

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

APLICAÇÃO DO MODELO QTAIM/CCFDF PARA O ESTUDO DE
ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DOS CLOROFLUOROMETANOS.

Dissertação de Mestrado

Mestrando: Arnaldo Fernandes da Silva Filho
Orientador: Roy Eduard Bruns

Campinas

Fevereiro, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

Si38a	Silva Filho, Arnaldo Fernandes da. Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF para o estudo de estruturas eletrônicas do clorofluorometanos / Arnaldo Fernandes da Silva Filho. – Campinas, SP: [s.n], 2011. Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns. Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1.CCFDF. 2. QTAIM. 3. Intensidades vibracionais. 4. Clorofluorometanos. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Application of the QTAIM/CCFDF model for the study of electronic structures for chlorofluoromethanes

Palavras-chaves em inglês: CCFDF, QTAIM, Vibrational intensities, Chlorofluoromethanes

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Roy Edward Bruns (orientador), Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke (IQSC-USP), Prof. Dr. Munir Salomão Skaf (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 16/02/2011

À minha companheira Bruna

AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Bruns, pela amizade, orientação e especialmente pela paciência durante o desenvolvimento da dissertação.*
- *Ao João Viçozo, por todas as lições, ensinamentos e a amizade quando mais foi necessária.*
- *Aos Profs. Pedro Vazquez, Yoshiyuki Hase, Nelson H. Morgon, Rogério Custodio, Munir S. Skaf e Antonio Carlos Borin, por todo conhecimento concedido durante os cursos ministrados*
- *Ao Prof. Roberto L. A. Haiduke, pela presença nesta banca.*
- *À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES,) pelas bolsas concedidas.*
- *A minha mãe Marilda, minha irmã Luciana, meu pai Arnaldo, minha única e apoiadora família.*
- *Aos amigos da sala H-302, pela companhia, amizade e pelo excelente ambiente de trabalho.*
- *Aos amigos do corredor da teórica, professores e amigos, prontos ao meu auxílio em momentos de maior dificuldade.*
- *Aos alunos da Profa. Anita Masaioli, e a própria, algumas das pessoas mais excepcionais que já conheci em minha vida.*
- *Aos meus amigos de graduação em Londrina, em especial ao Bento, um irmão de mãe e pai diferentes.*

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

Nome: Arnaldo Fernandes da Silva Filho

Sexo: Masculino Estado Civil: Solteiro

Data de Nascimento: 19/09/1987

Endereço: Rua Ferreira Penteado N° 1052 Apartamento: 111

Centro Campinas-SP

Telefone: (19) 33257447

E-mail: arnfilho@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica

2009 – 2011 Mestrado em Química.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

Título: Aplicação do Modelo CCFDF/QTAIM para o Estudo de Fenômenos Eletrônicos dos Clorofluormetanos

Orientador: Roy Eduard Bruns

Bolsista do(a): Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP),
Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
(CAPES).

2005 - 2008 Graduação em Química Bacharelado/Licenciatura/Tecnológica.

Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Brasil

Título: Construção e Melhoramento de Biossensores com Lacases de *Aspergillus oryzae* (NOVOZYM 51003) e de *Ganoderma* sp., imobilizadas em pasta de carbono.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia

Bolsista do(a): Fundação Araucária

3. Iniciação científica

Projeto: Antimutagenicidade do botriosferana e óleos vegetais na produção deste EPS, lacases e lipases.

Coordenadora: Profa. Dra. Aneli de Melo Barbosa

Instituição: Universidade Estadual de Londrina

Instituição Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

Nº do processo: 474340/2006-6

Período: 2005-2008

Projeto: Compósitos de Polímeros Condutores e Polissacarídeos: Caracterização e Síntese de Novos Materiais

Coordenadora: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia

Instituição: Universidade Estadual de Londrina

Instituição Financiadora: Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná

Período: 2007-2009

RESUMO

TÍTULO: Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF para o estudo de estruturas eletrônicas dos clorofluorometanos.

AUTOR: Arnaldo Fernandes da Silva Filho.

ORIENTADOR: Roy Edward Bruns.

PALAVRAS-CHAVE: CCFDF, QTAIM, Intensidades Vibracionais, CSSM Clorofluorometanos, Eletronegatividade.

Foram calculadas as intensidades fundamentais vibracionais no infravermelho e as contribuições QTAIM/CCFDF do tensor polar atômico, nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, para os clorofluorometanos. Um erro rms de 21,2 km/mol foi encontrado entre as intensidades experimentais e as obtidas no nível MP2/6-311++G(3d,3p), e 20,0 km/mol, entre as intensidades experimentais e as obtidas no nível QCISD/cc-pVTZ. O erro rms encontrado entre as intensidades obtidas das funções de onda e as calculadas através dos parâmetros QTAIM/CCFDF foi de 0,016 km/mol para o nível MP2/6-311++G(3d,3p), e 0,018 km/mol para o nível QCISD/cc-pVTZ. O erro para os elementos do tensor polar atômico e derivada média do momento dipolar entre os níveis QCISD/cc-pVTZ, MP2/6-311++G(3d,3p) e os valores experimentais foi da ordem de 0,06 u.a. Apesar do bom resultado para a derivada média do momento dipolar, as contribuições CCFDF não foram calculadas com a mesma exatidão. Apenas os fluorometanos parecem ter estruturas eletrônicas que se ajustam ao modelo simples de eletronegatividade. o átomo de flúor não tem sua capacidade de atrair os elétrons do átomo central saturada, enquanto a carga efetiva do cloro parece depender da quantidade e identidade dos demais átomos substituintes. Esse efeito de saturação separa as moléculas estudadas em três grupos: fluorometanos, clorometanos e clorofluorometanos. As derivadas médias do momento dipolar seguem melhor o modelo de Siegbahn do que cargas de fluxo zero, apesar contribuições dinâmicas que não se anulam completamente. A regra da soma para as derivadas médias do momento dipolar se mostrou eficiente para o átomo de carbono. Os átomos terminais não tiveram a mesma precisão para a regra da soma. A anisotropia calculada no nível QCISD/cc-pVTZ, teve um concordância superior com os valores experimentais, quando comparada com valores do nível MP2/6-311++G(3d,3p).

ABSTRACT

TITLE: Application of the QTAIM/CCFDF Model for the study of electronic structures for chlorofluoromethanes.

AUTHOR: Arnaldo Fernandes da Silva Filho.

ADVISOR: Roy Edward Bruns.

KEYWORDS: CCFDF, QTAIM, Vibrational Intensities, CSSM, chlorofluoromethanes, Electronegativity.

The infrared fundamental intensities and QTAIM/CCFDF contributions to the atomic polar tensor were calculated at MP2/6-311++G(3d, 3p) and QCISD/cc-pVTZ levels, for the chlorofluoromethanes. A rms error of 21.2 km/mol was obtained between experimental and MP2/6-311++G(3d, 3p) intensities. The rms error between experimental and QCISD/cc-pVTZ intensities was 20.0 km/mol. The rms error found between intensities obtained directly from the wave functions and calculated through QTAIM/CCFDF parameters was 0.016 km/mol for the MP2/6-311++G(3d, 3p) level, and 0.018 km/mol for the QCISD/cc-pVTZ level. The error between the theoretical atomic polar tensor elements and mean dipole moment derivatives compared to experimental values is about 0.06 a.u. Despite good results for the mean dipole moment derivatives, the CCFDF contributions have not been calculated with the same accuracy. The fluoromethanes seem to be the only group whose electronic structures fit the simple electronegativity model. The fluorine atom does not have its ability to drain charge from the central atom altered, while the chlorine effective charge seems to depend on the number and identity of other terminal atoms. This saturating effect separates the studied molecules in three groups: fluoromethanes, chloromethane and chlorofluoromethanes. Mean dipole moment derivatives have a better fit to Siegbahn's model than zero-flux charges, beside to their dynamic contributions. The sum rule for mean dipole moment derivatives was efficient for the carbon atom. Terminal atoms did not have the same accuracy for the sum rule. QCISD/cc-pVTZ anisotropy values were closer to experimental values, when compared to the MP2/6-311++G(3d, 3p) level.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3.1. Métodos de Correlação Eletrônica.....	4
3.2. Funções de Base	7
3.3. Teoria, Cargas e Dipolos QTAIM.	8
3.4. Momento Dipolar Molecular	11
3.5. Cálculo das Derivadas que Constituem as Contribuições de Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo do Modelo CCFDF Utilizando Cargas e Dipolos QTAIM.....	14
3.6. Conversão das Derivadas do Momento Dipolar de Coordenadas Cartesianas para Coordenadas Normais e o Cálculo de Intensidades Vibracionais.....	15
3.7. Interpretação Física das Contribuições de Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo do Modelo CCFDF.	16
4. CÁLCULOS	18
5. Resultados e Discussões.....	22
5.1 Cargas atômicas, dipolos atômicos e momento dipolar molecular.....	22
5.2 Intensidades de Bandas Fundamentais no Espectro Infravermelho.	24
5.3. Comparação entre os métodos MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ.	29
5.4. Interpretação Física para as Derivadas Médias do Momento Dipolar.....	34
5.5. Modelo de potencial de Siegbahn para o átomo de carbono.	39
5.6. Modelo de eletronegatividade para derivadas médias do momento dipolar.	47
5.7. Cálculo de \bar{p}_α Através da Regra da Soma (CSSM).	52
5.8. Estudo da Anisotropia para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ	65
6. CONCLUSÕES.....	69

7. ESTUDOS FUTUROS.....	71
8. ANEXOS.....	72
8.1. Geometrias de equilíbrio dos clorofluorometanos.....	72
8.2. Tensores polares atômicos dos clorofluorometanos e suas contribuições CCFDF, no nível QCISD/cc-pVTZ.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS

CCFDF = Modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo.

QTAIM = Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

MP2 = Método de correlação eletrônica de Möller-Plesset de segunda ordem.

QCISD = Método de correlação eletrônica de interação de configurações quadrático, com excitações simples e duplas.

rms = Erro quadrático médio.

u.a = Unidades atômicas.

PGTO = Orbitais Gaussianos Primitivos.

DFT = Teoria do Funcional de Densidade.

XPS = Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

GAPT = Tensor polar atômico generalizado.

C = Contribuição de carga, da teoria CCFDF.

CF = Contribuição de fluxo de carga, da teoria CCFDF.

DF = Contribuição de fluxo de dipolo, da teoria CCFDF.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Somatória das cargas atômicas e momentos de dipolo calculados, antes e depois da correção realizada, no nível MP2/6-311++G(3d,3p), e momentos de dipolo calculados através da função de onda.	20
Tabela 2. Somatória das cargas atômicas e momentos de dipolo calculados, antes e depois da correção realizada, no nível QCISD/cc-pVTZ, e momentos de dipolo calculados através da função de onda.	21
Tabela 3. Cargas e dipolos QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) nas geometrias de equilíbrio em unidades atômicas (u.a).	23
Tabela 4. Cargas e dipolos (u.a) QTAIM/QCISD/cc-pVTZ nas geometrias de equilíbrio.	23
Tabela 5. Intensidades experimentais, MP2/6-311++G(3d, 3p), QCISD/cc-pVTZ, MP2/QTAIM e QCISD/QTAIM.	25
Tabela 6. Valores de rms (em km/mol) calculados individualmente para cada molécula e erro total, para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ. Erros experimentais estão incluídos.	27
Tabela 7. Derivadas médias do momento dipolar e suas contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF) e fluxo de dipolo (DF) (u.a), nos níveis MP2/6-311++G(3d, 3p), QCISD/cc-pVTZ e experimentais.	30
Tabela 8. Derivadas médias do momento dipolar (u.a) obtidas experimentalmente, cargas GAPT calculadas através dos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, e energias de ionização do orbital 1s corrigidas pelo potencial eletrostático externo e energia de relaxação, para átomo de carbono.	40
Tabela 9. Cargas de fluxo zero (u.a) calculadas nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, e energias de ionização do orbital 1s corrigidas pelo potencial eletrostático externo e energias de relaxação, para átomos de carbono.	43
Tabela 10. Contribuições C, CF, DF e derivada média total (TOTAL) calculadas pelos modelos CSSM e QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d, 3p), para o átomo de carbono.	53
Tabela 11. Contribuições C, CF, DF e derivada média total (TOTAL), calculadas pelos modelos CSSM e QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ, para o átomo de carbono.	54

Tabela 12. Primeiro termo do lado direito da Equação 31 calculado (em km.mol^{-1}) pelo modelo CSSM, QTAIM, experimental, e aplicando a regra da soma a valores experimentais, no nível MP2/6-311++G(3d,3p).....	62
Tabela 13. Primeiro termo do lado direito da Equação 31 calculado (em km.mol^{-1}) pelo modelo CSSM, QTAIM, experimental, e aplicando a regra da soma a valores experimentais, no nível QCISD/cc-pVTZ.....	63
Tabela 14. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de carbono.....	66
Tabela 15. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de hidrogênio.	66
Tabela 16. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de flúor.....	67
Tabela 17. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de cloro.....	67

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Mapa de contorno para o etileno.....	9
Figura 2. Campo vetor gradiente (bidimensional) e superfícies de fluxo zero para o etileno.....	9
Figura 3. Orientação das moléculas abordadas no plano Cartesiano.....	22
Figura 4. Gráfico das intensidades I.V. MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ vs. experimentais.....	29
Figura 5. Derivadas médias do momento de dipolo (u.a) obtidas através de MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ vs. os valores experimentais.....	32
Figura 6. Contribuições CCFDF para as derivadas médias do momento dipolar (u.a) no nível MP2/6-311++G(3d,3p) vs. QCISD/cc-pVTZ.....	33
Figura 7. Contribuição de fluxo de carga vs. fluxo de dipolo para as derivadas médias do momento de dipolo (u.a), em coordenadas cartesianas.....	34
Figura 8. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de flúor, nos fluorometanos.....	35
Figura 9. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de cloro, nos clorometanos.....	36
Figura 10. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de flúor, nos clorofluorometanos.....	37
Figura 11. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de cloro, nos clorofluorometanos.....	38
Figura 12. Energia de ionização experimental do orbital 1s do carbono corrigida pelo potencial externo dos átomos vizinhos (eV) vs. a derivada média do momento de dipolo experimental (u.a).....	41
Figura 13. Energia de ionização experimental do orbital 1s para o carbono corrigida pelo potencial externo dos átomos vizinhos e energias de relaxação (eV) vs. cargas GAPT, para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) (pontos vazios) e QCISD/cc-pVTZ (pontos preenchidos) (u.a).....	42

Figura 14. Energia de ionização experimental do orbital 1s para o carbono corrigida pelo potencial externo dos átomos vizinhos e energias de relaxação (eV) vs. cargas de fluxo zero, nos níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) (pontos vazios) e QCISD/cc-pVTZ (pontos preenchidos) (u.a).	44
Figura 15. Derivada média do momento dipolar vs. carga de fluxo zero, nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) (pontos vazios) e QCISD/cc-pVTZ (pontos preenchidos) (u.a)..	45
Figura 16. Cargas GAPT e de fluxo zero vs. $E_{C,1s} - V - E_{rel}$, obtidas no nível QCISD/cc-pVTZ.	46
Figura 17. Cargas de fluxo zero (QCISD/cc-pVTZ) vs. a mudança de eletronegatividade definida no texto. Os pontos designados por estrelas são valores para a carga do carbono calculados transferindo-se a carga do cloro em CH ₃ Cl para as demais moléculas contendo cloro.....	48
Figura 18. Componente de fluxo de carga da derivada média do momento dipolar (QCISD/cc-pVTZ) vs. a mudança de eletronegatividade definida no texto.	50
Figura 19. Gráfico da componente de fluxo de dipolo da derivada média do momento dipolar (QCISD/cc-pVTZ) vs. a mudança de eletronegatividade definida no texto.....	51
Figura 20. Contribuição de carga QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. contribuição de carga CSSM do carbono (u.a).....	55
Figura 21. Contribuição de carga QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. contribuição de carga CSSM do carbono (u.a).....	56
Figura 22. Contribuição de fluxo de carga QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. contribuição de fluxo de carga CSSM do carbono (u.a).....	56
Figura 23. Contribuição de fluxo de carga QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. contribuição de fluxo de carga CSSM do carbono (u.a).....	57
Figura 24. Contribuição de fluxo de dipolo QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. contribuição de fluxo de dipolo CSSM do carbono (u.a.).	57
Figura 25. Contribuição de fluxo de dipolo QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. contribuição de fluxo de dipolo CSSM do carbono (u.a.).	58
Figura 26. Derivada média total QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. derivada média total CSSM do carbono (u.a).	58
Figura 27. Derivada média total QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. derivada média total CSSM do carbono (u.a).	59

Figura 28. Primeiro termo do lado direito da Equação 31 calculado (em km.mol^{-1}) pelos modelos CSSM, QTAIM e experimental, no nível MP2/6-311++G(3p,3d).	64
Figura 29. Primeiro termo do lado direito da Eq. 31 calculado (em km.mol^{-1}) pelos modelos CSSM, QTAIM e experimental para as moléculas, no nível QCISD/cc-pVTZ .	65
Figura 30. Anisotropia atômica experimental, MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ (u.a).....	68

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido uma ferramenta que há muito tempo é empregada, por químicos e físicos, no estudo da estrutura eletrônica de moléculas. Entre as características que podem ser extraídas de um espectro infravermelho temos: 1) frequência; 2) forma das bandas; 3) intensidades. As intensidades trazem informações importantes sobre a distribuição eletrônica do sistema molecular. A interpretação das intensidades das bandas fundamentais também encontra obstáculos, seja pelo fato de poucos grupos de moléculas terem suas intensidades fundamentais determinadas, ou pela desconfiança com relação à exatidão de suas medidas.

No entanto, cabe ao pesquisador buscar modelos simples para interpretar e prever intensidades em fase gasosa de bandas fundamentais, com o objetivo de entender bem estruturas eletrônicas moleculares.

Para resolver esses problemas e melhor compreender as alterações na estrutura eletrônica durante vibrações moleculares, nosso grupo vem investigando há algum tempo o modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo (CCFDF - *Charge-Charge Flux-Dipole Flux*).^{1,2,3} Esse modelo utiliza as cargas e dipolos atômicos obtidos através da Teoria Quântica Átomos em Moléculas (QAIM - *Quantum Theory Atoms In Molecules*)⁴ decompondo as derivadas do momento dipolar molecular em três contribuições simples de serem interpretadas fisicamente.

A simplicidade da interpretação de suas três contribuições completamente clássicas faz deste modelo uma ferramenta com grande potencial para se estudar a distribuição de cargas eletrônicas durante vibrações moleculares. Trata-se de uma evolução do modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap (CCFO - *Charge-Charge Flux-Overlap*),⁵ descrito por duas contribuições clássicas e uma terceira que não possui uma interpretação simples, a sobreposição ou *Overlap*, em inglês.

¹Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2680.

²César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; Viçozo J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *Chemical Physics* **2005**, *317*, 35.

³Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.

⁴Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press:Oxford, **1990**.

⁵King, W. T.; Mast, G. B. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2521.

Nosso grupo de pesquisa, assim como alguns outros grupos, vem utilizando o modelo CCFDF no nível MP2/6-311++G(3d,3p) para estudar moléculas que possuem dados experimentais completos de intensidades no espectro infravermelho em fase gasosa, obtendo resultados que não somente produzem boas estimativas para as intensidades experimentais, mas também fornecem interpretações para mudanças de estrutura eletrônica em termos de conceitos físicos.^{1,3,6,7,8,9,10}

Nesta dissertação de mestrado é proposta uma investigação QTAIM/CCFDF no nível QCISD/cc-pVTZ para os flúor-clorometanos (CH_xF_y , CH_xCl_y e CF_xCl_y , sendo $x = 0,1,\dots,4$ e $y = 4 - x$), para que esses resultados possam ser comparados com aqueles obtidos para o nível MP2/6-311++G(3d,3p). Espera-se observar diferenças entre os dois níveis. A justificativa da escolha dos cloro-, fluoro- e clorofluorometanos está no fato de que esse grupo de moléculas apresenta abundância em dados experimentais na literatura para suas intensidades fundamentais, devido, em parte, a estudos atmosféricos.

Este trabalho também procurou comparar alguns resultados, com aqueles obtidos por Viçozo³, que trabalhou com o mesmo grupo de moléculas, no nível MP2/6-311++G(3d,3p). A justificativa da utilização do nível QCISD/cc-pVTZ se deve ao fato dessa combinação de método de correlação e função base ter sido a que apresentou um melhor desempenho dentre as combinações estudadas por Viçozo et al.¹¹. Nesse estudo um grupo de moléculas simples foi alvo dos cálculos (H_2O ; HF; HCN; CH_3F , CH_4 ; C_2H_6 C_2H_2 e C_2H_4), e suas intensidades teóricas foram comparadas com medidas experimentais.

⁶Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Faria, H. D. M.; Bruns, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 515.

⁷Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Faria, H. D. M.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. V.; Bruns, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7870.

⁸Silva Jr., J. V. ; Oliveira, A. E. ; Hase, Y. ; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A*, **2009** *113*, 7972.

⁹Gomes, T. C. F. ; Silva Jr., J. V. ; Vidal, L. N. ; Vazquez P. A. M. ; Bruns, R. E. *Theoretical Chemistry Accounts*, **2008**, *121*, 173.

¹⁰Schmidt, W. T.; Pino, T.; Bréchnignac, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3535.

¹¹Viçozo, J. S. Jr.; Vidal, L. N.; Vazquez. P. A. M.; Bruns, R. E. *Int. J. Quant. Chem.*, **2010**, *110*, 2029.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é a investigação QTAIM/CCFDF no nível QCISD/cc-pVTZ para os flúor-clorometanos (CH_xF_y , CH_xCl_y e CF_xCl_y , sendo $x = 0, 1, \dots, 4$ e $y = 4 - x$). Espera-se observar o efeito da mudança do nível de cálculo nas intensidades fundamentais, compará-las com valores experimentais e com valores calculados diretamente a partir das funções de onda.

Analisado o efeito da mudança do nível de cálculo nas intensidades fundamentais calculadas nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, através dos parâmetros QTAIM/CCFDF, espera-se observar se houve uma melhora na precisão do tensor polar atômico (TPA), ou APT (*Atomic Polar Tensor*) em inglês. Devem-se estudar os efeitos da mudança da base e método de correlação sobre os valores do APT total e suas componentes de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo.

Os resultados das derivadas médias do momento dipolar devem ser aplicados em um modelo simples de eletronegatividade. Se apenas a eletronegatividade reger o comportamento molecular, como se projeta, espera-se que as duas grandezas sejam altamente correlacionadas.

Ainda com os resultados das derivadas médias do momento dipolar, e também com valores de cargas de fluxo zero, objetivou-se a aplicação do modelo de Siegbahn para as energias de ionização do átomo de carbono

Também foi almejado aplicar a regra da soma para o átomo carbono, assim verificando sua validade ou limitações. Junto a isso se esperou adquirir conhecimento sobre o funcionamento da regra e informações sobre estruturas eletrônicas.

Por fim, deve ser utilizada a anisotropia atômica como critério de comparação entre ambos os métodos de cálculo, complementando resultados obtidos a partir da derivada média do momento dipolar.

3. METODOLOGIA

3.1. Métodos de Correlação Eletrônica.

Entre os métodos de correlação eletrônica, o *QCISD* se destaca por ser desenvolvido partir de um tratamento que possui caráter variacional, a interação de configurações, ou *CI* (*Configuration Interaction*) em inglês, restaurando a consistência com o tamanho presente em métodos de perturbação, como a Teoria de Pares Eletrônicos Acoplados, ou *CC* (*Coupled Cluster*) em inglês. É imperativo ressaltar que no trabalho desenvolvido por Viçozo e colaboradores¹¹, onde são avaliadas diferentes combinações de funções de base e métodos de correlação, o *QCISD* apresentou resultados comparáveis àqueles obtidos para o cálculo de *CC* (para a mesma função de base) com custos computacionais substancialmente inferiores.

O método de *CI*¹² é um tratamento eletrônico pós *Hartree-Fock* que utiliza uma série de determinantes que diferem do *Hartree-Fock* ($|\psi_{scf}\rangle$), substituindo spin-orbitais ocupados por spin-orbitais virtuais, (com excitações simples, duplas etc.). Esses determinantes gerados podem ser utilizados para se expandir a função de onda exata do sistema, dessa maneira considerando a influência dos demais estados excitados do sistema e recuperando a energia de correlação. A função de onda exata, dessa maneira, seria expressa da seguinte forma:

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i \quad (1)$$

Assim, os determinantes devem ter seus coeficientes ($a_0, a_s, a_d, a_t, \dots$) determinados variacionalmente, de forma a minimizar a energia do sistema.

