

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a redação final da
tese, defendida por Harley Paiva Martins Filho
e aprovada pela comissão julgadora*

14/10/94

Roy E Bruns

Modelamento mecânico-quântico de tensores
polares

Tese de doutorado

Harley Paiva Martins Filho

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Campinas

1994

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Bruns, cuja orientação e amizade são um privilégio para seus alunos
- A Elisabete Suto, pela orientação no uso do programa TPOLAR
- A Paulo H. Guadagnini, pelos resultados de cálculos incluídos neste trabalho
- À FAPESP, pela bolsa concedida.

ÍNDICE

	Página
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Capítulo I. Introdução.....	1
Capítulo II. Teoria básica.....	8
2.1. Definições básicas.....	8
2.2. Relação com quantidades experimentais.....	11
2.3. Propriedades.....	15
2.4. Análise de tensores em contribuições.....	17
Capítulo III. Análise da exatidão dos métodos mecânico-quânticos....	21
3.1. Introdução.....	21
3.2. Análise dos dados.....	25
3.2.1 Erros médios.....	25
3.2.1.1. Comparação global.....	25
3.2.1.2. Comparação por grupos de moléculas.....	28
3.2.2. Análise individual de moléculas.....	33
3.2.3. Uso dos métodos de perturbação Moller-Plesset.....	41
3.3. Conclusões.....	48
3.4. Metodologia dos cálculos executados.....	51
Capítulo IV. Análise de sinais de derivadas de momento dipolar.....	53
4.1. Introdução.....	53
4.2. Análise por componentes principais.....	56
4.3. Transformação de tensores em componentes principais. Erros nos scores.....	60
4.4. Escolhas de sinais em halometanos.....	62
4.4.1. Halometanos de simetria C_{3v}	62
CF_3Cl	65
$CFCl_3$	71
CH_3F	76
CH_3Cl	78
CH_3I	79

4.4.2. Halometanos com simetria C_{2v}	80
CH_2Cl	83
CF_2Cl	91
4.5. Escolhas de sinais em haletos de carbonila e tiocarbonila...	98
Cl_2CO	102
F_2CO	108
Cl_2CS	113
F_2CS	118
Capítulo V. O comportamento dos invariantes tensoriais	123
Capítulo VI. Conclusões	135
Apêndice 1	139
Apêndice 2	140
Apêndice 3	141
Apêndice 4	150
Apêndice 5	152
Apêndice 6	158
Apêndice 7	160
Apêndice 8	162
Apêndice 9	164
Apêndice 10	166
Apêndice 11	167
Apêndice 12	168
Apêndice 13	169
Referências bibliográficas	170

RESUMO

TÍTULO: "Modelamento mecânico-quântico de tensores polares"

AUTOR: Harley Paiva Martins Filho

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUIÇÃO: Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Caixa Postal 6154 - CEP 13081 - Campinas - SP

Os tensores polares de onze moléculas de halometanos e haletos de carbonila e tiocarbonila (CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CFCl_3 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3I , Cl_2CO , F_2CO , Cl_2CS e F_2CS) foram determinados com o objetivo de verificar a validade de modelos de eletronegatividade para previsão de invariantes tensoriais (momento dipolar médio e carga efetiva) e somas de intensidades previamente estabelecidos. O método de determinação foi desenvolvido recentemente, baseando-se essencialmente na comparação dos diversos tensores experimentais que se pode obter para uma molécula (por causa da indeterminação dos sinais de derivadas do momento dipolar molecular) com tensores calculados teoricamente ou com tensores de uma molécula relacionada isotopicamente. As comparações são facilitadas pela transformação dos elementos tensoriais em componentes principais. O método mecânico-quântico de cálculo foi escolhido através da análise sistemática dos resultados de cálculos já publicados, verificando-se a exatidão de cada método para reprodução das somas de intensidades experimentais. Escolheu-se o cálculo Hartree-Fock com o conjunto de bases 6-31G*, com inclusão de correlação eletrônica através do método de perturbações a nível MP2.

Os halometanos enquadram-se bem no modelo de previsão de momentos dipolares médios dos átomos de carbono. Dentro deste modelo há hipóteses adicionais quanto ao comportamento do momento dipolar médio das contribuições CCFO dos tensores (do modelo de partição "charge - charge flux - overlap") às quais adicionamos a hipótese de que o momento dipolar médio da soma das contribuições de fluxo de carga e overlap seja o resultado da soma de parcelas constantes para cada tipo de átomo substituinte. A hipótese é válida para os halometanos estudados, com cálculos feitos a nível MP2/6-31G*. Quanto ao modelo de previsões de cargas efetivas e somas de intensidades, apenas as moléculas de CF_3Cl e CFCl_3 não podem ser enquadradas de modo quantitativo, principalmente por causa da falha nas previsões das cargas efetivas do cloro e do flúor nestas moléculas.

Os haletos de carbonila e tiocarbonila não podem ser enquadrados nos modelos, embora seus tensores apresentem ligeira tendência a seguir as correlações em que se baseiam os modelos.

ABSTRACT

TITLE: "Quantum-mechanical modeling of polar tensors"

AUTHOR: Harley Paiva Martins Filho

THESIS ADVISOR: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUTION: Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Caixa Postal 6154 - CEP 13081 - Campinas - SP

Experimental polar tensors for the CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CFCl_3 , CH_3F , CH_3Cl , CH_3I , Cl_2CO , F_2CO , Cl_2CS and F_2CS molecules were determined with the aim of testing previously established electronegativity models for tensor invariants estimation. The method of determination uses comparison of the several possible sets of polar tensors for a molecule (corresponding to the several possible sign choices for the dipole moment derivatives) with theoretical estimates or sets of polar tensors for an isotopically related molecule. Comparisons are made in two-dimensional graphs by deriving principal components from the elements of the tensors. For the choice of a convenient quantum-mechanical method of theoretical estimation a systematic analysis of previously published results was done in which the sum of intensities for each molecule was used as basic parameter for comparison. The accuracy of the Hartree-Fock calculations with the 6-31G* basis set and correlation treatment at MP2 level was considered to suffice for our goals.

The methyl halide molecules fit a previous model of mean dipole moment estimation to a good accuracy. Estimation in this model is done through correlation with partial charges obtained from the principle of electronegativity equalization. Calculations of CCFO (Charge - Charge Flux - Overlap) contributions to the tensors were done for quantum-mechanical interpretation of the model and it was observed that the mean dipole moment of the sum of the charge flux and overlap contributions can be estimated as the sum of specific constant quantities for each substituent atom in the molecule.

Another previous electronegativity model allows intensity sum estimates through effective charge estimation. Effective charges are estimated through correlation with Mulliken electronegativities. From the methyl halides studied here, only the CF_3Cl and CFCl_3 molecules do not fit that model, mainly due to failure in estimating the chlorine and fluorine atoms effective charges.

