)	$\begin{smallmatrix} - \\ + \end{smallmatrix} (0,1165 \pm 0,0003)$	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (0,4513 \pm 0,0041)$	$\begin{smallmatrix} - \\ + \end{smallmatrix} (0,3349 \pm 0,0037)$	
Sinais ^c	$\partial p_Y / \partial y_D$	$\partial p_Y / \partial y_C$	$\partial p_Y / \partial y_N$	
(++)	$0,0432 \pm 0,0009$	$0,4497 \pm 0,0018$	$-0,4929 \pm 0,0009$	
(--)	$0,2353 \pm 0,0009$	$0,0801 \pm 0,0018$	$-0,3153 \pm 0,0009$	

a. $\partial p_Y / \partial y_\alpha = \partial p_Z / \partial z_\alpha$.

b. De $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_2 = 0$.

c. De $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$.

d. De $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_2$, nesta ordem.

TABELA 11. Quadrados das cargas efetivas atômicas do HCN e do DCN (e^2).

HCN			
Sinais ^a	ξ_H^2	ξ_C^2	ξ_N^2
(₋ ⁺ ++)	0,0554±0,0006	0,9428±0,0077	0,7024±0,0031
(₋ ⁺ --)*	0,1608±0,0016	0,1120±0,0003	0,2059±0,0016
DCN			
Sinais ^b	ξ_D^2	ξ_C^2	ξ_N^2
(₋ ⁺ ++)	0,0521±0,0008	0,4922±0,0041	0,4917±0,0016
(₋ ⁺ +-)	0,0173±0,0001	0,6083±0,0069	0,5981±0,0042
(₋ ⁺ --)*	0,1590±0,0018	0,1005±0,0003	0,2047±0,0012
(₋ ⁺ +-)	0,1243±0,0010	0,2165±0,0031	0,3110±0,0014

a. De $\partial\vec{p}/\partial Q_1$, $\partial\vec{p}/\partial Q_3$ e $\partial\vec{p}/\partial Q_4$, nesta ordem.

b. De $\partial\vec{p}/\partial Q_1$, $\partial\vec{p}/\partial Q_2$, $\partial\vec{p}/\partial Q_3$ e $\partial\vec{p}/\partial Q_4$, nesta ordem.

*. Conjuntos preferidos, de acordo com a figura 7.

$$m_C^{-1} \xi_C^2 + m_N^{-1} \xi_N^2 = -m_{H/D}^{-1} \xi_{H/D}^2 + K^{-1} \Sigma A_i + \Omega.$$

Com os valores de A_i que aparecem na tabela 9 e as correções rotacionais para os dois isótopos calculadas pela equação (II.18), $\Omega_{\text{HCN}} = 0,0664 \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$ e $\Omega_{\text{DCN}} = 0,0542 \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$, podemos traçar as faixas da regra G. Como temos todas as bandas separadas, ao construir as faixas que aparecem na figura 7 usamos para o somatório das intensidades a forma mais exata $\Sigma \omega_i A_i / \nu_i$, ao invés de simplesmente ΣA_i . A figura 7 também mostra os re-

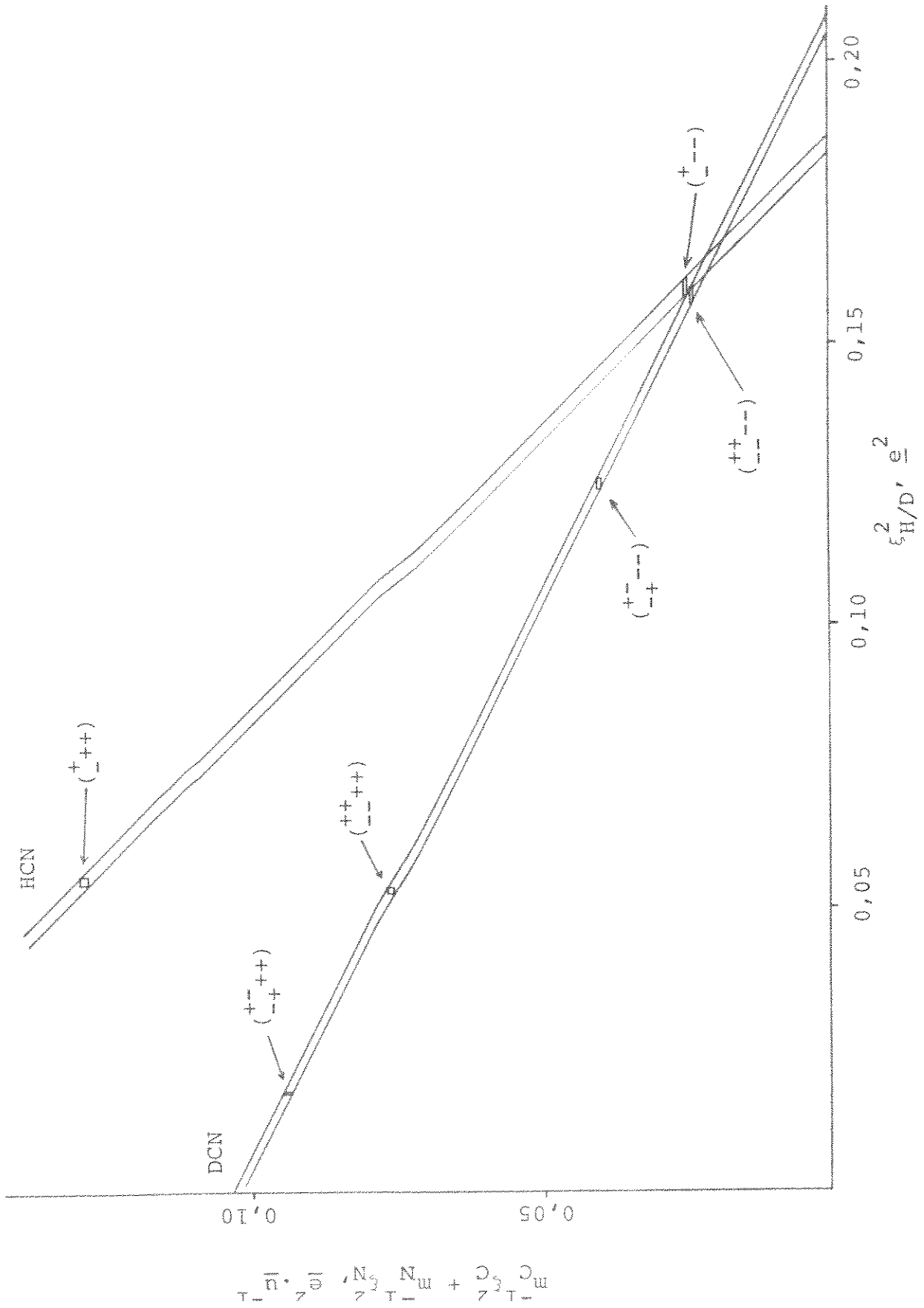


FIGURA 7. Faixas da regra G e retângulos para o HCN e o DCN.

tângulos correspondentes aos valores de ξ_{α}^2 da tabela 11. Da posição desses retângulos relativa à interseção das duas faixas podemos facilmente concluir que os conjuntos de sinais que se deve preferir são ($_{-}^{+}--$) para o HCN e ($_{-}^{++}--$) para o DCN. Estas opções, que na tabela 11 estão assinaladas com um asterisco, correspondem (média dos valores para os dois conjuntos) a $\xi_H = \xi_D = 0,3999 \pm 0,0022 \underline{e}$, em excelente concordância com o valor de $\xi_{H/D}$ determinado pela interseção das duas faixas, $0,4050 \pm 0,0057 \underline{e}$. Deve-se notar que os sinais para um dos isótopos poderiam ter sido escolhidos utilizando-se apenas a faixa da regra G para o outro isótopo. Isto é importante para isótopos que tenham muitas bandas superpostas (embora não seja o caso aqui).

A derivada $\partial p_u / \partial v_{\alpha}$ é de fácil interpretação: representa o momento dipolar criado ao longo do eixo u por um deslocamento unitário do átomo α no sentido positivo do eixo v. Tais derivadas são obviamente os elementos do tensor polar e conhecendo os seus valores podemos ter uma idéia da redistribuição de carga durante as vibrações.

O gráfico da regra G (figura 7) indica que as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$ têm sinais negativos, tanto para o HCN como para o DCN. A tabela 10 mostra que para estes sinais as derivadas $\partial p_Y / \partial y_H$, $\partial p_Y / \partial y_C$ e $\partial p_Y / \partial y_N$ são respectivamente positiva, positiva e negativa. O significado físico destes sinais é ilustrado na figura 8, onde as setas indicam deslocamentos atômicos unitários e os balões correspondem à polaridade provocada por esses deslocamentos.

Para os estiramentos a regra G não é tão incisiva. Nada diz em relação ao sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ no HCN e para o DCN só ficamos sabendo que $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ têm o mesmo sinal. Entretanto

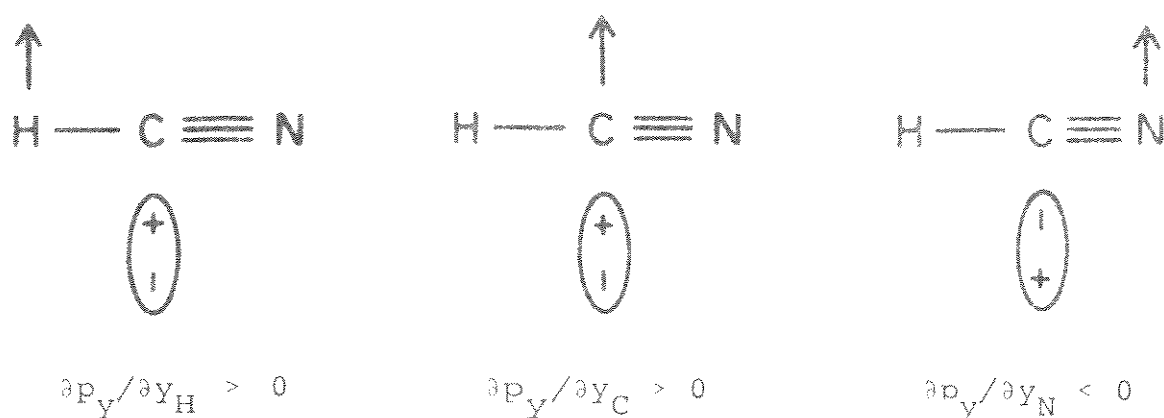


FIGURA 8. Polaridades criadas por deformações no HCN, de acordo com a regra G.

to, devido à invariabilidade isotópica do tensor polar, podemos supor que o tensor polar para o HCN deva ser idêntico ao tensor polar do DCN correspondente à opção $(\begin{smallmatrix} ++ \\ -- \end{smallmatrix})$ para $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ na tabela 10. A figura 9 mostra a polaridade criada por estas duas possibilidades para estiramentos unitários das ligações C-H e C≡N.

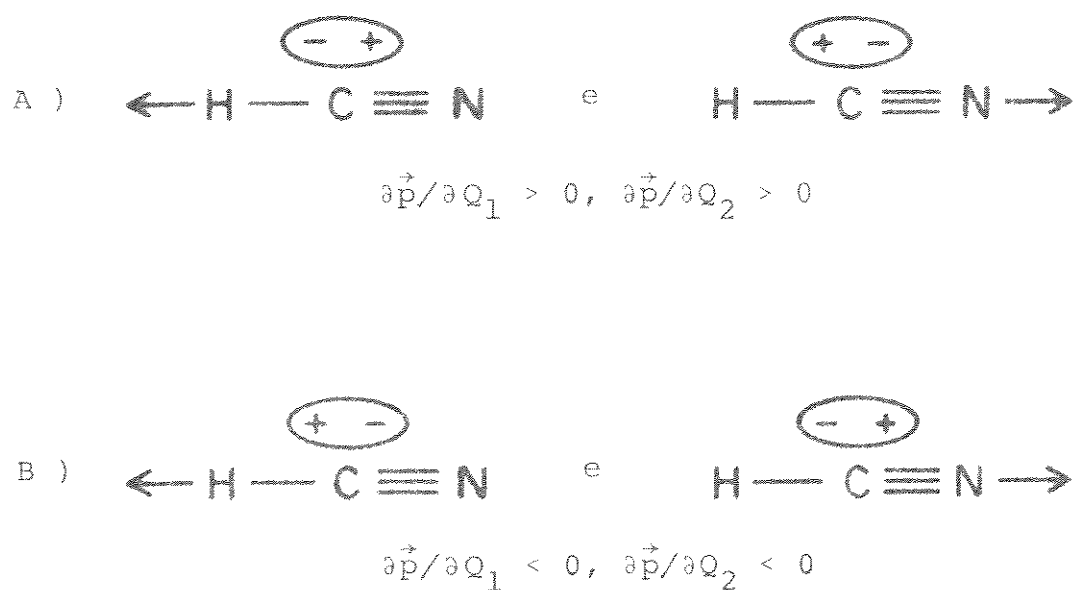


FIGURA 9. Polaridades criadas no HCN por estiramentos C-H e C≡N, de acordo com a regra G.

As polaridades associadas aos estiramentos no HCN exemplificam uma interessante discrepância entre teoria e prática²⁹. Desde o começo os cálculos quânticos, tanto semiempíricos como "near Hartree-Fock"³⁰, apontaram para o estiramento C=N a polaridade correspondente à opção A da figura 9, que de fato esperaríamos em virtude da alta eletronegatividade do nitrogênio, mas também indicaram para o estiramento C-H a polaridade correspondente à opção B, e estas polaridades não são permitidas conjuntamente pelos dados experimentais. Cálculos ab initio Hartree-Fock subsequentes não alteraram o resultado teórico obtido anteriormente^{31,32,33} e só recentemente, com o emprego de interação de configurações, é que os cálculos quânticos³²⁻³⁴ puderam reproduzir os sinais indicados pelos valores experimentais. Os novos sinais calculados correspondem à opção B da figura 9, indicando que a eletronegatividade do nitrogênio não é o fator determinante.

Antes da publicação, em 1979, dos valores experimentais obtidos por Kim e King²⁸, os resultados teóricos eram comparados com as intensidades medidas em 1952 por Hyde e Hornig³⁵. Quando surgiu o impasse entre teoria e prática, no começo dos anos 70, suspeitou-se não só da teoria como também da exatidão dos valores de Hyde e Hornig, que afinal eram bastante antigos. Hornig, numa análise simples³⁶, mostrou que só uma modificação inacreditável nos valores experimentais tornaria os sinais das derivadas consistentes com os cálculos Hartree-Fock. Para decidir a questão de uma vez por todas, Kim e King resolveram medir as intensidades com toda a sofisticação experimental disponível. Os resultados, que já mostramos na tabela 9, foram naturalmente muito mais precisos que os da ref. 35, mas os sinais continuaram os mesmos de 1952, como previra Hornig³⁶.

A figura 10 mostra o gráfico da regra G para os dados mais antigos³⁷. É agradável ver que a posição dos retângulos é mais ou menos a mesma da figura 7, incertezas maiores à parte. Note-se, entretanto, que o HCN tem todas as bandas ativas e que tomou-se a fase de Q_1 oposta àquela empregada nos cálculos que levaram à figura 7. Isto significa que o conjunto $(\begin{smallmatrix} ++ \\ -- \end{smallmatrix})$ que escolhemos para os estiramentos a partir da figura 7 corresponde ao conjunto $(\begin{smallmatrix} -- \\ ++ \end{smallmatrix})$ na figura 10. As duas figuras, portanto, estão inteiramente de acordo.