No entanto, mesmo para moléculas pequenas, o número de determinantes excitados possíveis para os estados eletrônicos é extremamente alto, inviabilizando o cálculo por conta do custo computacional. Torna-se conveniente, portanto, truncar a expansão do *CI* completo em algum nível de excitação eletrônica.

¹²Szabo, A.; Ostlund, N. S. "*Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*". Dover Publications, Inc., New York. 1996, p. 12.

Para uma expansão que contém determinantes que diferem daquele *Hartree-Fock* por excitações simples e excitações duplas, temos o nível de cálculo chamado *CISD*.

No entanto, como já mencionado, os métodos de *CI* truncados não possuem consistência com o tamanho, ou seja, quando aplicados a um conjunto de moléculas isoladas, a energia resultante não é a soma das energias das moléculas individuais. No artigo em que Pople¹³ apresenta o método QCISD, são inicialmente expostas as expressões para as energias de correlação:

$$\langle \psi_o | H | T_2 \psi_o \rangle = E_{\text{correlação}} \quad (2)$$

$$\langle \psi_i^a | \bar{H} | (T_1 + T_2) \psi_o \rangle = \alpha_i^a E_{\text{correlação}} \quad (3)$$

$$\langle \psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | (1 + T_1 + T_2) \psi_o \rangle = \alpha_{ij}^{ab} E_{\text{correlação}} \quad (4)$$

Sendo T_1 T_2 , operadores completos de troca simples e dupla, $\bar{H} = H - E_{HF}$, os índices “i” e “j” representam orbitais ocupados e “a” e “b” orbitais virtuais.

Para a correção dessa deficiência, foi proposta por Pople a introdução de termos quadráticos de interação entre os operadores de troca. No entanto esse processo corrompe o caráter variacional presente nos métodos de *CI*. As equações de energia de correlação se tornam:

$$\langle \psi_o | H | T_2 \psi_o \rangle = E_{\text{correlação}} \quad (5)$$

$$\langle \psi_i^a | \bar{H} | (T_1 + T_2 + T_1 T_2) \psi_o \rangle = \alpha_i^a E_{\text{correlação}} \quad (6)$$

$$\langle \psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | (1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_2^2) \psi_o \rangle = \alpha_{ij}^{ab} E_{\text{correlação}} \quad (7)$$

Nesse nível de cálculo, o método de interação de configurações se torna comparável ao método de *Coupled Cluster*, para suas equações e formalismo.

Já o nível de *Moller-Plesset*¹⁴ trata-se de um método de correlação eletrônica, que soma energia de correlação através de uma perturbação no operador de energia total, adicionada ao operador de referência (a soma de todos os operadores de *Hartree-Fock*). Métodos de Perturbação de Vários Corpos possuem consistência com o tamanho para cada nível de perturbação.

¹³ Pople, J.A; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; *J.Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.

¹⁴Jensen, F., *Introduction to computational Chemistry*, John Wiley & sons 2nd ed., **2007**. Chapter 4.

O método é derivado da teoria de perturbação de *Rayleigh-Schrödinger*, que utiliza soluções não perturbadas da equação de *Schrödinger* para criar uma expansão. A partir da expansão, são calculadas correções da função de onda e energia para sucessivas ordens, se aproximando da solução exata.

Para o cálculo da energia de correlação da aplicação do método MP2, são envolvidas funções de onda para diversos estados excitados. Dessa maneira, a energia de correlação recuperada é a soma da interação entre determinantes de *Slater* que diferem por, no máximo, duas partículas. Interações entre determinantes gerados por excitação simples e o *Hartree-Fock* são anuladas também, considerando o *Teorema de Brillouin* e condições de ortogonalidade entre os orbitais. A equação se torna:

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{oc} \sum_{a < b}^{vir} \frac{[\langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_a \Phi_b \rangle - \langle \Phi_i \Phi_j | \Phi_b \Phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (8)$$

Os índices “i” e “j” representam orbitais ocupados (*oc*) e “a” e “b” orbitais virtuais (*vir*). Entre os dois métodos espera-se que o QCISD renda resultados quantitativamente superiores ao MP2. O método MP2 tem menos termos em sua matriz de *Fock* (somente a somatória das interações de todas as excitações duplas com o estado fundamental), então se espera que ele tenha custo computacional consideravelmente inferior ao QCISD.

Nenhum dos métodos é variacional, o que pode acarretar na recuperação de uma energia de correlação superior àquela que na realidade está presente no sistema (o que às vezes ocorre para o método de perturbação MP2). O QCISD, ao restaurar a consistência com o tamanho, perde o caráter variacional do *CI*, se tornando nesse sentido mais semelhante ao MP2. No entanto não se espera que essa deficiência altere a qualidade dos cálculos realizados, uma vez que a consistência com o tamanho tem maior relevância em processos dissociativos.

3.2. Funções de Base

A etapa inicial do cálculo *Hartree-Fock*, e de todos os métodos de correlação eletrônica que são advindos dele, é normalmente a escolha de um conjunto de funções matemáticas que represente o sistema multieletrônico que será estudado. O nome que esse tipo de função recebe é função base. Existem diversas variedades delas e sua escolha para aplicação em um cálculo *ab initio* não deve ser feita de maneira trivial

Entre os grupos de funções de base, destacam-se os conjuntos de bases $k\text{-nlmG}^{14}$, desenvolvidos por Pople e colaboradores. Essas bases são do tipo *split valence*, ou seja, os orbitais de valência são representados por funções múltiplas, em detrimento dos orbitais internos, que são geralmente menos importantes para propriedades químicas. A letra “k”, anterior ao traço, representa quantas funções primitivas, ou “PGTOs” (*Primitive Gaussian Type Orbitals*) em inglês, são utilizadas para representar os orbitais internos. As letras subsequentes ao traço (“nlm”) representam em quantas funções os orbitais de valência são divididos e quantas funções são usadas para representá-los.

A cada um dos conjuntos de base podem ser adicionadas funções difusas ou de polarização, sendo as difusas posicionadas anteriores ao “G” e as de polarização posteriores. As funções difusas são representadas por “+” ou “++”. O primeiro “+” representa a adição de um grupo de funções “s-” e “p-” nos átomos mais pesados, e o segundo “+” indica uma função “s-” difusa adicionada aos átomos de hidrogênio. As funções de polarização também são indicadas de maneira separada para átomos pesados e hidrogênios através de notações contidas entre parênteses.

Portanto, a função de base 6-311++G(3d, 3p) possui *split valence* tripla, onde os orbitais internos são representados por uma contração de 6 PGTOs. Os orbitais de valência são divididos em 3 funções, representadas respectivamente por 3, 1 e 1 PGTOs. Os átomos mais pesados possuem um conjunto de funções difusas “s-” e “p-”, e 3 funções de polarização “d-”. Os átomos de hidrogênio possuem uma função difusa “s-” e 3 de funções de polarização “p-”.

Outro conjunto popular proposto por *Dunning*, e conceitualmente semelhante ao conjunto de bases *Atomic Natural Orbital* (ANO),^{14,15} são as bases *correlation consistent*^{14,16}. Essas bases utilizam um número inferior de primitivas para obter um resultado comparável às bases ANO. O conjunto foi desenvolvido priorizando a recuperação da energia de correlação dos elétrons de valência. As funções que possuem a mesma contribuição a energia de correlação são agrupadas em um mesmo estágio.

Funções difusas podem ser adicionadas a um conjunto de base “cc” através da adição do prefixo “aug-”. Funções contraídas (com expoentes grandes) também podem ser adicionadas. Elas possuem acrônimos do tipo: cc-pCVXZ, com X = D, T, Q e 5).

Dessa forma, a função de base cc-pVTZ, tem seu acrônimo oriundo de “*correlation consistent polarized Valence Triple Zeta*”.

3.3. Teoria, Cargas e Dipolos QTAIM.

A teoria QTAIM^{4,17,18,19}, é uma poderosa ferramenta de extensão da mecânica quântica que permite definir átomos em moléculas, e através da soma das contribuições de cada átomo, calcular propriedades moleculares.

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

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

¹⁵J. Almlöf and P.R. Taylor “*General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first row and second row atoms*”, *J. Chem Phys.* **86**, 407 (1987)

¹⁶T.H. Dunning Jr. “*Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen*” *J. Chem Phys.*, **90** (1989).

¹⁷Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8385.

¹⁸Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carroll, M. T.; MacDougall, P. J.; Wiberg, K. B. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 1142.

¹⁹Matta, C. F.; Gillespie, R. J. *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 1141.

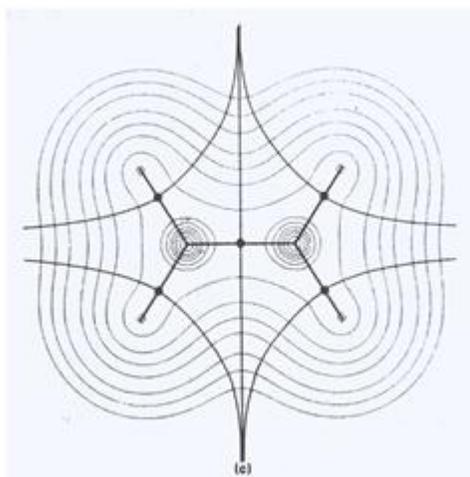


Figura 1. Mapa de contorno para o etileno

A densidade, sendo uma grandeza escalar, ou seja, a cada ponto espacial está associado um valor, pode ter uma análise complicada, sobretudo em três dimensões. Neste sentido é conveniente se tomar a sua primeira derivada, a qual dá origem ao campo vetor gradiente, $\vec{\nabla} \rho(\vec{r})$. Assim, cada ponto do espaço está associado a um valor e a uma direção, de maneira a criar uma estrutura topológica mais simples de ser interpretada, conforme mostra a *Figura 2*.

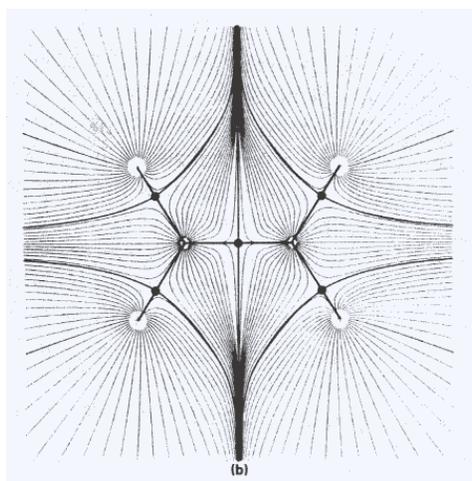


Figura 2. Campo vetor gradiente (bidimensional) e superfícies de fluxo zero para o etileno.

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

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

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

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

$$q_i = Z_i - \int_i \rho(\vec{r}') d\tau \quad (9)$$

As cargas atômicas obtidas através dessa teoria possuem dois atributos muito importantes a serem considerados no cálculo dessas quantidades: 1) A soma das cargas de todos os átomos de uma molécula neutra é nula; 2) a densidade eletrônica a ser utilizada pode ser obtida tanto por cálculos *ab initio* e DFT como experimentalmente, por difração eletrônica ou por cristalografia de Raios-X.

Uma vez que a distribuição eletrônica da maioria dos átomos nas moléculas não é simétrica, o centróide de carga eletrônica não coincide com a posição do núcleo, o que acaba gerando um dipolo atômico. Neste sentido, o momento dipolar do átomo i é obtido integrando-se o produto da densidade eletrônica por um vetor r'_i , centrado no núcleo deste átomo:

$$\vec{m}_i = -e \int_i \vec{r}_i' \rho(\vec{r}') d\tau \quad (10)$$

3.4. Momento Dipolar Molecular

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

As componentes Cartesianas do momento dipolar molecular podem ser representadas por¹⁸:

$$p_r = \sum_i q_i r_i + \sum_i m_{i,r} \quad (11)$$

Onde r_i é o valor da coordenada Cartesiana r (x , y ou z) do i -ésimo átomo na molécula, e q_i e $m_{i,r}$ são, respectivamente, a carga e a componente do momento de dipolo atômico.

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

Uma vez interessado na alteração da estrutura eletrônica, é conveniente tomar a primeira derivada do momento dipolar molecular. Através da derivada de uma determinada componente Cartesiana do momento dipolar molecular em relação ao deslocamento de um dado átomo α em uma dada direção do sistema Cartesiano de coordenadas, obtêm-se as equações:

$$p_{.xx}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} = q_\alpha + \sum_i x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_\alpha} \quad (12)$$

e

$$p_{yx}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} = \sum_i y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_\alpha} \quad (13)$$

A equação 12, que representa a variação da componente x do momento dipolar molecular quando se desloca o átomo α na mesma direção do sistema Cartesiano de coordenadas, é composta por três termos denominados respectivamente de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. A equação 13, que representa a variação da componente y do momento dipolar molecular quando se desloca o átomo α na direção x do sistema Cartesiano de coordenadas é composta por dois termos denominados respectivamente de fluxo de carga e fluxo de dipolo.

Derivando-se cada componente Cartesiana do momento dipolar em relação aos deslocamentos do átomo α nas três possíveis direções do sistema Cartesiano, se obtêm o tensor polar atômico^{20,21} deste átomo, o qual é representado pela matriz a seguir. Este tensor possui a informação de como a estrutura eletrônica molecular se altera quando um determinado átomo da molécula se desloca em relação à sua posição de equilíbrio.

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(\alpha)} & p_{xy}^{(\alpha)} & p_{xz}^{(\alpha)} \\ p_{yx}^{(\alpha)} & p_{yy}^{(\alpha)} & p_{yz}^{(\alpha)} \\ p_{zx}^{(\alpha)} & p_{zy}^{(\alpha)} & p_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix} \quad (14)$$

Cada elemento da matriz acima pode ser decomposto nas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF, conforme foi observado nas equações 12 e 13. Assim, o tensor polar atômico é decomposto em três matrizes e é dado por:

²⁰Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1040.

²¹Biarge, J. F.; Herranz, J.; Morcillo, J. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. Ser. A* **1961**, *57*, 81.

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} q_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & q_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & q_\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix}, \quad (15)$$

Onde cada uma delas representa uma das três contribuições do modelo CCFDF. O tensor polar molecular é a justaposição dos tensores polares atômicos e contém a informação de como a estrutura eletrônica molecular se modifica durante os movimentos vibracionais de todos os átomos que constituem a molécula. Este tensor é dado por:

$$\mathbf{P}_X = \left\{ \mathbf{P}_X^{(1)}, \mathbf{P}_X^{(2)}, \dots, \mathbf{P}_X^{(N)} \right\}, \quad (16)$$

Onde N é o número de átomos na molécula. Usando a equação 15, o tensor polar molecular também pode ser reescrito em termos das três contribuições do modelo CCFDF, conforme a equação a seguir:

$$\mathbf{P}_X = \mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(CF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \quad (17)$$

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

$$\overline{P_\alpha} = \frac{1}{3} \left(P_{xx}^{(\alpha)} + P_{yy}^{(\alpha)} + P_{zz}^{(\alpha)} \right) \quad (18)$$

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

A derivada média do momento dipolar, ou terço do traço do tensor polar atômico, gerou interesse para químicos porque têm propriedades matemáticas semelhantes às propriedades de cargas atômicas. Inclusive Cioslowski²² propôs que o terço do traço do tensor polar atômico seja chamado de carga GAPT (do inglês, *Generalized Atomic Polar Tensor*).

Outra grandeza invariante do APT é a anisotropia atômica, definida por:

$$\beta_{\alpha}^2 = \frac{1}{2} \left[\left(p_{xx}^{(\alpha)} - p_{yy}^{(\alpha)} \right)^2 + \left(p_{yy}^{(\alpha)} - p_{zz}^{(\alpha)} \right)^2 + \left(p_{zz}^{(\alpha)} - p_{xx}^{(\alpha)} \right)^2 \right] + \frac{3}{2} \left(p_{xy}^{(\alpha)2} + p_{yz}^{(\alpha)2} + p_{xz}^{(\alpha)2} + p_{zx}^{(\alpha)2} + p_{yx}^{(\alpha)2} + p_{zy}^{(\alpha)2} \right) \quad (19)$$

A anisotropia atômica pode ser outra ferramenta importante para a interpretação do tensor polar atômico, uma vez que a mesma contém em sua expressão elementos matriciais que se encontram fora da diagonal. Sua análise pode ser feita de maneira complementar aos dados obtidos da derivada média do momento dipolar.

3.5. Cálculo das Derivadas que Constituem as Contribuições de Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo do Modelo CCFDF Utilizando Cargas e Dipolos QTAIM.

A contribuição fluxo de carga possui a derivada da carga de cada átomo i da molécula em relação ao deslocamento de um determinado átomo α em relação à sua posição de equilíbrio ao longo de cada eixo Cartesiano r , conforme pode ser observado nas equações 12 e 13. Esta derivada pode ser calculada numericamente através da equação:

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_{\alpha}} = \frac{q_i^{(+)} - q_i^{(-)}}{2\Delta r_{\alpha}} \quad (20)$$

²²Cioslowski, J., J. Am. Chem. Soc., **1989**, 11, 8333.

onde q_i^+ e q_i^- são respectivamente, a carga do átomo i após seu deslocamento na direção positiva de $r(x, y, z)$ e após o deslocamento na direção negativa. Este deslocamento do átomo α em ambos sentidos de cada eixo Cartesiano em relação à sua posição de equilíbrio é realizado para simular o movimento vibracional deste átomo na molécula. Esta derivada é uma medida da alteração da carga em cada átomo i provocado pelo movimento do átomo α a partir de sua posição de equilíbrio.

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

$$\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_\alpha} = \frac{m_{i,r}^{(+)} - m_{i,r}^{(-)}}{2\Delta r_\alpha} \quad (21)$$

Onde $m_{i,r}^+$ e $m_{i,r}^-$ são respectivamente a componente r do momento dipolar do átomo i após o deslocamento do átomo α na direção positiva de r e após o deslocamento na direção negativa. Esta derivada é uma medida da alteração do dipolo em cada átomo i provocada pelo movimento do átomo α a partir de sua posição de equilíbrio.

As derivadas das equações 20 e 21 são utilizadas para calcular os fluxos de carga e de dipolo que compõem as equações 12 à 15.

3.6. Conversão das Derivadas do Momento Dipolar de Coordenadas Cartesianas para Coordenadas Normais e o Cálculo de Intensidades Vibracionais.

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

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_X \mathbf{L}' = \left(\mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(CF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \right) \mathbf{L}' \quad (22)$$

Onde \mathbf{P}_Q é o tensor polar molecular em coordenadas normais convertido através da matriz \mathbf{L}' ²³.

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

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_Q^{(C)} + \mathbf{P}_Q^{(CF)} + \mathbf{P}_Q^{(DF)} \quad (23)$$

Supondo que a vibração seja harmônica e que a variação do momento dipolar com respeito à geometria molecular seja linear para pequenas distorções em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade (A_i) está relacionada com o quadrado da derivada do momento dipolar molecular com respeito à i -ésima coordenada normal (Q_i) por:

$$A_i = \left(N_A \pi / 3c^2 \right) \left(\partial \bar{p} / \partial Q_i \right)_{Q_i=0}^2 \quad i = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (24)$$

sendo N_A e c , respectivamente, o número de Avogadro e a velocidade da luz no vácuo.²⁴

3.7. Interpretação Física das Contribuições de Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo do Modelo CCFDF.

O modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap (CCFO)⁵, foi utilizado de maneira preponderante por muitos grupos de pesquisa na tentativa de melhor compreender alterações nas distribuições eletrônicas de moléculas durante suas vibrações, através da utilização de tensores polares obtidos a partir de intensidades no espectro infravermelho molecular. O tensor polar atômico é expresso como uma soma de três termos. Os dois primeiros são a carga e o fluxo de carga, os quais são atribuídos ao modelo clássico de cargas atômicas e possuem interpretação física simples. O último

²³Wilson, E. B.; Decius J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York, 1955.

²⁴Overend, J., *Quantitative Intensity Studies and Dipole Moment Derivatives in Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M., Elsevier, New York, 1963; Chapter 10.

termo é a sobreposição (*overlap*), o qual é considerado uma interferência quântica originada pela sobreposição do conjunto de funções de base utilizadas na descrição do sistema. Este termo contribui significativamente em relação aos termos clássicos, mas não apresenta uma interpretação física clássica.

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

4. CÁLCULOS

As geometrias moleculares foram otimizadas utilizando o programa GAUSSIAN03²⁵ para ambos os conjuntos de métodos de correlação e funções de base [MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ] em uma estação de trabalho AMD 64 *Opteron*. As coordenadas cartesianas otimizadas foram então posteriormente utilizadas para o cálculo das frequências vibracionais e intensidades das bandas fundamentais do espectro infravermelho pelo programa GAUSSIAN03. Como resultados desse cálculo são obtidos também os tensores polares (obtidos diretamente pela função de onda) e a matriz Hessiana.

O programa MORPHY98²⁶, através das funções de onda obtidas pelo GAUSSIAN03, foi utilizado para calcular as cargas e dipolos atômicos QTAIM, para posições de equilíbrio e para geometrias distorcidas, deslocando cada átomo da molécula de 0,01 Å ao longo de cada eixo cartesiano (nos sentidos positivo e negativo). As cargas e dipolos atômicos são então utilizados pelo programa PLACZEK^{27,28} para calcular as derivadas do momento dipolar molecular, assim como suas componentes de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo em coordenadas cartesianas, (equações 12 – 17).

As conversões entre sistemas de coordenadas são realizadas para as derivadas do momento dipolar. As grandezas são transformadas de coordenadas cartesianas para coordenadas normais, que descrevem as bandas e têm aplicação direta em fenômenos vibracionais. As derivadas do momento dipolar molecular para cada modo normal de vibração são utilizadas para estimar as intensidades QTAIM /CCFDF.

²⁵GAUSSIAN03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

²⁶MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, UMIST, Manchester, England, EU (1998).

²⁷Vidal, L. N.; Vazquez, P.A.M. *Quim. Nova* **2003**, 26(4), 507.

²⁸Vidal, L. N.; Vazquez, P.A.M *Int. J. Quant. Chem.* **2005**, 103(5), 632.

O fluxograma do *Esquema 1* ilustra de maneira esquemática os cálculos necessários para a análise QTAIM/CCFDF.

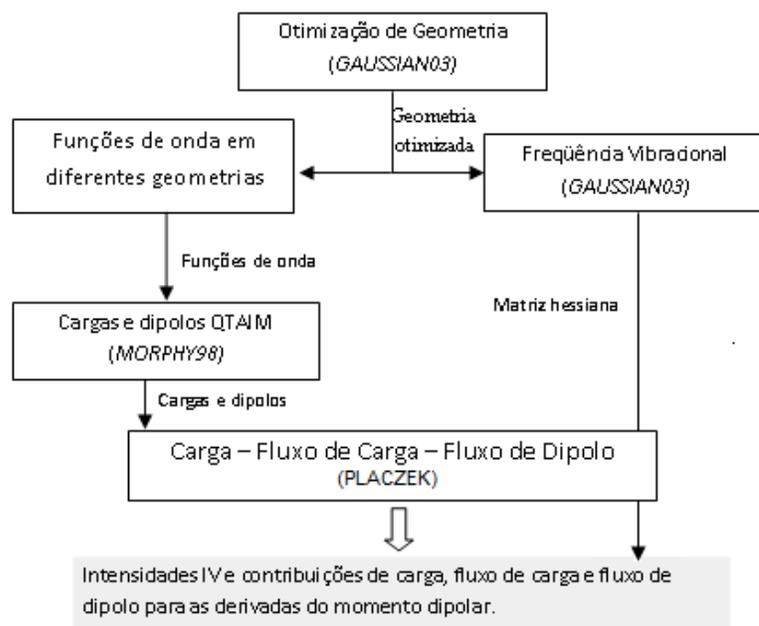
Também, durante o desenvolvimento dos cálculos foi observado que o programa MORPHY98 encontrou problemas na exatidão numérica das cargas e dipolos para o átomo central de carbono. Foram encontrados erros na integração para o átomo de carbono da ordem de 10^{-1} - 10^{-2} , enquanto para os átomos terminais os erros foram de 10^{-5} nos casos mais extremos. Isso é creditado ser devido a irregularidades na topografia de sua densidade eletrônica, que dificultaria a integração sobre o volume atômico.

Para algumas moléculas as cargas eram estimadas com um erro grosseiro, como, por exemplo, para o CCl_2F_2 . A soma das cargas atômicas para uma molécula neutra deveria ser nula, no entanto o valor calculado pelo PLACZEK no nível MP2/6-311++G(3d, 3p) foi de 1,40 (u.a). Para corrigir esse problema, as cargas e os dipolos do átomo de carbono foram recalculados a partir das cargas e dipolos dos átomos terminais, através das equações 11 e 25.

$$\sum_n q_i = 0 \quad (25)$$

As *Tabelas 1 e 2* apresentam os valores de cargas e dipolos atômicos para o átomo de carbono antes e depois das correções efetuadas. As cargas e os dipolos atômicos corrigidos foram utilizados para todas as análises desta dissertação.