X_2CY molecules do not fit the models, at least in the original parameterization. Nevertheless, their polar tensors show some tendency to obey the correlations upon which the models are based.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A técnica da espectroscopia vibracional permite aos químicos a investigação de duas características moleculares básicas: a força das ligações e a estrutura eletrônica da molécula. A estrutura eletrônica pode ser estudada através da relação física existente entre as intensidades integradas das bandas de absorção fundamentais e a variação do momento dipolar molecular durante as vibrações¹. A intensidade de uma banda fundamental relaciona-se assim ao modo como varia a estrutura eletrônica molecular durante a vibração do tipo (modo) relacionado a esta banda. A variação é expressa matematicamente com a derivada $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, onde $\vec{p}$ é o momento dipolar molecular e Q_i uma das coordenadas normais da molécula.

A informação experimental sobre esta variação não permite uma teoria de interpretação de intensidades onde estas possam ser previstas a priori, pois o momento dipolar e os modos normais de vibração são características particulares de cada molécula. Seria desejável relacionar intensidades a parâmetros relacionados a elementos comuns a todas as moléculas. Neste sentido criaram-se os dois principais métodos de análise de intensidades: O método dos parâmetros eletroóticos² e o método dos tensores polares³. Ambos baseiam-se nas relações matemáticas entre modos normais de vibração e os outros sistemas de coordenadas que descrevem

movimentos moleculares, relações estas que permitem a transformação das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ em derivadas similares onde Q_i é substituída por coordenadas internas (parâmetros eletroóticos) ou coordenadas cartesianas atômicas (tensores polares). No método dos parâmetros eletroóticos obtém-se experimentalmente a variação do momento dipolar molecular correspondente às variações de comprimentos e ângulos de ligações presentes nas molécula ($\partial \vec{p} / \partial R$, onde R são as coordenadas internas). Tenta-se então relacionar o valor destas derivadas a características das ligações correspondentes para depois prever intensidades para uma molécula qualquer a partir do conhecimento de suas ligações e das derivadas relacionadas a estas ligações.

O método dos tensores polares foi criado por Biarge, Herranz e Morcillo³ na década de 60, tendo sido reformulado mais tarde por Person e Newton⁴ em termos de notação espectroscópica convencional, quando se tornou bastante difundido. Neste método o valor das intensidades é relacionado a derivadas de momento dipolar molecular em relação a deslocamentos atômicos ($\partial \vec{p} / \partial x$, onde x representa uma coordenada cartesiana de um átomo). As derivadas relativas ao movimento de um determinado átomo são reunidas em uma matriz chamada tensor polar atômico (TPA) do átomo em questão. A interpretação dos valores de intensidades significa então a elaboração de um modelo de estimativa dos valores dos TPA, modelo que deve se basear em propriedades atômicas de uso comum em química. Com este modelo, o simples conhecimento da composição atômica de uma molécula permitiria a estimativa das intensidades das bandas de seu espectro no infravermelho.

Não existe ainda tal modelo de estimativa, mas as pesquisas nesta direção têm mostrado resultados interessantes. Uma das primeiras idéias sobre o valor de um TPA foi a de que seria constante para determinado átomo em moléculas semelhantes, isto é, seu valor poderia ser transferido. Transferência direta de tensores⁴⁻⁹ ou transferência por similaridade¹⁰ permitiram em alguns casos boas estimativas de intensidades, mas o modelo se mostrou falho para uma variedade maior de moléculas.

Na realidade a análise do valor de um TPA, que significa análise de nove elementos tensoriais (derivadas das componentes x, y e z do momento dipolar em relação às coordenadas x, y e z do átomo), é bastante dificultada pela dependência do valor dos elementos em relação à orientação molecular em um sistema cartesiano fixo no espaço. Como uma matriz, o TPA possui cinco invariantes, independentes da orientação da molécula no espaço, e o estudo da estimativa do valor do TPA foi substituído em alguns trabalhos pela estimativa dos invariantes, apesar da perda conseqüente da possibilidade de estimativa direta das intensidades. Em um destes trabalhos Neto et al.¹¹ notaram que existia uma correlação entre o invariante momento dipolar médio de átomos de carbono em nove halometanos e a carga parcial destes átomos, calculada pelo princípio da equalização de eletronegatividades¹². Eletronegatividade também é a propriedade atômica chave no modelo de Neto e Bruns¹³ para previsão de soma de intensidades dos espectros moleculares (neste caso na definição comum de Mulliken). Neste assume-se que o invariante carga efetiva do átomo de carbono de um halometano correlaciona-se com a

eletronegatividade média dos átomos substituintes neste halometano. A carga efetiva destes últimos por sua vez correlaciona-se com sua própria eletronegatividade. Estimadas as cargas efetivas de um halometano através de valores tabelados de eletronegatividades, elas são aplicadas numa equação básica que as relaciona à soma de intensidades do halometano. O modelo foi parametrizado com oito halometanos e testado para vinte e quatro halometanos, com bons resultados.

Apesar dos modelos apresentados não permitirem estimativas de intensidades individuais das moléculas, as correlações encontradas mostram uma tendência de comportamento dos invariantes tensoriais que deve ajudar na elaboração de um método futuro de estimativa do valor completo dos TPA ou de um modelo de estimativa de intensidades que não dependa diretamente do valor dos TPA. O objetivo principal da presente tese é o de testar a validade dos modelos de eletronegatividade apresentados para novas moléculas de halometanos (CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CFCl_3 e CF_3Cl) e o de estender o modelo para moléculas do tipo X_2CY , com $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ e $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$. Nestas últimas, a existência de uma ligação dupla pode exigir adaptações do modelo.

Ainda no sentido de se compreender a variação nos valores de TPA para diferentes átomos King e Mast¹⁴ criaram o modelo CCFO (charge - charge flux - overlap) para análise de tensores. Neste calcula-se o TPA do ponto de vista mecânico-quântico, usando-se como base a equação analítica do valor esperado do momento dipolar molecular. Obtém-se uma expressão para o valor do TPA que pode ser desmembrada em três partes, a cada uma das quais pode ser

atribuído um significado físico diferente. As partes são chamadas contribuições de carga, fluxo de carga e overlap. Apesar de ser possível o cálculo teórico *a priori* do próprio TPA, valores das contribuições têm sido calculados para investigação de correlações com os TPA experimentais e parâmetros atômicos. A estimativa dos valores das contribuições através da associação com parâmetros químicos tradicionais deve ajudar a entender as variações de valores que ocorrem nos TPA. No trabalho citado de Neto et al.¹¹, por exemplo, mostrou-se que a correlação momento dipolar médio - carga parcial para átomos de carbono era reflexo de uma correlação idêntica envolvendo apenas a contribuição de carga dos TPA, enquanto a soma das contribuições de fluxo de carga e overlap permanecia constante em todas as moléculas tratadas. Pretendemos testar aqui a validade desta correlação para os novos halometanos e também verificar se o estudo do comportamento das contribuições auxilia a compreensão do modelo de eletronegatividades proposto por Neto e Bruns¹³ para estimativa de somas de intensidades.