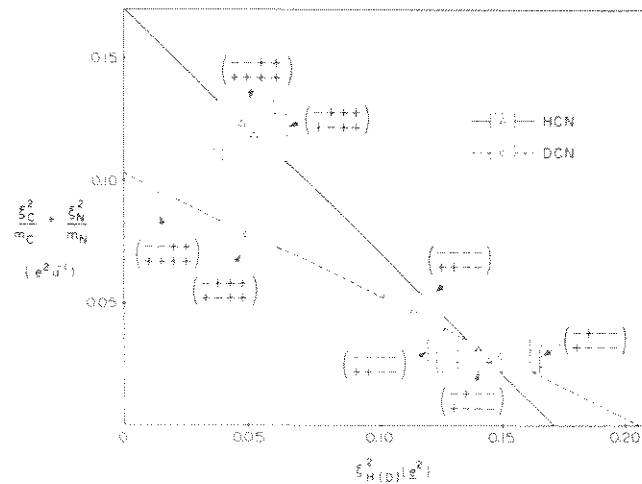


FIGURA 10. Gráfico da regra G para o HCN e o DCN, com dados da ref. 35.

IV. A PROPAGAÇÃO DAS INCERTEZAS NOS VALORES EXPERIMENTAIS

DAS INTENSIDADES

ATÉ AS CARGAS EFETIVAS

Os retângulos que traçamos até agora tiveram seus limites determinados pelos valores extremos das intensidades. Esses retângulos podem ser desenhados facilmente, como vimos, mas apresentam um inconveniente, que analisaremos neste capítulo: eles não correspondem necessariamente aos valores extremos das cargas efetivas. Com as mesmas intensidades e os sinais relativos a um dado retângulo podemos, em certos casos, calcular valores das cargas efetivas correspondentes a um ponto fora desse retângulo, no gráfico da regra G. Apresentaremos neste capítulo um outro tipo de retângulo, de construção mais elaborada, cujas dimensões efetivamente estabelecem limites para os valores das cargas efetivas. Esses novos retângulos serão comparados com os anteriores, usando-se como exemplo as intensidades do par isotópico $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$. Apresentaremos também, para alguns conjuntos de sinais desses isótopos, uma curva que reflete melhor que qualquer retângulo a dependência dos valores das cargas efetivas em relação às incertezas experimentais nos valores das intensidades. Começaremos mostrando os dados necessários, para o diclorometano e seu análogo dideuterado.

1. O DICLOROMETANO E O DIDEUTERODICLOROMETANO

Escolhemos os eixos cartesianos que aparecem na figura

11, junto com as coordenadas internas. Neste sistema as coordenadas atômicas correspondentes aos parâmetros estruturais de Myers e Gwinn³⁸ ($r_{\text{CH}} = 1,068 \text{ \AA}$, $r_{\text{CCl}} = 1,7724 \text{ \AA}$, $\widehat{\text{HCH}} = 112,0^\circ$ e $\widehat{\text{ClCCl}} = 111,78^\circ$) são as que aparecem na tabela 12, que também mostra o valor do momento dipolar no equilíbrio e as definições das coordenadas de simetria, idênticas às de Shimanouchi e Suzuki³⁹, mas com nova numeração.

Na tabela 13 estão as intensidades fundamentais medidas por Saeki e Tanabe⁴⁰ para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 em fase gasosa. As frequências são as observadas por eles, exceto ν_1 e ν_6 , que tiveram a anarmonicidade compensada⁴¹. ν_1 e ν_6 correspondem ao valor observado acrescido de 140 cm^{-1} (para o CH_2Cl_2) ou 70 cm^{-1} (para o CD_2Cl_2).

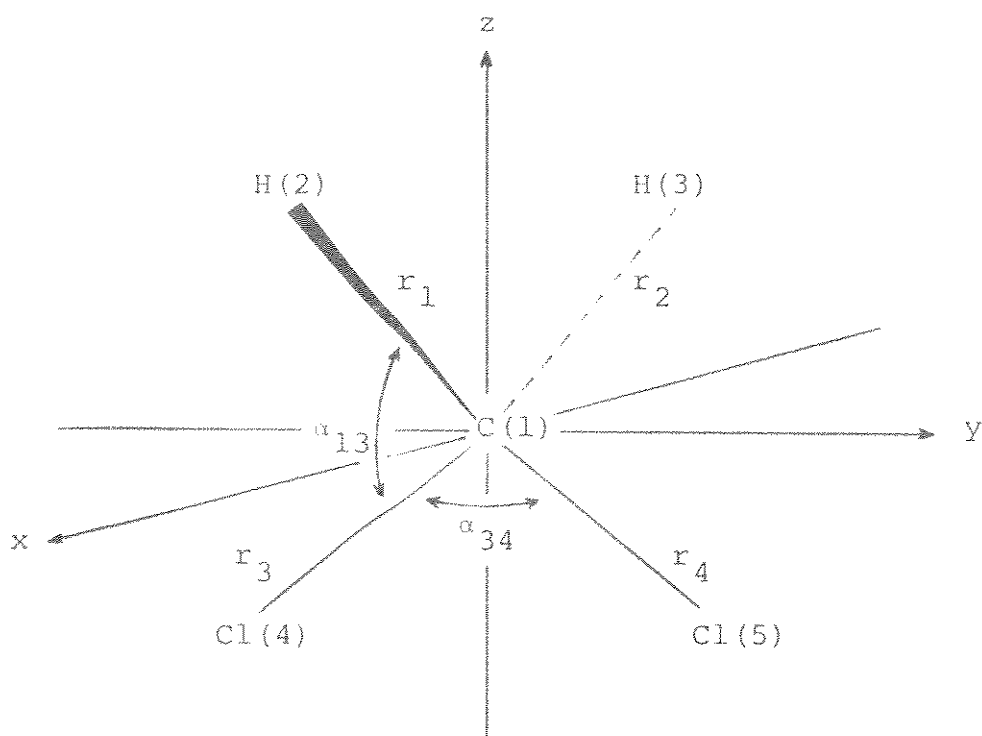


FIGURA 11. Eixos cartesianos e coordenadas internas para o diclorometano.

TABELA 12. Coordenadas cartesianas e de simetria para o diclorometano.

Coordenadas cartesianas (Å):

Nº do átomo ^a	x	y	z
1	0,0	0,0	0,0
2	0,8854	0,0	0,5972
3	-0,8854	0,0	0,5972
4	0,0	-1,4675	-0,9939
5	0,0	1,4675	-0,9939
M. dip. (e.Å)	0,0	0,0	0,3373

Coordenadas de simetria:

A ₁	$S_1 = 2^{-1/2} (\Delta r_1 + \Delta r_2)$
	$S_2 = 2^{-1/2} (\Delta r_3 + \Delta r_4)$
	$S_3 = 0,9713\Delta\alpha_{12} - 0,1189(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24})$
	$S_4 = 0,9731\Delta\alpha_{34} - 0,0548\Delta\alpha_{12}$ $- 0,1119(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24})$
	$S_5 = 0,2314\Delta\alpha_{12} + 0,2304\Delta\alpha_{34}$ $+ 0,4726(\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24})$
B ₁	$S_6 = 2^{-1/2} (\Delta r_1 - \Delta r_2)$
	$S_7 = 2^{-1} (\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{24})$
B ₂	$S_8 = 2^{-1/2} (\Delta r_3 - \Delta r_4)$
	$S_9 = 2^{-1} (\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{24})$
A ₂	$S_{10} = 2^{-1} (\Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{24})$

a. De acordo com a figura 11.

TABELA 13. Valores experimentais das intensidades fundamentais do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 em fase gasosa.

	i	ν_i, cm^{-1}	$A_i, \text{km.mol}^{-1}$
CH_2Cl_2	1	3137	$6,90 \pm 0,45$
	2	1430	$0,60 \pm 0,10$
	3	714	$8,00 \pm 0,40$
	4	283	$0,60 \pm 0,10$
	6	3195	0
	7	896	$1,20 \pm 0,10$
	8	1268	$26,60 \pm 1,20$
	9	757	$95,00 \pm 8,00$
	CD_2Cl_2	1	2275
2		1050	$0,20 \pm 0,10$
3		687	$8,00 \pm 1,50$
4		281	$0,60 \pm 0,10$
6		2374	0
7		713	0
8		960	$50,00 \pm 2,00$
9		727	$67,00 \pm 3,00$

Com os valores das constantes de força GFF (general force field) determinados por Saeki e Tanabe⁴⁰ podemos calcular a matriz \underline{F} correspondente às coordenadas de simetria da tabela 12. Multiplicando à esquerda essa matriz pela matriz \underline{G} para as mesmas coordenadas e diagonalizando o produto obtemos a

matriz \underline{L} , que define as coordenadas normais em termos das coordenadas de simetria da tabela 12. Os blocos de simetria A_1 e B_2 da matriz \underline{L}^{-1} são mostrados na tabela 14 para os dois isótopos.

TABELA 14. Blocos A_1 e B_2 da matriz \underline{L}^{-1} para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 ($\underline{u}^{1/2}$ para os estiramentos e $\underline{u}^{1/2} \cdot \text{Å} \cdot \text{rad}^{-1}$ para as deformações)

		Bloco A_1			
		S_1	S_2	S_3	S_4
CH_2Cl_2	Q_1	0,9784	0,1173	-0,0288	0,0380
	Q_2	0,0947	-0,2797	0,6759	-0,0824
	Q_3	-0,1715	-2,7483	0,0899	1,0585
	Q_4	-0,0687	4,3012	-0,1486	4,3968
CD_2Cl_2	Q_1	1,3430	0,1338	-0,0521	0,0714
	Q_2	0,2520	-0,1274	0,9031	-0,2261
	Q_3	-0,3155	-2,9621	0,2957	1,0262
	Q_4	-0,1354	4,1897	-0,0770	4,4607
		Bloco B_2			
		S_8	S_9		
CH_2Cl_2	Q_8	-0,4608	-0,8237		
	Q_9	2,8433	0,2031		
CD_2Cl_2	Q_8	0,0716	-0,9961		
	Q_9	3,0735	0,6171		

A coordenada Q_{10} (bloco A_2) é, por simetria, inativa no infravermelho. No bloco B_1 , cujas bandas deveriam ser ativas, observou-se uma banda fraca para o CH_2Cl_2 e nenhuma para o

CD_2Cl_2 . Nossas considerações serão portanto restritas aos blocos A_1 e B_2 , para os quais todas as bandas puderam ser medidas, para ambos os isótopos.

Usando na equação (I.6) os valores das intensidades mostrados na tabela 13 calculamos os módulos das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, que são apresentados na tabela 15. As faixas de erro associadas a esses valores refletem os valores extremos das intensidades experimentais, isto é, $|\partial\vec{p}/\partial Q_i|_{\max}$ corresponde a $(A_i)_{\max}$ e $|\partial\vec{p}/\partial Q_i|_{\min}$ corresponde a $(A_i)_{\min}$. Interessamos agora examinar a propagação desses erros até as cargas efetivas atômicas e sua representação no gráfico da regra G. Empregaremos nesse estudo a separabilidade de ξ_α^2 em parcelas independentes, uma para cada bloco de simetria¹³, ou seja, $\xi_\alpha^2 = (\xi_\alpha^2)_{A_1} + (\xi_\alpha^2)_{B_1} + (\xi_\alpha^2)_{B_2} + (\xi_\alpha^2)_{A_2}$, tanto para o CH_2Cl_2 como para o CD_2Cl_2 . A regra G será então aplicada bloco a bloco¹⁰.

TABELA 15. Valores de $|\partial\vec{p}/\partial Q_i|$ para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 ($\text{e.u}^{-1/2}$).

	i	CH_2Cl_2	CD_2Cl_2
A_1	1	0,0860 ± 0,0028	0,0675 ± 0,0012
	2	0,0247 ± 0,0021	0,0138 ± 0,0037
	3	0,0906 ± 0,0023	0,0902 ± 0,0085
	4	0,0247 ± 0,0021	0,0247 ± 0,0021
B_2	8	0,1652 ± 0,0037	0,2264 ± 0,0045
	9	0,3119 ± 0,0132	0,2621 ± 0,0059

2. OS VALORES EXTREMOS DAS CARGAS EFETIVAS DO
DICLOROMETANO E DO DIDEUTERODICLOROMETANO

Queremos determinar para cada conjunto de sinais uma área no gráfico da regra G que efetivamente contenha todos os valores possíveis para $\xi_{H/D}^2$ e $\Sigma \xi_{\alpha}^2/m_{\alpha}$ ($\alpha \neq H, D$) e que represente razoavelmente a dependência desses parâmetros em relação às incertezas nos valores experimentais das intensidades. Infelizmente estes critérios não são satisfeitos pelos retângulos descritos no capítulo anterior, que chamaremos de retângulos do tipo A. Não só não há razão nenhuma para esperar que a forma retangular represente corretamente a propagação até as cargas efetivas das incertezas nas intensidades, como também não há garantia de que todos os pontos permitidos pelos dados experimentais estejam situados dentro dos retângulos.

As figuras 12 e 13 mostram os retângulos do tipo A para os blocos B_2 e A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 , juntamente com as faixas da regra G. Sõ há correção rotacional para o bloco B_2 : $(\Omega_{CH_2Cl_2})_{B_2} = 6,80 \times 10^{-4} \text{ e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$ e $(\Omega_{CD_2Cl_2})_{B_2} = 6,65 \times 10^{-4} \text{ e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$. Os valores usados para traçar os retângulos estão nas tabelas 16 e 17.

TABELA 16. Dados para traçar os retângulos do tipo A para o bloco B_2 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 .

Sinais ^a	$x^b, 10^{-2} \text{ e}^2$	$y^c, \text{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$
(++)	0,3189 ± 0,0037	0,1191 ± 0,0094
(--)	0,3872 ± 0,0041	0,1177 ± 0,0094
(+-)	2,5594 ± 0,1499	0,0746 ± 0,0065
(-+)	2,7465 ± 0,1553	0,0709 ± 0,0064

(Continua)

TABELA 16 (Continuação)

Sinais ^d	$x^b, 10^{-2} \underline{e}^2$	$y^c, \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$
(++)	0,2174 ± 0,0068	0,1185 ± 0,0051
(--)	0,3316 ± 0,0084	0,1174 ± 0,0050
(+-)	9,6598 ± 0,4128	0,0248 ± 0,0010
(-+)	10,3531 ± 0,4274	0,0179 ± 0,0009

a. De $\partial \vec{p} / \partial Q_8$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_9$ para o CH_2Cl_2 , nesta ordem.

b. $x = (\xi_H^2)_{B_2}$, para o CH_2Cl_2 , e $x = (\xi_D^2)_{B_2}$, para o CD_2Cl_2 .

c. $y = (m_C^{-1} \xi_C^2 + 2m_{Cl}^{-1} \xi_{Cl}^2)_{B_2}$

d. De $\partial \vec{p} / \partial Q_8$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_9$ para o CD_2Cl_2 , nesta ordem.

TABELA 17. Dados para traçar os retângulos do tipo A para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 .