Para o cálculo da regra da soma sobre os tensores polares atômicos, foi desenvolvido em laboratório um programa, escrito em linguagem FORTRAN90, para realizar as operações algébricas entre as matrizes.



Esquema 1. Fluxograma para os cálculos QTAIM/CCFDF.

Tabela 1. Somatória das cargas atômicas e momentos de dipolo calculados, antes e depois da correção realizada, no nível MP2/6-311++G(3d,3p), e momentos de dipolo calculados através da função de onda.

Molécula	Σ carga (u.a)	Σ carga/corrigida (u.a)	Dipolo (Debye)	Dipolo/corrigido (Debye)	$ \rho(\text{MP2}) $ (Debye)
CCl_4	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,00
CF_2Cl_2	1,40	0,00	-0,68	-0,60	0,60
CF_3Cl	0,18	0,00	0,55	0,55	0,55
CF_4	-0,02	0,00	-0,02	0,00	0,00
CCl_3F	-0,42	0,00	-0,55	-0,50	0,50
CH_2Cl_2	-0,07	0,00	-1,64	-1,63	1,63
CH_2F_2	0,00	0,00	-2,05	-2,04	2,04
CH_3Cl	0,23	0,00	-1,94	-1,93	1,93
CH_3F	0,00	0,00	-1,93	-1,93	1,93
CH_4	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
CHCl_3	-0,18	0,00	1,03	1,05	1,05
CHF_3	-0,01	0,00	1,68	1,67	1,68

Tabela 2. Somatória das cargas atômicas e momentos de dipolo calculados, antes e depois da correção realizada, no nível QCISD/cc-pVTZ, e momentos de dipolo calculados através da função de onda.

Molécula	Σ carga (u.a)	Σ carga/corrigida (u.a)	Dipolo(Debye)	Dipolo/corrigido (Debye)	$ \rho(\text{QCISD}) $ (Debye)
CCl ₄	-0,01	0,00	0,08	0,00	0,00
CF ₂ Cl ₂	0,00	0,00	-0,44	-0,42	0,42
CF ₃ Cl	0,01	0,00	0,36	0,38	0,38
CF ₄	-0,04	0,00	-0,02	0,00	0,00
CCl ₃ F	0,02	0,00	-0,38	-0,38	0,38
CH ₂ Cl ₂	-0,11	0,00	-1,67	-1,66	1,66
CH ₂ F ₂	-0,01	0,00	-1,91	-1,90	1,90
CH ₃ Cl	0,01	0,00	-1,91	-1,91	1,91
CH ₃ F	-0,01	0,00	-1,81	-1,82	1,82
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CHCl ₃	0,00	0,00	1,08	1,10	1,10
CHF ₃	0,01	0,00	1,58	1,59	1,59

5. Resultados e Discussões

5.1 Cargas atômicas, dipolos atômicos e momento dipolar molecular.

As moléculas abordadas neste trabalho podem ser agrupadas de acordo com seus grupos pontuais. As moléculas do grupo CX_4 pertencem ao grupo pontual T_d , as moléculas do grupo CX_2Y_2 pertencem ao grupo pontual C_{2v} e as moléculas do grupo CXY_3 pertencem ao grupo pontual C_{3v} . As moléculas foram orientadas no plano Cartesiano de forma que o momento de dipolo molecular total estivesse totalmente alinhado com o eixo Cartesiano z , como a *Figura 3* mostra.

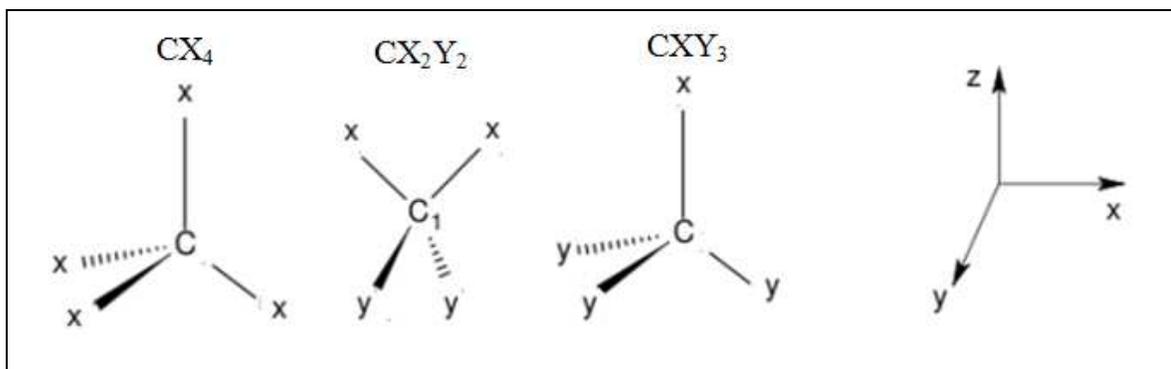


Figura 3. Orientação das moléculas abordadas no plano Cartesiano.

As cargas e dipolos dos átomos que constituem clorofluorometanos, calculados utilizando a teoria QTAIM, são apresentados nas *Tabelas 3* e *4* para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ.

Tabela 3. Cargas e dipolos QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) nas geometrias de equilíbrio em unidades atômicas (u.a).

Molécula	q_C	q_H	q_F	q_{Cl}	$m_{C,Z}$	$m_{Ha,Z}$	$m_{Hb,Z}$	$m_{Fa,Z}$	$m_{Fb,Z}$	$m_{Cla,Z}$	$m_{Clb,Z}$
CH ₄	0,09	-0,02	---	---	0,00	-0,14	0,05	---	---	---	---
CH ₃ F	0,64	0,00	-0,64	---	0,60	0,06	---	0,17	---	---	---
CH ₂ F ₂	1,22	0,03	-0,64	---	0,76	0,08	---	0,14	---	---	---
CHF ₃	1,85	0,08	-0,64	---	-0,75	-0,12	---	-0,11	---	---	---
CF ₄	2,51	---	-0,63	---	0,00	---	---	0,30	-0,10	---	---
CH ₃ Cl	0,19	0,02	---	-0,25	0,16	0,06	---	---	---	-0,21	---
CH ₂ Cl ₂	0,27	0,06	---	-0,20	0,19	0,09	---	---	---	-0,07	---
CHCl ₃	0,34	0,10	---	-0,14	-0,16	-0,12	---	---	---	0,02	---
CCl ₄	0,40	---	---	-0,10	0,00	---	---	---	---	-0,22	0,07
CClF ₃	1,96	---	-0,62	-0,09	-0,60	---	---	-0,11	---	-0,18	---
CCl ₂ F ₂	1,42	---	-0,62	-0,10	0,69	---	---	0,17	---	0,11	---
CCl ₃ F	0,90	---	-0,61	-0,10	0,59	---	---	0,24	---	0,07	---

Tabela 4. Cargas e dipolos (u.a) QTAIM/QCISD/cc-pVTZ nas geometrias de equilíbrio.

Molécula	q_C	q_H	q_F	q_{Cl}	$m_{C,Z}$	$m_{Ha,Z}$	$m_{Hb,Z}$	$m_{Fa,Z}$	$m_{Fb,Z}$	$m_{Cla,Z}$	$m_{Clb,Z}$
CH ₄	0,01	0,00	---	---	0,00	-0,15	0,05	---	---	---	---
CH ₃ F	0,65	0,02	-0,70	---	0,69	0,05	---	0,29	---	---	---
CH ₂ F ₂	1,31	0,05	-0,70	---	0,87	0,08	---	0,21	---	---	---
CHF ₃	2,02	0,09	-0,70	---	-0,84	-0,13	---	-0,15	---	---	---
CF ₄	2,79	---	-0,70	---	0,00	---	---	0,41	-0,14	---	---
CH ₃ Cl	0,14	0,04	---	-0,27	0,22	0,06	---	---	---	-0,15	---
CH ₂ Cl ₂	0,26	0,09	---	-0,21	0,26	0,09	---	---	---	-0,05	---
CHCl ₃	0,36	0,12	---	-0,16	-0,22	-0,14	---	---	---	0,01	---
CCl ₄	0,47	---	---	-0,12	0,00	---	---	---	---	-0,17	0,06
CClF ₃	2,21	---	-0,69	-0,13	-0,63	---	---	-0,15	---	-0,11	---
CCl ₂ F ₂	1,64	---	-0,69	-0,13	0,75	---	---	0,25	---	0,07	---
CCl ₃ F	1,05	---	-0,68	-0,12	0,66	---	---	0,39	---	0,04	---

É importante destacar que esses valores foram calculados anteriormente por Viçozo³ no nível MP2/6-311++G(3d,3p), sem utilizar o programa MORPHY98. Pouca mudança é vista para as cargas atômicas e os dipolos calculados neste trabalho e a referência 3. O método QCISD/cc-pVTZ prevê cargas e dipolos atômicos para os clorofluorometanos que de maneira geral superestimam os calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p). Parâmetros como cargas e dipolos atômicos são utilizados no cálculo de intensidades fundamentais (equação 24) no infravermelho, portanto espera-se que diferenças nesses parâmetros sejam propagadas nos parâmetros do espectro vibracional.

5.2 Intensidades de Bandas Fundamentais no Espectro Infravermelho.

Para escolher quais medidas experimentais possuem precisão e exatidão suficiente para se realizar uma comparação significativa, três critérios de qualidade foram usados: 1) As intensidades deveriam ter sido medidas para todas as bandas fundamentais da molécula 2) Estimativas de erros originados de desvios da lei de Beer deveriam estar incluídas 3) No caso de moléculas contendo átomos de hidrogênio, as intensidades das bandas e as estimativas de erro deveriam ser medidas para pelo menos dois isotopômeros. Para cloro e fluorometanos dados de intensidade isotopomérica permitem controle da qualidade dos dados medidos através da regra da soma de intensidade G^{29} , ou pela propriedade de invariância isotópica dos elementos do tensor polar atômico²⁰. Os dados relativos ao metano foram retirados de quatro estudos experimentais diferentes^{30,31,32,33}. Os dados relativos ao fluoreto de metila são de Overend e colaboradores³⁴, ao fluoreto de metileno de Kondo et al.³⁵ e ao fluorofórmio de Kim e King.³⁶ Os valores do tetrafluorometano são uma média de medidas feitas por três grupos de pesquisadores^{32,37,38} os valores para o cloreto de metila são uma média de medidas feitas por Russell et al.³⁴, Dickson et al.³⁹ e Saeki e colaboradores.⁴⁰ Para o cloreto de metileno os valores foram retirados de Saeki e colaboradores⁴¹ enquanto os dados relativos ao clorofórmio são médias de resultados obtidos por dois grupos de pesquisa.^{42,43} Para o tetracloreto de carbono, os resultados foram obtidos da referência 42. Valores médios de diversas referências foram utilizados para CF_3Cl ^{44,45}, CF_2Cl_2 ^{46,47,48} e $CFCl_3$.^{44,46,49,50,51}

²⁹Crawford, B. L. J. Chem. Phys. **1952**, 20, 977.

³⁰Heicklen J. Spectrochim. Acta A **1961**, 17, 201.

³¹Bode, J. H. G.; Smit, W. M. A. J. Phys. Chem.. **1980**, 84, 198.

³²Saëki, S.; Mizuno, M.; Kondo, K. Spectrochim. Acta A **1976**, 32, 403.

³³Kim, K. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **1987**, 37, 107.

³⁴Russell, J. W.; Needham, C. D.; Overend, J. J. Chem. Phys. **1966**, 45, 3383.

³⁵Kondo, S.; Nakanaga, T.; Saeki, S. J. Chem. Phys. **1980**, 73, 5409.

³⁶Kim, K.; King, W. T. J. Chem. Phys. **1980**, 73, 5591.

³⁷Roehl, C. M.; Boglu, D.; Moortgat, G. K.; Geophysical Research Letters **1995**, 22, 815.

³⁸Schurin, B. J. Chem. Phys. **1959**, 30, 1.

³⁹Dickson, A. D.; Mills, I. M.; Crawford, Jr., B. J. Chem. Phys. **1957**, 27, 445.

⁴⁰Kondo, S.; Koga, Y.; Nakanaga, T.; Saeki, S. Bull. Chem. Soc. Jpn **1983**, 56, 416.

⁴¹Saeki, S.; Tanabe, K. Spectrochim. Acta A **1969**, 25, 1325.

⁴²Tanabe, K.; Saeki, S. Spectrochim. Acta A **1970**, 26, 1469.

⁴³Kim, K.; King, W. T. J. Chem. Phys. **1984**, 80, 978

⁴⁴Golden, W. G.; Horner, D.; Overend, J. J. Chem. Phys. **1978**, 68, 964.

⁴⁵Person, W. B.; Rudys, S. K.; Newton, J. H. J. Phys. Chem. **1975**, 79, 2525.

Essas medidas experimentais foram escolhidas cuidadosamente, uma vez que para algumas moléculas existem diversos valores relatados na literatura. Alguns desses valores são muito antigos e não possuem a mesma qualidade de medidas mais novas. A *Tabela 5* faz uma comparação entre as intensidades das bandas calculadas para o espectro infravermelho utilizando o método QTAIM/CCFDF, com aquelas calculadas diretamente da função de onda, para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p), QCISD/cc-pVTZ (GAUSSIAN03), e com aquelas obtidas experimentalmente.

Tabela 5. Intensidades experimentais, MP2/6-311++G(3d, 3p), QCISD/cc-pVTZ, MP2/QTAIM e QCISD/QTAIM.

EXPERIMENTAL		MP2 6-311++G(3d, 3p)	QCISD cc-pVTZ	MP2/QTAIM	QCISD/QTAIM
CH ₄					
	$\nu_i(\text{cm}^{-1})$	$A_i(\text{km/mol})^a$	$A_i(\text{km/mol})$	$A_i(\text{km/mol})$	$A_i(\text{km/mol})$
3	3019,0	67,5±1,5	54,4	69,6	69,3
4	1311,0	33,5±0,8	30,8	30,5	30,5
CH ₃ F					
1	3031,2	24,7±2,5	31,9	29,3	32,0
2	1490,2	0,9±0,3	1,6	3,1	1,6
3	1059,2	95,0±9,5	103,7	99,3	103,7
4	3131,5	61,0±6,1	46,1	70,6	43,7
5	1497,8	8,7±0,9	9,0	5,4	8,8
6	1206,4	2,6±0,3	2,7	3,2	2,6
CH ₂ F ₂					
1	2948,0	22,4±11,2	37,7	43,8	37,7
2	1508,0	0,0±0,3	0,4	1,4	0,4
3	1111,2				
7	1178,3	333,9±41,6	365,3	350,2	365,1
9	1090,1				
4	528,5	4,8±0,3	4,8	5,3	4,8
6	3014,0	42,2±4,2	23,5	40,9	23,5
8	1435,0	10,3±0,5	12,7	23,3	12,7
CHF ₃					
1	3035,0	23,9±0,4	22,2	35,1	22,2
2	1141,4	626,8±6,6	697,4	633,5	689,2
5	1157,3				
3	700,1	12,1±0,2	12,1	14,7	12,1
4	1377,8	82,0±0,3	75,2	130,7	73,8
6	507,8	4,2±0,1	4,2	6,0	4,0
CF ₄					
3	1298,0	1243,9±38,5	1215,2	1220,2	1215,5

⁴⁶Varanasi, P.; Ko, F. K. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1977**, *17*, 385.

⁴⁷Varanasi, P.; Chudmani S. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1988**, *39*, 193.

⁴⁸Morcillo, J.; Zamarano, L. J.; Heredia, J. M. V. *Spectrochim. Acta A* **1966**, *22*, 1969.

⁴⁹Li, Z.; Varanasi, P. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1994**, *52*, 137.

⁵⁰Names, R.; Silvaggio, P. M.; Boese, R. W. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1980**, *23*, 211.

⁵¹Goldman, A.; Bonomo, F. S.; Murcray, D. G.; *Ap. Opt.* **1976**, *15*, 2305.

4	632,0	13,0±0,7	10,5	17,3	10,5	17,3
CH ₃ Cl						
1	2966,8	19,4±1,1	22,3	23,3	22,3	23,3
2	1354,9	7,6±0,6	12,3	13,7	12,3	13,7
3	732,1	23,44±0,7	23,7	24,3	23,7	24,3
4	3041,8	10,23±0,9	5,4	12,0	5,4	11,9
5	1454,6	11,85±0,7	10,1	9,8	10,1	9,8
6	1015,0	3,94±0,3	4,5	4,1	4,5	4,1
CH ₂ Cl ₂						
1	3137,0	6,9±0,5	4,9	8,2	4,9	8,2
2	1430,0	0,6±0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
3	714,0	8,0±0,4	10,1	12,4	10,1	12,4
4	1155,0	0,6±0,1	0,4	0,5	0,0	0,
6	3195,0	0±0	0,6	0,1	0,6	0,1
7	896,0	1,2±0,1	1,4	0,9	1,4	0,9
8	1268,0	26,2±1,2	41,0	42,6	41,0	42,5
9	757,0	95,0±8,0	123,9	117,6	123,9	117,6
CHCl ₃						
1	3034,0	0,3±0,1	1,6	0,0	1,7	0,0
2	678,0	4,4±0,6	3,0	5,3	3,0	5,3
3	366,0	0,5±0,1	0,1	0,4	0,1	0,4
4	1219,0	30,8±2,0	44,1	47,0	44,1	47,0
5	773,0	222,4±8,0	271,9	264,1	272,2	264,1
6	262,0	0,1±0,1	0,0	0,2	0,0	0,22
CCl ₄						
3	793,0	322±60	408,3	412,6	408,2	412,5
4	310,0	0,2±0,5	0,5	0,0	0,4	0,0
CClF ₃						
1	1109,0	493,9±28	480,9	473,4	481,0	471,3
2	785,0	31,5±1,8	22,8	34,3	22,8	34,3
3	476,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	1212,0	593,5±33,6	558,3	587,6	558,4	587,7
5	562,0	3,3±0,2	2,1	5,0	2,1	5,1
6	348,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
CCl ₂ F ₂						
1	1095,0	284,3±4,4	279,5	293,3	280,9	293,3
2	442,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1
3	665,0	12,3	7,7	11,5	9,6	11,5
4	261,0	2,6	0,2	0,0	1,6	0,0
6	1152,0	183,3±3,2	192,0	211,6	192,0	211,7
7	475,0	0,1	0,0	0,0	0,9	0,0
8	915,0	324,8±7,2	375,3	375,2	375,5	375,2
9	432,0	0,1	0,0	0,5	0,3	0,5
CCl ₃ F						
1	1085,0	158,±6,3	159,8	179,3	159,8	179,4
2	539,0	1,1	0,9	1,5	0,9	1,5
3	347,0	0,3	0,4	0,0	0,4	0,0
4	846,0	394,6±31,9	465,1	468,7	465,2	468,7
5	384,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2
6	243,0	0,0	0,2	0,0	0,19	0,0

Também calculados a partir da *Tabela 5*, os valores de rms individuais para cada molécula mostram que o QCISD/cc-pVTZ, possui uma acordo melhor com os dados

experimentais para a maioria das moléculas. A *Tabela 6* apresenta os valores de erros rms calculados para cada molécula nos dois níveis de cálculo. O erro experimental está incluído.

Tabela 6. Valores de rms (em km/mol) calculados individualmente para cada molécula e erro total, para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ. Erros experimentais estão incluídos.

Molécula	MP2/6-311++G(3d, 3p)	QCISD/cc-pVTZ	Erro experimental
CH ₄	9,5	2,6	1,2
CH ₃ F	7,6	5,0	14,7
CH ₂ F ₂	16,2	12,2	17,7
CHF ₃	31,7	22,6	3,0
CF ₄	20,4	17,0	27,2
CH ₃ Cl	3,1	3,2	0,8
CH ₂ Cl ₂	11,5	10,0	3,1
CHCl ₃	21,0	18,3	3,4
CCl ₄	61,0	64,1	42,4
CClF ₃	15,7	8,8	21,9
CCl ₂ F ₂	18,3	20,7	5,2
CCl ₃ F	28,8	31,5	23,0
TOTAL	21,2	20,0	14,4

Os valores de rms (21,2 e 20,0 km.mol⁻¹ para MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ, respectivamente), indicam que ambos os métodos são semelhantes (diferença de 1,23 km.mol⁻¹). Em especial para o metano e fluorometanos (erros de 2,6; 5,0; 12,2 e 22,6 km.mol⁻¹, para CH₄, CH₃F, CH₂F₂, CH₃F, respectivamente), o método QCISD/cc-pVTZ é notavelmente superior.

No entanto, à medida que átomos de cloro substituem átomos de hidrogênio à qualidade do cálculo QCISD/cc-pVTZ parece decair rapidamente, apresentando valores de rms semelhantes aos do método MP2/6-311++G(3d, 3p). Esse comportamento poderia ser explicado pelo número de elétrons do cloro, que se encontra no terceiro período da tabela periódica. Ambos os níveis de cálculo utilizam a aproximação de *frozen core*, ou seja, os orbitais mais internos dos átomos se mantêm duplamente

ocupados durante os processos de cálculo para todos os determinantes de *Slater* gerados. Para átomos mais pesados, como o cloro, o programa *ab initio*, pode não atribuir ao *core* os orbitais corretos. Aparentemente o erro devido à aproximação domina as demais fontes de erro, igualando os erros totais.

Valores de erro rms calculados entre intensidades utilizando o método QTAIM/CCFDF, com aquelas calculadas diretamente da função de onda, nos níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ, se mostraram praticamente nulos (0,016 e 0,018 km.mol⁻¹, respectivamente). Houve uma melhora significativa entre os resultados apresentados aqui e os apresentados por Viçozo³, que encontrou um erro rms de 5,6 km.mol⁻¹ para a mesma comparação. É importante destacar que no trabalho da referencia 3, o programa MORPHY98 não foi utilizado, e a correção das cargas e dipolos para o átomo de carbono mencionada na seção “CÁLCULOS” não foi realizada.

Esses resultados, entre outras informações, apontam que o modelo CCFDF, utilizando os parâmetros QTAIM, é capaz de estimar com uma ótima concordância intensidades de bandas do espectro vibracional. Assim é coerente que as alterações nas distribuições de cargas eletrônicas que ocorrem durante as vibrações moleculares podem ser bem representadas pelas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. O gráfico da *Figura 4* mostra que ambos os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ, apresentam uma boa concordância com os valores experimentais.

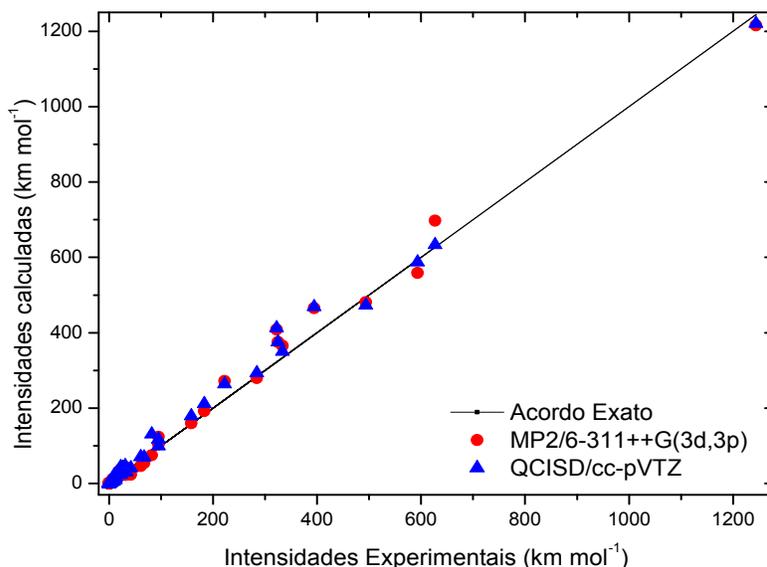


Figura 4. Gráfico das intensidades I.V. MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ vs. experimentais.

5.3. Comparação entre os métodos MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ.

A comparação entre os métodos MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ pode se feita de diversas maneiras. Aqui se toma como parâmetro a derivada média do momento dipolar, uma vez que ela é descrita simplesmente como um terço do traço. Também é relevante apontar que quando as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo da derivada média do momento dipolar se anulam mutuamente, a derivada média do momento dipolar representa cargas atômicas de fluxo zero.

A Tabela 7 apresenta as derivadas médias do momento dipolar dos níveis MP2/6-311++G(3d,3p), QCISD/cc-pVTZ e experimentais para o metano⁵², os fluorometanos^{53,54,55,56,35,57,36,58}, os clorometanos^{59,40,60,43,61,62} e clorofluorometanos⁶³.