O primeiro passo em direção ao principal objetivo da presente tese é a determinação dos tensores polares experimentais dos átomos das moléculas de interesse. O processo de determinação exige a análise vibracional completa das moléculas e passa pelo problema da atribuição dos sinais das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, pois é o quadrado destas que pode ser obtido das intensidades experimentais. Os vários métodos existentes para esta atribuição podem levar até a resultados contraditórios, como mostraram por exemplo Abbate e Gussoni¹⁵. Recentemente Suto¹⁶ desenvolveu um

método prático baseado essencialmente no princípio da invariância isotópica e na comparação com resultados mecânico-quânticos. Com auxílio deste método, pretendemos realizar atribuições de sinais às derivadas de todas as nossas moléculas de interesse, citadas acima, para obtenção dos TPA de seus átomos. Além disso, faremos uma reavaliação da atribuição de sinais às derivadas das moléculas de CH_3F , CH_3Cl e CH_3I , incluídas nos modelos citados mas ainda com incertezas nos valores de seus TPA¹⁵.

Cálculos mecânico-quânticos serão necessários para duas finalidades nesta tese: os TPA teóricos são usados no método de atribuição de sinais às derivadas e as contribuições do modelo CCFO são usadas nos modelos de interpretação do comportamento dos TPA. Como acontece com qualquer outra propriedade, os valores teóricos dos TPA variam conforme o método de cálculo e o conjunto de funções de base usado, sendo particularmente difícil no caso de intensidades vibracionais e parâmetros derivados saber que método e/ou conjunto de bases fornecerá as melhores estimativas teóricas. Pretendemos através de levantamento bibliográfico avaliar a qualidade das estimativas dos vários métodos, determinando na medida do possível o procedimento teórico que forneça estimativas mais confiáveis de intensidades.

De acordo com todo o exposto, apresentaremos nosso trabalho em três etapas básicas: após uma exposição da teoria básica sobre o assunto, será apresentada a avaliação dos métodos mecânico-quânticos de cálculo de intensidades e TPA. Na segunda etapa será apresentada a atribuição de sinais às derivadas das onze moléculas citadas, onde serão usadas as estimativas teóricas

do método de cálculo escolhido na primeira etapa. Os TPA experimentais correspondentes a estas atribuições serão apresentados. Na terceira etapa analisar-se-á a adequação ou não dos TPA experimentais determinados na segunda etapa aos modelos de eletronegatividades citados, incluindo-se na análise as contribuições CCFO destes TPA, calculadas com o método teórico escolhido na primeira etapa. Nesta última etapa, portanto, trabalhamos diretamente no objetivo final do nosso trabalho: a formulação de uma teoria de interpretação de intensidades baseada nas características dos átomos que compõem as moléculas.

CAPÍTULO II

TEORIA BÁSICA

2.1_ Definições básicas

Exporemos aqui definições básicas retiradas em sua maior parte dos trabalhos de Person e Newton^{4,5}, cujas notações e formulações estão mais próximas da notação espectroscópica convencional do que a formulação original de Biarge, Herranz e Morcillo³.

O tensor polar de um átomo α em uma molécula qualquer é obtido aplicando-se o operador matricial cujos elementos são derivadas parciais em relação às coordenadas cartesianas do átomo à matriz linha que contém as componentes do momento dipolar da molécula e transpondo-se o resultado:

$$\mathbf{P}_x^{(\alpha)} = \left(\hat{\mathbf{V}}_\alpha \quad \vec{\mathbf{p}} \right)^t \quad (1)$$

O tensor polar para o átomo α tem portanto a forma de uma matriz 3×3 contendo derivadas das componentes do momento dipolar em relação às coordenadas cartesianas do átomo α :

$$\mathbf{P}_x^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{pmatrix} \quad (2)$$

onde p_x , p_y e p_z são as componentes do momento dipolar molecular.

O conjunto dos tensores de todos os átomos de uma molécula possibilita assim o cálculo da mudança no momento dipolar molecular quando os núcleos atômicos sofrem pequenos deslocamentos $\Delta \vec{r}_\alpha = \Delta x_\alpha \vec{i} + \Delta y_\alpha \vec{j} + \Delta z_\alpha \vec{k}$:

$$\Delta \vec{p} = \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{P}_x^{(\alpha)} \Delta \vec{r}_\alpha \quad (3)$$

O estudo dos tensores assim definidos deve levar em consideração que a magnitude dos elementos tensoriais ($\partial p_{x,y} / \partial x, y$ ou z_α) depende claramente da definição dos eixos cartesianos onde se coloca a molécula. Para efeito de comparação entre tensores de várias moléculas, porém, é conveniente definir quantidades que não dependam da definição dos eixos. Pode-se definir para um tensor polar cinco *invariantes tensoriais* que têm esta característica. A prova da invariância destas quantidades envolve matemática simples, limitando-se a demonstrar invariância sobre *rotação* da molécula em um sistema definido de eixos, já que os próprios elementos tensoriais são invariantes sobre *translação* da molécula neste sistema. Para o tensor de um dado átomo α em uma molécula qualquer, os três principais invariantes são assim definidos:

O *momento dipolar médio*, $\bar{P}_\alpha$, de um tensor é definido como a média de seus elementos diagonais:

$$\bar{P}_\alpha = (1/3) \text{Tr } \mathbf{P}_x^{(\alpha)} = (1/3) [(\partial p_x / \partial x_\alpha) + (\partial p_y / \partial y_\alpha) + (\partial p_z / \partial z_\alpha)] \quad (4)$$

A *carga atômica efetiva*, χ_α , é um invariante diretamente relacionado às intensidades vibracionais, como será mostrado adiante, definido pela equação

$$\chi_{\alpha}^2 = (1/3) \text{Tr}[\mathbf{P}_x^{(\alpha)t} \mathbf{P}_x^{(\alpha)}] \quad (5)$$

A anisotropia, β_{α}^2 , é um invariante definido em termos dos anteriores:

$$\chi_{\alpha}^2 = (\bar{P}_{\alpha})^2 + (2/9)\beta_{\alpha}^2 \quad (6)$$

Sua utilidade mais evidente é a avaliação da magnitude dos elementos tensoriais fora da diagonal, pois à medida em que estes se aproximam de zero, o valor de χ se aproxima de $\bar{P}$, diminuindo assim o valor de β . Como as diferenças entre os elementos diagonais também colaboram para a diferença entre χ e $\bar{P}$, a anisotropia dá uma medida do afastamento do tensor polar de uma matriz diagonal constante.