Sinais ^a	$x^b, 10^{-2} \underline{e}^2$	$y^c, 10^{-2} \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$
(+--+)	0,2108 ± 0,0139	1,2665 ± 0,0823
(-++-)	0,2379 ± 0,0178	1,2127 ± 0,0747
(++++)	0,3283 ± 0,0276	1,0333 ± 0,0553
(+++)	0,3320 ± 0,0276	1,0258 ± 0,0554
(+++-)	0,5052 ± 0,0328	0,6825 ± 0,0449
(++--)	0,5389 ± 0,0360	0,6155 ± 0,0385
(+-++)	0,5522 ± 0,0370	0,5890 ± 0,0365
(-+++)	0,6093 ± 0,0441	0,4756 ± 0,0223

(Continua)

TABELA 17 (Continuação)

Sinais ^d	$x^b, 10^{-2} \underline{e}^2$	$y^c, 10^{-2} \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$
(⁺ ₋ ⁺ ₊)	0,1922 ± 0,0133	1,1673 ± 0,2035
(⁺ ₋ ⁺ ₋)	0,2075 ± 0,0127	1,1520 ± 0,2029
(⁺ ₋ ⁺ ₋)	0,3816 ± 0,0458	0,9792 ± 0,1449
(⁺ ₋ ⁺ ₋)	0,3996 ± 0,0567	0,9612 ± 0,1339
(⁺ ₋ ⁺ ₋)	0,7475 ± 0,0565	0,6158 ± 0,1343
(⁺ ₋ ⁺ ₋)	0,8282 ± 0,0884	0,5356 ± 0,1026
(⁺ ₋ ⁺ ₋)	0,8635 ± 0,0692	0,5005 ± 0,1216
(⁻ ₊ ⁺ ₊)	0,9777 ± 0,1127	0,3872 ± 0,0784

- a. De $\partial \vec{p} / \partial Q_1, \partial \vec{p} / \partial Q_2, \partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$ para o CH_2Cl_2 , nesta ordem.
- b. $x = (\xi_H^2)_{A_1}$, para o CH_2Cl_2 , e $x = (\xi_D^2)_{A_1}$, para o CD_2Cl_2 .
- c. $y = (m_C^{-1} \xi_C^2 + 2m_{\text{Cl}}^{-1} \xi_{\text{Cl}}^2)_{A_1}$.
- d. De $\partial \vec{p} / \partial Q_1, \partial \vec{p} / \partial Q_2, \partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$ para o CD_2Cl_2 , nesta ordem.

Vamos considerar o bloco B_2 do CH_2Cl_2 , ao qual pertencem as intensidades A_8 e A_9 . De acordo com a tabela 13, A_8 e A_9 têm no máximo 27,80 e 103,00 e no mínimo 25,40 e 87,00 km.mol^{-1} , respectivamente, sendo perfeitamente aceitáveis quaisquer valores entre estes extremos. Para o conjunto de sinais ($++$), admitindo $A_8 = 27,80$ e $A_9 = 103,00 \text{ km.mol}^{-1}$ calculamos $\xi_H^2 = 0,3226 \times 10^{-2} \underline{e}^2$. Por outro lado, supondo $A_8 = 25,40$ e $A_9 = 87,00 \text{ km.mol}^{-1}$ obtemos $\xi_H^2 = 0,3152 \times 10^{-2} \underline{e}^2$ (v. tabela 16). Tomando estes dois valores de ξ_H^2 como extremos traçamos o retângulo para o conjunto ($++$) que aparece na figura 12.

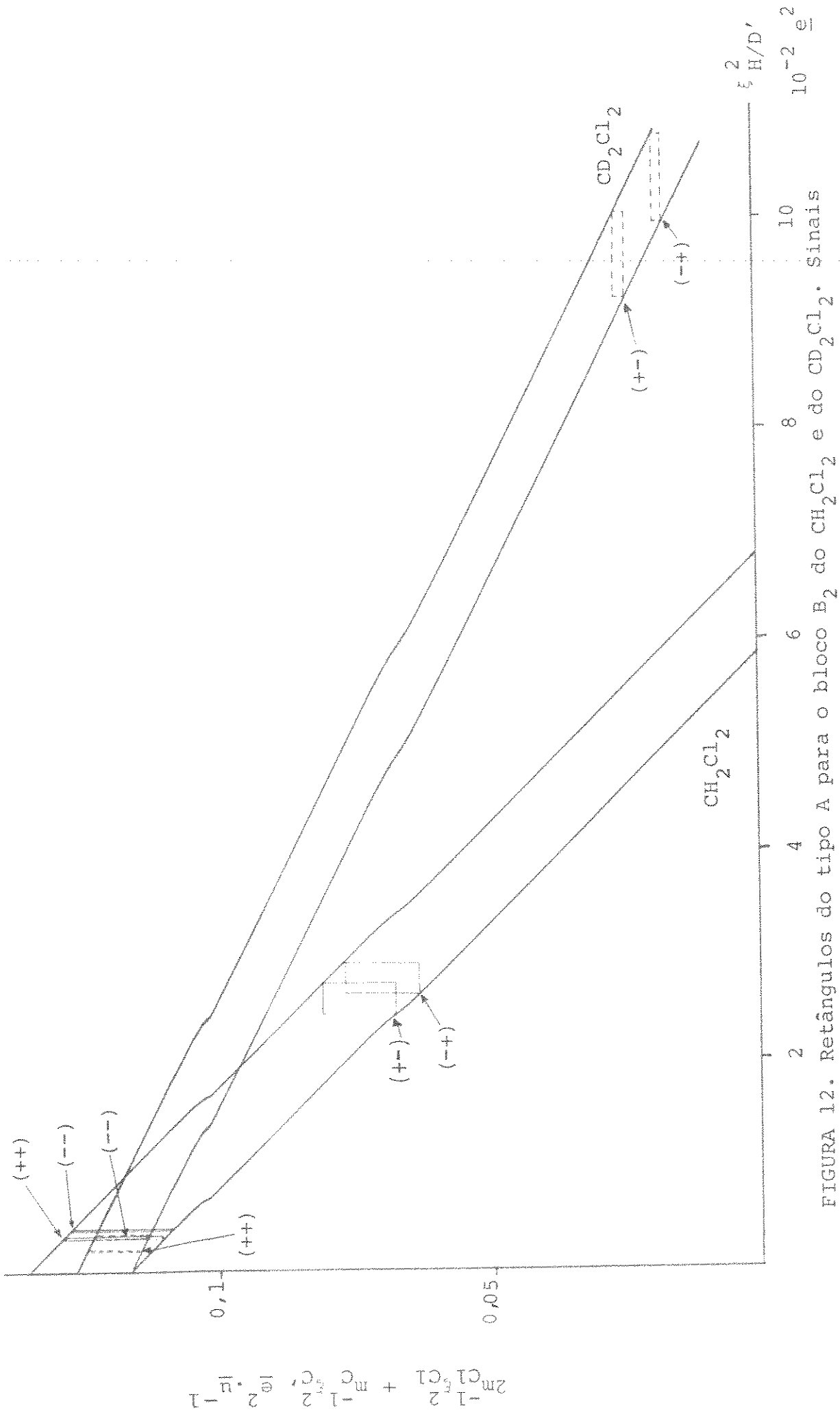


FIGURA 12. Retângulos do tipo A para o bloco B₂ do CH₂Cl₂ e do CD₂Cl₂. Sinais na ordem ($\vec{a}\vec{p}/\partial Q_8$, $\vec{a}\vec{p}/\partial Q_9$).

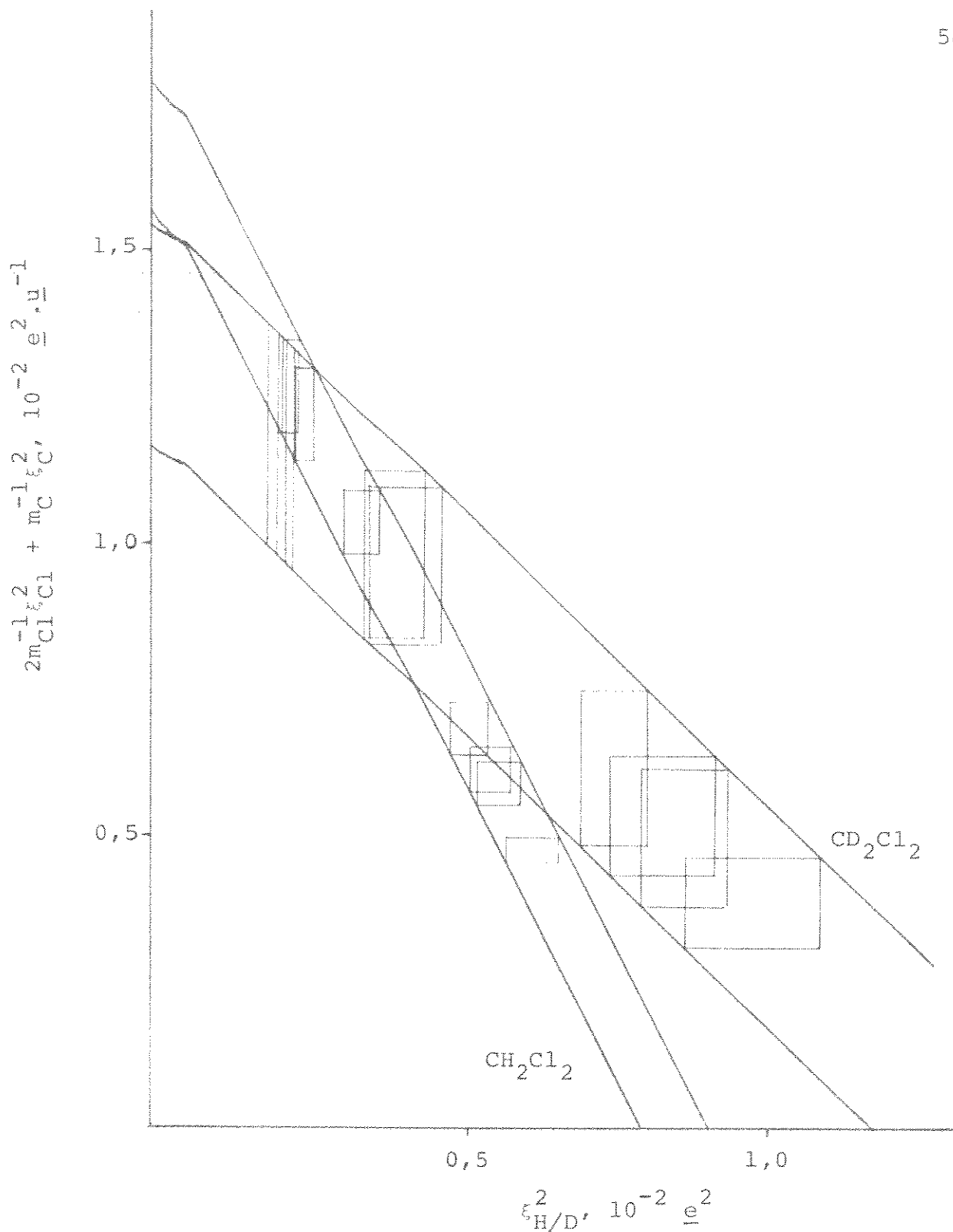


FIGURA 13. Retângulos do tipo A para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 . Para os sinais, veja a tabela 17. (Os conjuntos $(++++)$ e $(+++ -)$ para o CH_2Cl_2 dão valores praticamente coincidentes e são representados por um só retângulo).

Agora, se fizermos $A_8 = 27,79$ e $A_9 = 88,30 \text{ km.mol}^{-1}$, por exemplo, obteremos $\xi_H^2 = 0,3693 \times 10^{-2} \underline{e}^2$. Isto é: partindo de valores intermediários para as intensidades podemos obter um valor de ξ_H^2 maior que o valor anteriormente tomado como máximo. Este resultado mostra que os retângulos do tipo A não contêm necessariamente todos os pontos permitidos pela incerteza nas intensidades. É possível, entretanto, traçar retângulos dentro dos quais estejam de fato todos os pontos permitidos.

Vimos no capítulo anterior as matrizes $|P_Q|_{\max}$ e $|P_Q|_{\min}$ como limites para a matriz $|P_Q|$. Acabamos de ver, no entanto, que nem sempre valores extremos de $|P_Q|$ (que correspondem a valores extremos nas intensidades) levam a valores extremos nas cargas efetivas. Para atacar este problema vamos começar representando $|P_Q|$ por uma combinação de matrizes:

$$|P_Q| = |P_Q|_{\text{med}} \pm |P_Q|, \quad (1)$$

onde

$$|P_Q|_{\text{med}} = \frac{1}{2} (|P_Q|_{\max} + |P_Q|_{\min}) \quad (2)$$

e

$$|P_Q| = \frac{1}{2} (|P_Q|_{\max} - |P_Q|_{\min}). \quad (3)$$

Com estas equações queremos dizer que a matriz $|P_Q|$ pode ser qualquer matriz cujos elementos sejam escolhidos nos intervalos limitados (para o i -ésimo elemento) por $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|_{\max}$ e $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|_{\min}$. Escolhendo uma dessas matrizes e atribuindo a cada um de seus elementos um sinal algébrico teremos uma matriz P_Q possível. Obviamente para cada conjunto de sinais há infinitas matrizes P_Q possíveis. Em princípio poderíamos calcular os tensores polares e as cargas efetivas correspondentes a um

número razoavelmente grande dessas matrizes. Os valores encontrados definiriam então, com exatidão proporcional à representatividade das matrizes escolhidas, a relação entre as grandezas calculadas e as incertezas nos valores experimentais das intensidades. Este procedimento - viável apenas com o emprego de um computador - será exemplificado mais adiante, mas veremos primeiramente um método menos trabalhoso de encontrar limites verdadeiros para os valores de ξ_α^2 .

Tomando as colunas apropriadas das matrizes da equação (III.1) obtemos a expressão geral para o tensor polar do átomo α :

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \underline{P}_Q (\underline{L}^{-1} \underline{UB})^{(\alpha)} + \underline{P}_p (\underline{\beta})^{(\alpha)}. \quad (4)$$

Nesta equação sô os elementos de \underline{P}_Q podem variar, e essa variação tem os limites impostos pela equação (1). Como estamos interessados em descobrir os valores extremos para

$$\xi_\alpha^2 = \text{TR} \{ \underline{P}_X^{(\alpha)} (\underline{P}_X^{(\alpha)})' \}, \quad (\text{II.20})$$

gostaríamos de saber quais os elementos - permitidos - de \underline{P}_Q que produzem os elementos de $\underline{P}_X^{(\alpha)}$ com os maiores e os menores módulos. Descobrendo esses elementos e usando as equações (3) e (II.20) podemos calcular os limites para ξ_α^2 . Acontece que essa descoberta não é fácil, dependendo da grandeza e dos sinais de todos os elementos envolvidos e sendo tanto mais complicada quanto mais desses elementos houver. Um exemplo simples servirá para ilustrar esses problemas.

Vamos considerar a expressão algêbrica de $(\underline{P}_X^{(2)})_{B_2}$ para o conjunto de sinais (++) do CH_2Cl_2 . $(\underline{P}_X^{(2)})_{B_2}$ é formado por um sô elemento, que chamaremos de x . Usando os dados das tabelas 12 e 14 podemos escrever

$$x = -0,6725 |\partial \vec{p} / \partial Q_8| + 0,1658 |\partial \vec{p} / \partial Q_9| + 0,0029. \quad (5)$$

Substituindo nesta expressão $|\partial \vec{p} / \partial Q_8|$ e $|\partial \vec{p} / \partial Q_9|$ pelos seus valores máximos (v. tabela 15) obtemos $x = -0,0568$ e $(\xi_H^2)_{B_2} = x^2 = 0,3226 \times 10^{-2} \underline{e}^2$. Com os valores mínimos temos $x = -0,0562$ e $(\xi_H^2)_{B_2} = 0,3152 \times 10^{-2} \underline{e}^2$. Não é a primeira vez que vemos estes resultados: eles são precisamente os números usados para construir o retângulo do tipo A para o conjunto (++). Contudo, a equação (5) e o fato de x ser negativo indicam que obteremos um valor maior para $(\xi_H^2)_{B_2}$ se usarmos $|\partial \vec{p} / \partial Q_8|_{\max}$ e $|\partial \vec{p} / \partial Q_9|_{\min}$. Teremos então $x = -0,0612$ e $(\xi_H^2)_{B_2} = 0,3745 \times 10^{-2} \underline{e}^2$. Inversamente, empregando $|\partial \vec{p} / \partial Q_8|_{\min}$ e $|\partial \vec{p} / \partial Q_9|_{\max}$ obteremos $x = -0,0518$ e $(\xi_H^2)_{B_2} = 0,2683 \times 10^{-2} \underline{e}^2$. O simples exame da expressão geral para x , equação (5), mostra que $0,3745 \times 10^{-2} \underline{e}^2$ e $0,2683 \times 10^{-2} \underline{e}^2$ são de fato os valores limites para $(\xi_H^2)_{B_2}$. Entretanto, como dissemos, este é um exemplo simples. Em geral a expressão para os elementos de $\underline{P}_X^{(\alpha)}$ é mais complicada, e não podemos sequer estar certos de que os valores extremos para as cargas efetivas serão produzidos por uma combinação de valores máximos e mínimos dos módulos $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|$.