⁵²A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R. Custódio, R.E. Bruns, J. Phys. Chem. 102 **1998** 4615.

⁵³J.H. Newton, W.B. Person, J. Chem. Phys. 64, **1976**, 3036.

⁵⁴E. Suto, H.P. Martins F, R.E Bruns, J Mol. Struct. (Theochem) 282, **1993**, 81.

⁵⁵S. Kondo, S. Saeki, J. Chem. Phys. 76, **1982**, 809.

⁵⁶E. Suto, R.E. Bruns, B.B. Neto, J. Phys. Chem. 95, **1991**, 9716.

⁵⁷S. Kondo, S. Saeki, J. Chem. Phys. 74, **1981**, 6603.

⁵⁸A.E. de Oliveira, R.L.A Haiduke, R.E. Bruns, Spectrochim. Acta A 56, **2000**, 1329.

⁵⁹H. P. Martins F, R.E. Bruns, J. Phys. Chem. 97, **1993** 4345.

⁶⁰H. P. Martins F, J.B.L. de Oliveira, R.E. Bruns, J. Mol. Struct. (Theochem) 335, **1995**, 113.

⁶¹E. Suto, M.M.C. Ferreira, R.E. Bruns, J. Comput. Chem. 12, **1991**, 885.

Tabela 7. Derivadas médias do momento dipolar e suas contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF) e fluxo de dipolo (DF) (u.a), nos níveis MP2/6-311++G(3d, 3p), QCISD/cc-pVTZ e experimentais.

	MP2/6-311++G (3p, 3d)				QCISD/cc-pVTZ				EXP.
	C	CF	DF	(C+CF+DF)	C	CF	DF	(C+CF+DF)	
CH₄									
C	0,086	-0,485	0,400	0,002	0,013	-0,354	0,362	0,021	0,016
H	-0,021	0,121	-0,100	0,000	-0,003	0,089	-0,091	-0,005	-0,004
CH₃F									
C	0,642	-0,491	0,399	0,550	0,650	-0,360	0,289	0,579	0,541
F	-0,644	0,158	-0,015	-0,501	-0,699	0,145	0,067	-0,487	-0,490
H	0,001	0,111	-0,127	-0,015	0,016	0,072	-0,118	-0,030	-0,017
CH₂F₂									
C	1,223	-0,546	0,411	1,088	1,314	-0,413	0,216	1,117	1,105
F	-0,644	0,157	-0,035	-0,522	-0,703	0,133	0,052	-0,517	-0,488
H	0,032	0,116	-0,170	-0,022	0,046	0,073	-0,161	-0,042	-0,018
CHF₃									
C	1,846	-0,692	0,418	1,572	2,021	-0,557	0,140	1,604	1,523
F	-0,641	0,183	-0,066	-0,524	-0,704	0,152	0,027	-0,524	-0,507
H	0,077	0,141	-0,231	-0,013	0,091	0,101	-0,222	-0,030	0,042
CF₄									
C	2,512	-0,980	0,508	2,040	2,786	-0,845	0,115	2,055	2,051
F	-0,628	0,245	-0,127	-0,510	-0,696	0,211	-0,029	-0,514	-0,512
CH₃Cl									
C	0,191	-0,189	0,275	0,277	0,140	-0,039	0,199	0,301	0,277
Cl	-0,254	-0,080	0,058	-0,275	-0,271	-0,092	0,088	-0,276	-0,271
H	0,021	0,089	-0,111	-0,001	0,044	0,044	-0,096	-0,008	-0,002
CH₂Cl₂									
C	0,271	0,232	0,081	0,585	0,255	0,357	0,002	0,614	0,531
Cl	-0,197	-0,168	0,081	-0,284	-0,214	-0,174	0,099	-0,289	-0,258
H	0,061	0,052	-0,121	-0,008	0,087	-0,004	-0,100	-0,018	-0,008
CHCl₃									
C	0,337	0,728	-0,168	0,898	0,363	0,792	-0,231	0,925	0,826
Cl	-0,145	-0,245	0,100	-0,289	-0,163	-0,246	0,113	-0,296	-0,267
H	0,097	0,008	-0,134	-0,029	0,124	-0,055	-0,107	-0,037	-0,022

⁶²A.E de Oliveira, R.E Bruns, Spectrochim. Acta A 55, **2000**, 2215.

⁶³H. P. Martins F. J.B.L. de Oliveira, P.H. Guadanini, R.E. Bruns, J. Phys. Chem. 99, **1995**, 11 357.

CCl₄									
C	0,397	1,251	-0,448	1,200	0,466	1,237	-0,491	1,212	1,043
Cl	-0,099	-0,313	0,112	-0,300	-0,117	-0,309	0,123	-0,303	-0,261
CClF₃									
C	1,958	-0,295	0,200	1,863	2,211	-0,202	-0,103	1,906	2,033
F	-0,623	0,177	-0,093	-0,539	-0,692	0,134	0,016	-0,543	-0,629
Cl	-0,090	-0,235	0,079	-0,246	-0,135	-0,199	0,068	-0,265	-0,148
CCl₂F₂									
C	1,422	0,300	-0,054	1,668	1,636	0,350	-0,268	1,718	1,636
F	-0,616	0,132	-0,069	-0,553	-0,687	0,082	0,041	-0,563	-0,585
Cl	-0,095	-0,282	0,096	-0,281	-0,131	-0,257	0,093	-0,295	-0,233
CCl₃F									
C	0,900	0,814	-0,268	1,446	1,051	0,822	-0,389	1,484	1,352
F	-0,607	0,107	-0,055	-0,556	-0,680	0,056	0,058	-0,566	-0,514
Cl	-0,098	-0,307	0,108	-0,297	-0,124	-0,292	0,110	-0,306	-0,279
rms	-----	-----	-----	0,056	-----	-----	-----	0,064	-----

Na *Figura 5* estão os valores para a derivada média do momento dipolar obtidos através dos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) (representado pelos quadrados vermelhos), QCISD/cc-pVTZ (círculos azuis) e obtidos experimentalmente (representados pela reta).

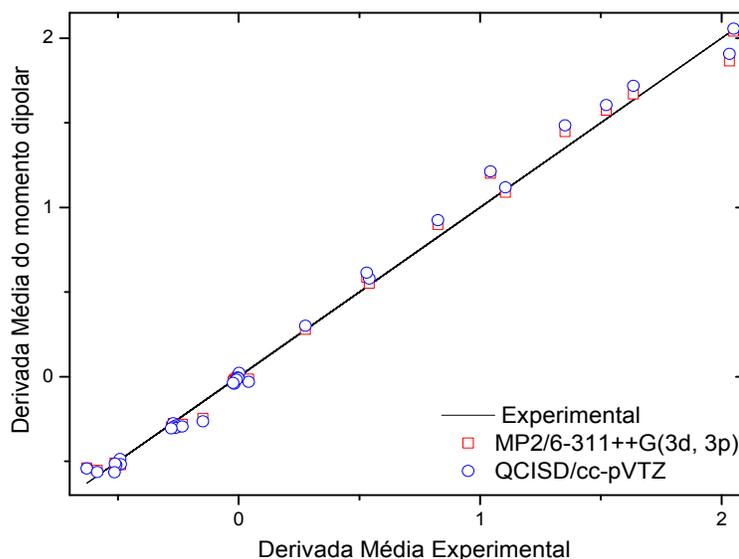


Figura 5. Derivadas médias do momento de dipolo (u.a) obtidas através de MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ vs. os valores experimentais.

Ambos os métodos descrevem muito bem os valores obtidos experimentalmente (erro rms de 0,056 e 0,064 u.a., para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ, respectivamente), ainda que os dois sejam muito semelhantes entre si. A semelhança é consistente com o que foi observado para as intensidades fundamentais no IV, que também se mostraram muito próximas para os dois métodos.

No entanto, as derivadas médias do momento dipolar, quando decompostas em termos de suas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, (*Figura 6*), têm uma maior dispersão entre os pontos. Entre aqueles pontos mais dispersos, maior parte pertence a contribuições de fluxo de dipolo. Ainda assim é observável na *Figura 5* que nas derivadas médias totais essa diferença se anula, resultando em métodos muito semelhantes.

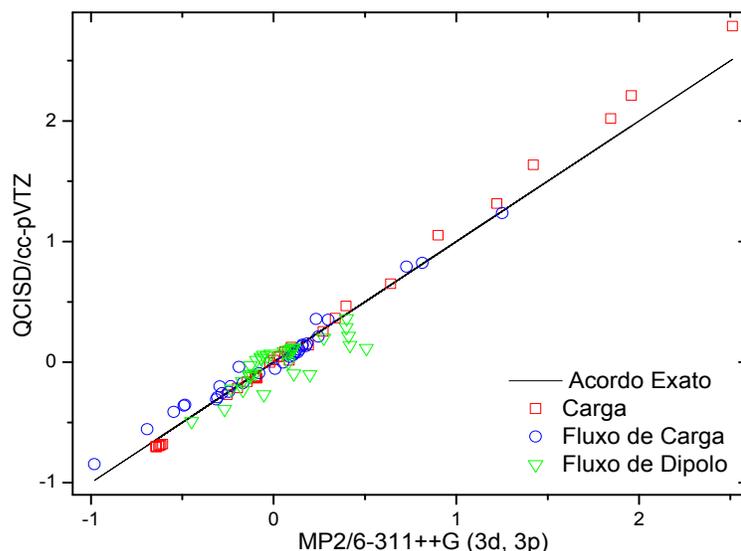


Figura 6. Contribuições CCFDF para as derivadas médias do momento dipolar (u.a) no nível MP2/6-311++G(3d,3p) vs. QCISD/cc-pVTZ.

É possível notar na *Figura 6* que os pontos do fluxo de carga do nível QCISD/cc-pVTZ se encontram acima da reta. No entanto quando são observados os pontos relacionados ao fluxo de dipolo há uma mudança, e os pontos pertencentes ao nível QCISD/cc-pVTZ se encontram abaixo da reta. Esse comportamento causa um cancelamento, e faz com que os pontos na *Figura 5* se encontrem sobrepostos ou muito próximos entre si.

A *Figura 7* mostra a correlação negativa existente entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo. Essa correlação negativa já havia sido observada anteriormente para esse grupo de moléculas no nível MP2/6-311++G9(3d,3p)³, assim como também para diferentes grupos de moléculas, como os clorofluoroetilenos⁶ e moléculas X₂CY⁷.

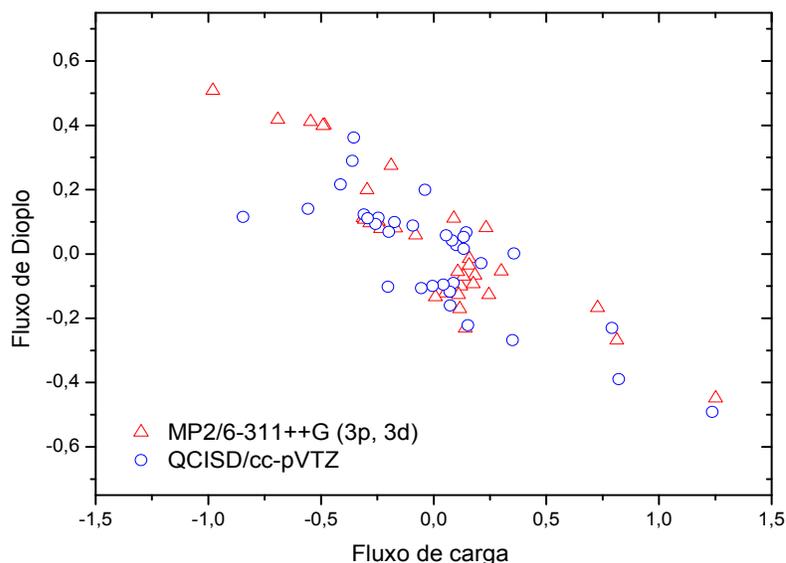


Figura 7. Contribuição de fluxo de carga vs. fluxo de dipolo para as derivadas médias do momento de dipolo (u.a), em coordenadas cartesianas.

5.4. Interpretação Física para as Derivadas Médias do Momento Dipolar.

A análise das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, para os átomos terminais das moléculas estudadas, fornece informações importantes sobre o comportamento da estrutura eletrônica molecular durante as vibrações. É possível notar que o átomo de carbono sofre a maior variação em suas derivadas médias do momento dipolar dentro do grupo de moléculas estudado. Os substituintes, no entanto, apresentam uma variação menor para essa propriedade (em especial o átomo de flúor). Uma variação nas derivadas correspondentes ao fluxo de carga é acompanhada por uma variação da componente de fluxo de dipolo no sentido contrário, para quase a totalidade dos casos. A interpretação física desse fenômeno aponta para o fato que a transferência de carga de uma região da molécula é acompanhada por uma relaxação da densidade eletrônica na mesma, que se polariza no sentido contrário. A *Figura 8* mostra os valores das contribuições CCFDF para os átomos de flúor nos clorofluorometanos.

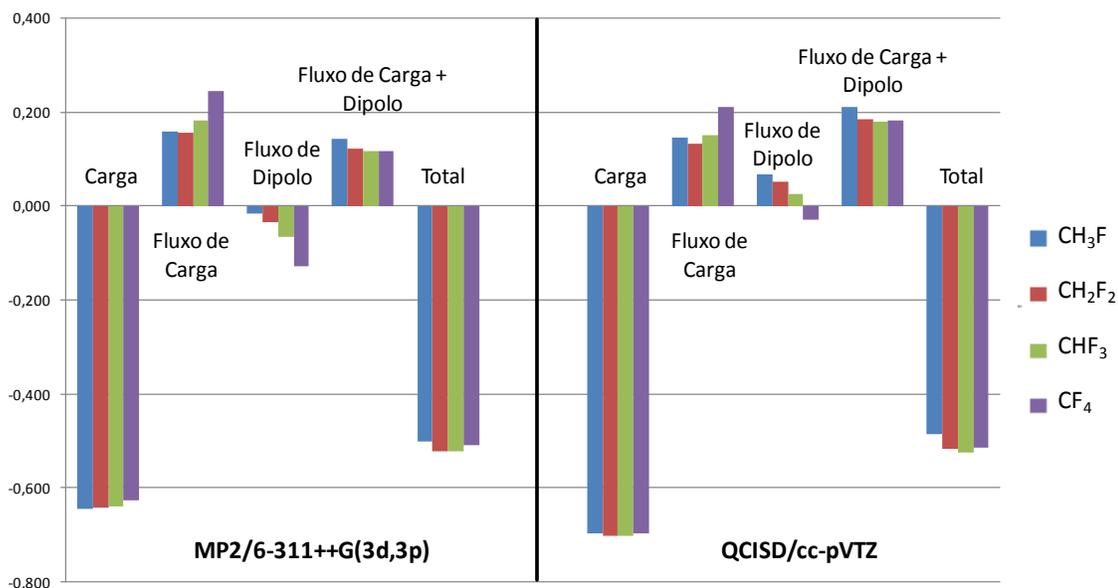


Figura 8. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de flúor, nos fluorometanos.

A *Figura 8* mostra que os átomos de flúor, para os fluorometanos, possuem um valor para a contribuição de carga constante e transferível. Além disso, apesar das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo serem distintas entre as moléculas, suas somas possuem um valor constante. Esse comportamento parece ser devido os átomos de flúor serem altamente eletronegativos e pouco polarizáveis. Dessa maneira, a estrutura eletrônica dos átomos de flúor pouco se altera durante as vibrações moleculares. Aparentemente, os átomos de flúor não competem entre si por densidade eletrônica. A derivada média do momento dipolar total também é praticamente constante, e possui um valor semelhante à contribuição de carga. Para esse grupo de moléculas, a derivada média do momento dipolar se assemelha às cargas de fluxo zero, uma vez que as contribuições dinâmicas têm pouco peso e são constantes.

Os dois métodos de cálculo abordados são semelhantes nesse nível de análise, com exceção para as contribuições de fluxo de dipolo. O nível QCISD/cc-pVTZ encontrou valores positivos para o fluxo de dipolo para CH₃F, CH₂F₂ e CHF₃, enquanto

o nível MP2/6-311++G(3d,3p) encontrou valores negativos para essas moléculas. A *Figura 9* mostra o comportamento dos átomos de cloro, nos clorometanos.

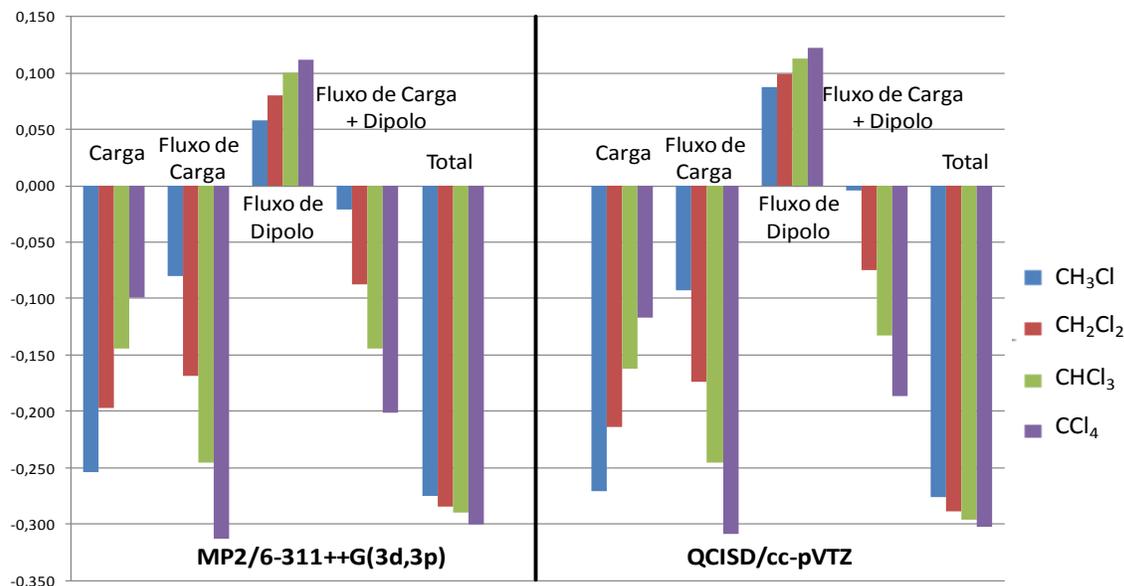


Figura 9. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de cloro, nos clorometanos.

Os átomos de cloro nos clorometanos têm um comportamento completamente distinto dos átomos de flúor nos fluorometanos. A contribuição de carga varia amplamente dentro do grupo, assim como também as demais contribuições (fluxo de carga e fluxo de dipolo) e a sua soma. Qualquer contribuição pode ser preponderante, dependendo da molécula observada, enquanto que para os fluorometanos a contribuição de carga era sempre a maior. À medida que o número de átomos de cloro aumenta, em direção ao CCl₄, as contribuições dinâmicas (fluxo de carga e fluxo de dipolo) se tornam mais importantes. Esse padrão pode ser visto como a saturação dos átomos de cloro em função do aumento da carga eletrônica, conforme a polarizabilidade e o volume moleculares crescem.

A derivada média do momento dipolar não pode ser descrita com precisão sem suas contribuições dinâmicas. Os valores de \bar{p}_α são mais negativos do que as

respectivas cargas de fluxo zero, devido o fato das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo somarem alguma carga eletrônica adicional.

Os níveis de cálculo MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ se mostraram qualitativamente semelhantes nesse nível de análise, para todas as contribuições CCFDF. As *Figuras 10 e 11* mostram o comportamento dos átomos de flúor e cloro, nos clorofluorometanos, respectivamente.

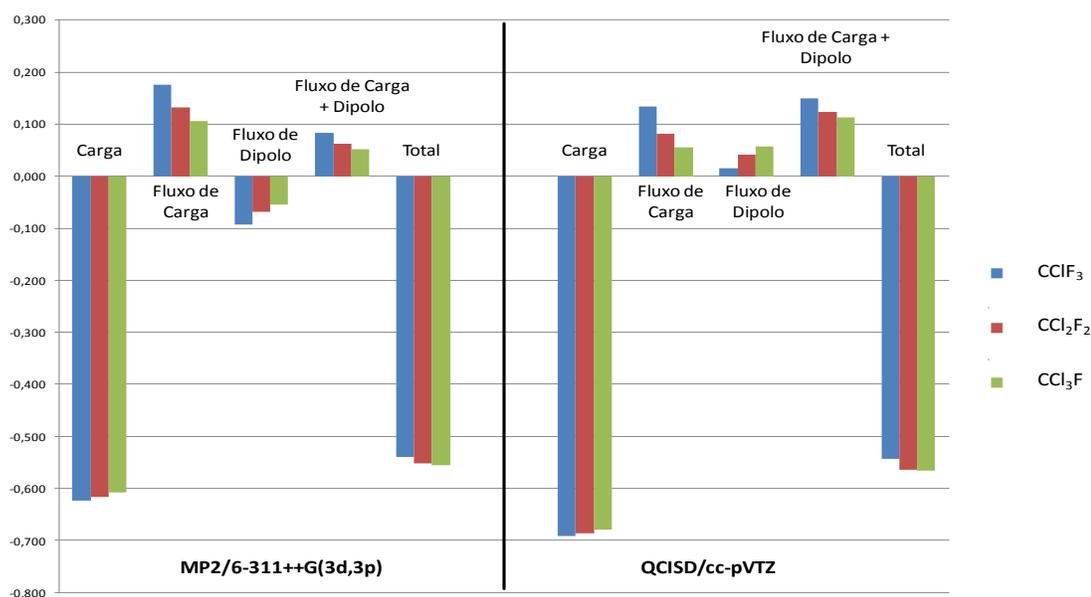


Figura 10. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de flúor, nos clorofluorometanos.

A *Figura 10* tem um perfil muito semelhante à *Figura 8*, com os átomos de flúor apresentando valores para a contribuição de carga constantes e transferíveis. As contribuições dinâmicas têm um valor ainda menor para os átomos de flúor nos clorofluorometanos, mas agora a soma CF+DF não apresenta valores constantes. A derivada média do momento dipolar total para esse grupo de moléculas também é praticamente constante, e possui um valor semelhante à contribuição de carga. Para esse grupo de moléculas a derivada média do momento dipolar se assemelha muito às cargas de fluxo zero.

Os dois níveis de cálculo apresentaram um perfil semelhante. O nível QCISD/cc-pVTZ encontrou valores positivos de fluxo de dipolo para todas as moléculas, enquanto o nível MP2/6-311++G(3d,3p) encontrou valores negativos para as mesmas moléculas. A semelhança entre as *Figuras 8 e 10* indica que o átomo de flúor tem sua distribuição eletrônica independente da identidade e quantidade dos demais átomos ligados carbono. O mesmo não pode ser dito a respeito dos átomos de cloro, como pode ser visto nas *Figuras 9 e 11*.

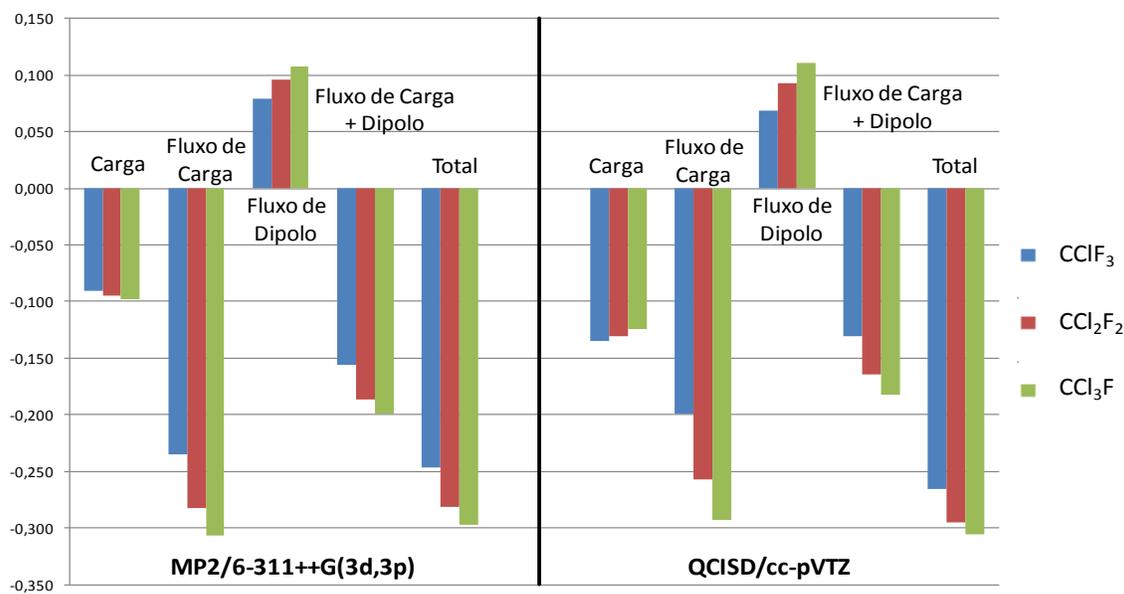


Figura 11. Contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF), fluxo de carga+fluxo de dipolo (CF+DF) e derivada média do momento dipolar total (TOTAL), para os átomos de cloro, nos clorofluorometanos.