O fato do tensor polar ser uma propriedade direcional implica em que pode ser feito uso de simetria em seu cálculo. Se existem dois átomos dentro de uma molécula que possam ser transformados um no outro através de uma operação de simetria executada na molécula, seus tensores polares obedecerão à seguinte relação:

$$\mathbf{P}_x^{(2)} = \mathbf{A} \mathbf{P}_x^{(1)} \mathbf{A}^t \quad (7)$$

onde $\mathbf{A}$ é a matriz que transforma as coordenadas do átomo 1 nas do átomo 2, representando a operação de simetria usada. Uma consequência direta deste fato é que dois ou mais átomos equivalentes numa molécula terão os mesmos invariantes, já que estes independem da posição da molécula no sistema de eixos escolhido. Para a caracterização de um grupo de átomos

equivalentes só é necessário portanto o cálculo direto do tensor de apenas um deles.

Considerações de simetria permitem também determinar quais elementos de um tensor polar serão diferentes de zero antes de seu cálculo direto¹⁷. Tendo sido determinado o grupo de simetria ao qual pertence a molécula, determina-se o subgrupo X que tem elementos de simetria cuja operação na molécula deixa o átomo em questão inalterado. O elemento de tensor $\partial p_t / \partial l_\alpha$ (onde $t = x, y, z$ e $l_\alpha = x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$) será diferente de zero se p_t e l_α pertencerem à mesma espécie de simetria dentro do subgrupo X. Aplicando-se esta regra a moléculas simétricas descobre-se que a maior parte dos elementos de quase todos os seus tensores devem ser zero, excetuando sempre os elementos da diagonal. Com esta informação pode-se ter uma idéia do erro introduzido pelo método de cálculo de tensores através dos valores que este atribui aos elementos que devem ser zero. Nos cálculos *ab initio* realizados aqui, por exemplo, vários destes elementos tinham valores que atingiam a terceira casa decimal.

2.2_ Relação com quantidades experimentais

Os tensores polares são relacionados às intensidades vibracionais experimentais através das coordenadas normais associadas a estas intensidades e das relações matemáticas que transformam estas coordenadas normais em coordenadas cartesianas fixas no espaço. É necessária portanto uma análise completa de

coordenadas normais das moléculas para obtenção experimental dos tensores de seus átomos. A relação entre a derivada do momento dipolar molecular em relação à i -ésima coordenada normal Q_i e a intensidade vibracional a ela associada (A_i) é dada pela equação

$$A_i = (N \pi d_i / 3c^2) | \partial \vec{p} / \partial Q_i |^2 = K | \partial \vec{p} / \partial Q_i |^2 \quad (8)$$

onde A_i é o coeficiente de absorção molar da lei de Beer integrado, N é o número de Avogadro, d_i é a degenerescência da banda e c a velocidade da luz.

Para cada coordenada normal i constrói-se a matriz

$$P_{Q_i} = \begin{pmatrix} \xi_i | \partial p_x / \partial Q_i | \\ \xi_i | \partial p_y / \partial Q_i | \\ \xi_i | \partial p_z / \partial Q_i | \end{pmatrix} \quad (9)$$

onde apenas um dos elementos é diferente de zero para moléculas com simetria razoável e ξ_i é um sinal que representa o sentido da mudança do momento dipolar em relação à variação da coordenada i . Este sinal não pode ser determinado pela equação 8, já que é o valor do quadrado da derivada que se relaciona à intensidade i . A determinação só pode ser feita por comparações com estimativas teóricas ou pela comparação de dados de moléculas relacionadas isotopicamente, entre outros métodos. Justapondo-se as matrizes para todas as coordenadas normais obtemos a matriz

$$P_Q = \{ P_{Q_1} \mid P_{Q_2} \mid \dots \mid P_{Q_i} \mid \dots \mid P_{Q_{3N-6}} \} \quad (10)$$

As coordenadas normais estão relacionadas às $3N - 6$

coordenadas de simetria S_j por

$$S = L Q \quad (11)$$

onde S e Q são os vetores coluna das coordenadas S_j e Q_i , respectivamente, e L é a matriz de transformação $(3N - 6) \times (3N - 6)$ de coordenadas normais para coordenadas de simetria. Pode-se obter assim a matriz $3 \times (3N - 6)$ de derivadas de dipolo em relação a coordenadas de simetria P_S^{18} :

$$P_S = P_Q L^{-1} \quad (12)$$

Da mesma maneira podemos obter uma matriz análoga para coordenadas internas (estiramentos e deformações da molécula) através das relações matemáticas entre estas e as coordenadas simétricas:

$$S = U R \quad \Rightarrow \quad P_R = P_S U \quad (13) \text{ e } (14)$$

Desejamos agora fazer a passagem de coordenadas internas para coordenadas cartesianas ponderadas ($q_\alpha = \sqrt{m_\alpha} \cdot t_\alpha$, onde $t = x, y, z$). A passagem de um sistema de coordenadas fixo na molécula para um sistema fixo no espaço deve levar em consideração explicitamente as "condições de Eckart"* referentes a momentos lineares e angulares nulos, o que é feito expressando-se as rotações e translações da molécula como coordenadas ρ adicionais às coordenadas internas. Temos portanto que

* C. Eckart, Phys. Rev. 47, 552 (1935).

$$\begin{pmatrix} \mathbf{R} \\ \rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{D} \\ \delta \end{pmatrix} \mathbf{q} \quad (15)$$

onde $\mathbf{D}$ é uma matriz de transformação $(3N - 6) \times 3N$ cujos elementos são definidos por $D_{ij} = \partial R_i / \partial q_j$ e δ é a matriz correspondente $6 \times 3N$ relacionando as "coordenadas" ρ às coordenadas q . Podemos obter então o tensor polar total expresso em coordenadas cartesianas ponderadas $\mathbf{P}_q$:

$$\mathbf{P}_q = \mathbf{P}_R \mathbf{D} + \mathbf{P}_\rho \delta \quad (16)$$

Foi definido aqui um novo tensor $\mathbf{P}_\rho$ com elementos $\partial p_t / \partial \rho_i$ (onde $t = x, y$ e z) determinados de maneira direta através das equações gerais para translação e rotação de moléculas.

Finalmente através da relação entre coordenadas cartesianas ponderadas e coordenadas cartesianas simples obtemos o tensor polar como definido na eq. 1 (Na verdade obtemos o tensor *molecular*, que é a justaposição dos tensores de cada átomo da molécula. É necessário ainda que na eq. 15 o vetor $\mathbf{q}$ tenha as coordenadas q_α relativas a cada átomo α juntas e dispostas na ordem $\sqrt{m_\alpha} x_\alpha$, $\sqrt{m_\alpha} y_\alpha$ e $\sqrt{m_\alpha} z_\alpha$ para que ocorra a justaposição):

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{q} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P}_X = \mathbf{P}_q \mathbf{M}^{1/2} \quad (17) \text{ e } (18)$$

onde $\mathbf{M}$ é a matriz diagonal das massas de cada átomo. Usando as equações anteriores podemos obter a relação direta entre os dados experimentais como expressos em $\mathbf{P}_Q$ e o tensor total $\mathbf{P}_X$:

$$\mathbf{P}_X = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{M}^{1/2} + \mathbf{P}_\rho \delta \mathbf{M}^{1/2} \quad (19)$$

O primeiro termo na soma dá o tensor polar vibracional em coordenadas cartesianas fixas na molécula e o segundo termo dá uma contribuição rotacional ao tensor polar.