Atribuindo sinais algébricos aos elementos de $|\underline{P}_Q|_{\text{med}}$ (v. equação 2) e substituindo na equação (4) a matriz $(\underline{P}_Q)_{\text{med}}$ resultante obtemos um tensor polar atômico $(\underline{P}_X^{(\alpha)})_{\text{med}}$:

$$(\underline{P}_X^{(\alpha)})_{\text{med}} = (\underline{P}_Q)_{\text{med}} (\underline{L}^{-1} \underline{U}_B)^{(\alpha)} + \underline{P}_\rho^{(\beta)}^{(\alpha)}. \quad (6)$$

Haverá tantos $(\underline{P}_X^{(\alpha)})_{\text{med}}$ diferentes quantos forem os conjuntos de sinais. Multiplicando $|\underline{P}_Q|$ (v. equação 3) à direita pela matriz $|(\underline{L}^{-1} \underline{U}_B)^{(\alpha)}|$, cujos elementos são os módulos dos elementos correspondentes de $(\underline{L}^{-1} \underline{U}_B)^{(\alpha)}$, obtemos a matriz $\underline{P}_X^{(\alpha)}$, que não tem elementos negativos e que, ao contrário de $(\underline{P}_X^{(\alpha)})_{\text{med}}$,

independe do conjunto de sinais escolhido:

$$P_X^{(\alpha)} = |P_Q| |(L^{-1}UB)^{(\alpha)}| \quad (7)$$

Para um dado conjunto de sinais a matriz $(P_X^{(\alpha)})_{\text{med}} \pm P_X^{(\alpha)}$ realmente refletirá os intervalos máximos de variação dos elementos do tensor polar do átomo α^{42} devidos às incertezas nos valores experimentais das intensidades.

Agora vamos formar as matrizes $P_{\tilde{+}}^{(\alpha)}$ e $P_{\tilde{-}}^{(\alpha)}$, tendo como elementos as combinações dos elementos correspondentes de $(P_X^{(\alpha)})_{\text{med}}$ e $P_X^{(\alpha)}$ que produzam respectivamente os maiores e os menores elementos do tensor polar (em módulo e sem que haja mudança de sinal). Então

$$\xi_{\alpha+}^2 = \text{TR}\{P_{\tilde{+}}^{(\alpha)} (P_{\tilde{+}}^{(\alpha)})'\} \quad \text{e} \quad \xi_{\alpha-}^2 = \text{TR}\{P_{\tilde{-}}^{(\alpha)} (P_{\tilde{-}}^{(\alpha)})'\}$$

são respectivamente limites superior e inferior para o valor de ξ_{α}^2 . Calculando estes limites para todos os átomos podemos traçar no gráfico da regra G um retângulo (que chamaremos do tipo B) contendo necessariamente todos os pontos permitidos para um dado conjunto de sinais.

Para esclarecer o emprego da notação, voltemos ao nosso exemplo (conjunto ++), bloco B₂ do CH₂Cl₂). Mostrando apenas os elementos não nulos, temos

$$(P_Q)_{\text{med}} \quad (3 \times 9) = \begin{matrix} & & 8 & & 9 \\ & & & & \\ 1 & & \dots & \dots & \dots \\ & & & & \\ 2 & & \dots & 0,1652 & 0,3119 \\ & & & & \\ 3 & & \dots & \dots & \dots \end{matrix} , \quad \underline{e} \cdot \underline{u}^{-1/2};$$

$$|P_Q| \quad (3 \times 9) = \begin{matrix} & & & 8 & & 9 \\ & & & & & \\ & & & & & \\ 1 & & & \dots & \dots & \dots \\ & & & & & \\ 2 & & & \dots & 0,0037 & 0,0132 \\ & & & & & \\ 3 & & & \dots & \dots & \dots \end{matrix} , \underline{e} \cdot \underline{u}^{-1/2} ;$$

$$(\underline{L}^{-1}_{UB})^{(2)} \quad (9 \times 3) = \begin{matrix} & & & 4 & & 5 & & 6 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 8 & & & \dots & -0,6725 & \dots \\ & & & & & & & \\ 9 & & & \dots & 0,1658 & \dots \end{matrix} , \underline{u}^{1/2} ;$$

$$P_p(\underline{\beta})^{(2)} \quad (3 \times 3) = \begin{matrix} & & & 4 & & 5 & & 6 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 1 & & & \dots & \dots & \dots \\ & & & & & & & \\ 2 & & & \dots & 0,0029 & \dots \\ & & & & & & & \\ 3 & & & \dots & \dots & \dots \end{matrix} , \underline{e} ;$$

$$(P_X^{(2)})_{med} \quad (3 \times 3) = \begin{matrix} & & & 4 & & 5 & & 6 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 1 & & & \dots & \dots & \dots \\ & & & & & & & \\ 2 & & & \dots & -0,0565 & \dots \\ & & & & & & & \\ 3 & & & \dots & \dots & \dots \end{matrix} , \underline{e} ;$$

$$P_X^{(2)} \quad (3 \times 3) = \begin{matrix} & & & 4 & & 5 & & 6 \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ 1 & & & \dots & \dots & \dots \\ & & & & & & & \\ 2 & & & \dots & 0,0047 & \dots \\ & & & & & & & \\ 3 & & & \dots & \dots & \dots \end{matrix} , \underline{e} ;$$

(Note-se que ao átomo número 2 correspondem as colunas 4 - 6 do tensor polar molecular).

Combinando as duas últimas matrizes temos

$$P_{+}^{(2)} \quad (3 \times 3) = \begin{matrix} & 4 & 5 & 6 \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix} & \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \dots & -0,0612 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} & , \underline{e} \end{matrix}$$

$$e \quad P_{-}^{(2)} \quad (3 \times 3) = \begin{matrix} & 4 & 5 & 6 \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{matrix} & \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \dots & -0,0518 & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} & , \underline{e} \end{matrix}$$

Finalmente, obtemos $\xi_{H+}^2 = 0,3745 \times 10^{-2} \underline{e}^2$ e $\xi_{H-}^2 = 0,2683 \times 10^{-2} \underline{e}^2$, concordando com os resultados que tínhamos encontrado.

Procedendo da forma que acabamos de descrever podemos calcular para todos os quadrados das cargas efetivas os intervalos máximos que nos permitirão traçar os retângulos do tipo B para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 . As tabelas 18 e 19 apresentam esses intervalos e a figura 14 mostra o gráfico correspondente ao bloco A_1 . Para o bloco B_2 não mostramos o gráfico porque dois dos retângulos coincidem com retângulos do tipo A e para os outros dois as diferenças não ficariam claras na escala que utilizamos. É oportuno notar que os retângulos do tipo B mostrados na figura 14 ultrapassam os limites impostos pelas faixas da regra G e por isso devem necessariamente conter pontos não permitidos, i. e. pontos incompatíveis com as incertezas experimentais. A área determinada pelos retângulos do tipo B, portanto, é maior do que a necessária para refletir as incertezas nos valores experimentais das intensidades.

TABELA 18. Dados para traçar os retângulos do tipo B para o bloco B₂ do CH₂Cl₂ e do CD₂Cl₂.

	Sinais ^a	x ^b , 10 ⁻² e ²	y ^c , e ² .u ⁻¹
CH ₂ Cl ₂	(++)	0,3211 ± 0,0530	0,1191 ± 0,0095
	(--)	0,3894 ± 0,0584	0,1177 ± 0,0095
	(+-)	2,5594 ± 0,1499	0,0747 ± 0,0074
	(-+)	2,7465 ± 0,1553	0,0710 ± 0,0074
CD ₂ Cl ₂	(++)	0,2217 ± 0,0619	0,1185 ± 0,0051
	(--)	0,3359 ± 0,0765	0,1174 ± 0,0051
	(+-)	9,6598 ± 0,4128	0,0248 ± 0,0016
	(-+)	10,3531 ± 0,4274	0,0179 ± 0,0016

a. De $\partial \vec{p} / \partial Q_8$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_9$, nesta ordem.

b. $x = (\xi_H^2)_{B_2}$, para o CH₂Cl₂, e $x = (\xi_D^2)_{B_2}$, para o CD₂Cl₂.

c. $y = (m_C^{-1} \xi_C^2 + 2m_{Cl}^{-1} \xi_{Cl}^2)_{B_2}$

TABELA 19. Dados para traçar os retângulos do tipo B para o bloco A₁ do CH₂Cl₂ e do CD₂Cl₂.

	Sinais ^a	x ^b , 10 ⁻² e ²	y ^c , 10 ⁻² e ² .u ⁻¹
CH ₂ Cl ₂	(+--+)	0,2119 ± 0,0345	1,2669 ± 0,0841
	(-+-+)	0,2389 ± 0,0370	1,2135 ± 0,1002
	(++++)	0,3291 ± 0,0305	1,0345 ± 0,0767
	(+++-)	0,3329 ± 0,0330	1,0271 ± 0,0932

(Continua)

TAB ELA 19 (Continuação)

	Sinais ^a	$x^b, 10^{-2} \underline{e}^2$	$y^c, 10^{-2} \underline{e}^2 \cdot \underline{u}^{-1}$
CH ₂ Cl ₂	(++-+)	0,5060 ± 0,0518	0,6837 ± 0,0758
	(--+-)	0,5397 ± 0,0543	0,6168 ± 0,0594
	(+--+)	0,5530 ± 0,0559	0,5903 ± 0,0687
	(-+++)	0,6099 ± 0,0583	0,4773 ± 0,0523
CD ₂ Cl ₂	(+---)	0,1979 ± 0,0378	1,1696 ± 0,2070
	(-++-)	0,2134 ± 0,0499	1,1543 ± 0,2270
	(+++-)	0,3835 ± 0,0481	0,9849 ± 0,2091
	(++++)	0,4013 ± 0,0601	0,9677 ± 0,1891
	(+--+)	0,7523 ± 0,1292	0,6191 ± 0,1561
	(+--+)	0,8301 ± 0,1421	0,5419 ± 0,1384
	(+--+)	0,8681 ± 0,1414	0,5041 ± 0,1361
	(+--+)	0,9786 ± 0,1544	0,3944 ± 0,1183

a. De $\partial \vec{p} / \partial Q_1$, $\partial \vec{p} / \partial Q_2$, $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_4$, nesta ordem.

b. $x = (\xi_H^2)_{A_1}$, para o CH₂Cl₂, e $x = (\xi_D^2)_{A_1}$, para
o CD₂Cl₂.

c. $y = (m_C^{-1} \xi_C^2 + 2m_{Cl}^{-1} \xi_{Cl}^2)_{A_1}$.

Já dissemos que a representação fiel da dependência dos valores de ξ_a^2 em relação às incertezas nas medidas das intensidades requereria o emprego da "força bruta" de um computador. O procedimento que vamos descrever agora permite-nos traçar ponto a ponto um contorno cujos limites correspondem aos valores extremos de ξ_H^2 que podem ser obtidos a partir de valores pré-fixados da soma das intensidades. Esse contorno se

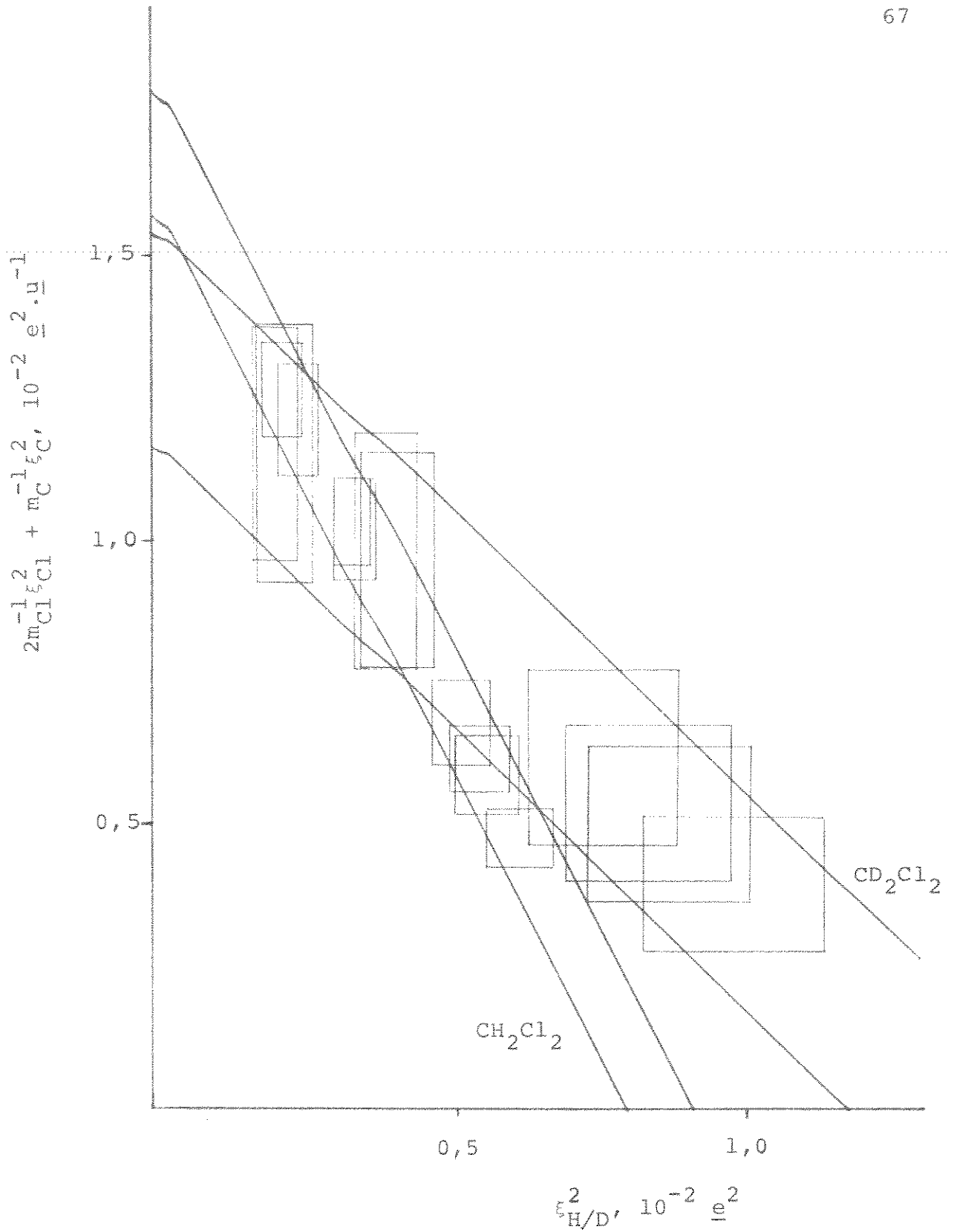


FIGURA 14. Retângulos do tipo B para o bloco A_1 do CH_2Cl_2 e do CD_2Cl_2 . Para os sinais, veja a tabela 19.

rã uma representação mais exata que qualquer dos retângulos empregados até agora, e tão mais exata quanto maior o número de pontos usados na sua construção.