A *Figura 11*, quando comparada à *Figura 9*, mostra que a presença de átomos de flúor perturba o comportamento dos átomos de cloro nos clorofluorometanos. Agora a contribuição de carga para os átomos de cloro é praticamente constante, ainda que as contribuições dinâmicas e sua soma variem em maior extensão. Agora as contribuições dinâmicas têm magnitude muito superior às contribuições estáticas para todas as moléculas analisadas. A importância das contribuições dinâmicas aumenta junto ao número de átomos de cloro nas moléculas.

A derivada média do momento dipolar total não é mais constante, e maior parte da carga associada à \bar{p}_a é oriunda da contribuição de fluxo de carga. Os dois níveis de cálculo ainda se mostram qualitativamente semelhantes nesse nível de análise.

5.5. Modelo de potencial de Siegbahn para o átomo de carbono.

Para o desenvolvimento de modelos de interpretação química mais simples, muitos grupos de pesquisa propuseram métodos para compartilhar a densidade eletrônica de uma molécula, gerando modelos de carga atômica. Entre muitos modelos, a carga de fluxo zero, proposta por Bader⁴, se destaca por ser simples e eficiente em descrever a distribuição eletrônica de átomos em uma molécula. O formalismo do tensor polar molecular^{20,21} também foi utilizado da mesma maneira por Cioslowski²² para propor derivadas médias do momento dipolar como cargas GAPT. Nesse sentido medidas espectroscópicas se tornam importantes, pois são capazes de gerar informações experimentais sobre valores de cargas atômicas. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), em especial, gera medidas diretas da energia de elétrons internos⁶⁴. Mudanças nas energias geradas pela troca de átomos substituintes podem ser relacionadas qualitativamente a cargas atômicas através de um modelo simples. A equação 26 foi utilizada para as comparações realizadas nesta dissertação de mestrado.

$$E = kq_A + \sum_{A \neq B} \left(\frac{q_B}{R_{AB}} \right) + \sum_B \frac{\bar{m}_B \cdot \bar{e}_r}{R_{BA}^2} + E_{rel} \quad (26)$$

Na equação 26, “E” é a energia de um orbital de *core* do átomo “A”, “q_A” é a carga do átomo “A” que contém o orbital de *core*, “q_B” é a carga do átomo vizinho “B”, e “R_{AB}” representa a distância internuclear entre os átomos “A” e “B”. O valor de “k” pode ser interpretado como a integral de repulsão de *Coulomb* entre elétrons de *core* e de valência do átomo “A”. O termo “E_{rel}” é a energia de relaxação obtida no nível HF/6-311++G(3df,3p)⁶⁵. A equação proposta por Siegbahn, na realidade, não inclui

⁶⁴Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Heden, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y. *ESCA Applied to Free Molecules*; North-Holland: Amsterdam, 1969.

⁶⁵Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J Phys. Chem. A* **1999** 103 4918.

contribuições para o potencial eletrostático com momentos de maior ordem. O terceiro termo da equação 26 se trata da contribuição para o potencial eletrostático dos átomos vizinhos, devido seu momento de dipolo. O vetor “ \vec{m}_B ” é o momento de dipolo do átomo “B”, e “ \vec{e}_r ” é um vetor unitário que passa pelo eixo da ligação entre o átomo “A” e “B”. A *Tabela 8* apresenta os dados que constituem as *Figuras 12 e 13*.

Os valores de \overline{p}_C e $q_C^{(GAPT)}$ que são apresentados na *Tabela 8*, são os mesmos da *Tabela 7* e os valores de $E_{C,1s}$ são oriundos da referência 66 . O valor de “V” é calculado como o segundo termo do lado direito da equação 26, tomando “ q_B ” como \overline{p}_C ou $q_C^{(GAPT)}$. Para as derivadas médias do momento dipolar, o terceiro termo do lado direito da equação 26 não é incluído.

Tabela 8. Derivadas médias do momento dipolar (u.a) obtidas experimentalmente, cargas GAPT calculadas através dos níveis MP2/6-311+G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, e energias de ionização do orbital 1s corrigidas pelo potencial eletrostático externo e energia de relaxação, para átomo de carbono.

Molécula	Experimental		MP2/6-311++G(3d,3p)		QCISD/cc-pVTZ	
	\overline{p}_C	$E_{C,1s} - V$ (eV)	$q_C^{(GAPT)}$	$E_{C,1s} - V - E_{rel}$ (eV)	$q_C^{(GAPT)}$	$E_{C,1s} - V - E_{rel}$ (eV)
CH ₄	0,016	291,03	0,002	305,18	0,021	305,44
CH ₃ F	0,541	299,38	0,550	313,38	0,579	313,84
CH ₂ F ₂	1,105	307,29	1,088	321,64	1,117	322,10
CHF ₃	1,523	315,51	1,572	329,50	1,604	329,79
CF ₄	2,051	324,30	2,040	336,97	2,055	337,26
CH ₃ Cl	0,277	294,67	0,277	309,47	0,301	309,78
CH ₂ Cl ₂	0,531	298,37	0,585	313,92	0,614	314,24
CHCl ₃	0,826	301,77	0,898	318,16	0,925	318,38
CCl ₄	1,043	306,12	1,200	322,07	1,212	322,13
CClF ₃	2,033	322,02	1,863	333,79	1,906	334,18
CCl ₂ F ₂	1,636	315,36	1,668	330,14	1,718	330,76
CCl ₃ F	1,352	309,96	1,446	327,06	1,484	326,56

⁶⁶Jolly, W. L.; Bomben, K. D.; Eyermann, C. J. *At. Data Nucl. Data Tables* **1984**, 31, 493.

A energia de ionização é ajustada pelo potencial eletrostático dos átomos vizinhos. O potencial é calculado substituindo a carga do átomo “B” por sua respectiva derivada média do momento dipolar ou $q_C^{(GAPT)}$, no segundo termo da equação 26. É possível notar que os valores de potencial pouco diferem para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ. Na *Figura 12*, as energias de ionização do orbital 1s do átomo de carbono corrigidas pelo potencial eletrostático dos átomos vizinhos e energias de relaxação ($E_{C,1s} - V$), são grafadas em função dos valores de \bar{p}_C correspondentes. Note que o gráfico da *Figura 12*, é composto apenas por dados obtidos experimentalmente.

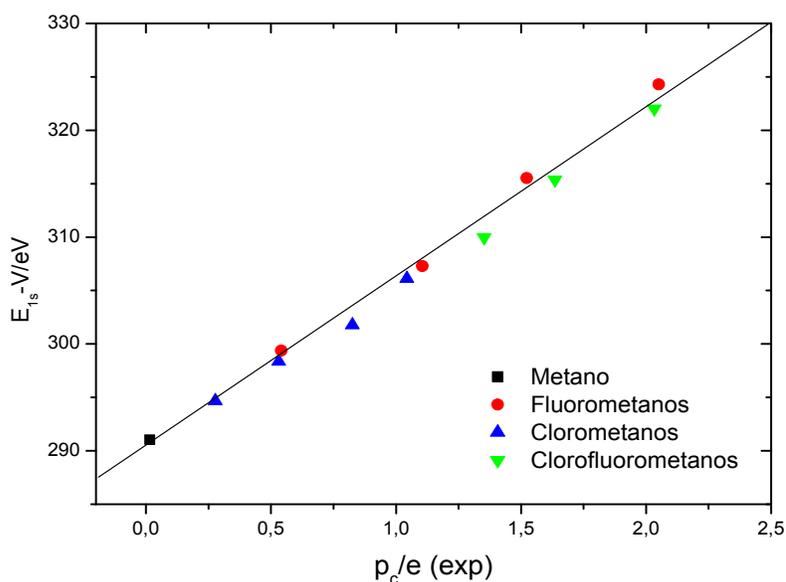


Figura 12. Energia de ionização experimental do orbital 1s do carbono corrigida pelo potencial externo dos átomos vizinhos (eV) vs. a derivada média do momento de dipolo experimental (u.a).

É possível notar que as grandezas grafadas possuem uma dependência linear, com um valor para o coeficiente de correlação de 0,992. O coeficiente angular obtido do ajuste do modelo aos dados (k), foi de $15,91 \pm 0,47$ V. Esse valor pode ser interpretado como a integral de repulsão de *Coulomb* média entre um elétron no orbital 1s e um elétron de valência do átomo de carbono. A energia de ionização de um elétron próximo ao núcleo deve aumentar conforme a atração eletrostática que ele experimenta se

intensifica (Eq. 26). Dessa maneira, a relação linear observada na *Figura 12* indica que a derivada média do momento dipolar, apesar de possuir contribuições dinâmicas, pode ser interpretada como um modelo de carga atômica.

Substituindo valores de \bar{p}_C por $q_C^{(GAPT)}$, obtidos nos níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ, e ajustando os valores de energia de ionização pela energia de relaxação e pelo potencial eletrostático dos átomos terminais, agora com $q_B = q_C^{(GAPT)}$, obtemos a *Figura 13*. Novamente a contribuição correspondente aos momentos de dipolo dos átomos vizinhos não é incluída no potencial.

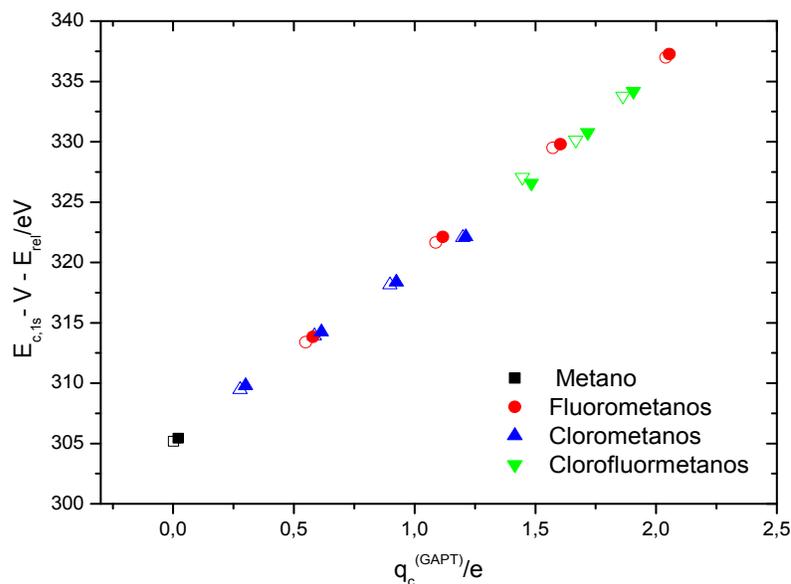


Figura 13. Energia de ionização experimental do orbital 1s para o carbono corrigida pelo potencial externo dos átomos vizinhos e energias de relaxação (eV) vs. cargas GAPT, para os níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) (pontos vazios) e QCISD/cc-pVTZ (pontos preenchidos) (u.a.).

Novamente é possível notar que os valores de $E_{C,1s} - V - E_{rel}$ e $q_C^{(GAPT)}$ estão relacionados entre si linearmente. Agora os coeficientes de correlação são ainda maiores, de 0,997 e 0,996 para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ respectivamente. Da mesma forma os coeficientes angulares obtidos foram de $15,41 \pm 0,25$ e $15,30 \pm 0,30$ V. A diferença entre os coeficientes obtidos para os dois

níveis estudados foi muito pequena, e eles foram muito próximos aos obtidos a partir de \bar{p}_c experimental. Isso indica que os valores de $q_c^{(GAPT)}$ são calculados teoricamente como uma boa exatidão. O alto coeficiente de correlação obtido indica que apesar de $q_c^{(GAPT)}$ possuir contribuições dinâmicas (fluxo de carga e fluxo de dipolo), elas possuem propriedades de cargas atômicas. Isso se deve ao fato da soma das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo ser pequena para os fluorometanos e clorofluorometanos. Dessa maneira, os pequenos desvios do modelo são devidos aos clorometanos. A *Tabela 9* apresenta os dados de maneira semelhante à *Tabela 8*, mas utilizando cargas de fluxo zero ($q_c^{(FZ)}$), ou seja, a contribuição de carga no modelo CCFDF.

Tabela 9. Cargas de fluxo zero (u.a) calculadas nos níveis MP2/6-311+G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, e energias de ionização do orbital 1s corrigidas pelo potencial eletrostático externo e energias de relaxação, para átomos de carbono.

Molécula	MP2/6-311++G(3d,3p)		QCISD/cc-pVTZ	
	$q_c^{(FZ)}$	$E_{C,1s} - V - E_{rel}$ (eV)	$q_c^{(FZ)}$	$E_{C,1s} - V - E_{rel}$ (eV)
CH ₄	0,086	302,72	0,013	301,59
CH ₃ F	0,642	312,43	0,650	312,73
CH ₂ F ₂	1,223	323,03	1,314	324,87
CHF ₃	1,846	334,77	2,021	338,11
CF ₄	2,512	347,32	2,786	352,53
CH ₃ Cl	0,191	305,41	0,140	304,60
CH ₂ Cl ₂	0,271	308,07	0,255	307,77
CHCl ₃	0,337	310,66	0,363	311,03
CCl ₄	0,397	313,39	0,466	314,44
CClF ₃	1,958	338,42	2,211	343,06
CClF ₂	1,422	329,78	1,636	333,61
CCl ₃ F	0,900	321,33	1,051	323,93

A correção do potencial eletrostático dos átomos vizinhos na *Tabela 9* é feita considerando “V” a soma do segundo e terceiro termo (momento de dipolo) do lado direito da equação 26. No entanto q_A e q_B são as cargas de fluxo zero calculadas para os átomos “A” e “B”. Os dados presentes na *Tabela 9* geraram o gráfico ilustrado pela *Figura 14*.

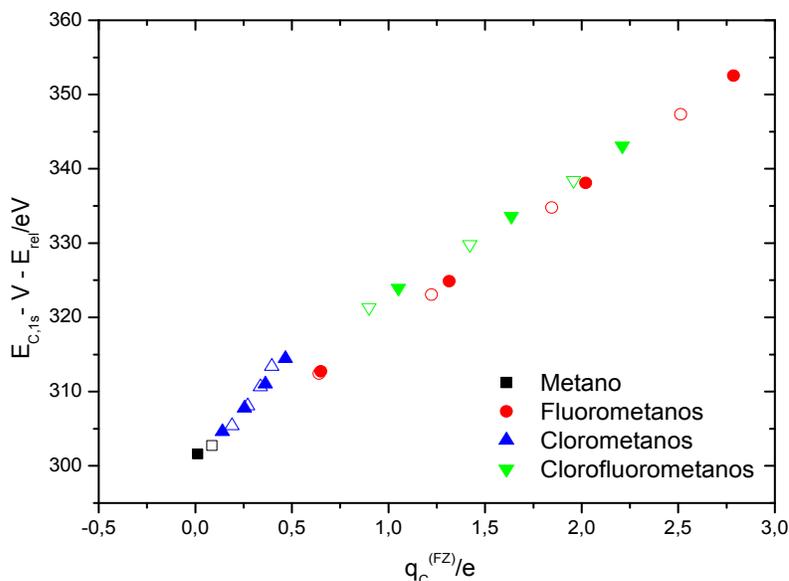


Figura 14. Energia de ionização experimental do orbital 1s para o carbono corrigida pelo potencial externo dos átomos vizinhos e energias de relaxação (eV) vs. cargas de fluxo zero, nos níveis MP2/6-311++G(3d, 3p) (pontos vazios) e QCISD/cc-pVTZ (pontos preenchidos) (u.a.).

O ajuste do modelo linear para $q_C^{(FZ)}$ pode ser visto na *Figura 14*. Os valores para os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,984 e 0,990, para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ respectivamente. Quando comparadas com \bar{p}_C e $q_C^{(GAPT)}$, as cargas de fluxo zero têm um ajuste inferior, quando em função de $E_{C,1s} - V - E_{rel}$. Isso é surpreendente uma vez que, $q_C^{(FZ)}$ não possui contribuições dinâmicas adicionais à sua parcela de carga estática. As derivadas médias do momento dipolar e $q_C^{(GAPT)}$ possuem contribuições de fluxo de carga e de dipolo que não se cancelam totalmente (principalmente para os clorometanos) que teoricamente causariam desvios.

Os valores de k encontrados foram de $17,85 \pm 0,56$ e $17,65 \pm 0,69$ V, para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ respectivamente. Esses valores são superiores àqueles obtidos quando $q_C^{(GAPT)}$ era utilizada. A adição da contribuição devido aos momentos de dipolo no potencial dos átomos vizinhos (V), parece melhorar

o modelo de Siegbahn para $q_c^{(FZ)}$. Quando apenas o potencial devido às cargas dos átomos vizinhos é aplicado, valores inferiores de coeficientes de correlação, de 0,980 e 0,987 (não mostrados), foram obtidos para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ.

As diferenças observadas entre os gráficos das *Figuras 13 e 14*, como já explicado anteriormente, se devem a diferenças entre os modelos de carga utilizados, principalmente pelo fato de $q_c^{(GAPT)}$ conter contribuições dinâmicas entre seus componentes. As diferenças mencionadas são ilustradas no gráfico da *Figura 15*.

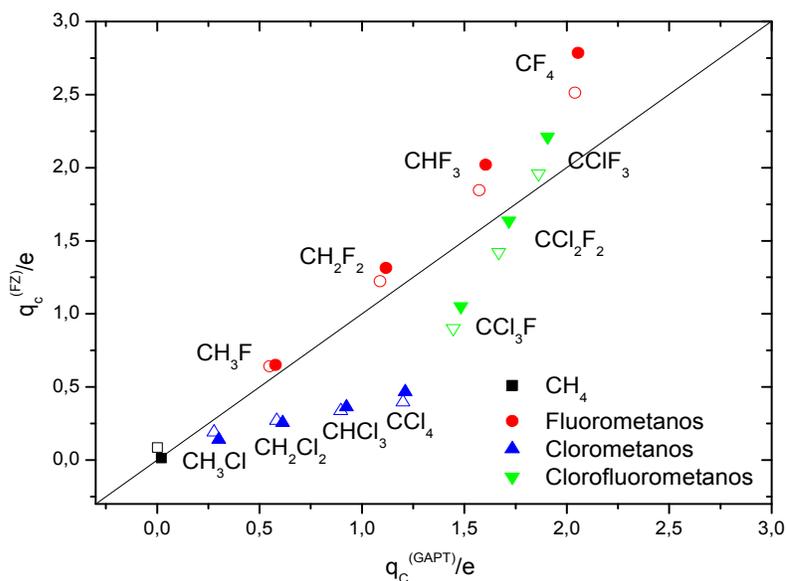


Figura 15. Derivada média do momento dipolar vs. carga de fluxo zero, nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) (pontos vazios) e QCISD/cc-pVTZ (pontos preenchidos) (u.a).

A *Figura 15* mostra que para os fluorometanos os valores de $q_c^{(FZ)}$ e $q_c^{(GAPT)}$ são semelhantes entre si. Isso se deve ao fato dos termos dinâmicos serem menores quando comparados aos termos estáticos. Ainda assim, os valores de $q_c^{(FZ)}$ parecem superestimar, em pequena extensão, os valores de $q_c^{(GAPT)}$. Os clorometanos, por outro lado, possuem valores para $q_c^{(FZ)}$ e $q_c^{(GAPT)}$ mais distintos. O fato desse grupo de

moléculas somar contribuições dinâmicas fica evidente na *Figura 15*, pois os valores de $q_C^{(GAPT)}$ são muito superiores aos valores de $q_C^{(FZ)}$. Os clorofluorometanos têm um comportamento intermediário, com moléculas possuindo características dos fluorometanos ou clorometanos. Inicialmente, para o CCl_3F , o valor de $q_C^{(GAPT)}$ é superior ao valor observado para $q_C^{(FZ)}$, característica consistente com os clorometanos. A molécula de CCl_2F_2 tem valores de $q_C^{(GAPT)}$ e $q_C^{(FZ)}$ quase idênticos. No entanto, para o $CClF_3$, esse comportamento se inverte, com o valor de $q_C^{(GAPT)}$ inferior ao valor de $q_C^{(FZ)}$. Essa molécula se encaixa melhor no grupo dos fluorometanos.

Valores para cargas $q_C^{(GAPT)}$ e $q_C^{(FZ)}$ estão plotados vs. $E_{C,1s} - V - E_{rel}$ na *Figura 16* apenas no nível QCISD/cc-pVTZ, uma vez que os resultados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) são qualitativamente semelhantes. Somente para as cargas de fluxo zero as contribuições devido aos momentos de dipolo são consideradas para o cálculo do potencial eletrostático devido aos átomos vizinhos.

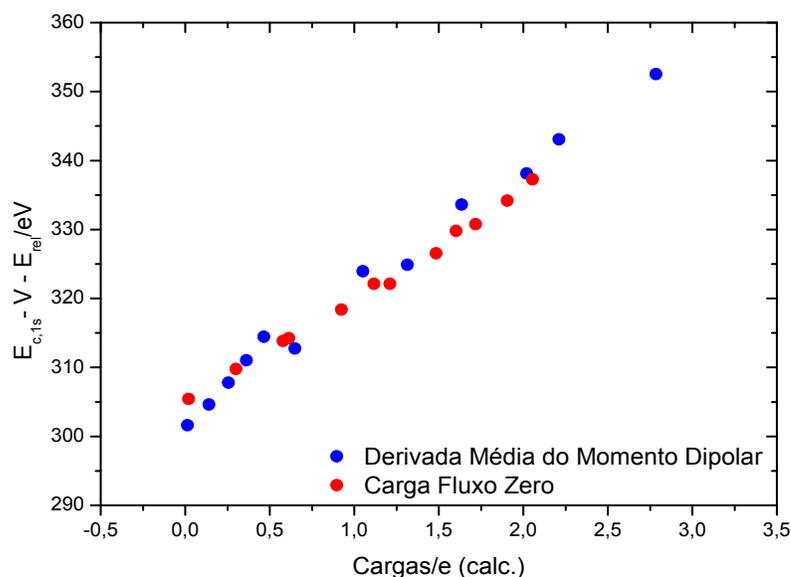


Figura 16. Cargas GAPT e de fluxo zero vs. $E_{C,1s} - V - E_{rel}$, obtidas no nível QCISD/cc-pVTZ.

Os dados relativos à $q_c^{(GAPT)}$ e $q_c^{(FZ)}$ parecem se ajustar a modelos distintos, com valores para a constante k de $15,30 \pm 0,30$ V e $17,65 \pm 0,69$ V. Ainda assim, $q_c^{(GAPT)}$ possui um coeficiente de correlação com $E_{c,1s} - V - E_{rel}$ de 0,996, muito superior ao coeficiente encontrado para $q_c^{(FZ)}$ de 0,990. Isso representa uma surpresa, em conta do fato que a derivada média do momento dipolar contém contribuições dinâmicas à carga, fator inexistente em $q_c^{(FZ)}$. Esse resultado indica que mais fatores devem ser levados em conta quando se deseja avaliar a utilidade de um modelo de carga. As cargas GAPT, possuem um maior coeficiente de correlação e podem ser comparadas diretamente com valores experimentais da derivada média do momento dipolar, assim como também têm aplicação direta em fenômenos vinculados a espectroscopia vibracional.

5.6. Modelo de eletronegatividade para derivadas médias do momento dipolar.

Scarmínio e colaboradores^{67,68} demonstraram haver uma relação linear entre a mudança de eletronegatividade e a derivada média do momento dipolar experimental para halometanos. O trabalho, entre outras conclusões, apontou que valores de \bar{p}_α poderiam ser interpretados como cargas atômicas, resultado que gerou outras pesquisas. Na *Figura 17* está a contribuição de carga da derivada média do momento dipolar ($q_c^{(FZ)}$ no nível QCISD/cc-pVTZ) vs. mudança de eletronegatividade. A mudança de eletronegatividade é calculada usando a escala de *Mulliken-Jaffe*⁶⁹. Por definição, a mudança de eletronegatividade do carbono é a soma das eletronegatividades dos átomos terminais em um halometano, menos a eletronegatividade dos átomos de hidrogênio no metano. A mudança de eletronegatividade em um átomo terminal é a diferença entre a eletronegatividade do hidrogênio, subtraída da eletronegatividade de um halogênio substituinte.