É possível também executar o caminho inverso, obtendo-se P_0 através dos tensores individuais $P_x^{(\alpha)}$. Estes podem ser calculados teoricamente a partir de qualquer método teórico que dê momentos dipolares de moléculas a partir de sua geometria. Calcula-se o momento dipolar da molécula em sua geometria de equilíbrio e também após um pequeno deslocamento em uma coordenada qualquer do átomo α (em um sistema cartesiano fixo no espaço bem definido). Aproxima-se então, por exemplo, o elemento de tensor $\partial p_x / \partial x_\alpha$ pela razão de diferenças finitas $\Delta p_x / \Delta x_\alpha$. Para um tensor polar completo necessita-se então de quatro cálculos de momento dipolar: um na geometria de equilíbrio e três nas geometrias distorcidas pelo movimento do átomo nas direções x, y e z. O método de cálculo deve fornecer explicitamente as componentes x, y e z do momento dipolar em cada cálculo.

2.3_ Propriedades

A utilidade da análise de espectros vibracionais por tensores polares fica mais evidente quando se conhece algumas propriedades básicas destes. Apresentamos algumas a seguir:

A soma de todos os tensores em uma molécula deve resultar na matriz nula 3×3 :

$$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{P}_X^{(\alpha)} = 0 \quad (20)$$

Existe uma relação entre o tensor polar (ou somas envolvendo os tensores) em qualquer sistema de coordenadas e a soma de intensidades da molécula. Por exemplo, para coordenadas normais

$$\text{Tr}[\mathbf{P}_Q \mathbf{P}_Q^t] = (1/K) \sum_i^{3N-6} A_i \quad (21)$$

Com a transformação para coordenadas de simetria obtemos uma equação similar que é exatamente a "regra da soma G" como estabelecida por Crawford¹⁹:

$$\begin{aligned} \text{Tr}[\mathbf{P}_Q \mathbf{P}_Q^t] &= \text{Tr}[\mathbf{P}_S \mathbf{L} \mathbf{L}^t \mathbf{P}_S^t] = \\ \text{Tr}[\mathbf{P}_S \mathbf{G} \mathbf{P}_S^t] &= (1/K) \sum_i^{3N-6} A_i \end{aligned} \quad (22)$$

Com a transformação para coordenadas cartesianas fixas no espaço através das equações 12 a 18, temos a "regra da soma G" para tensores polares atômicos:

$$\sum_{\alpha}^N (1/m_{\alpha}) \text{Tr}[\mathbf{P}_X^{(\alpha)} \mathbf{P}_X^{(\alpha)t}] = (1/K) \sum_i^{3N-6} A_i + \Omega \quad (23)$$

onde Ω é uma correção rotacional relacionada ao tensor $\mathbf{P}_{\rho}$.

2.4_ Análise de tensores em contribuições

O modelo CCFO (charge - charge flux - overlap) para análise de tensores foi primeiramente introduzido por King e Mast¹⁴ e reformulado mais tarde por King²⁰. Este último tratamento foi ligeiramente modificado por Zilles²¹, resultando na forma do modelo usada na presente tese.

Neste modelo as contribuições em que se divide o tensor polar aparecem quando se aplica a definição básica de tensor polar à equação mecânico-quântica para cálculo do momento dipolar. Esta última tem a seguinte forma:

$$\vec{p} = \sum_A Q_A \vec{R}_A + \sum_{A,B} \vec{F}(A,B) \quad (24)$$

$$\text{onde } \vec{F}(A,B) = - \sum_{\mu_A, \lambda_B} D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | \vec{R}_{eA} | \lambda_B \rangle \quad (25)$$

Q_A é a carga bruta de Mulliken no átomo A, localizado pelo vetor posição $\vec{R}_A$, D_{μ_A, λ_B} é o elemento de matriz de densidade dos orbitais atômicos μ_A (no átomo A) e λ_B (no átomo B) e $\vec{R}_{eA}$ é o vetor posição de um elétron genérico em relação ao núcleo A de maneira que a integral $\langle \mu_A | \vec{R}_{eA} | \lambda_B \rangle$ representa a posição do centróide de carga correspondente ao overlap dos orbitais μ_A e λ_B .

Aplica-se então ao momento o operador gradiente em relação ao deslocamento de um átomo α , segundo a definição na equação 1:

$$\mathbf{P}_x^{(\alpha)} = (\hat{\nabla}_\alpha \vec{p})^t = \sum_A [\hat{\nabla}_\alpha (Q_A \vec{R}_A)]^t + \sum_{A,B} [\hat{\nabla}_\alpha \vec{F}(A,B)]^t \quad (26)$$

Explicitando os vetores, temos

$$\begin{aligned}
P_X^{(\alpha)} &= \sum_A \left[\begin{pmatrix} \partial / \partial x_\alpha \\ \partial / \partial y_\alpha \\ \partial / \partial z_\alpha \end{pmatrix} (Q_A) (x_A \ y_A \ z_A) \right]^t - \\
&\sum_{A,B} \sum_{\mu_A, \lambda_B} \left[\begin{pmatrix} \partial / \partial x_\alpha \\ \partial / \partial y_\alpha \\ \partial / \partial z_\alpha \end{pmatrix} (D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | x_{eA} | \lambda_B \rangle \quad D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | y_{eA} | \lambda_B \rangle \right. \\
&\quad \left. D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | z_{eA} | \lambda_B \rangle) \right]^t \\
&= \sum_A \left[\begin{pmatrix} \partial Q_A / \partial x_\alpha \\ \partial Q_A / \partial y_\alpha \\ \partial Q_A / \partial z_\alpha \end{pmatrix} (x_A \ y_A \ z_A) + \right. \\
&\quad \left. (Q_A) \begin{pmatrix} \partial x_A / \partial x_\alpha & \partial y_A / \partial x_\alpha & \partial z_A / \partial x_\alpha \\ \partial x_A / \partial y_\alpha & \partial y_A / \partial y_\alpha & \partial z_A / \partial y_\alpha \\ \partial x_A / \partial z_\alpha & \partial y_A / \partial z_\alpha & \partial z_A / \partial z_\alpha \end{pmatrix} \right]^t + \left(\text{OVERLAP} \right) \quad (27)
\end{aligned}$$