Dividindo em n partes iguais o intervalo definido pelos valores mínimo e máximo da soma das intensidades, passamos a considerar $n + 1$ valores possíveis para essa soma: o valor máximo, $\sum A_i + \sum a_i$, o valor mínimo, $\sum A_i - \sum a_i$, e $n - 1$ valores intermediários $(\sum A_i - \sum a_i) + m(2\sum a_i/n)$, sendo $m = 1, 2, \dots, n-1$. Multiplicando um destes valores por K^{-1} e adicionando Ω ao produto temos a interseção de uma reta da regra G com o eixo das ordenadas. Ao invés de uma simples faixa temos agora $n + 1$ retas igualmente espaçadas, conforme mostra a figura 15. Escolhendo uma dessas retas estaremos fixando um valor para a soma das intensidades. Se variarmos os valores das intensidades individuais (dentro dos limites permitidos para cada uma) de modo a manter constante a sua soma, calcularemos valores das cargas efetivas que corresponderão a pontos sobre a mesma reta da regra G . Fazendo essa variação a intervalos regulares e tão pequenos quanto queiramos poderemos obter valores bastante exatos para o máximo e o mínimo de ξ_H^2 (ou ξ_D^2) compatíveis com a soma de intensidades escolhida, o que determina dois pontos sobre a reta correspondente. Para as retas que delimitam a faixa há apenas um ponto, correspondendo aos valores mínimos de todas as intensidades (reta inferior) ou aos valores máximos (reta superior). Estes pontos, aliás, são precisamente os vértices usados para traçar os retângulos do tipo A. Unindo com segmentos de reta os pontos assim determinados obteremos, para um dado conjunto de sinais, um contorno com vértices sobre as retas superior e inferior (coincidentes com vértices do retângulo do tipo A) dentro do qual estarão todos os pontos permitidos pe

la incerteza nos valores das intensidades. (Isto só é rigorosamente verdadeiro para um número infinito de retas intermediárias. Vamos considerar, no entanto, que os nossos contornos serão boas aproximações dos contornos ideais.) As figuras 16 e 17 ilustram o traçado dos contornos, com valores calculados por computador através do programa ERRO.F4, desenvolvido pelo Prof. Dr. Adalberto B. M. S. Bassi, da Universidade Estadual de Campinas .

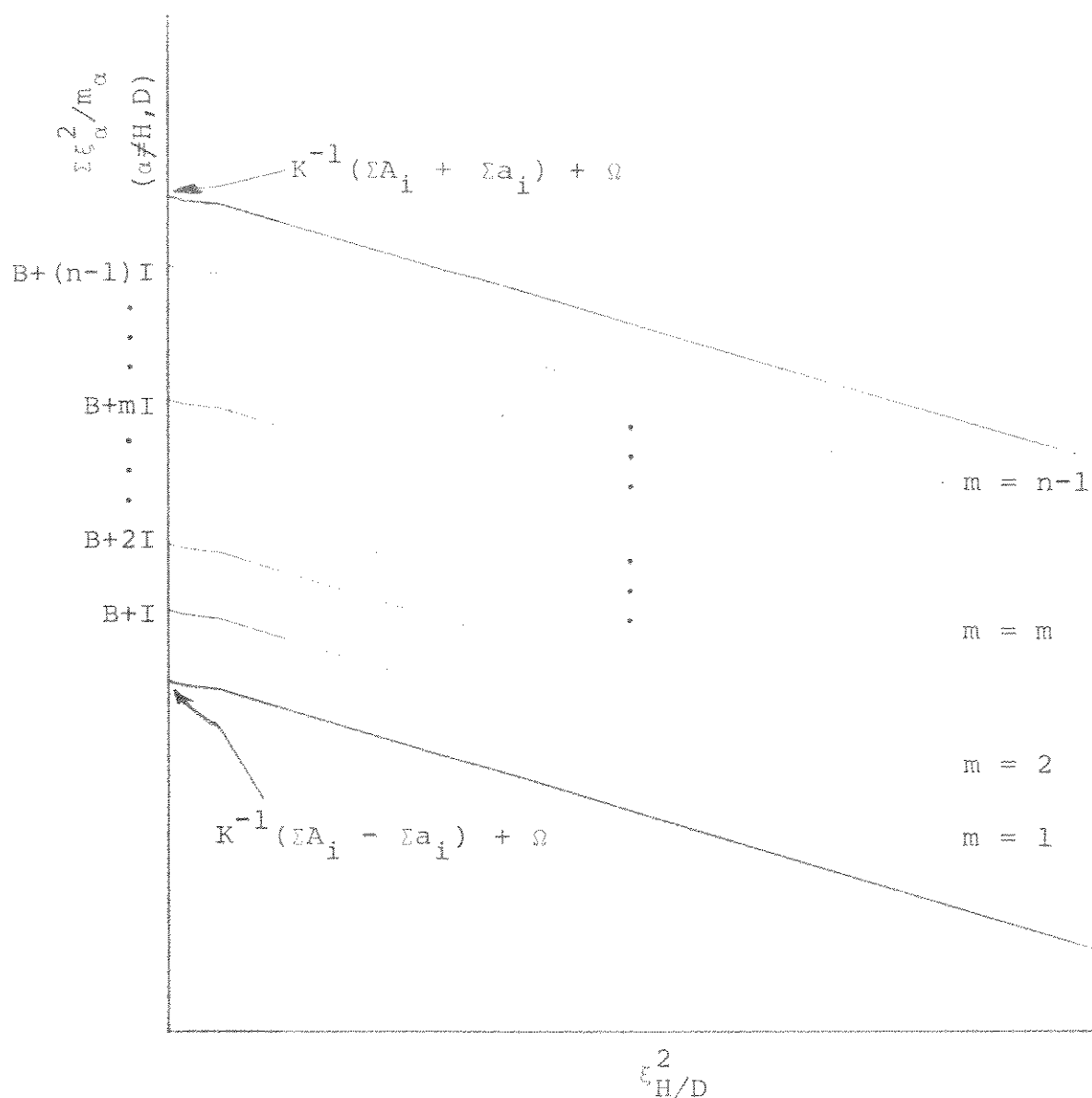


FIGURA 15. Divisão de uma faixa da regra G.

$$B = K^{-1}(\Sigma A_i - \Sigma a_i) + \Omega; \quad I = 2K^{-1}n^{-1}\Sigma a_i.$$

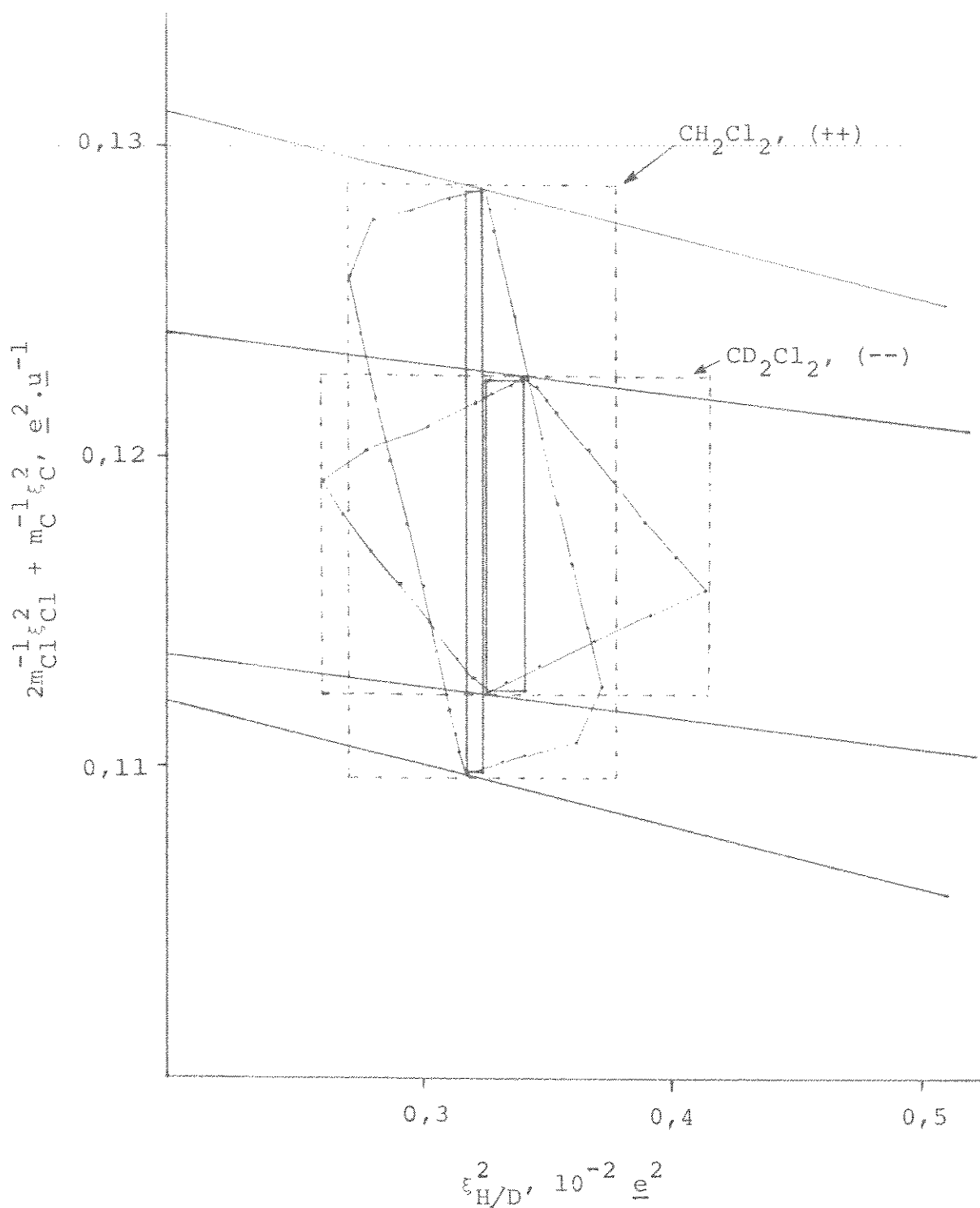


FIGURA 16. Contornos da regra G para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 , bloco B_2 . Os retângulos do tipo A aparecem em linha contínua e os do tipo B em linha tracejada.

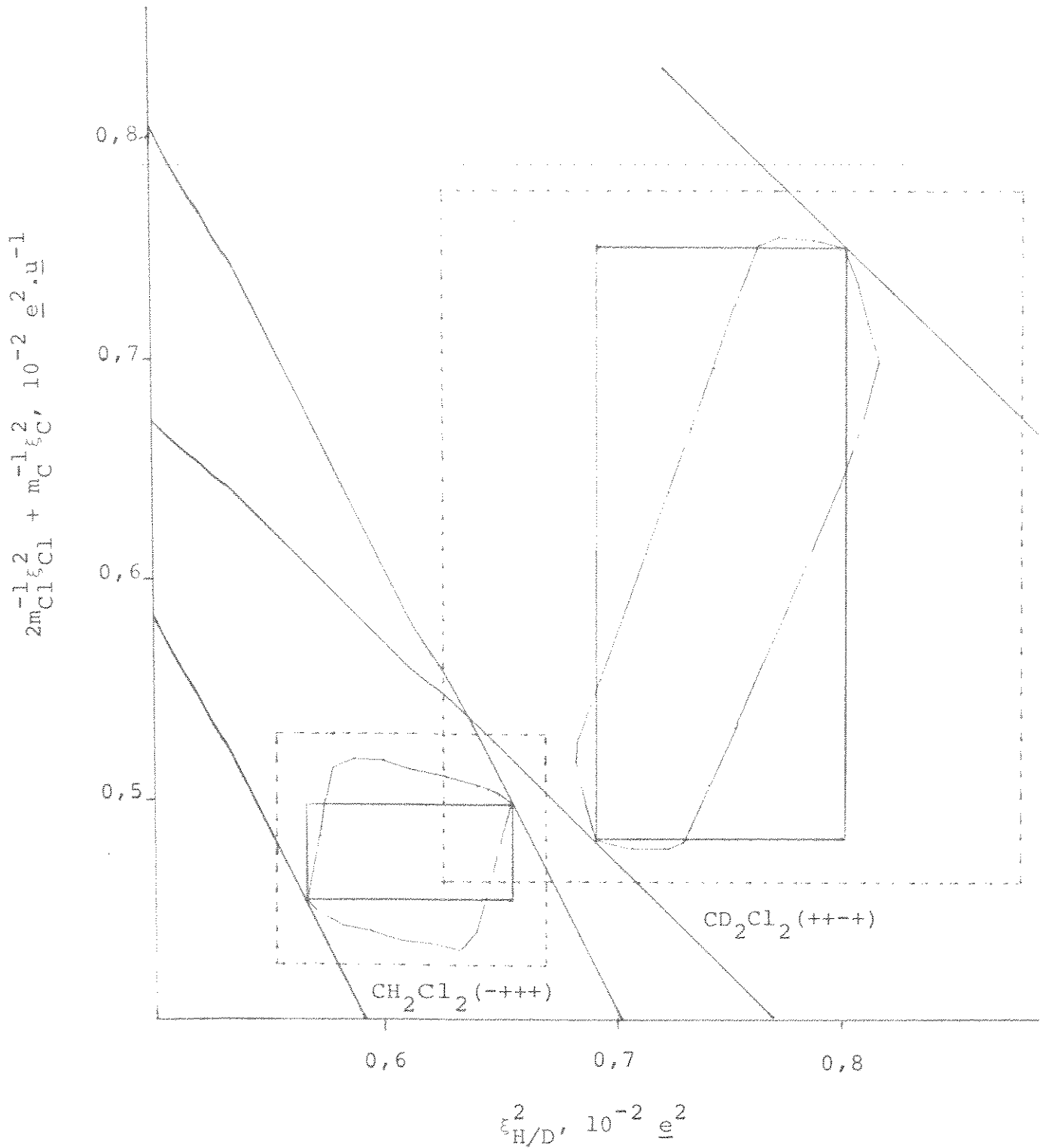


FIGURA 17. Contornos da regra G para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 , bloco A_1 . Os retângulos do tipo A aparecem em linha contínua e os do tipo B em linha tracejada.

A Figura 16 mostra os contornos correspondentes aos conjuntos $(++)$ para o CH_2Cl_2 e $(--)$ para o CD_2Cl_2 , no bloco B_2 . As faixas da regra G foram inicialmente divididas em 10 faixas de igual largura e depois dividimos em três a primeira e a última dessas faixas. Em cada uma das retas resultantes desse processo as intensidades individuais foram variadas em busca dos valores máximo e mínimo de $\xi_{\text{H/D}}^2$. Para o bloco A_1 procedemos exatamente da mesma forma, e a figura 17 mostra os resultados correspondentes ao conjunto $(-+++)$ do CH_2Cl_2 e ao conjunto $(++-+)$ do CD_2Cl_2 .

Os três métodos gráficos que acabamos de expor podem fornecer informações importantes sobre a) o conjunto de sinais que deve ser preferido e b) o valor da carga efetiva do hidrogênio (deutério). Vejamos agora que diferença faz aplicar um ou outro destes métodos ao par isotópico $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$.