⁶⁷Scarmínio, I. S.; de Barros Neto, B.; de Oliveira, A. E.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. J. *Mol. Structure (Teochem)*, 539, **2001**, 149.

⁶⁸Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E. J. *Chem. Phys.* 89, **1988**, 1887.

⁶⁹Huheey, J. E., *J. Phys. Chem.* 69, **1965**, 3284.

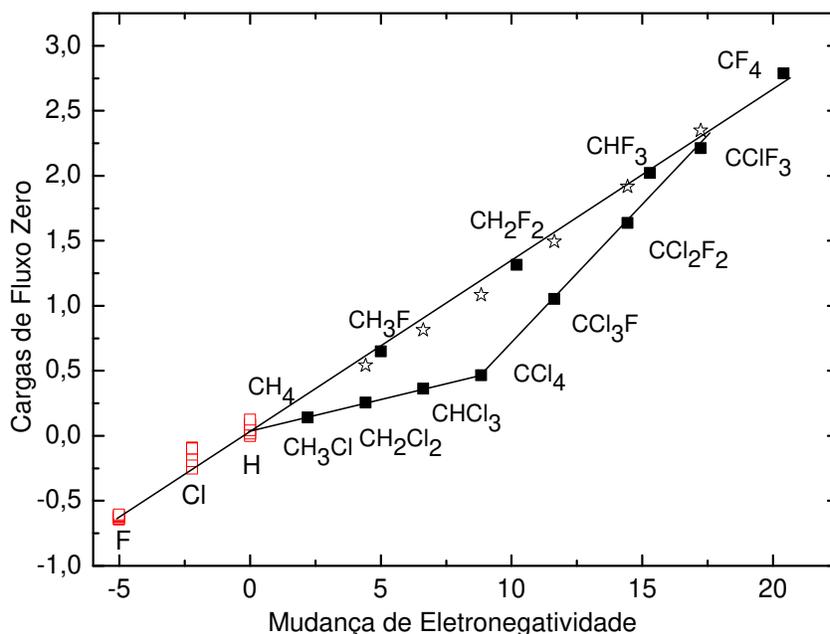


Figura 17. Cargas de fluxo zero (QCISD/cc-pVTZ) vs. a mudança de eletronegatividade definida no texto. Os pontos designados por estrelas são valores para a carga do carbono calculados transferindo-se a carga do cloro em CH₃Cl para as demais moléculas contendo cloro.

Apenas os resultados para o nível QCISD/cc-pVTZ serão apresentados, uma vez que o perfil dos gráficos para o nível MP2/6-311++G(3d,3p) se mostrou semelhante. A *Figura 17* mostra que existem três modelos lineares diferentes gerados pela relação entre $q_c^{(FZ)}$ com a mudança de eletronegatividade. O comportamento dos fluorometanos pode ser explicado apenas pela eletronegatividade dos átomos de flúor. Os valores da carga de fluxo zero dos átomos de flúor não possuem grande variação (valor mais negativo para o CH₃F de -0,703 u.a. e menos negativo para o CCl₃F de -0,699 u.a.). A carga do flúor é transferível dentro do grupo dos fluorometanos. A presença de outros átomos de flúor nas moléculas não ocasiona concorrência por densidade eletrônica entre eles. A soma das contribuições de fluxo de carga e fluxo de

dipolo para essas moléculas é praticamente constante, e contribui pouco para a derivada média do momento dipolar total.

A presença de átomos de cloro parece somar fatores adicionais à eletronegatividade. O efeito sobre a carga do carbono resultante da presença de dois ou mais átomos de cloro numa molécula não é igual à duas vezes a presença de um único átomo de cloro. Na realidade há uma concorrência entre átomos de cloro por densidade eletrônica através da transferência de carga durante as vibrações. Assim, a carga do cloro não é transferível. A distribuição de carga do cloro é mais polarizável e susceptível a mudanças durante distorções de geometria das moléculas. Quando a carga do átomo de cloro na molécula de CH_3Cl é transferida ($q_{\text{Cl}} = q_{\text{Cl}}^{(\text{CH}_3\text{Cl})}$) para as demais moléculas contendo cloro (representados por estrelas na *Figura 17*) é possível ver que os clorometanos e os clorofluorometanos se encaixam no mesmo modelo de eletronegatividade, junto aos fluorometanos.

Os pontos correspondentes aos átomos de flúor (sobrepostos no gráfico) se localizam em um extremo oposto ao ponto correspondente ao átomo de carbono do CF_4 . Essa distribuição se deve a restrição de que somatória das cargas atômicas de uma molécula neutra deve ser zero. O padrão é o mesmo para as outras moléculas do grupo.

Os pontos, pela maneira em que se distribuem no gráfico, podem ser separados em três grupos: os fluorometanos, clorometanos e clorofluorometanos. Os pontos se ajustam, dentro de cada grupo, a um modelo linear com diferentes coeficientes angulares. No primeiro grupo, o dos fluorometanos, o coeficiente angular pode ser interpretado com o efeito da substituição de átomos de hidrogênio por átomos de flúor, e seu valor calculado foi de 0,135. No segundo (clorometanos) o coeficiente representa a substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro (valor de 0,049). No terceiro (clorofluorometanos) o coeficiente, com valor calculado de 0,207; representa o efeito da substituição de átomos de cloro por átomos de flúor.

No gráfico da componente de fluxo de carga da derivada média do momento dipolar vs. a mudança de eletronegatividade (*Figura 18*), é possível notar que o comportamento dos pontos, dentro dos grupos, é bem diferenciado.

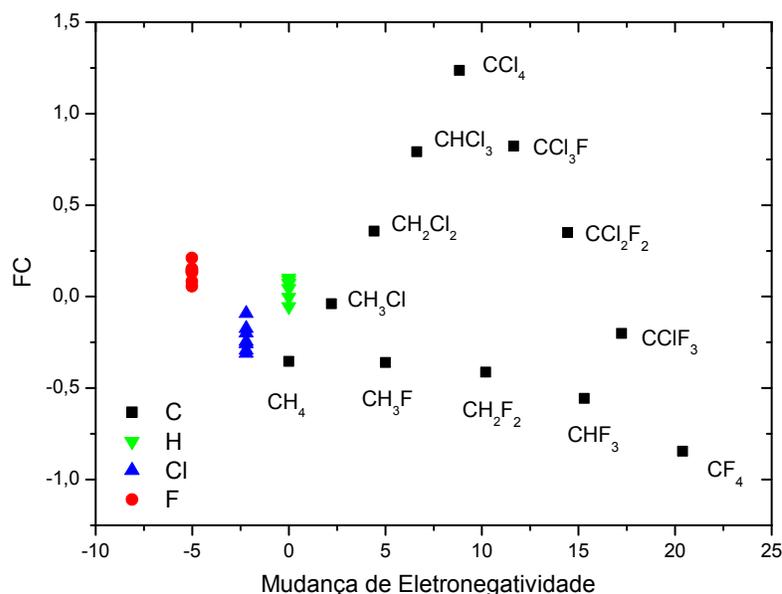


Figura 18. Componente de fluxo de carga da derivada média do momento dipolar (QCISD/cc-pVTZ) vs. a mudança de eletronegatividade definida no texto.

A *Figura 18* apresenta um triângulo que divide as moléculas em três grupos: os fluorometanos, os clorometanos e os clorofluorometanos. Cada grupo compõe uma aresta do triângulo, com CCl₄, CF₄ e CH₄ ocupando os vértices. Dessa maneira, dentro de cada grupo, existe uma tendência linear entre \bar{p}_C^{FC} e a mudança de eletronegatividade do átomo de carbono.

Estudando cada grupo, fica evidente que o átomo de carbono tem suas propriedades regidas puramente pelos substituintes. O carbono pode ganhar ou perder carga durante as vibrações dependendo do conjunto de átomos ligados a ele. Analisado os fluorometanos, vemos que a variação do fluxo de carga em função da substituição de átomos de hidrogênio por átomos de flúor é pequena (pelo fato de ambos serem pouco polarizáveis). Ocorrem mudanças de carga no átomo de carbono relativas ao aumento de eletronegatividade de seus substituintes. O valor do coeficiente angular da reta formada por esse grupo é de -0,023. No grupo dos clorometanos é possível notar uma mudança de carga no átomo de carbono conforme átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro, efeito da substituição de um átomo menos polarizável

por um muito polarizável. O valor do coeficiente angular da reta formada por esse grupo é de 0,193. Por fim, para os clorofluorometanos, há uma maior mudança de carga no átomo de carbono conforme são substituídos os volumosos átomo de cloro pelo mais eletronegativo e compacto átomo de flúor. O valor do coeficiente angular da reta formada por esse grupo é de -0,183.

O gráfico da componente de fluxo de dipolo da derivada média do momento dipolar vs. a mudança de eletronegatividade (*Figura 19*), tem um comportamento inverso daquele observado na *Figura 18*.

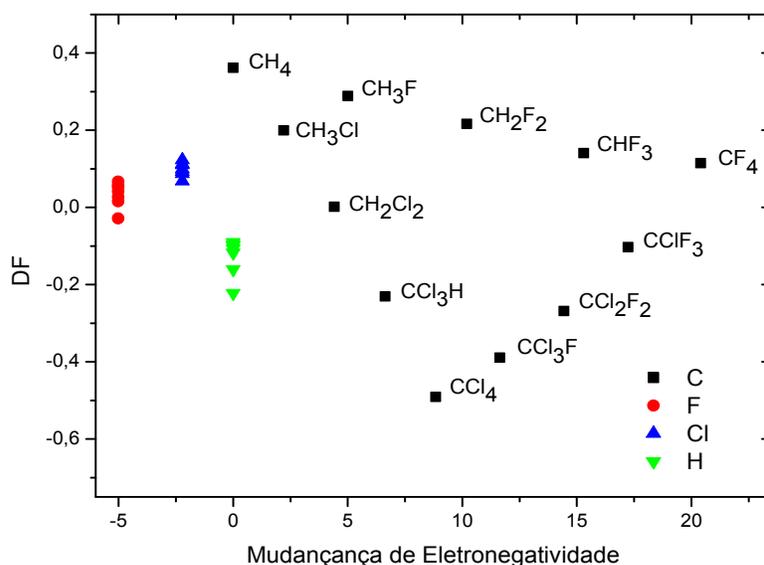


Figura 19. Gráfico da componente de fluxo de dipolo da derivada média do momento dipolar (QCISD/cc-pVTZ) vs. a mudança de eletronegatividade definida no texto.

Novamente a imagem do triângulo que divide as moléculas estudadas em três grupos se manifesta, mas desta vez invertida à *Figura 18*. O efeito de transferência de carga entre átomos durante vibrações moleculares é relacionado negativamente com um fluxo de dipolo no sentido contrário dessa transferência. O efeito dos substituintes sobre o átomo de carbono relatado para gráfico da *Figura 18* é inverso para a *Figura 19*. Os coeficientes angulares calculados para, os fluoro-, cloro-, e clorofluorometanos foram de -0,013; -0,104; e 0,051.

5.7. Cálculo de \bar{p}_α Através da Regra da Soma (CSSM).

Há algum tempo pesquisadores envolvidos em espectroscopia na região do infravermelho constataram existir uma relação entre intensidades para diferentes moléculas pertencentes a certos grupos. O estudo de moléculas do tipo X_2CY ($X = F, Cl$; $Y = O, S$) gerou uma regra da soma para intensidades, ou CSSM (*Characteristic Substituent-shift Model*).⁷⁰ Person e colaboradores também propuseram regras de soma para intensidades de fluoroclorometanos⁴⁵. Para a aplicação da CSSM é inicialmente escolhida uma molécula alvo, geralmente aquela com o maior número de elétrons. A molécula alvo tem suas derivadas médias do momento dipolar calculadas para cada um de seus átomos. As moléculas a partir das quais foram calculadas as derivadas médias da molécula alvo são chamadas de moléculas de calibração.

Dessa maneira a regra da soma é aplicada diversas vezes, para diferentes combinações de moléculas alvo e moléculas de calibração, para que possam ser estimados os valores de \bar{p}_α , através da equação 27:

$$\bar{p}_\alpha(CX_nA_m) - \bar{p}_\alpha(CX_nB_m) - [\bar{p}_\alpha(CY_nA_m) - \bar{p}_\alpha(CY_nB_m)] = 0 \quad (27)$$

Assim, por exemplo, tomando CCl_4 como molécula alvo, e $CFCl_3$, CH_3Cl e CH_3F como moléculas de calibração, a equação 27 para a derivada média do momento dipolar do átomo de carbono, calculada através da regra da soma pode ser escrita da forma:

$$\bar{p}_C(CCl_4) - \bar{p}_C(CFCl_3) - [\bar{p}_C(CH_3Cl) - \bar{p}_C(CH_3F)] = 0 \quad (28)$$

Utilizando a equação 17, podemos decompor o tensor polar atômico em suas componentes de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Para cada uma das componentes é possível calcular o traço. Os resultados para esses cálculos estão expostos na *Tabela 10* para o nível MP2/6-311++G(3d,3p) e na *Tabela 11* para o nível QCISD/cc-pVTZ.

⁷⁰Bruns, R. E.; Nair, R. K. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 1849.

Tabela 10. Contribuições C, CF, DF e derivada média total (TOTAL) calculadas pelos modelos CSSM e QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d, 3p), para o átomo de carbono.

Calibração	Alvo	C		CF		DF		TOTAL	
		CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF
CFCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CCl ₄	0,45	0,40	1,12	1,25	-0,39	-0,45	1,17	1,20
CHCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CCl ₄	0,44	0,40	1,02	1,25	-0,29	-0,45	1,17	1,20
CH ₂ Cl ₂ , CH ₄	CCl ₄	0,46	0,40	0,95	1,25	-0,24	-0,45	1,17	1,20
CF ₃ Cl, CHCl ₃ , CHF ₃	CCl ₄	0,45	0,40	1,12	1,25	-0,39	-0,45	1,19	1,20
CF ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂ , CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	0,47	0,40	1,08	1,25	-0,38	-0,45	1,16	1,20
CFCl ₃ , CF ₂ Cl ₂	CCl ₄	0,38	0,40	1,33	1,25	-0,48	-0,45	1,22	1,20
CF ₂ Cl ₂ , CF ₄	CCl ₄	0,33	0,40	1,58	1,25	-0,62	-0,45	1,30	1,20
CFCl ₃ , CF ₃ Cl, CF ₄	CCl ₄	0,35	0,40	1,50	1,25	-0,58	-0,45	1,27	1,20
CHCl ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F	CFCl ₃	0,92	0,90	0,67	0,81	-0,16	-0,27	1,44	1,45
CHCl ₃ , CF ₄ , CHF ₃	CFCl ₃	1,00	0,90	0,44	0,81	-0,08	-0,27	1,37	1,45
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CFCl ₃	0,89	0,90	0,72	0,81	-0,17	-0,27	1,45	1,45
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂	CFCl ₃	0,92	0,90	0,67	0,81	-0,16	-0,27	1,44	1,45
CF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂	CF ₂ Cl ₂	1,56	1,42	-0,20	0,30	0,18	-0,05	1,54	1,67
CF ₃ Cl, CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₂ Cl ₂	1,51	1,42	0,01	0,30	0,08	-0,05	1,59	1,67
CH ₃ F, CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ Cl	CF ₃ Cl	1,93	1,96	-0,27	-0,29	0,22	0,20	1,88	1,86
CF ₄ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₃ Cl	2,06	1,96	-0,68	-0,29	0,38	0,20	1,77	1,86
CHF ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CF ₃ Cl	1,95	1,96	-0,40	-0,29	0,29	0,20	1,85	1,86
CHF ₃ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	1,91	1,96	-0,20	-0,29	0,17	0,20	1,89	1,86
CHF ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CF ₄	2,40	2,51	-0,70	-0,98	0,42	0,51	2,12	2,04
CH ₂ F ₂ , CH ₄	CF ₄	2,36	2,51	-0,61	-0,98	0,42	0,51	2,17	2,04
CH ₃ Cl, CH ₄	CH ₂ Cl ₂	0,30	0,27	0,11	0,23	0,15	0,08	0,55	0,58
CH ₃ F, CH ₄	CH ₂ F ₂	1,20	1,22	-0,50	-0,55	0,40	0,41	1,10	1,09

Tabela 11. Contribuições C, CF, DF e derivada média total (TOTAL), calculadas pelos modelos CSSM e QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ, para o átomo de carbono.

Calibração	Alvo	C		CF		DF		TOTAL	
		CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF
CFCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CCl ₄	0,54	0,47	1,14	1,24	-0,48	-0,49	1,21	1,21
CHCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CCl ₄	0,49	0,47	1,11	1,24	-0,39	-0,49	1,20	1,21
CH ₂ Cl ₂ , CH ₄	CCl ₄	0,50	0,47	1,07	1,24	-0,36	-0,49	1,21	1,21
CF ₃ Cl, CHCl ₃ , CHF ₃	CCl ₄	0,55	0,47	1,15	1,24	-0,47	-0,49	1,23	1,21
CF ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂ , CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	0,58	0,47	1,12	1,24	-0,48	-0,49	1,21	1,21
CFCl ₃ , CF ₂ Cl ₂	CCl ₄	0,47	0,47	1,29	1,24	-0,51	-0,49	1,25	1,21
CF ₂ Cl ₂ , CF ₄	CCl ₄	0,49	0,47	1,55	1,24	-0,65	-0,49	1,38	1,21
CFCl ₃ , CF ₃ Cl, CF ₄	CCl ₄	0,48	0,47	1,46	1,24	-0,61	-0,49	1,33	1,21
CHCl ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F	CFCl ₃	1,03	1,05	0,74	0,82	-0,30	-0,39	1,46	1,48
CHCl ₃ , CF ₄ , CHF ₃	CFCl ₃	1,13	1,05	0,50	0,82	-0,26	-0,39	1,38	1,48
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CFCl ₃	1,00	1,05	0,79	0,82	-0,30	-0,39	1,48	1,48
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂	CFCl ₃	1,03	1,05	0,74	0,82	-0,30	-0,39	1,46	1,48
CF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂	CF ₂ Cl ₂	1,73	1,64	-0,08	0,35	-0,10	-0,27	1,55	1,72
CF ₃ Cl, CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₂ Cl ₂	1,70	1,64	0,12	0,35	-0,19	-0,27	1,63	1,72
CH ₃ F, CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ Cl	CF ₃ Cl	2,14	2,21	-0,16	-0,20	-0,06	0,10	1,92	1,91
CF ₄ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₃ Cl	2,28	2,21	-0,52	-0,20	0,03	0,10	1,78	1,91
CHF ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CF ₃ Cl	2,15	2,21	-0,24	-0,20	-0,02	0,10	1,88	1,91
CHF ₃ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	2,13	2,21	-0,12	-0,20	-0,09	0,10	1,91	1,91
CHF ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CF ₄	2,66	2,79	-0,56	-0,85	0,07	0,11	2,16	2,06
CH ₂ F ₂ , CH ₄	CF ₄	2,61	2,79	-0,47	-0,85	0,07	0,11	2,21	2,06
CH ₃ Cl, CH ₄	CH ₂ Cl ₂	0,27	0,26	0,28	0,36	0,04	0,00	0,58	0,61
CH ₃ F, CH ₄	CH ₂ F ₂	1,29	1,31	-0,37	-0,41	0,22	0,22	1,14	1,12

As Figuras 20-27 trazem gráficos (Tabelas 10 e 11) das contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e a derivada média do momento dipolar total, obtidas através dos parâmetros QTAIM vs. as mesmas derivadas obtidas através da regra soma (CSSM), para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ.

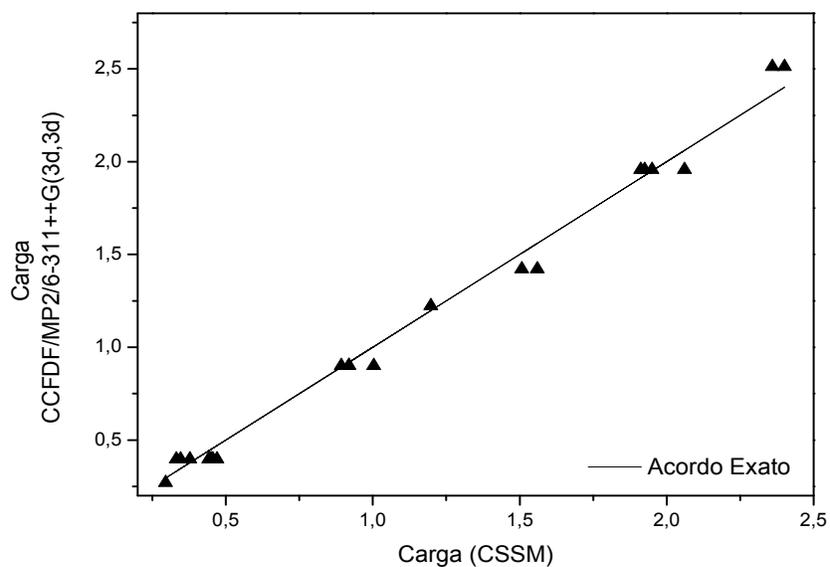


Figura 20. Contribuição de carga QTAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. contribuição de carga CSSM do carbono (u.a).

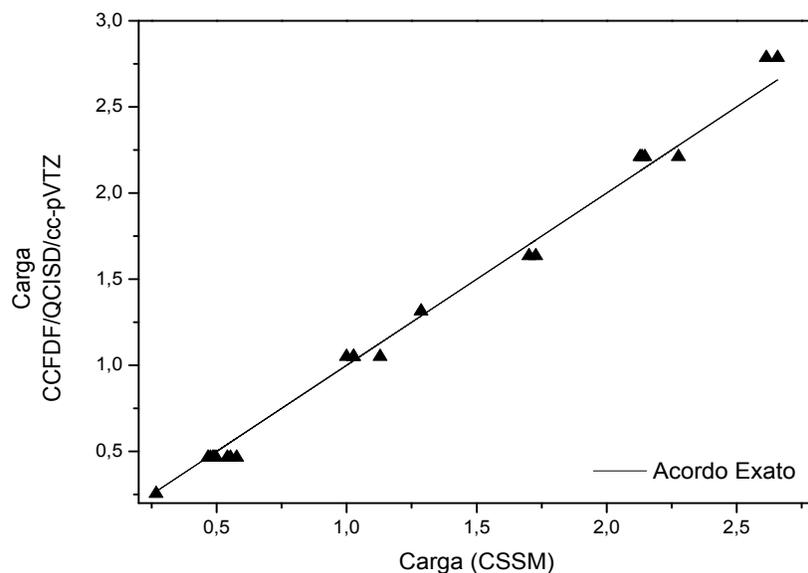


Figura 21. Contribuição de carga QAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. contribuição de carga CSSM do carbono (u.a).

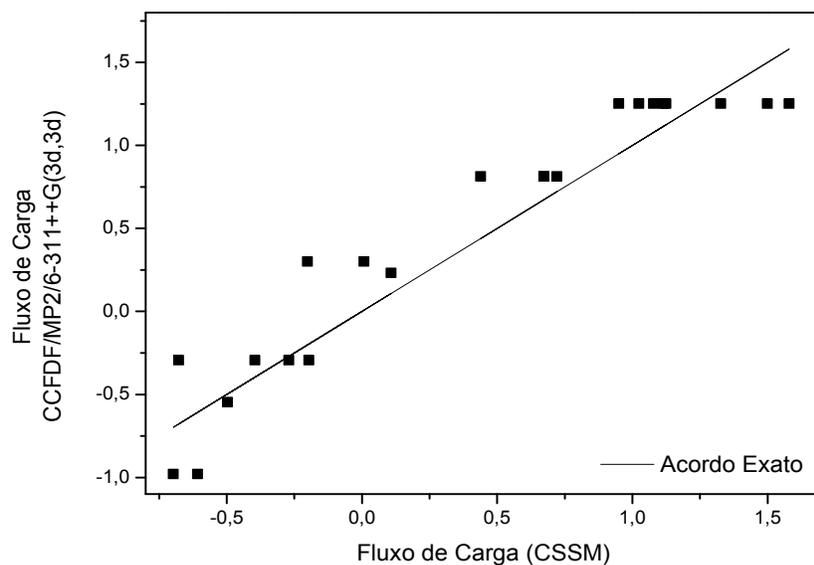


Figura 22. Contribuição de fluxo de carga QAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. contribuição de fluxo de carga CSSM do carbono (u.a).