Os elementos da segunda parcela do somatório acima só serão diferentes de zero quando $A = \alpha$ e a única matriz que corresponde a esta condição só tem diferentes de zero seus elementos diagonais, que são por sua vez iguais a um. A expressão para a contribuição de "overlap" é bastante complexa, não sendo mostrada aqui por não ter sido diretamente usada nos cálculos executados na presente tese. A expressão final para as contribuições é então:

$$\begin{aligned}
 P_x^{(\alpha)} = & \underbrace{\begin{pmatrix} Q_\alpha \\ \\ Q_\alpha \\ \\ Q_\alpha \end{pmatrix}}_{\text{CARGA}} + \sum_A \underbrace{\begin{pmatrix} x_A (\partial Q_A / \partial x_\alpha) & x_A (\partial Q_A / \partial y_\alpha) & x_A (\partial Q_A / \partial z_\alpha) \\ y_A (\partial Q_A / \partial x_\alpha) & y_A (\partial Q_A / \partial y_\alpha) & y_A (\partial Q_A / \partial z_\alpha) \\ z_A (\partial Q_A / \partial x_\alpha) & z_A (\partial Q_A / \partial y_\alpha) & z_A (\partial Q_A / \partial z_\alpha) \end{pmatrix}}_{\text{FLUXO DE CARGA}} \\
 & + \underbrace{\begin{pmatrix} \text{OVERLAP} \end{pmatrix}}_{\text{OVERLAP}} \quad (28)
 \end{aligned}$$

Aparecem assim as três contribuições, tendo cada uma um significado físico claro. A contribuição de carga é a contribuição às derivadas do tensor polar total devido ao movimento da carga fixa de equilíbrio. A contribuição de fluxo de carga é a contribuição devida aos efeitos de transferência de carga intramolecular quando o átomo α se move. A contribuição de overlap é devida às mudanças nas posições dos centróides de carga eletrônica quando o átomo α se move, incluindo portanto mudanças em dipolo atômico devido aos pares isolados e mudanças nos centróides de carga eletrônica participantes de ligações.

O cálculo destas contribuições também pode ser feito teoricamente através de diferenças finitas, a exemplo do tensor polar total. Para a contribuição de carga é necessário apenas conhecer a carga de Mulliken do átomo em questão na geometria de equilíbrio da molécula. Para a contribuição de fluxo de carga é necessário primeiro um cálculo teórico das cargas de Mulliken de todos os átomos na geometria de equilíbrio e depois cálculos destas mesmas cargas em geometrias distorcidas pelo movimento do átomo em questão nas direções x , y e z . Aproxima-se então a

derivada $\partial Q_A / \partial x_\alpha$, por exemplo, pela razão $\Delta Q_A / \Delta x_\alpha$. São necessários portanto quatro cálculos de cargas no total para o cálculo de uma contribuição de fluxo de carga de um átomo. Se nestes cálculos são fornecidas também as componentes do momento dipolar molecular usa-se os resultados para o cálculo do tensor polar total (como já explicado no item anterior deste capítulo), da contribuição de carga e da contribuição de fluxo de carga ao mesmo tempo. A contribuição de overlap pode ser calculada diretamente com as integrais necessárias ou simplesmente subtraindo-se do tensor polar total as contribuições já calculadas. Usamos nesta tese o segundo método, por não serem fornecidas as integrais necessárias ao cálculo direto no programa escolhido para os cálculos.

CAPÍTULO III

ANÁLISE DA EXATIDÃO DOS MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

3.1_ Introdução

Temos como nosso primeiro objetivo a escolha de um método mecânico-quântico para o cálculo de intensidades vibracionais ou tensores polares, o que significa escolher um conjunto de funções de base ótimo para estas propriedades e decidir sobre a inclusão ou não de métodos pós-Hartree-Fock para inclusão de correlação eletrônica. Esta escolha é um passo determinante no trabalho de tese já que tensores polares teóricos serão calculados para uso no método de atribuição de sinais às derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ e nos modelos de eletronegatividade. Sendo assim, o trabalho inicial executado foi uma pesquisa bibliográfica de todos os cálculos teóricos de intensidades e/ou tensores polares feitos até a finalização da presente tese.

Foram encontrados quase quatrocentos trabalhos envolvendo quase cinqüenta moléculas. Em quase todos os trabalhos não eram fornecidos tensores polares, apenas as intensidades vibracionais. Coletamos apenas os resultados de cálculos completos de intensidades (todas as bandas para cada molécula) por causa da sistemática de comparação de resultados experimentais com teóricos, como será explicado mais adiante. Algumas destas moléculas já foram extensivamente estudadas, como a água, a

amônia, o fluormetano e outras. Foi usada nestes cálculos uma enorme diversidade de funções de base e vários métodos avançados pós-Hartree-Fock como MP2 (método de perturbação Moller-Plesset de segunda ordem), CISD (configuration interaction with single and double excitations), CCSD (coupled cluster with single and double excitations), CPA (coupled pair approximation), CASSCF (complete active space SCF) e CPF (coupled pair functional - modificação do CISD).

Alguns trabalhos encontrados tinham exatamente o mesmo objetivo do presente trabalho em relação às intensidades e forneciam referências muito úteis de outros trabalhos. É o caso do trabalho de Yamaguchi et al.²², onde são calculadas intensidades de 11 moléculas com 11 tipos de conjuntos de funções de base simples e complexas e inclusão de MP2 e CISD no cálculo. As intensidades assim calculadas são comparadas banda por banda aos valores experimentais. Em um trabalho de Amos²³ são calculadas intensidades de H₂O, NH₃ e CH₄ com com 12 conjuntos de funções de base, sendo que os maiores faziam o resultado do cálculo atingir o limite de Hartree-Fock para estas moléculas. Um trabalho de Simandiras et al.²⁴ analisa a aplicação de MP2 em cálculos de intensidades de H₂O, HCN e H₂CO com quatro conjuntos de funções de base para a primeira molécula e três para as últimas. Cálculos foram feitos a nível Hartree-Fock e com aplicação de MP2, sendo os resultados analisados um em relação ao outro e em relação ao resultado experimental. Mais recentemente, Stanton et al.²⁵ realizaram cálculos com o conjunto DZ+P a nível HF e com aplicação de MP2 para H₂O, H₂CO, CH₄, NH₃, HCN e HF, além de cálculos com

vários níveis de MP (até MP4) para H_2O e HF com outras funções de base. Um estudo sistemático similar foi feito por Miller et al.²⁶ para o conjunto de moléculas HF, OH^- , CO, HCN e H_2CO com um número ainda maior de conjuntos de base e perturbação até nível MP4(SDTQ). A maior revisão encontrada sobre o assunto é a de Hess et al.²⁷ onde é analisado o cálculo teórico de todas as propriedades vibracionais das moléculas e é apresentada uma extensa compilação de cálculos destas propriedades. Outros trabalhos além destes analisam o cálculo mecânico-quântico de intensidades com um menor número de conjuntos de funções de base ou moléculas. Deixamos de lado trabalhos onde se tratava intensidades de modo relativo, caso de muitos trabalhos do grupo Hess, Schaad, Čársky e Zahradník, onde o principal objetivo era o reconhecimento de espectros.