Em relação ao conjunto de sinais não há diferença. Os retângulos do tipo A e os do tipo B (e portanto os contornos) dão precisamente os mesmos resultados. Para o bloco B_2 (figura 12) os retângulos indicam que $\partial \vec{p} / \partial Q_8$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_9$ têm o mesmo sinal, não se sabe se positivo ou negativo. Para o bloco A_1 (figuras 13 e 14) há dois conjuntos de retângulos superpostos (em relação à figura 14 convém lembrar que são desprezíveis as porções dos retângulos situadas fora das faixas), um deles correspondendo aos conjuntos $(+--+)$ e $(-+-+)$ e o outro aos conjuntos $(++++)$ e $(----)$ para ambos os isótopos. Dessa situação só é seguro concluir que $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ devem ter o mesmo sinal. $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ terá o mesmo sinal que estas duas, se escolhermos os conjuntos $(++++)$ e $(----)$, ou sinal contrário, se escolhermos $(+--+)$ e $(-+-+)$. Para $\partial \vec{p} / \partial Q_4$ nada podemos dizer, já que qualquer escolha implicará em ambos os sinais.

Para estes isótopos a diferença entre os três métodos só aparece no valor de ξ_H . Para efeito de comparação vamos admitir que no bloco B_2 sejam escolhidos os conjuntos (++) para o CH_2Cl_2 e (--) para o CD_2Cl_2 , por corresponderem aos retângulos do tipo A mais próximos. A figura 16 mostra os contornos e os dois tipos de retângulo para esta escolha de sinais. Para os retângulos do tipo B podemos supor que o erro seja determinado pela área de superposição. Teremos então $(\xi_{H/D})_{B_2} = 0,0565 \pm 0,0047$ e. Para os retângulos do tipo A não há superposição mas não é difícil ver que, se houvesse, ela seria no máximo tão larga quanto o retângulo mais estreito, que é no caso o do CH_2Cl_2 . Usando esse retângulo teremos $(\xi_{H/D})_{B_2} = 0,0565 \pm 0,0004$ e. Quanto aos contornos, consideramos novamente a área de superposição, obtendo assim $(\xi_{H/D})_{B_2} = 0,0569 \pm 0,0035$ e. Os valores médios determinados pelos três métodos são portanto praticamente idênticos. Os erros são diferentes, e o erro calculado a partir dos contornos, que é supostamente o mais correto, aproxima-se mais daquele obtido a partir dos retângulos do tipo B.

No bloco A_1 , partindo das melhores interseções, temos $(\xi_{H/D})_{A_1} = 0,0457 \pm 0,0013$ ou $0,0590 \pm 0,0011$ e para os retângulos do tipo A, e $(\xi_{H/D})_{A_1} = 0,0459 \pm 0,0038$ ou $0,0592 \pm 0,0013$ e para os retângulos do tipo B, situação análoga à do bloco B_2 , porém com menor disparidade entre os retângulos dos dois tipos. Não temos os contornos para os retângulos escolhidos, mas a figura 17 mostra os contornos para o conjunto (-+++)
do CH_2Cl_2 e o conjunto (++++)
do CD_2Cl_2 . A figura foi desenhada para confirmar a ausência de interseção entre os contornos correspondentes a estes dois conjuntos mas serve também para mostrar que, neste caso, os erros calculados a partir dos con-

tornos assemelham-se mais aos obtidos a partir dos retângulos do tipo A.

Em conclusão, podemos dizer que os retângulos do tipo A, se não esquecermos as suas limitações, são a forma mais prática de propagar os erros até as cargas efetivas. Os retângulos do tipo B são sem dúvida os mais seguros, mas o trabalho empregado na sua construção torna-os inconvenientes. Afinal, erros à parte, as conclusões são as mesmas para os dois tipos de retângulo. Mais trabalhoso ainda é o traçado dos contornos. Com o tempo de computação necessário para construir um só contorno da figura 17 podemos obter todos os dados necessários para traçar as figuras 12 e 13. Além disto o traçado de um contorno exige a localização gráfica de um grande número de pontos, enquanto para um retângulo bastam dois vértices sobre uma diagonal. Assim, embora os contornos sejam a representação mais exata e os retângulos do tipo B a mais segura, usaremos no próximo capítulo somente retângulos do tipo A, que são os mais práticos.

V. A P L I C A Ç Õ E S

Neste capítulo aplicaremos a alguns hidrocarbonetos e seus análogos deuterados os métodos expostos nos capítulos anteriores. Apresentaremos as faixas da regra G para o ciclopropano, o propano e o etino. Para o etano e o eteno, cujas faixas vimos no capítulo II, e para o benzeno apresentaremos também os retângulos do tipo A. Nossos comentários serão sucintos e dedicados mais aos resultados do método do que aos pormenores de sua aplicação, de resto já vistos anteriormente.

A tabela 20 reúne os valores experimentais das somas de intensidades necessários ao traçado das faixas da regra G para o benzeno, o etino, o propano e o ciclopropano. Os valores correspondentes ao eteno e ao etano já foram mostrados no capítulo II (tabelas 5 e 6). As faixas, e quando for o caso os retângulos, estão nas figuras 18 - 24.

1. BENZENO

Este é um exemplo das limitações da regra G. Embora a figura 18 apenas exclua o retângulo número 4 para ambos os isotopos, a posição relativa dos outros retângulos sugere que a melhor escolha envolveria os conjuntos 2 e 3. Entretanto, consideremos a tabela 21, que apresenta os valores (médios) dos elementos do tensor polar de um dos hidrogênios no C_6H_6 e do deutério equivalente no C_6D_6 . Para que haja invariabilidade isotópica não só dos módulos como também dos sinais desses elementos devemos preferir o conjunto $\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ - \\ - \\ - \end{pmatrix}$ para o C_6H_6 (retângulo número 1) e o conjunto $\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ - \\ + \\ - \end{pmatrix}$ para o C_6D_6 (retângulo número 3). Os conjuntos $\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} + \\ + \\ - \end{pmatrix}$ para o C_6H_6 e $\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} - \\ - \\ + \end{pmatrix}$ para o

TABELA 20. Somat6rios da regra G para o benzeno, o etino, o propano, o ciclopropano e an6logos deuterados.

	Is6topo	$\Sigma A_i, \text{ km.mol}^{-1}$
Benzeno	$\text{C}_6\text{H}_6^{\text{a}}$	$177,86 \pm 3,57$
	$\text{C}_6\text{D}_6^{\text{b}}$	$96,02 \pm 6,05$
Etino ^c	C_2H_2	$270,51 \pm 6,59$
	C_2D_2	$127,46 \pm 2,69$
Propano ^d	C_3H_8	$263,81 \pm 29,13$
	$\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_3$	$233,88 \pm 26,90$
	$\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CD}_3$	$169,06 \pm 28,45$
Ciclopropano ^e	C_3H_6	$122,50 \pm 5,93$
	C_3D_6	$66,02 \pm 1,16$

a. Ref. 43

b. Ref. 44

c. Ref. 45

d. Ref. 26

e. Ref. 46

C_6D_6 , ou vice-versa, seriam pela tabela 21 escolhas quase t6o boas, mas o exame dos tensores polares para o carbono e a compara76o com resultados de c6lculos CNDO confirmam a escolha anterior⁴⁷. O importante a salientar neste caso 6 que os ret6ngulos com a maior superposi76o no gr6fico da regra G (n6mero 2 para o C_6H_6 e n6mero 3 para o C_6D_6) n6o podem ser escolhidos, por causa da inconsist6ncia nos sinais dos elementos do tensor

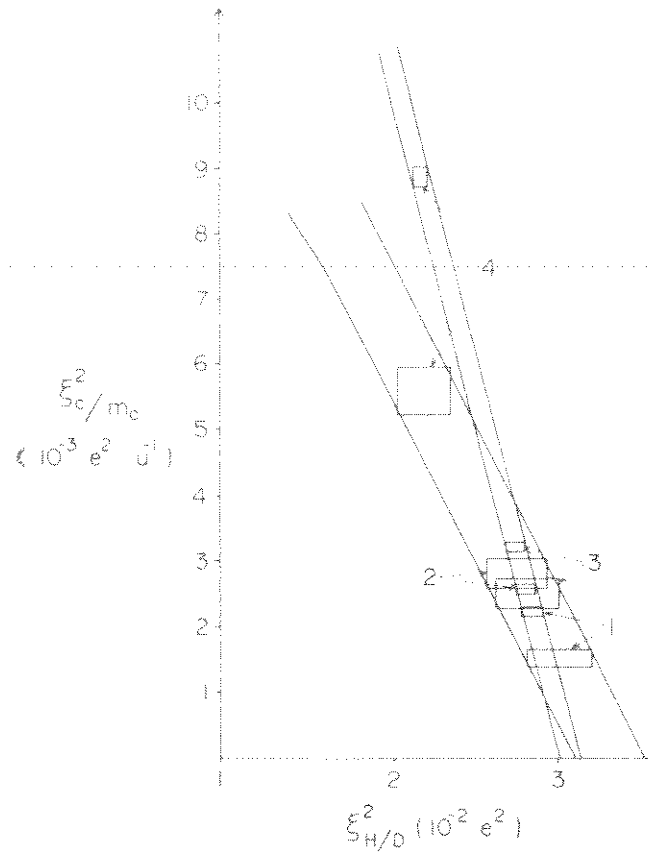


FIGURA 18. Retângulos do tipo A para o benzeno e \circ hexadeuterobenzeno. Os números 1, 2, 3 e 4 indicam retângulos correspondendo respectivamente aos conjuntos de sinais $\begin{pmatrix} +++ \\ --- \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} ++- \\ --+ \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} +-+ \\ -+- \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} -++ \\ +-- \end{pmatrix}$ para o bloco E_{1u} (v. Ref. 47).

polar. Como a regra G refere-se a somas dos quadrados dos elementos do tensor polar, não podemos mesmo esperar que as inconsistências nos sinais fiquem evidentes no gráfico. Infelizmente, isto é uma limitação da regra G. A superposição dos retângulos, embora seja (ao menos em princípio) uma condição necessária, não é suficiente para determinar a escolha do conjunto de sinais.

TABELA 21. Tensores polares de um hidrogênio no C_6H_6 e do deutério correspondente no $C_6D_6^a$.

Sinais	$P_{-X}^{(H)}, e$	$P_{-X}^{(D)}, e$
$A_{2u} E_{1u}$		
$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +++ \\ --- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,064, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,104, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,116^b$	$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,037, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,118, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,121$
$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ++- \\ -+- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,062, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,104, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,116$	$\begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,056, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,098, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,121$
$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} +-+ \\ -+- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,011, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,118, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,116$	$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,061, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,099, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,121^b$
$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -++ \\ +-- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,013, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,090, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,116$	$\begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,032, \begin{pmatrix} - \\ + \end{pmatrix} 0,078, \begin{pmatrix} + \\ - \end{pmatrix} 0,121$

a. Os tensores são diagonais. Os elementos aparecem na ordem

$$\partial P_X / \partial x_\alpha, \partial P_Y / \partial y_\alpha, \partial P_Z / \partial z_\alpha.$$

b. Valores preferidos.

2. PROPANO E CICLOPROPANO

No propano os hidrogênios ligados ao carbono central não são equivalentes aos hidrogênios ligados aos carbonos terminais e por isto devemos ter dois valores para ξ_H . Usando as intensidades do C_3H_8 e do $CH_3CD_2CH_3$ no gráfico da regra G (figura 19) obtemos $\xi_H = 0,150 \pm 0,150$ e para os hidrogênios ligados ao carbono central. Com as intensidades do C_3H_8 e do $CD_3CH_2CD_3$ (figura 20) obtemos $\xi_H = 0,169 \pm 0,056$ e para os hidrogênios ligados aos carbonos terminais. Com erros tão grandes não podemos ser definitivos a respeito da relação entre os valores de ξ_H no propano. Entretanto, como nos hidrocarbonetos a carga efetiva do hidrogênio mostrou-se mais ou menos insensível às variações nas cadeias carbônicas¹³, valores aproximadamente idênticos não seriam surpreendentes.

As faixas da regra G para o ciclopropano e o ciclopropano- d_6 apresentam uma interseção inteiramente contida no primeiro quadrante (figura 21), a partir da qual determinamos $\xi_H = 0,140 \pm 0,009$ e $\xi_C = 0,167 \pm 0,098$. Estes valores estão em excelente concordância com $\xi_H = 0,139$ e $\xi_C = 0,221$, calculados por Levin e Pearce⁴⁶ a partir de tensores polares para a combinação de sinais preferida.

3. ETINO

A figura 22 mostra as faixas da regra G para o C_2H_2 e o C_2D_2 , traçadas a partir das intensidades medidas por Mast e King⁴⁵. Por questão de simetria⁴⁸ nestes isótopos a carga efetiva do carbono é igual à do hidrogênio (deutério). Assim sendo, todas as interseções de faixas da regra G deveriam cair sobre a reta correspondendo a $\xi_H^2 = \xi_C^2$. A figura 22 mostra que is

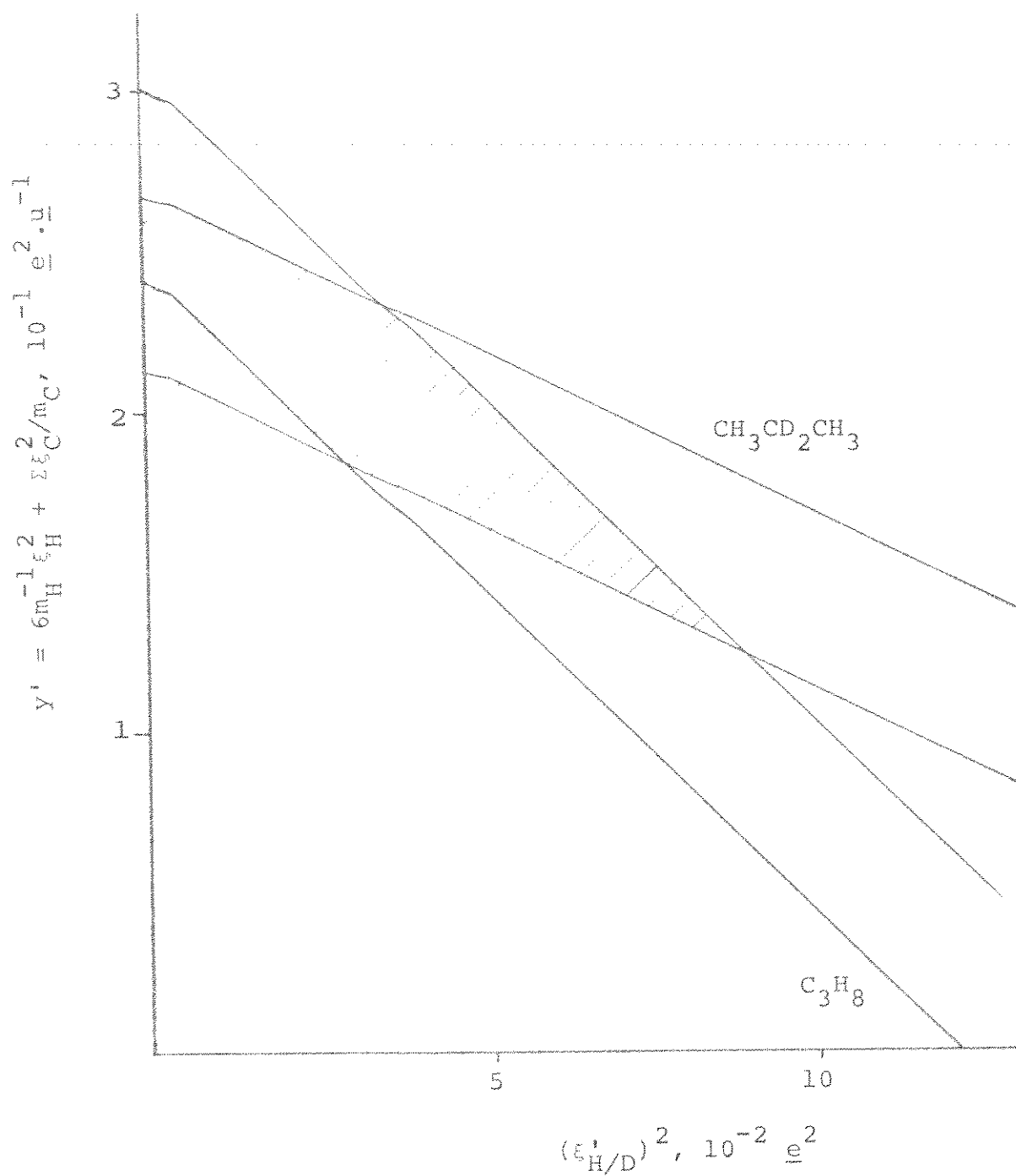


FIGURA 19. Faixas da regra G para o C_3H_8 e o $CH_3CD_2CH_3$. $\xi_{H/D}'$ é a carga efetiva de um hidrogênio (ou deutério) ligado ao carbono central.