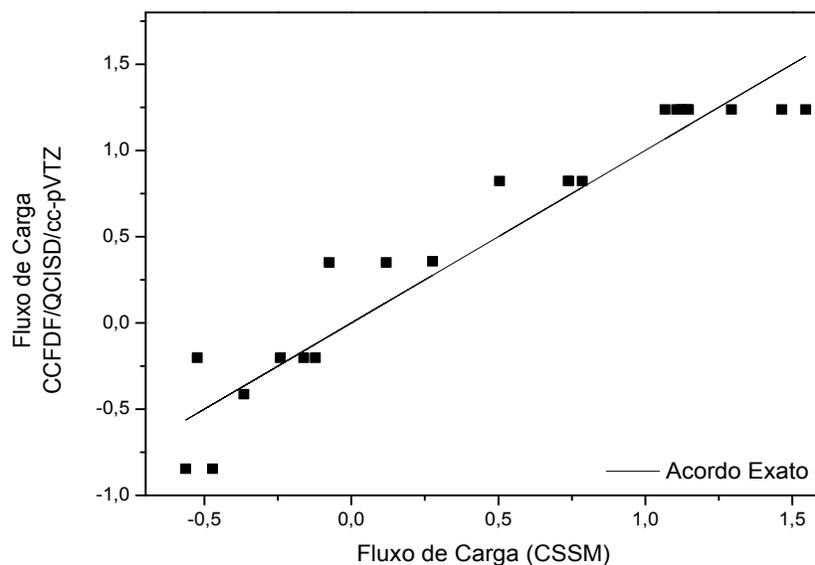


Figura 23. Contribuição de fluxo de carga QAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. contribuição de fluxo de carga CSSM do carbono (u.a).

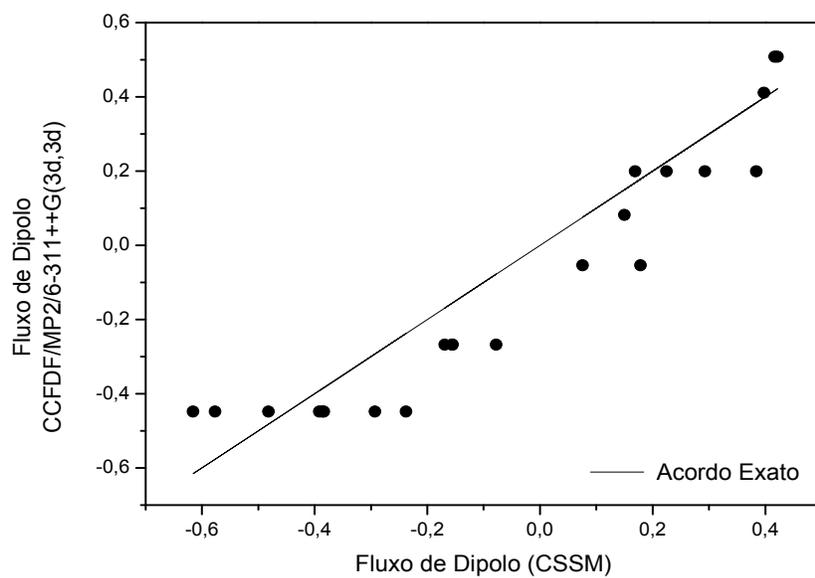


Figura 24. Contribuição de fluxo de dipolo QAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. contribuição de fluxo de dipolo CSSM do carbono (u.a).

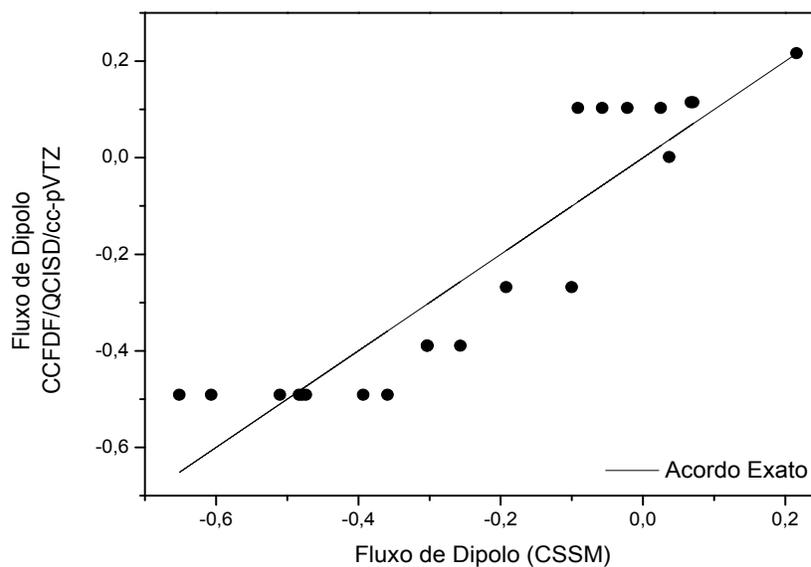


Figura 25. Contribuição de fluxo de dipolo QAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. contribuição de fluxo de dipolo CSSM do carbono (u.a.).

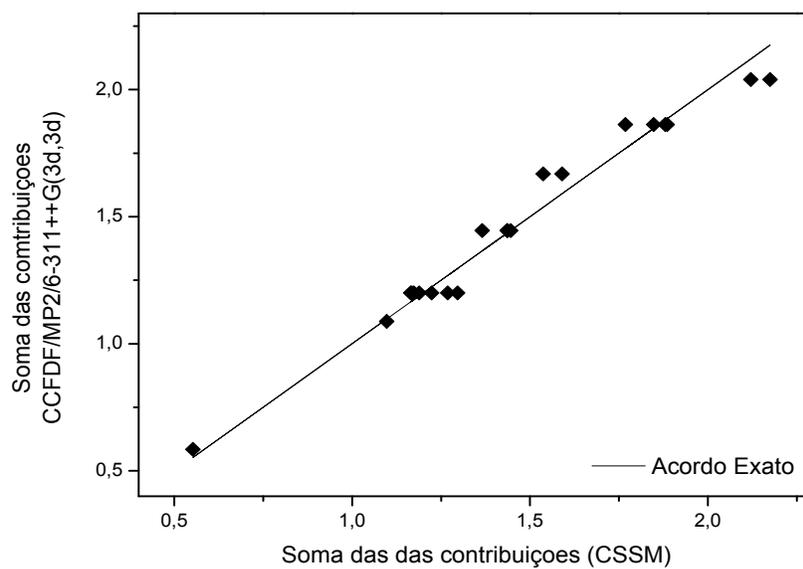


Figura 26. Derivada média total QAIM/CCFDF/MP2/6-311++G(3d,3p) vs. derivada média total CSSM do carbono (u.a.).

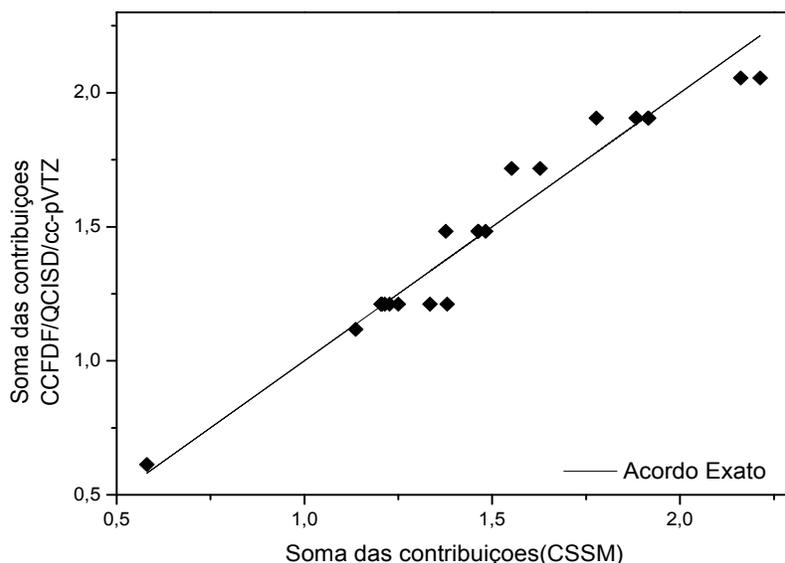


Figura 27. Derivada média total QTAIM/CCFDF/QCISD/cc-pVTZ vs. derivada média total CSSM do carbono (u.a.).

Analisando os resultados obtidos no nível MP2/6-311++G(3d,3p) é possível observar uma boa concordância para a contribuição carga de \bar{p}_c e o valor calculado pela regra da soma, com um erro rms de $\pm 0,07$ u.a. A contribuição de fluxo de carga teve uma concordância inferior, com erro rms igual à $\pm 0,24$ u.a. A contribuição de fluxo de dipolo teve um erro rms de $\pm 0,12$ (u.a.). Quando as contribuições são somadas os erros são parcialmente cancelados e o valor do erro rms nesse caso é $\pm 0,06$ (u.a.).

O menor erro calculado entre as contribuições CCFDF foi obtido para a contribuição de carga e o maior para o fluxo de carga. Entretanto, os valores de rms encontrados foram baixos, comprovando que a regra da soma é válida para o cálculo \bar{p}_c . É possível observar, pelas Figuras 22 e 24, que os pontos correspondentes ao fluxo de carga se encontram, distribuídos acima da reta do acordo exato, enquanto aqueles correspondentes ao fluxo de dipolo se encontram abaixo da reta, ocasionando o cancelamento.

Assim, como é mostrada pela Figura 26, a soma entre carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, se aproxima melhor dos valores CCFDF. No gráfico é possível observar

que os pontos são aleatoriamente distribuídos ao redor da reta, indicando um cancelamento parcial mútuo entre o fluxo de carga e dipolo, sendo esse fenômeno consistente com o rms calculado para a soma das contribuições: $\pm 0,06$ (u.a.).

Para os dados referentes ao nível QCISD/cc-pVTZ é observado o mesmo padrão, sendo ambos os níveis qualitativamente equivalentes. Assim, há novamente o cancelamento mútuo nos erros das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo. O erro rms calculado para a contribuição de carga do carbono foi de $\pm 0,07$ (u.a.), para a contribuição de fluxo de carga foi $\pm 0,20$ (u.a.) e para a contribuição de fluxo de dipolo $\pm 0,10$ (u.a.) O baixo valor do erro rms para a soma das contribuições, $\pm 0,08$ (u.a.), é consistente com o cancelamento descrito anteriormente.

Outra invariante matricial é a carga atômica efetiva (χ_α^2), que pode ser calculada através de outras duas invariantes: a derivada média do momento dipolar e a anisotropia, sendo a relação:

$$\chi_\alpha^2 = \overline{p_\alpha^2} + \left(\frac{2}{9}\right) \beta_\alpha^2 \quad (29)$$

Essa terceira invariante pode ser aplicada em modelos empíricos ou teóricos, tornando possível expressar intensidades no infravermelho através de parâmetros químicos simples. A regra da soma de intensidade G de Crawford²⁹ usa tais parâmetros ponderados pela massa atômica para relacionar soma das intensidades fundamentais, com uma pequena correção rotacional (Ω):

$$\sum A_i + \Omega = 3K \sum \left(\frac{\chi_\alpha^2}{m_\alpha} \right) \quad (30)$$

Decompondo a carga atômica efetiva na equação 30 em suas contribuições, utilizando a equação 29, temos a derivada média do momento dipolar e a anisotropia:

$$\sum A_i + \Omega = 3K \sum \left(\frac{\bar{p}_\alpha^2}{m_\alpha} \right) + 3K \sum \left(\frac{2\beta_\alpha^2}{9m_\alpha} \right) \quad (31)$$

Utilizando as derivadas médias do momento dipolar obtidas por diferentes procedimentos foi calculado o primeiro termo do lado direito da equação 31. O segundo termo do lado direito não foi calculado, uma vez que a regra da soma não apresentou resultados satisfatórios para a anisotropia. As *Tabelas 12 e 13* apresentam valores para o primeiro termo da equação 31, nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ.

O cálculo do primeiro termo da equação 31 pela a regra da soma (CSSM) foi realizado utilizando os valores de $\bar{p}_C^{(CSSM)}$ das *Tabelas 10 e 11*. A regra da soma não foi eficiente em prever valores de \bar{p}_α para átomos terminais, portanto esses valores foram tomados como uma média de \bar{p}_α apresentados na *Tabela 7*, para cada átomo terminal. De maneira similar, o cálculo do primeiro termo do lado direito da equação 31 utilizando parâmetros QTAIM, foi executado com valores de $\bar{p}_C^{(QTAIM)}$ oriundos diretamente da *Tabela 7*, e com \bar{p}_α para cada átomo terminal como a média das respectivas derivadas médias do momento dipolar apresentadas na *Tabela 7*. Assim, os valores de \bar{p}_α dos átomos terminais utilizados para CSSM e QTAIM foram idênticos.

O primeiro termo do lado direito da equação 31 também foi calculado utilizando somente valores experimentais. Os dados foram retirados da *Tabela 7*, com $\bar{p}_C^{(EXP.)}$ e com \bar{p}_α para cada átomo terminal sendo a média das respectivas derivadas médias do momento dipolar, agora experimentais.

A regra da soma foi aplicada também para as derivadas médias do momento dipolar experimentais do átomo de carbono (*Tabela 7*), gerando $\bar{p}_C^{(CSSM-EXP.)}$. Os valores de \bar{p}_α , nesse caso, são idênticos àqueles associados à $\bar{p}_C^{(EXP.)}$, descritos no parágrafo anterior.

Tabela 12. Primeiro termo do lado direito da Equação 31 calculado (em km.mol^{-1}) pelo modelo CSSM, QTAIM, experimental, e aplicando a regra da soma a valores experimentais, no nível MP2/6-311++G(3d,3p).

Moléculas de Calibração	Mol. Alvo	CSSM	QTAIM	Exp.	CSSM/Exp.
CFCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CCl ₄	361,61	380,18	287,38	304,20
CHCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CCl ₄	361,55	380,18	287,38	309,54
CH ₂ Cl ₂ , CH ₄	CCl ₄	358,38	380,18	287,38	288,50
CF ₃ Cl, CHCl ₃ , CHF ₃	CCl ₄	370,24	380,18	287,38	452,13
CF ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂ , CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	356,6	380,18	287,38	288,50
CFCl ₃ , CF ₂ Cl ₂	CCl ₄	390,85	380,18	287,38	293,68
CF ₂ Cl ₂ , CF ₄	CCl ₄	435,39	380,18	287,38	377,33
CFCl ₃ , CF ₃ Cl, CF ₄	CCl ₄	418,22	380,18	287,38	455,63
CHCl ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F	CFCl ₃	567,08	593,44	505,05	524,00
CHCl ₃ , CF ₄ , CHF ₃	CFCl ₃	518,85	593,44	505,05	497,31
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CFCl ₃	573,61	593,44	505,05	510,55
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂	CFCl ₃	567,08	593,44	505,05	524,00
CF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂	CF ₂ Cl ₂	678,19	784,58	766,07	625,52
CF ₃ Cl, CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₂ Cl ₂	719,23	784,58	766,07	855,02
CHF ₃ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ Cl	CF ₃ Cl	1002,11	984,07	1190,97	902,29
CF ₄ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₃ Cl	902,63	984,07	1190,97	910,98
CHF ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CF ₃ Cl	973,16	984,07	1190,97	919,72
CHF ₃ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	1007,15	984,07	1190,97	935,37
CHF ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CF ₄	1274,94	1173,62	1185,84	1164,11
CH ₂ F ₂ , CH ₄	CF ₄	1331,94	1173,62	1185,84	1320,08
CH ₃ Cl, CH ₄	CH ₂ Cl ₂	88,6	96,93	80,01	78,63
CH ₃ F, CH ₄	CH ₂ F ₂	384,5	375,01	372,53	327,61

Tabela 13. Primeiro termo do lado direito da Equação 31 calculado (em km.mol^{-1}) pelo modelo CSSM, QTAIM, experimental, e aplicando a regra da soma a valores experimentais, no nível QCISD/cc-pVTZ.

Moléculas de Calibração	Mol. Alvo	CSSM	QTAIM	Exp.	CSSM/Exp.
CFCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CCl ₄	381,62	387,78	287,38	304,20
CHCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CCl ₄	380,92	387,78	287,38	309,54
CH ₂ Cl ₂ , CH ₄	CCl ₄	382,04	387,78	287,38	288,50
CF ₃ Cl, CHCl ₃ , CHF ₃	CCl ₄	394,18	387,78	287,38	452,13
CF ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂ , CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	386,63	387,78	287,38	288,50
CFCl ₃ , CF ₂ Cl ₂	CCl ₄	408,11	387,78	287,38	293,68
CF ₂ Cl ₂ , CF ₄	CCl ₄	491,92	387,78	287,38	377,33
CFCl ₃ , CF ₃ Cl, CF ₄	CCl ₄	461,35	387,78	287,38	455,63
CHCl ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F	CFCl ₃	585,27	608,56	505,05	524,00
CHCl ₃ , CF ₄ , CHF ₃	CFCl ₃	525,27	608,56	505,05	497,31
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CFCl ₃	599,33	608,56	505,05	510,55
CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂	CFCl ₃	585,27	608,56	505,05	524,00
CF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂	CF ₂ Cl ₂	687	830,49	766,07	625,52
CF ₃ Cl, CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₂ Cl ₂	745,92	830,49	766,07	855,02
CHF ₃ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₃ Cl	CF ₃ Cl	1031,74	1026,43	1190,97	902,29
CF ₄ , CH ₃ Cl, CH ₃ F	CF ₃ Cl	906,18	1026,43	1190,97	910,98
CHF ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄	CF ₃ Cl	1001,02	1026,43	1190,97	919,72
CHF ₃ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂	CF ₃ Cl	1029,97	1026,43	1190,97	935,37
CHF ₃ , CH ₃ F, CH ₄	CF ₄	1311,52	1191,26	1185,84	1164,11
CH ₂ F ₂ , CH ₄	CF ₄	1366,5	1191,26	1185,84	1320,08
CH ₃ Cl, CH ₄	CH ₂ Cl ₂	99,24	107,29	80,01	78,63
CH ₃ F, CH ₄	CH ₂ F ₂	404,79	396,22	372,53	327,61

As Figuras 28 e 29 representam as Tabelas 12 e 13 graficamente. É possível observar que a concordância com os valores experimentais é boa, tanto no nível MP2/6-311++G(3d,3p), quanto no nível QCISD/cc-pVTZ. No entanto um erro maior é observado para o CSSM em maiores intensidades (CF₃Cl e CF₄), especialmente

quando comparado com QTAIM, que ainda possui uma excelente concordância experimental para maiores intensidades.

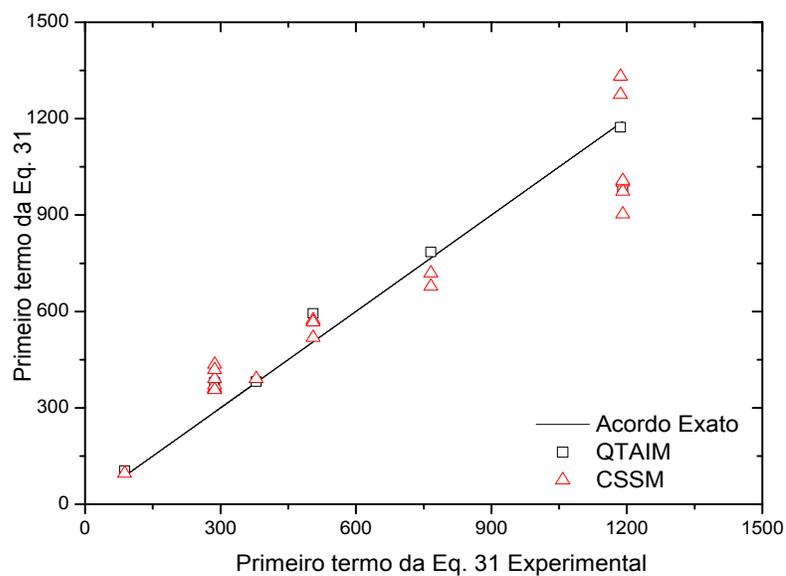


Figura 28. Primeiro termo do lado direito da Equação 31 calculado (em $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) pelos modelos CSSM, QTAIM e experimental, no nível MP2/6-311++G(3p,3d).

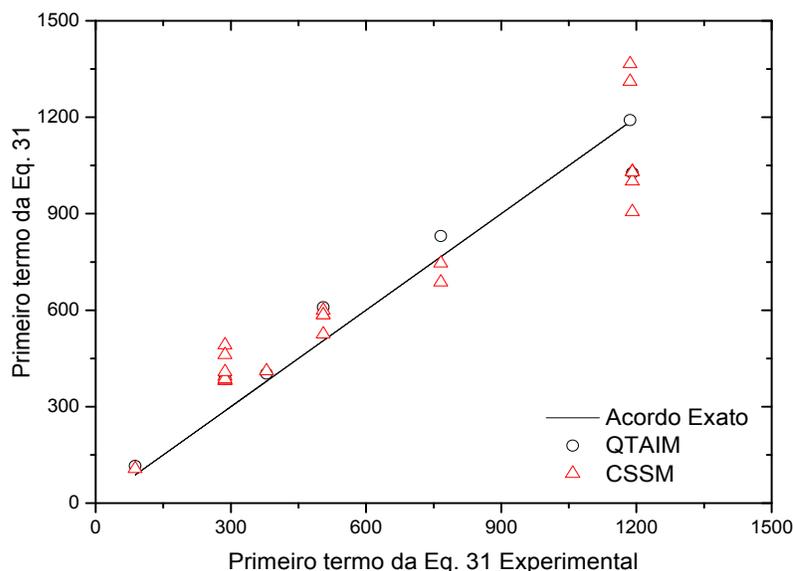


Figura 29. Primeiro termo do lado direito da Eq. 31 calculado (em $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$) pelos modelos CSSM, QTAIM e experimental para as moléculas, no nível QCISD/cc-pVTZ

5.8. Estudo da Anisotropia para os níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ .

A análise da anisotropia oferece informações importantes a respeito de variações da distribuição de cargas eletrônicas durante as vibrações moleculares. Assim como o traço e, conseqüentemente, a derivada média, a anisotropia é uma invariante, ou seja, independente da orientação da molécula no sistema de coordenadas.

O valor da anisotropia atômica é complementar, fornecendo informações adicionais àquelas obtidas através das derivadas médias do momento dipolar, uma vez que seu cálculo envolve elementos matriciais que se encontram fora da diagonal. Os valores experimentais da anisotropia para o metano⁵², os cloro^{71,40,43,62} os fluoro^{53,54,55,71,57,58}, e os clorofluorometanos⁷² são apresentados nas *Tabelas 14, 15, 16 e 17*, assim como os valores calculados teoricamente nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ.

⁷¹Guadagnini, P. H., de Oliveira, A.E.,Bruns, R.E., Neto, B.B. J Am. Chem Soc. **1997**, 119, 4224.

⁷²Martins F^o, H.P., de Oliveira, A. E., Haiduke, R.L. A.;Bruns, R.E. Spectrochim. Acta Part A **2001**, 57, 255.

Tabela 14. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de carbono.

Molécula	MP2/6-311++G(3d, 3p)	QCISD/cc-pVTZ	EXPERIMENTAL
CCl ₄	0,000	0,000	0,000
CF ₂ Cl ₂	0,393	0,303	0,245
CF ₃ Cl	0,437	0,372	0,402
CF ₄	0,000	0,000	0,000
CCl ₃ F	0,179	0,115	0,035
CH ₂ Cl ₂	1,140	0,992	0,764
CH ₂ F ₂	0,532	0,403	0,415
CH ₃ Cl	0,288	0,274	0,246
CH ₃ F	0,352	0,293	0,336
CH ₄	0,000	0,000	0,000
CHCl ₃	1,309	1,093	0,869
CHF ₃	0,449	0,331	0,327
rms	0,088	0,029	-----

Tabela 15. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de hidrogênio.

Molécula	MP2/6-311++G(3d, 3p)	QCISD/cc-pVTZ	EXPERIMENTAL
CH ₂ Cl ₂	0,016	0,015	0,007
CH ₂ F ₂	0,021	0,026	0,026
CH ₃ Cl	0,023	0,026	0,024
CH ₃ F	0,032	0,035	0,04
CH ₄	0,033	0,038	0,039
CHCl ₃	0,016	0,009	0,008
CHF ₃	0,005	0,008	0,008
Média	0,021	0,022	0,022
Desvio Padrão	0,010	0,012	0,014
rms	0,006	0,001	-----

Tabela 16. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de flúor

Molécula	MP2/6-311++G(3d, 3p)	QCISD/cc-pVTZ	EXPERIMENTAL
CF ₂ Cl ₂	0,473	0,458	0,392
CF ₃ Cl	0,484	0,448	0,462
CF ₄	0,377	0,334	0,506
CCl ₃ F	0,401	0,407	0,318
CH ₂ F ₂	0,480	0,445	0,410
CH ₃ F	0,392	0,381	0,442
CHF ₃	0,479	0,433	0,428
Média	0,441	0,415	0,423
Desvio padrão	0,048	0,045	0,059
rms	0,070	0,061	-----

Tabela 17. Anisotropia (u.a) calculada e experimental, para o átomo de cloro

Molécula	MP2/6-311++G(3d, 3p)	QCISD/cc-pVTZ	EXPERIMENTAL
CCl ₄	0,376	0,322	0,476
CF ₂ Cl ₂	0,432	0,361	0,347
CF ₃ Cl	0,336	0,273	0,08
CCl ₃ F	0,432	0,367	0,457
CH ₂ Cl ₂	0,275	0,251	0,170
CH ₃ Cl	0,08	0,084	0,079
CHCl ₃	0,368	0,324	0,306
Média	0,328	0,283	0,274
Desvio Padrão	0,122	0,098	0,167
rms	0,085	0,081	-----

Fica claro que o nível QCISD/cc-pVTZ encontra valores de anisotropia com uma melhor concordância com os valores experimentais do que o MP2/6-311++G(3d,3p) (valores de rms de 0,05 e 0,018 u.a, respectivamente), sobretudo para os átomos de carbono. Ambos os métodos parecem superestimar os valores de anisotropia experimentais, em especial o método MP2/6-311++G(3d,3p), o que pode ser observado na *Figura 30*.