Algumas moléculas foram exaustivamente analisadas em alguns trabalhos. Um trabalho relativamente recente de Sosa e Schlegel²⁸ traz cálculos de intensidades para o fluormetano com conjuntos de funções de base simples e complexos, além de aplicação de CISD com três deles. Mais tarde, Fox e Schlegel realizaram um trabalho análogo para a molécula de CH_2F_2 ²⁹. Um trabalho recente de Ahern et al.³⁰ traz cálculos para o etileno com cinco conjuntos de funções de base a nível Hartree-Fock, seis conjuntos com aplicação de MP2 e um conjunto com aplicação de CISD, todos os conjuntos sendo complexos. Um trabalho de Swanton et al.³¹ contém cálculos para a água com oito conjuntos de funções de base complexas e aplicação de CI, CPA e CASSCF que perfazem 21 cálculos.

Para a comparação de todos estes resultados teóricos com os

respectivos valores experimentais teríamos alguma escolha na base de comparação. Escolhendo nossa propriedade fundamental, a intensidade integrada das bandas, teríamos que fazer comparações banda a banda para todas as moléculas. A quantidade de comparações seria bastante alta e existe o fato de que freqüentemente algumas bandas de espectros estão sobrepostas, havendo freqüentemente erros nos valores de intensidades correspondentes, qualquer que seja o método de separação das bandas. Embora haja poucos cálculos teóricos de TPA na literatura, poderíamos considerar a possibilidade de tomar os TPA experimentais como base de comparação. Neste caso, a comparação deveria ser feita elemento tensorial a elemento tensorial para cada átomo em todas as moléculas, o que aumentaria muito a quantidade de comparações necessárias. Além disso a obtenção dos tensores experimentais de uma dada molécula exige o uso da matriz L inversa correspondente (equação 19), onde estão embutidos erros na determinação do campo de forças da molécula. A comparação dos TPA teóricos com os experimentais não seria muito confiável, portanto.

A única maneira de se evitar as duas fontes de erros citadas é o uso da soma de intensidades de cada molécula como base para comparação. Com isto, reduz-se inclusive o número de comparações necessárias (uma comparação para cada cálculo teórico feito para uma dada molécula). Escolhemos assim esta propriedade para a análise, apesar de perder a informação específica sobre a estimativa de intensidades individuais.

Na literatura verifica-se que alguns métodos de cálculo e conjuntos de base são muito mais usados do que os outros,

principalmente por apresentarem custo computacional mais baixo. Por exemplo, cálculos Hartree-Fock simples com funções de base STO-3G e 4-31G são de longe os mais freqüentes. O fato de termos quantidade de dados diferente para cada método de cálculo e conjuntos de base exige que a comparação de sua exatidão seja feita com parâmetros cuidadosamente definidos. A análise dos dados foi dividida assim em três critérios.

3.2_ Análise dos dados

3.2.1. Erros médios

3.2.1.1_ Comparação global

O primeiro parâmetro a ser utilizado para a análise dos dados é o erro relativo da soma de intensidades calculada teoricamente, ou seja,

$$E = \frac{S_{\text{teórica}} - S_{\text{experimental}}}{S_{\text{experimental}}} \times 100 \quad (29)$$

onde E é expresso em porcentagem. Havendo cálculos de somas de intensidades para várias moléculas segundo um certo método teórico, avaliamos a exatidão deste método calculando uma média dos valores do módulo de E para cada molécula. Mais informação sobre a qualidade dos resultados teóricos é dada pelo desvio padrão dos valores de E (ou sua estimativa, no caso de poucos

dados), que informa se o erro relativo para um dado método é constante ou varia muito conforme a molécula. Chamaremos a média dos valores de $|E|$ de erro médio ($\bar{E}$).

Calculou-se primeiramente o erro médio para uma série de conjuntos de funções de base utilizando-se todos os resultados disponíveis para cada conjunto. Escolheu-se conjuntos variando de base mínima à qualidade *triple zeta* com funções de polarização e difusas incluídas, com a condição de haver pelo menos 10 cálculos executados para cada conjunto. Incluimos também resultados de aplicação de MP2 e CISD com o conjunto 6-31+G(d). Temos assim uma comparação global onde são usados como base de comparação diferentes grupos de moléculas para o cálculo do erro médio de cada conjunto. Na tabela 1 temos os erros assim calculados na 1ª coluna com os desvios padrão correspondentes entre parênteses e o número de moléculas usado para cada conjunto na 2ª coluna.

A nível HF (Hartree-Fock) os menores erros médios aparecem para os conjuntos STO-3G, 3-21G, 4-31G e 6-31G(d,p), sendo apenas o último um conjunto de tamanho médio e os primeiros os conjuntos mais simples que se pode usar em cálculos. Os erros médios não indicam portanto correlação entre complexidade do conjunto de bases e qualidade dos resultados.

Podemos constatar algumas tendências que acompanham o uso de funções de polarização e/ou funções difusas. Vemos que a adição de um conjunto de polarização em todos os átomos no conjunto TZ (TZ+P) faz abaixar muito o erro médio correspondente. Já a adição de um segundo conjunto de polarização (TZ+2P) praticamente não altera o erro médio conseguido com o conjunto TZ+P. O mesmo

Tabela 1. Erros médios e desvios padrão para vários conjuntos de funções de base.

conjunto	erro médio (desvios padrão entre parênteses)	número de moléculas
STO-3G	48,8 (26,0)	38
3-21G	51,8 (35,8)	12
4-31G	51,1 (51,0)	37
DZ	107,9 (87,7)	14
DZ+P	77,8 (42,3)	15
TZ	95,3 (77,5)	10
TZ+P	61,8 (44,1)	10
TZ+2P	63,4 (47,2)	10
6-31G(d)	59,4 (31,7)	12
6-31G(d,p)	51,8 (31,4)	12
6-31+G(d)	86,3 (41,4)	11
6-311++G(d,p)	81,1 (43,1)	12
6-311++G(3d,3p)	64,8 (39,3)	11
MP2/6-31+G(d)	46,6 (32,0)	10
CISD/6-31+G(d)	47,3 (21,4)	10

abaixamento de erro médio é notado quando se adiciona um conjunto de polarização ao conjunto DZ (DZ+P). A análise pode ser mais detalhada quando se considera o erro médio do conjunto 6-31G(d) e de outros assemelhados. A adição de um conjunto de polarização aos átomos de hidrogênio neste conjunto (6-31G(d,p)) ainda abaixa o seu erro médio. Já a adição de um conjunto de funções difusas nos átomos pesados (6-31+G(d)) aumenta muito o erro médio. Posteriormente, a adição de um conjunto de funções difusas em todos os átomos no conjunto 6-31G(d,p) além do aumento na representação da camada de valência (6-311++G(d,p)) também aumenta muito o erro médio do conjunto. Finalmente, verificamos que a adição de mais dois conjuntos de polarização no conjunto 6-311++G(d,p) (6-311++G(3d,3p)) ainda abaixa significativamente o erro médio do conjunto.