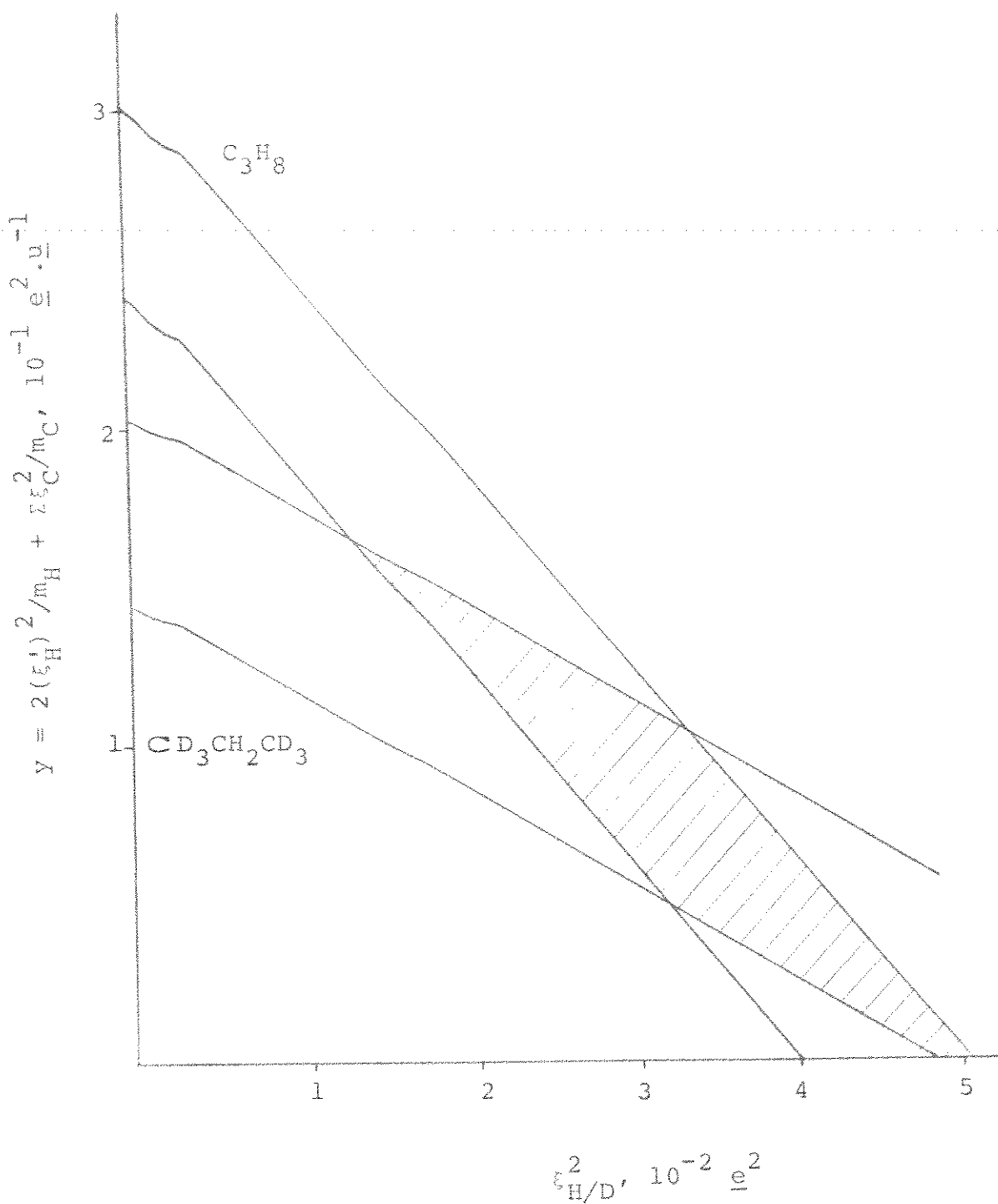


FIGURA 20. Faixas da regra G para o C_3H_8 e o $CD_3CH_2CD_3$. $\xi_{H/D}$ representa a carga efetiva de um hidrogênio (ou deutério) ligado a um carbono terminal.

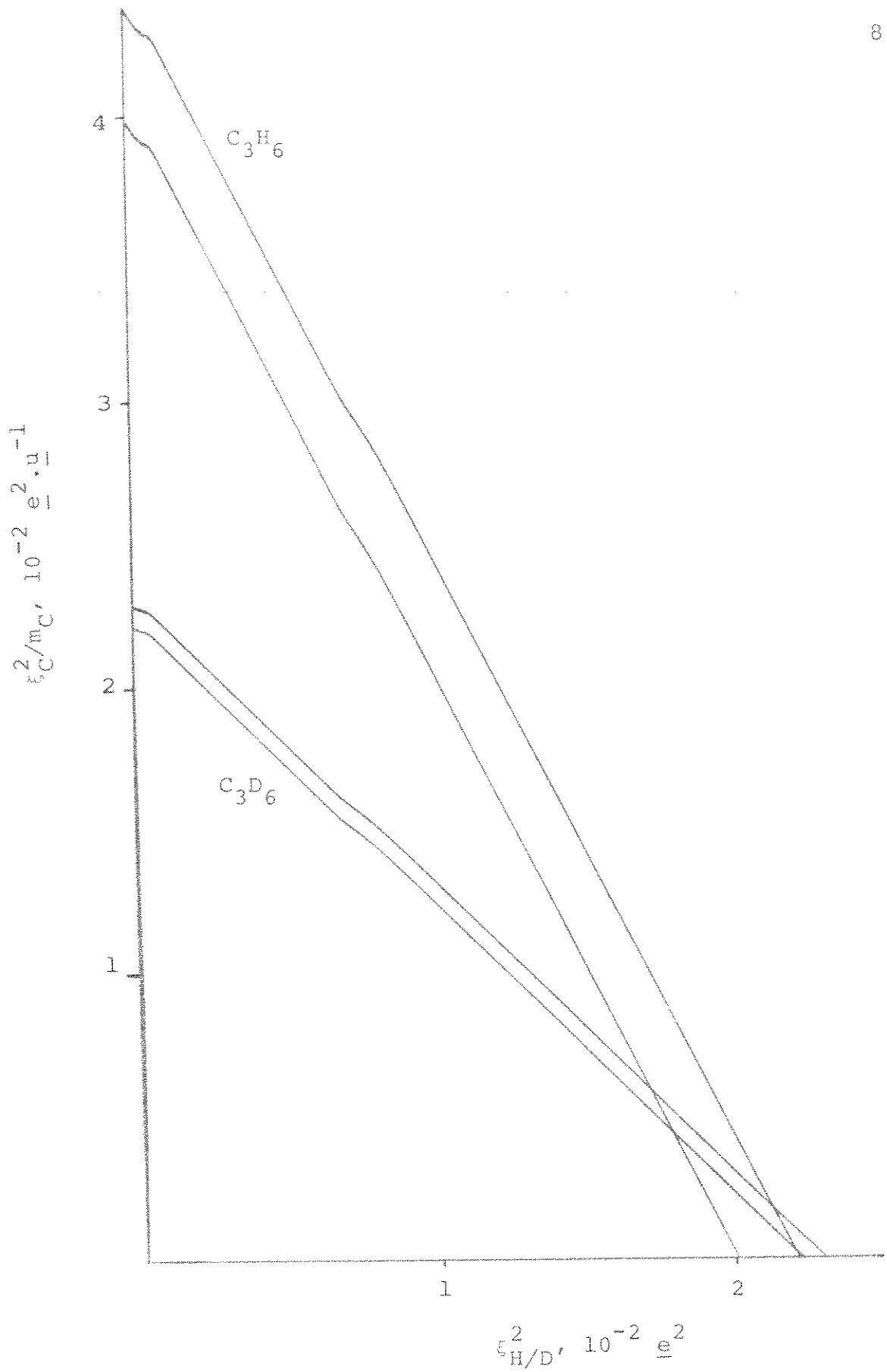


FIGURA 21. Faixas da regra G para o ciclopropano e o ciclopropano- d_6 .

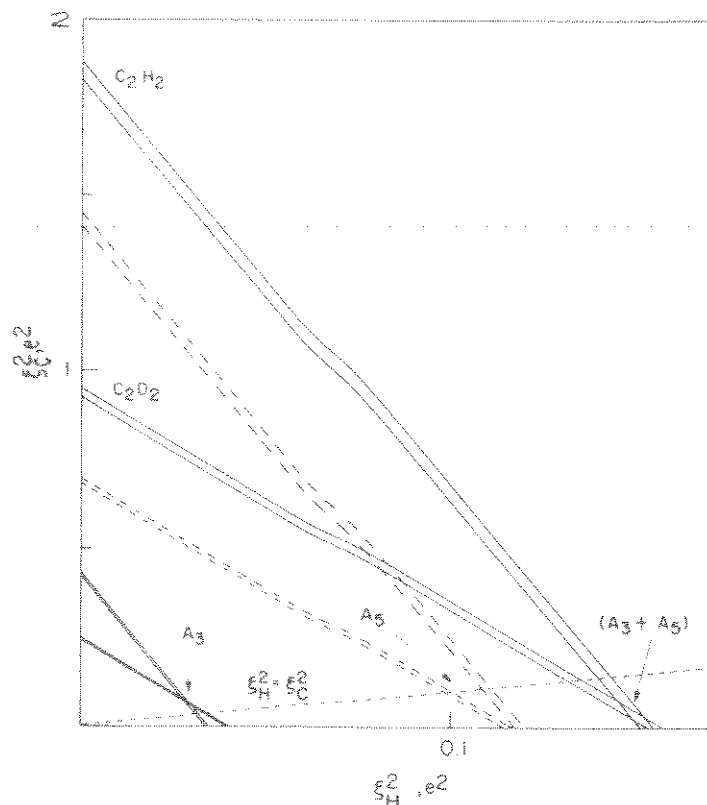


FIGURA 22. Faixas da regra G para o C_2H_2 e
o C_2D_2 .

to praticamente ocorre para as intensidades A_3 . Para as intensidades A_5 , por outro lado, a interseção sequer acontece no primeiro quadrante. Para as intensidades totais a interseção ocorre no primeiro quadrante, porém abaixo da reta $\xi_H^2 = \xi_C^2$. Por isto não usamos a regra G para determinar as cargas efetivas para o acetileno. O gráfico sugere que a causa dessa discrepância entre teoria e prática são os valores medidos para A_5 , mas esta é uma questão ainda em aberto²³.

4. ETENO E ETANO

No capítulo II mostramos as faixas da regra G para estes dois grupos de isótopos. Agora apresentamos também os re-

tângulos do tipo A.

A figura 23 mostra os retângulos do tipo A para o C_2H_4 e o C_2D_4 ⁴⁹. Não há superposição de nenhum par de retângulos pertencentes a isótopos diferentes. Cálculos CNDO¹² e ab initio⁵⁰ indicam que se deve preferir o conjunto (+----) ou o conjunto (+--+--) para os sinais de $\partial \vec{p} / \partial Q_7$, $\partial \vec{p} / \partial Q_9$, $\partial \vec{p} / \partial Q_{10}$, $\partial \vec{p} / \partial Q_{11}$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_{12}$, nesta ordem, o que está de pleno acordo com o gráfico da regra G. Partindo do conjunto (+----) Person e Newton³ obtiveram $\xi_H = 0,171 \underline{e}$ e $\xi_C = 0,329 \underline{e}$ para o C_2H_4 . Os nossos valores para o mesmo conjunto de sinais são $\xi_H = 0,174 \pm 0,004 \underline{e}$ e $\xi_C = 0,306 \pm 0,007 \underline{e}$, que só não são exatamente i-

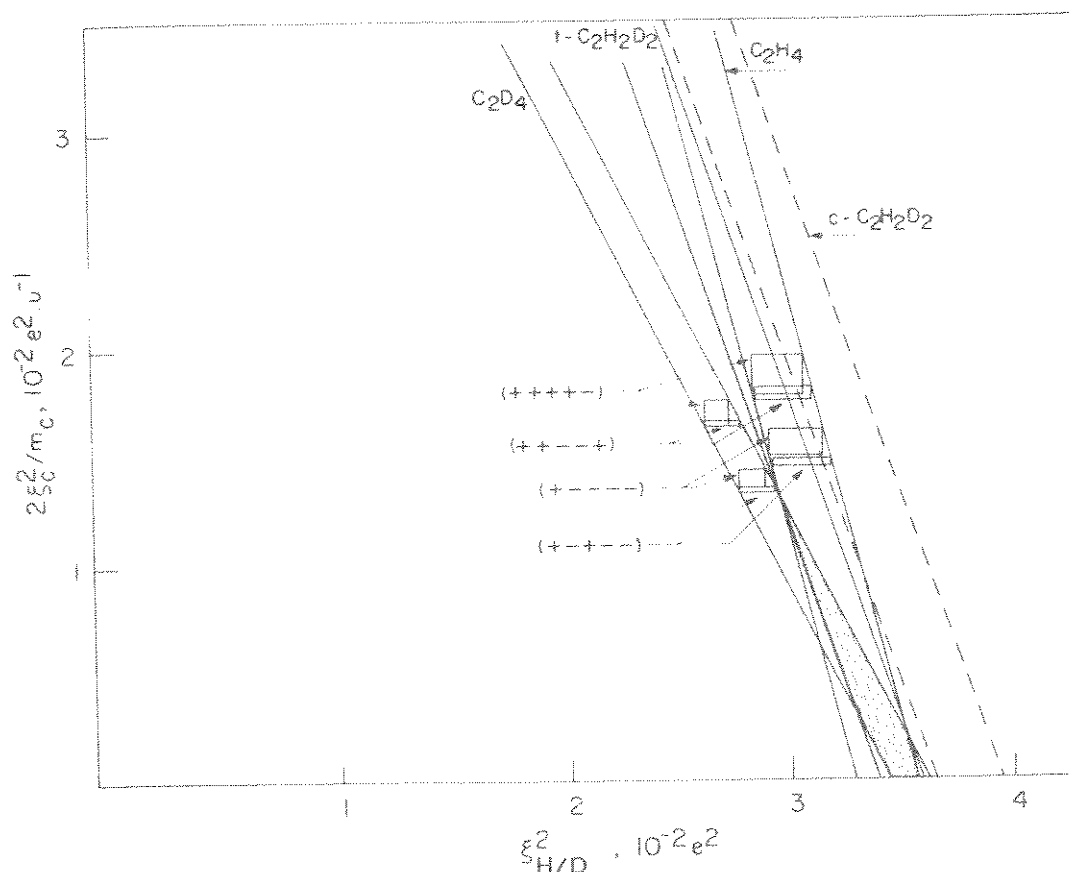


FIGURA 23. Retângulos do tipo A para o C_2H_4 e o C_2D_4 . Os sinais são os de $\partial \vec{p} / \partial Q_7$, $\partial \vec{p} / \partial Q_9$, $\partial \vec{p} / \partial Q_{10}$, $\partial \vec{p} / \partial Q_{11}$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_{12}$, nesta ordem.

iguais aos de Person e Newton porque usamos coordenadas normais um pouco diferentes.