Também chama a atenção o fato que os valores da anisotropia do átomo de

carbono variam bastante, enquanto os valores para os átomos terminais possuem variações menores.

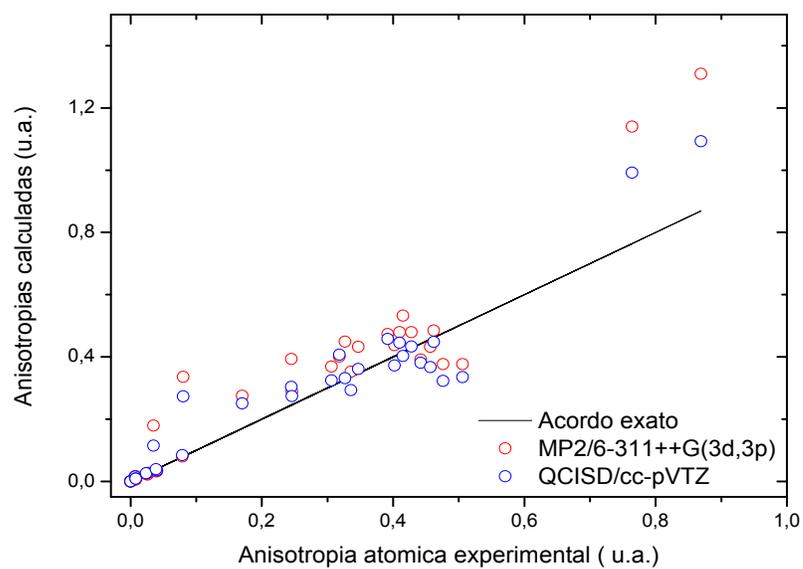


Figura 30. Anisotropia atômica experimental, MP2/6-311++G(3d, 3p) e QCISD/cc-pVTZ (u.a).

6. CONCLUSÕES

O modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo (CCFDF) utilizando parâmetros QTAIM nos níveis de cálculo MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ produziu boas estimativas para as intensidades. Assim, as contribuições CCFDF podem ser utilizadas com segurança para interpretar os fenômenos eletrônicos durante os movimentos vibracionais.

Entretanto, o método QCISD/cc-pVTZ não melhorou significativamente a qualidade das intensidades I.V. Como o método MP2/6-311++G(3d,3p) é consideravelmente menos custoso e produz resultados semelhantes ao QCISD/cc-pVTZ, é preferível usá-lo para cálculo de intensidades fundamentais dos clorofluorometanos.

Foi pequena a diferença encontrada entre os elementos do tensor polar atômico, calculados pelos níveis QCISD/cc-pVTZ e MP2/6-311++G(3d,3p). O erro entre os elementos do tensor polar calculados e obtidos experimentalmente foi da ordem de 0,02 u.a., para os dois níveis. A precisão das contribuições CCFDF calculadas nos dois níveis, no entanto, não é tão alta quando a precisão da derivada média do momento dipolar total.

A anisotropia atômica calculada pelo nível QCISD/cc-pVTZ gerou valores mais próximos às anisotropias experimentais que o nível MP2/6-311++G(3d,3p), em especial para o átomo de carbono.

A derivada média do momento dipolar, surpreendentemente, segue melhor o modelo de potencial de Siegbahn do que as cargas de fluxo zero. As derivadas médias possuem contribuições dinâmicas (fluxo de carga e fluxo de dipolo) que não se anulam completamente, que poderiam causar desvios no modelo. As cargas GAPT ainda podem ser comparadas diretamente com derivadas médias do momento dipolar, e têm aplicação direta na espectroscopia vibracional.

Apenas os fluorometanos apresentaram estruturas eletrônicas que obedecem a um modelo de eletronegatividade simples, possuindo cargas atômicas transferíveis para os átomos terminais. O flúor parece não ter sua capacidade tomar elétrons do átomo

central saturada pela presença dos demais átomos terminais, enquanto o átomo de cloro tem sua carga efetiva determinada pelo número e identidade dos demais átomos ligados ao carbono. Essa diferença entre o cloro e o flúor termina por separar as moléculas estudadas em três subgrupos - os fluorometanos, os clorometanos e os clorofluorometanos - através de triângulos.

A regra da soma se mostrou eficiente em prever a derivada média do momento dipolar, para o átomo de carbono, como esperado. Os resultados obtidos para os átomos terminais, no entanto, não foram satisfatórios.

7. ESTUDOS FUTUROS

Houve pouca melhora quando os resultados QCISD/cc-pVTZ foram comparados com o nível MP2/6-311++G(3d,3p). Outras metodologias podem ser aplicadas para se obter melhores intensidades, como a inclusão de anarmonicidade, ou de métodos multireferência. Para tanto, existe a necessidade adaptar os programas MORPHY98 e PLACZEK, para trabalhar com outros programas especializados.

Há também a possibilidade das intensidades calculadas teoricamente terem atingido o limite para o cálculo *ab initio*. Dessa maneira nossos estudos podem ser estendidos para outros grupos de moléculas, como os clorofluoroetilenos, para os quais as intensidades fundamentais ainda podem ser melhoradas.

8. ANEXOS

8.1. Geometrias de equilíbrio dos clorofluorometanos.

Geometrias de equilíbrio para os Fluorometanos

Molécula	EXPERIMENTAL				MP2/6-311++G(3d,3p)				QCISD/cc-pVTZ			
	r_{C-F} (Å)	r_{C-H} (Å)	α_{FCF} (°)	α_{HCH} (°)	r_{C-F} (Å)	r_{C-H} (Å)	α_{FCF} (°)	α_{HCH} (°)	r_{C-F} (Å)	r_{C-H} (Å)	α_{FCF} (°)	α_{HCH} (°)
CH ₃ F	1,38	1,10	----	110,50	1,39	1,09	----	110,33	1,38	1,09	----	109,80
CH ₂ F ₂	1,36	1,09	108,30	113,70	1,36	1,09	108,34	113,82	1,35	1,09	108,54	112,85
CHF ₃	1,33	1,10	108,80	----	1,34	1,08	108,44	----	1,33	1,09	108,54	----
CF ₄	1,32	----	109,50	----	1,32	----	109,47	----	1,32	----	109,47	----

Geometrias de equilíbrio para os clorometanos

Molécula	EXPERIMENTAL				MP2/6-311++G(3d,3p)				QCISD/cc-pVTZ			
	r_{C-Cl} (Å)	r_{C-H} (Å)	α_{ClCCl} (°)	α_{HCH} (°)	r_{C-Cl} (Å)	r_{C-H} (Å)	α_{ClCCl} (°)	α_{HCH} (°)	r_{C-Cl} (Å)	r_{C-H} (Å)	α_{ClCCl} (°)	α_{HCH} (°)
CH ₃ Cl	1,79	1,09	----	110,80	1,78	1,08	----	110,58	1,79	1,08	----	110,44
CH ₂ Cl ₂	1,77	1,09	112,00	111,50	1,77	1,08	112,51	111,84	1,77	1,08	112,58	111,50
CHCl ₃	1,76	1,10	111,30	----	1,76	1,08	----	----	1,77	1,08	----	----
CCl ₄	1,77	----	109,50	----	1,77	----	----	----	1,77	----	----	----

Geometrias de equilíbrio para os clorofluorometanos

Molécula	EXPERIMENTAL				MP2/6-311++G(3d,3p)				QCISD/cc-pVTZ			
	r_{C-F} (Å)	r_{C-Cl} (Å)	α_{FCF} (°)	α_{ClCCl} (°)	r_{C-F} (Å)	r_{C-Cl} (Å)	α_{FCF} (°)	α_{ClCCl} (°)	r_{C-F} (Å)	r_{C-Cl} (Å)	α_{FCF} (°)	α_{ClCCl} (°)
CCIF ₃	1,33	1,75	108,60	----	1,33	1,75	108,50	----	1,32	1,76	108,69	----
CCl ₂ F ₂	1,34	1,78	109,50	108,50	1,34	1,75	107,51	111,97	1,33	1,76	107,94	111,60
CCl ₃ F	1,36	1,75	----	111,00	1,38	1,76	----	110,58	1,34	1,77	----	110,46

8.2. Tensores polares atômicos dos clorofluorometanos e suas contribuições CCFDF, no nível QCISD/cc-pVTZ.

Elementos dos tensores polares devido à carga no nível QCISD/cc-pVTZ.

Molécula	ρ_{xx}	ρ_{xy}	ρ_{xz}	ρ_{yx}	ρ_{yy}	ρ_{yz}	ρ_{zx}	ρ_{zy}	ρ_{zz}
CH ₄									
C	0,0133	0,0000	0,0000	0,0000	0,0133	0,0000	0,0000	0,0000	0,0133
H	-0,0033	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0033	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0033
CH ₃ F									
C	0,6500	0,0000	0,0000	0,0000	0,6500	0,0000	0,0000	0,0000	0,6500
F	-0,6988	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6988	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6988
H	0,0163	0,0000	0,0000	0,0000	0,0163	0,0000	0,0000	0,0000	0,0163
CH ₂ F ₂									
C	1,3139	0,0000	0,0000	0,0000	1,3139	0,0000	0,0000	0,0000	1,3139
F	-0,7027	0,0000	0,0000	0,0000	-0,7027	0,0000	0,0000	0,0000	-0,7027
H	0,0457	0,0000	0,0000	0,0000	0,0457	0,0000	0,0000	0,0000	0,0457
CHF ₃									
C	2,0207	0,0000	0,0000	0,0000	2,0207	0,0000	0,0000	0,0000	2,0207
F	-0,7038	0,0000	0,0000	0,0000	-0,7038	0,0000	0,0000	0,0000	-0,7038
H	0,0907	0,0000	0,0000	0,0000	0,0907	0,0000	0,0000	0,0000	0,0907
CF ₄									
C	2,7860	0,0000	0,0000	0,0000	2,7860	0,0000	0,0000	0,0000	2,7860
F	-0,6965	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6965	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6965
CH ₃ Cl									
C	0,1401	0,0000	0,0000	0,0000	0,1401	0,0000	0,0000	0,0000	0,1401
Cl	-0,2710	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2710	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2710
H	0,0436	0,0000	0,0000	0,0000	0,0436	0,0000	0,0000	0,0000	0,0436
CH ₂ Cl ₂									
C	0,2553	0,0000	0,0000	0,0000	0,2553	0,0000	0,0000	0,0000	0,2553
Cl	-0,2143	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2143	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2143
H	0,0866	0,0000	0,0000	0,0000	0,0866	0,0000	0,0000	0,0000	0,0866
CHCl ₃									
C	0,3632	0,0000	0,0000	0,0000	0,3632	0,0000	0,0000	0,0000	0,3632
Cl	-0,1626	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1626	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1626
H	0,1245	0,0000	0,0000	0,0000	0,1245	0,0000	0,0000	0,0000	0,1245
CCl ₄									
C	0,4662	0,0000	0,0000	0,0000	0,4662	0,0000	0,0000	0,0000	0,4662

Cl	-0,1165	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1165	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1165
CFCl ₃									
C	1,0513	0,0000	0,0000	0,0000	1,0513	0,0000	0,0000	0,0000	1,0513
F	-0,6800	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6800	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6800
Cl	-0,1238	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1238	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1238
CF ₂ Cl ₂									
C	1,6358	0,0000	0,0000	0,0000	1,6358	0,0000	0,0000	0,0000	1,6358
F	-0,6870	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6870	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6870
Cl	-0,1309	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1309	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1309
CF ₃ Cl									
C	2,2110	0,0000	0,0000	0,0000	2,2110	0,0000	0,0000	0,0000	2,2110
F	-0,6921	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6921	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6921
Cl	-0,1348	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1348	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1348

Elementos dos tensores polares devido ao fluxo de carga no nível QCISD/cc-pVTZ.

Molécula	ρ_{xx}	ρ_{xy}	ρ_{xz}	ρ_{yx}	ρ_{yy}	ρ_{yz}	ρ_{zx}	ρ_{zy}	ρ_{zz}
CH ₄									
C	-0,3541	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3541	0,0000	0,0004	0,0000	-0,3544
H	0,0241	-0,2226	0,0907	-0,2222	0,2813	-0,1571	0,0907	-0,1574	-0,0400
CH ₃ F									
C	-0,2403	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2403	0,0000	0,0004	0,0000	-0,5994
F	-0,0542	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0542	0,0000	0,0000	0,0000	0,5438
H	0,3363	0,0000	-0,1163	0,0000	-0,1396	0,0000	-0,2110	0,0000	0,0185
CH ₂ F ₂									
C	-0,7830	0,0000	-0,0005	0,0000	-0,1277	0,0000	-0,0001	0,0000	-0,3286
F	0,4196	0,0000	0,3173	0,0000	-0,1045	0,0000	0,1788	0,0000	0,0853
H	-0,0281	-0,0001	0,0002	0,0000	0,1684	-0,2024	0,0000	-0,2867	0,0791
CHF ₃									
C	-0,7822	0,0000	0,0000	0,0000	-0,7823	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1076
F	0,5758	0,0000	-0,2247	0,0000	-0,0293	0,0000	-0,0914	0,0000	-0,0900
H	-0,0373	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0373	0,0000	0,0000	0,0000	0,3778
CF ₄									
C	-0,8453	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8453	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8453
F	-0,0475	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0475	0,0000	0,0000	0,0000	0,7293
CH ₃ Cl									
C	-0,3659	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3659	0,0000	0,0003	0,0000	0,6153
Cl	-0,0252	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0252	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2260
H	0,3868	0,0000	-0,1161	0,0000	-0,1256	0,0000	-0,1688	0,0000	-0,1298

CH ₂ Cl ₂									
C	1,2018	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3823	0,0000	0,0000	0,0000	0,2509
Cl	-0,3865	0,0000	-0,1694	0,0000	-0,0410	0,0000	-0,0840	0,0000	-0,0946
H	-0,2143	0,0000	0,0000	0,0000	0,2322	0,2029	0,0000	0,2620	-0,0307
CHCl ₃									
C	1,2420	0,0000	0,0000	0,0000	1,2419	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1083
Cl	-0,5536	0,0000	0,1092	0,0000	-0,1114	0,0000	0,0567	0,0000	-0,0716
H	-0,2442	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2442	0,0000	0,0000	0,0000	0,3231
CCl ₄									
C	1,2367	0,0000	0,0000	0,0000	1,2367	0,0000	0,0001	0,0000	1,2367
Cl	-0,1335	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1335	0,0000	-0,0001	0,0000	-0,6602
CFCl ₃									
C	1,4312	0,0000	0,0000	0,0000	1,4312	0,0000	0,0001	0,0000	-0,3973
F	-0,2127	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2127	0,0000	-0,0002	0,0000	0,5931
Cl	-0,6537	0,0000	0,1582	0,0000	-0,1585	0,0000	0,0230	0,0000	-0,0653
CF ₂ Cl ₂									
C	-0,9850	0,0000	0,0000	0,0000	1,6643	0,0000	0,0000	0,0000	0,3712
F	0,5339	0,0000	0,4264	0,0000	-0,2620	0,0000	0,1264	0,0000	-0,0255
Cl	-0,0412	0,0000	0,0000	0,0000	-0,5700	0,2473	0,0000	0,0992	-0,1601
CF ₃ Cl									
C	-0,9164	0,0000	0,0000	0,0000	-0,9164	0,0000	-0,0001	0,0000	1,2260
F	0,6801	0,0000	-0,2791	0,0000	-0,0387	0,0000	0,0364	0,0000	-0,2401
Cl	-0,0451	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0452	0,0000	0,0000	0,0000	-0,5055

Elementos dos tensores polares devido ao fluxo de dipolo no nível QCISD/cc-pVTZ.

Molécula	p_{xx}	p_{xy}	p_{xz}	p_{yx}	p_{yy}	p_{yz}	p_{zx}	p_{zy}	p_{zz}
CH ₄									
C	0,3619	0,0000	0,0000	0,0000	0,3618	0,0000	-0,0004	0,0000	0,3621
H	-0,0043	0,2982	-0,1216	0,2979	-0,3486	0,2106	-0,1216	0,2108	0,0817
CH ₃ F									
C	-0,0112	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0112	0,0000	-0,0003	0,0000	0,8892
F	0,4722	0,0000	0,0000	0,0000	0,4722	0,0000	0,0000	0,0000	-0,7429
H	-0,4758	0,0000	0,1377	0,0000	0,1760	0,0000	0,2900	0,0000	-0,0487
CH ₂ F ₂									
C	0,9691	0,0000	0,0005	0,0000	-0,4163	0,0000	0,0001	0,0000	0,0961
F	-0,4682	0,0000	-0,6780	0,0000	0,5190	0,0000	-0,4225	0,0000	0,1062
H	-0,0163	0,0001	-0,0002	-0,0016	-0,3109	0,2344	0,0000	0,3935	-0,1544
CHF ₃									

C	0,5573	0,0000	0,0000	0,0000	0,5573	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6931
F	-0,7589	0,0000	0,4934	0,0000	0,4226	0,0000	0,2229	0,0000	0,4178
H	-0,0530	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0530	0,0000	0,0000	0,0000	-0,5605
CF ₄									
C	0,1146	0,0000	0,0000	0,0000	0,1146	0,0000	0,0000	0,0000	0,1146
F	0,4229	0,0000	0,0000	0,0000	0,4229	0,0000	0,0000	0,0000	-0,9321
CH ₃ Cl									
C	0,3521	0,0000	0,0000	0,0000	0,3521	0,0000	-0,0003	0,0000	-0,1060
Cl	0,1173	0,0000	0,0000	0,0000	0,1173	0,0000	0,0000	0,0000	0,0282
H	-0,4762	0,0000	0,1552	0,0000	0,1629	0,0000	0,2286	0,0000	0,0259
CH ₂ Cl ₂									
C	-0,1941	0,0000	0,0000	0,0000	0,2967	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0981
Cl	0,0458	0,0000	-0,0519	0,0000	0,1367	0,0000	-0,0117	0,0000	0,1156
H	0,0513	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2850	-0,2432	0,0000	-0,3120	-0,0666
CHCl ₃									
C	-0,3321	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3321	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0274
Cl	0,0617	0,0000	0,0282	0,0000	0,1263	0,0000	-0,0101	0,0000	0,1494
H	0,0501	0,0000	0,0000	0,0000	0,0501	0,0000	0,0000	0,0000	-0,4207
CCl ₄									
C	-0,4913	0,0000	0,0000	0,0000	-0,4912	0,0000	-0,0001	0,0000	-0,4912
Cl	0,1364	0,0000	0,0000	0,0000	0,1364	0,0000	0,0001	0,0000	0,0955
CFCl ₃									
C	-0,8858	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8858	0,0000	-0,0001	0,0000	0,6038
F	0,5391	0,0000	0,0000	0,0000	0,5391	0,0000	0,0002	0,0000	-0,9048
Cl	0,0958	0,0000	-0,0375	0,0000	0,1353	0,0000	0,1041	0,0000	0,1004
CF ₂ Cl ₂									
C	0,7446	0,0000	0,0000	0,0000	-1,2693	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2805
F	-0,4774	0,0000	-0,7817	0,0000	0,5301	0,0000	-0,5105	0,0000	0,0717
Cl	0,1050	0,0000	0,0000	0,0000	0,1046	-0,0358	0,0000	0,1194	0,0685
CF ₃ Cl									
C	0,4081	0,0000	0,0000	0,0000	0,4081	0,0000	0,0000	0,0000	-1,1243
F	-0,7900	0,0000	0,5466	0,0000	0,4585	0,0000	0,2583	0,0000	0,4039
Cl	0,0889	0,0000	0,0000	0,0000	0,0889	0,0000	0,0000	0,0000	0,0270

Elementos dos tensores polares no nível QCISD/cc-pVTZ.

Molécula	p _{xx}	p _{xy}	p _{xz}	p _{yx}	p _{yy}	p _{yz}	p _{zx}	p _{zy}	p _{zz}
CH ₄									

C	0,0210	0,0000	0,0000	0,0000	0,0210	0,0000	0,0000	0,0000	0,0210
H	0,0601	0,0000	0,0000	0,0000	0,0601	0,0000	0,0027	0,0000	-0,1360
CH ₃ F									
C	0,3984	0,0000	0,0000	0,0000	0,3984	0,0000	0,0000	0,0000	0,9397
F	-0,2808	0,0000	0,0000	0,0000	-0,2808	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8980
H	-0,1232	0,0000	0,0214	0,0000	0,0528	0,0000	0,0790	0,0000	-0,0139
CH ₂ F ₂									
C	1,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7699	0,0000	0,0000	0,0000	1,0814
F	-0,7513	0,0000	-0,3606	0,0000	-0,2881	0,0000	-0,2437	0,0000	-0,5111
H	0,0013	0,0000	0,0000	-0,0016	-0,0968	0,0320	0,0000	0,1068	-0,0295
CHF ₃									
C	1,7957	0,0000	0,0000	0,0000	1,7957	0,0000	0,0000	0,0000	1,2200
F	-0,8869	0,0000	0,2687	0,0000	-0,3105	0,0000	0,1315	0,0000	-0,3760
H	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0920
CF ₄									
C	2,0553	0,0000	0,0000	0,0000	2,0553	0,0000	0,0000	0,0000	2,0553
F	-0,3211	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3210	0,0000	0,0000	0,0000	-0,8993
CH ₃ Cl									
C	0,1263	0,0000	0,0000	0,0000	0,1263	0,0000	0,0000	0,0000	0,6494
Cl	-0,1789	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1789	0,0000	0,0000	0,0000	-0,4687
H	-0,0458	0,0000	0,0391	0,0000	0,0809	0,0000	0,0598	0,0000	-0,0602
CH ₂ Cl ₂									
C	1,2630	0,0000	0,0000	0,0000	0,1697	0,0000	0,0000	0,0000	0,4081
Cl	-0,5549	0,0000	-0,2213	0,0000	-0,1185	0,0000	-0,0958	0,0000	-0,1933
H	-0,0765	0,0000	0,0000	0,0000	0,0337	-0,0403	0,0000	-0,0500	-0,0107
CHCl ₃									
C	1,2731	0,0000	0,0000	0,0000	1,2731	0,0000	0,0000	0,0000	0,2276
Cl	-0,6545	0,0000	0,1374	0,0000	-0,1477	0,0000	0,0466	0,0000	-0,0848
H	-0,0697	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0697	0,0000	0,0000	0,0000	0,0269
CCl ₄									
C	1,2117	0,0000	0,0000	0,0000	1,2117	0,0000	0,0000	0,0000	1,2117
Cl	-0,1137	0,0000	0,0000	0,0000	-0,1137	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6813
CFCl ₃									
C	1,5967	0,0000	0,0000	0,0000	1,5967	0,0000	0,0000	0,0000	1,2577
F	-0,3536	0,0000	0,0000	0,0000	-0,3536	0,0000	0,0000	0,0000	-0,9916
Cl	-0,6816	0,0000	0,1207	0,0000	-0,1470	0,0000	0,1271	0,0000	-0,0887
CF ₂ Cl ₂									
C	1,3954	0,0000	0,0000	0,0000	2,0308	0,0000	0,0000	0,0000	1,7265
F	-0,6306	0,0000	-0,3554	0,0000	-0,4190	0,0000	-0,3841	0,0000	-0,6407

Cl	-0,0671	0,0000	0,0000	0,0000	-0,5963	0,2115	0,0000	0,2186	-0,2225
CF ₃ Cl									
C	1,7026	0,0000	0,0000	0,0000	1,7026	0,0000	0,0000	0,0000	2,3127
F	-0,8020	0,0000	0,2675	0,0000	-0,2723	0,0000	0,2948	0,0000	-0,5283
Cl	-0,0911	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0911	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6134