Os retângulos do tipo A para o C_2H_6 e o C_2D_6 estão na figura 24. Há superposição para seis pares de retângulos pertencentes a isótopos diferentes. Comparando valores das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria do C_2H_6 e do C_2D_6 com valores calculados pelo método CNDO, Kondo e Saeki concluíram que para o bloco E_u ($\partial \vec{p} / \partial Q_7$, $\partial \vec{p} / \partial Q_8$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_9$) deve-se preferir o conjunto $(-+-)$ e para o bloco A_u ($\partial \vec{p} / \partial Q_5$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_6$) deve-se decidir entre os conjuntos $(-+)$ e $(--)$. A figura 24 mostra que, com estes sinais, são há superposição do conjunto $(-+-)(--)$ para o C_2H_6 e o conjunto $(-+-)(-+)$

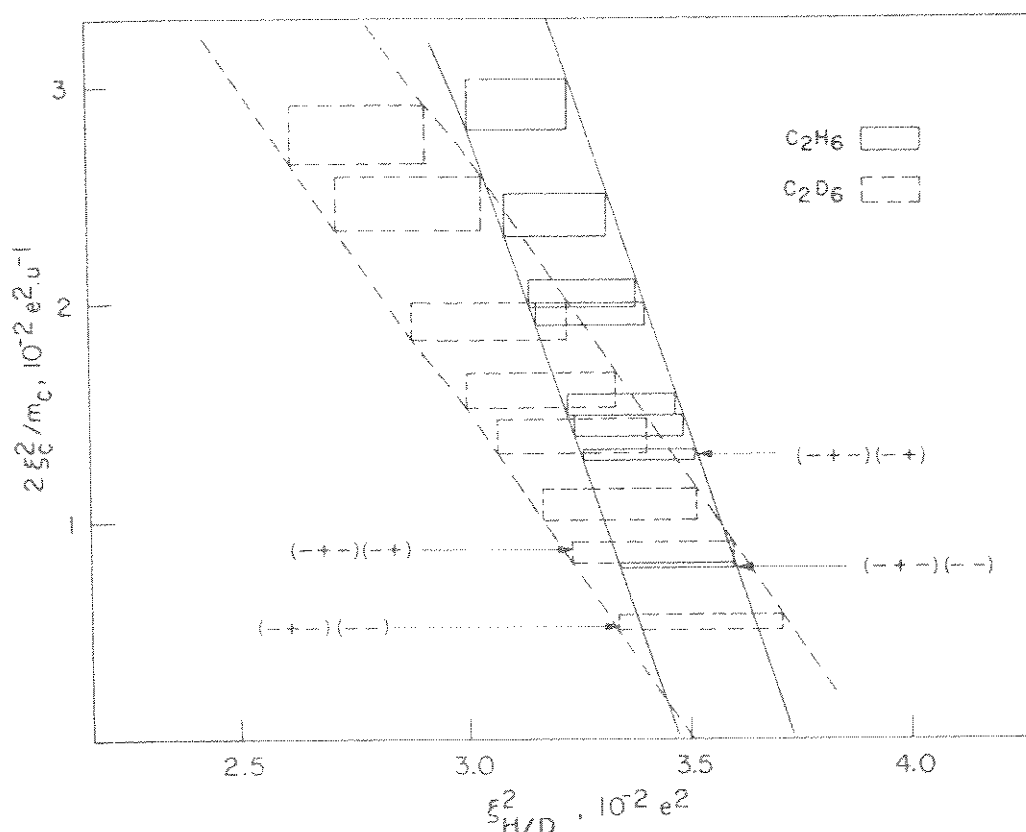


FIGURA 24. Retângulos do tipo A para o C_2H_6 e o C_2D_6 . Os sinais referem-se a $\partial \vec{p} / \partial Q_7$, $\partial \vec{p} / \partial Q_8$, $\partial \vec{p} / \partial Q_9$, $\partial \vec{p} / \partial Q_5$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_6$, respectivamente.

para o C_2D_6 , correspondendo a $\xi_H = 0,185 \pm 0,005 \underline{e}$ e $\xi_C = 0,224 \pm 0,009 \underline{e}$. O valor de ξ_H está em excelente concordância com o valor determinado pela interseção das faixas da regra G.

VI. CONCLUSÃO E PLANOS

PARA O FUTURO

I've just reached a place / Where the
willow don't bend / There's not much
more to be said / It's the top of the
end / I'm going / I'm going / I'm gone
.....
BOB DYLAN, "Going, going, gone"

Vimos duas formas de obter, a partir das intensidades experimentais, o valor da carga efetiva do hidrogênio: através da regra G e a partir dos tensores polares. A tabela 22 reúne os valores de ξ_H (e de ξ_C) calculados por estes dois métodos para todos os hidrocarbonetos considerados neste trabalho. Os valores de ξ_H determinados pela regra G são bastante precisos e estão em excelente concordância com os valores obtidos a partir dos tensores polares. À exceção do etino, o valor da carga efetiva do hidrogênio é praticamente o mesmo para todos os hidrocarbonetos estudados, como King *et al.*¹³ tinham sugerido. Os valores de ξ_C , por outro lado, mostram-se bastante sensíveis à mudança de ambiente molecular e ao método de cálculo empregado. Os dois métodos dão valores de ξ_C bastante diferentes e os valores obtidos através da regra G são em geral muito menos precisos que os derivados dos tensores polares. Vemos portanto que os valores de ξ_C obtidos a partir da regra G não merecem muita confiança, o que aliás não surpreende, pois no capítulo II, quando tratamos do etano, vimos como esses valores são hipersensíveis aos erros experimentais nas intensidades.

O conceito de carga efetiva atômica mostrou-se de gran-

TABELA 22. Valores das cargas efetivas dos hidrocarbonetos calculados através da regra G e dos tensores polares^a.

	Regra G		Tensores polares	
	ξ_H	ξ_C	ξ_H	ξ_C
CH ₄	0,162 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,166 ± 0,010 ^e	0,024 ± 0,024 ^e
C ₂ H ₆	0,187 ± 0,003	0,173 ± 0,173	0,185 ± 0,005	0,224 ± 0,009
C ₃ H ₈	$\left\{ \begin{array}{l} 0,169 \pm 0,056^b \\ 0,150 \pm 0,150 \end{array} \right.$		ξ_C	ξ_C
C ₂ H ₄	0,180 ± 0,009	0,140 ± 0,140	0,174 ± 0,004	0,306 ± 0,007
C ₂ H ₂	ξ_d	ξ_d	0,365 ^f	0,365 ^f
C ₆ H ₆	0,166 ± 0,011	0,125 ± 0,125	0,169 ± 0,002	0,163 ± 0,003
C ₃ H ₆	0,140 ± 0,009	0,167 ± 0,098	0,139 ^g	0,221 ^g

a) Em ξ ; b) Os valores 0,169 ξ e 0,150 ξ correspondem aos hidrogênios ligados aos carbonos terminais e central, respectivamente; c) Os dados disponíveis são insuficientes para calcular estes valores; d) Os valores obtidos a partir da regra G para o etino não são consistentes com a condição $\xi_H = \xi_C$ imposta pela simetria molecular e portanto não são dados aqui; e) Ref. 18; f) Ref. 52; g) Ref. 46.

de utilidade na resolução de dois problemas relativos à análise dos valores experimentais de intensidades no infravermelho: 1) a avaliação da consistência desses valores para um grupo de isótopos e 2) a determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais de vibração. Ambos os problemas foram atacados graficamente, seja traçando as faixas da regra G para avaliar a consistência dos valores experimentais, seja construindo os retângulos das cargas efetivas para determinar os sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. As faixas da regra G, de fácil construção, certamente serão úteis aos pesquisadores que pretenderem medir intensidades de moléculas isotopicamente relacionadas. Com os retângulos, cujo traçado também não é difícil, temos uma clara representação pictórica dos conjuntos de sinais compatíveis com a aproximação harmônica dupla. Embora os retângulos do tipo B conttenham todos os valores possíveis para ξ_H^2 , as conclusões a respeito da escolha de sinais são essencialmente as mesmas para os dois tipos de retângulo, o que justifica a preferência pelos retângulos do tipo A, mais simples de desenhar.

A invariabilidade aproximada de ξ_H para os hidrocarbonetos sugere para o futuro a possibilidade de transferência de tensores polares de uma molécula para outra, o que permitiria a previsão de valores de intensidades ainda não medidos e até quem sabe o conhecimento detalhado da redistribuição de carga durante as vibrações. Recentemente, aliás, a transferência do tensor polar do flúor no CH_3F para outras espécies fluoradas deu resultados muito bons⁵¹.

Outra linha interessante é o refinamento dos cálculos quânticos de derivadas do momento dipolar, com o emprego de métodos

todos ab initio. Usando técnicas apropriadas talvez seja possível reproduzir não só os sinais como também os módulos dos valores experimentais das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_1$.

VII. BIBLIOGRAFIA

- 1 - NATO Advanced Studies Institute on Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy, Belgirate, Itália, 1 a 10 de setembro de 1978.
- 2 - V. por exemplo I. N. Levine, "Physical Chemistry" (McGraw-Hill, New York, 1978).
- 3 - J. Overend em "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", M. Davies, Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1963).
- 4 - E. B. Wilson, Jr. e A. J. Wells, J. Chem. Phys. 14, 578 (1946).
- 5 - S. S. Penner e D. Weber, J. Chem. Phys. 19, 807 (1951).
- 6 - a) E. Bartholomé, Z. Physik. Chem. (Leipzig) B23, 131 (1933); b) D. G. Bourgin, Phys. Rev. 29, 794 (1927).
- 7 - Por exemplo, M. J. Youngquist, B. Crawford, Jr. e J. Overend, J. Phys. Chem. 83, 2638 (1979).
- 8 - W. B. Person e D. Steele em "Molecular Spectroscopy", R. F. Barrow, D. A. Long e D. J. Millen, Eds. (The Chemical Society, London, 1974).
- 9 - E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular Vibrations" (McGraw-Hill, New York, 1955).
- 10 - B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 20, 977 (1952).
- 11 - L. A. Woodward, "Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy" (Clarendon, Oxford, 1972).
- 12 - W. B. Person e J. H. Newton, J. Chem. Phys. 61, 1040 (1974).
- 13 - W. T. King, G. B. Mast e P. P. Blanchette, J. Chem. Phys. 56, 4440 (1972).

- 14 - S. Saeki, M. Mizuno e S. Kondo, Spectrochim. Acta A32 403 (1976).
- 15 - J. Heicklen, Spectrochim. Acta A17, 201 (1961).
- 16 - B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 69, 4147 (1978).
- 17 - L. M. Sverdlov, M. A. Kovner e E. P. Krainov, "Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules" (Wiley, New York, 1974).
- 18 - J. H. Newton e W. B. Person, J. Phys. Chem. 82, 226 (1978).
- 19 - a) G. A. Segal e M. L. Klein, J. Chem. Phys. 47, 4236 (1967); b) W. Meyer e P. Pulay, J. Chem. Phys. 56, 2109 (1972).
- 20 - A. J. van Straten e W. M. A. Smit, J. Chem. Phys. 67, 970 (1977).
- 21 - R. E. Bruns e B. B. Neto, J. Chem. Phys. 69, 3374 (1978).
- 22 - A. D. Dickson, I. M. Mills e B. L. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 27, 445 (1957).
- 23 - a) W. M. A. Smit, J. Chem. Phys. 70, 5336 (1979); b) R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 70, 5338 (1979).
- 24 - R. C. Golike, I. M. Mills, W. B. Person e B. L. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 25, 1266 (1956).
- 25 - J. L. Duncan, D. C. McKean e P. D. Mallinson, J. Mol. Spectrosc. 45, 221 (1973).
- 26 - S. Kondo e S. Saeki, Spectrochim. Acta 29A, 735 (1973).
- 27 - R. E. Bruns e W. B. Person, J. Chem. Phys. 57, 324 (1972), por exemplo.
- 28 - K. Kim e W. T. King, J. Chem. Phys. 71, 1967 (1979).
- 29 - R. E. Bruns e B. B. Neto, Química Nova, 1(3), 6 (1978).
- 30 - R. E. Bruns e W. B. Person, J. Chem. Phys. 53, 1413 (1970).

- 31 - A. B. M. S. Bassi, J. Chem. Phys. 68, 5667 (1978).
- 32 - J. E. Gready, G. B. Backsay e N. S. Hush, Chem. Phys. 31, 467 (1978).
- 33 - B. Liu, K. M. Sando, C. S. North, H. B. Friederich e D. M. Chipman, J. Chem. Phys. 69, 1425 (1978).
- 34 - J. E. Gready, G. B. Backsay e N. S. Hush, J. Chem. Phys. 70, 1071 (1979).
- 35 - G. E. Hyde e D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 20, 647 (1952).
- 36 - D. F. Hornig, J. Chem. Phys. 68, 5668 (1978).
- 37 - R. E. Bruns e B. B. Neto, J. Chem. Phys. 68, 847 (1978).
- 38 - R. J. Myers e W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 20, 1420 (1952).
- 39 - T. Shimanouchi e I. Suzuki, J. Mol. Spectrosc. 8, 222 (1962).
- 40 - S. Saeki e K. Tanabe, Spectrochim. Acta 25A, 1325 (1969).
- 41 - I. Suzuki e T. Shimanouchi, 2nd Symp. Mol. Struct., Osaka (1966).
- 42 - A. B. M. S. Bassi, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1975).
- 43 - J. Overend e M. J. Youngquist, valores transcritos na Ref. 3.
- 44 - D. A. Dows e A. L. Pratt, Spectrochim. Acta 18A, 433 (1962).
- 45 - G. B. Mast e W. T. King, J. Phys. Chem. 80, 2004 (1976).
- 46 - I. W. Levin e R. A. R. Pearce, J. Chem. Phys. 69, 2196 (1978).
- 47 - B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 68, 5451 (1978).
- 48 - J. C. Decius e G. B. Mast, J. Mol. Spectrosc. 70, 294 (1978).
- 49 - B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 71, 5042 (1979).

- 50 - G. Jal~~s~~ovszki e P. Pulay, J. Mol. Struct. 26, 277 (1975).
- 51 - a) B. ~~J~~. Krohn, W. B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys. 65, 969 (1976); b) J. H. Newton, R. A. Levine e W. B. Per~~s~~on, J. Chem. Phys. 67, 3282 (1977); c) J. H. Newton e W. B. Per~~s~~on, J. Chem. Phys. 68, 2799 (1978).
- 52 - W. M. ~~A~~. Smit, A. J. van Straten e T. Visser, J. Mol. Struct. - 48, 177 (1978).