Considerando os cálculos pós-HF, o menor erro passa a pertencer ao cálculo MP2 com o conjunto 6-31+G(d), embora o erro médio do cálculo CISD com o mesmo conjunto seja essencialmente equivalente.

3.2.1.2_ Comparação por grupos de moléculas

Do conjunto das moléculas estudadas podem ser escolhidos grupos cujos componentes tenham em comum cálculos pelos mesmos conjunto de funções de base. A comparação dos erros médios para estes conjuntos neste caso é muito mais confiável, embora os conjuntos de moléculas se tornem pequenos. Isto acontece porque a

base de comparação, as somas experimentais, é a mesma para todos os tipos de conjuntos de funções de base. Escolhemos 5 grupos que permitiam comparação entre conjuntos dos mais simples aos mais complexos, estando os resultados nas tabelas 2, 3, 4, 5 e 6.

O grupo da tabela 2 tem o conjunto de moléculas que permite a comparação do maior número de métodos de cálculo (C_2H_4 , H_2CO , CH_4 , H_2O , HCN , NH_3 e C_2H_2). Neste grupo notamos que, a nível HF, os menores erros médios passam a ser de conjuntos de base médios a complexos como TZ+P, TZ+2P e 6-311++G(3d,3p), embora um conjunto relativamente pequeno como o 6-31G(d) forneça um erro equivalente. Estes erros são equivalentes inclusive aos obtidos com inclusão de correlação eletrônica (MP2 e CISD) em cálculo com o conjunto 6-31+G(d).

Quanto à adição de funções de polarização ou funções difusas observamos os mesmos efeitos da análise global anterior, sendo o abaixamento de erro médio provocado pela adição de um conjunto de polarização aos conjuntos DZ e TZ significativamente maior aqui.

O grupo da tabela 3 (CH_4 , H_2O , NH_3 , CH_3F , CHF_3 e CH_2F_2) foi escolhido de modo a se poder comparar os três conjuntos de funções de base simples mais usados até algum tempo atrás. A magnitude do erro médio aumenta à medida em que cresce a complexidade do conjunto, crescendo na ordem STO-3G, 4-31G, 6-31G.

O grupo da tabela 4 (C_2H_4 , C_2H_2 , H_2CO , CH_4 , H_2 , HCN , NH_3 , NF_3 e PF_3) foi escolhido para comparação entre três níveis de divisão de orbitais atômicos em camadas: single zeta (STO-3G), split valence (4-31G) e double zeta (DZ). Como no grupo da

Tabela 2. Erros médios para o grupo de moléculas C_2H_4 , H_2CO , CH_4 , H_2O , HCN , NH_3 e C_2H_2 , com desvios padrão entre parênteses.

conjunto	erro médio
STO-3G	55,1 (28,1)
3-21G	55,8 (46,9)
4-31G	94,7 (99,3)
DZ	128,4 (108,3)
DZ+P	64,9 (28,6)
TZ	99,0 (85,3)
TZ+P	37,3 (22,1)
TZ+2P	38,0 (28,2)
6-31G(d)	43,0 (21,8)
6-31+G(d)	68,3 (31,4)
6-311++G(d,p)	58,8 (20,5)
6-311++G(3d,3p)	43,8 (23,8)
MP2/6-31+G(d)	48,1 (34,9)
CISD/6-31+G(d)	42,6 (23,8)

Tabela 3. Erros médios para o grupo de moléculas CH_4 , H_2O , NH_3 , CH_3F , CHF_3 e CH_2F_2 , com desvios padrão entre parênteses.

conjunto	erro médio
STO-3G	59,1 (24,6)
4-31G	85,8 (112,5)
6-31G	94,6 (119,0)

Tabela 4. Erros médios para o grupo de moléculas C_2H_4 , C_2H_2 , H_2CO , CH_4 , H_2O , HCN , NH_3 , NF_3 e PF_3 , com desvios padrão entre parênteses.

conjunto	erro médio
STO-3G	60,5 (26,7)
4-31G	75,7 (93,9)
DZ	101,8 (107,6)

Tabela 5. Erros médios para o grupo de moléculas HF , CO , CO_2 , HCN , H_2O , C_2H_2 , NH_3 , H_2CO , CH_4 e C_2H_4 . Desvios padrão entre parênteses.

conjunto	erro médio
STO-3G	49,4 (25,4)
3-21G	57,6 (38,6)
DZ	124,3 (97,0)
DZ+P	88,6 (46,0)
TZ	95,3 (77,5)
TZ+P	61,8 (44,1)
TZ+2P	63,4 (47,2)
6-31G(d)	61,5 (36,1)
6-31+G(d)	89,9 (44,0)
6-311++G(d,p)	86,3 (47,9)
6-311++G(3d,3p)	67,0 (42,7)
MP2/6-31+G(d)	46,6 (32,0)
CISD/6-31+G(d)	47,3 (21,4)

tabela 3, a magnitude do erro médio aumenta à medida em que cresce a complexidade da representação dos orbitais atômicos no conjunto de bases.

O grupo da tabela 5 (HF, CO, CO₂, HCN, H₂O, C₂H₂, NH₃, H₂CO, CH₄ e C₂H₄) é o que junta maior número de moléculas a maior número de resultados de vários conjuntos de base. Os erros mostrados na tabela 5 são muito parecidos aos da tabela 1, onde é feita a análise global, e portanto são corroboradas aqui todas as considerações feitas naquela análise. As considerações são validadas aqui pelo uso de uma base de comparação homogênea para todos os cálculos. As únicas diferenças significativas são os erros médios maiores aqui para os conjuntos DZ e DZ+P, o que não invalida nenhuma consideração feita sobre estes erros.

O grupo da tabela 6 (CH₃F, H₂CO, HF e CO) junta moléculas que tornam possível a comparação da exatidão de conjuntos derivados do 6-31G não presentes nas outras tabelas. Baseando-se inicialmente no erro médio correspondente ao conjunto 6-31G(d), vemos que a adição de um conjunto de polarização nos átomos de hidrogênio (6-31G(d,p)) abaixa pouco o erro médio. Com base no erro médio do conjunto 6-31G(d,p) vemos que a adição de funções difusas a todos os átomos (6-31++G(d,p)) aumenta o erro médio, a adição de mais um conjunto de polarização a todos os átomos (6-31G(2d,2p)) abaixa significativamente o erro médio e o aumento de uma função de base na representação da camada de valência dos átomos (6-311G(d,p)) aumenta o erro médio.

Tabela 6. Erros médios para o grupo de moléculas CH_3F , H_2CO , HF e CO , com desvios padrão entre parênteses.

conjunto	erro médio
6-31G(d)	58,0 (22,1)
6-31G(d,p)	51,8 (15,5)
6-31++G(d,p)	74,8 (47,5)
6-31G(2d,2p)	41,6 (11,2)
6-311G(d,p)	68,1 (31,5)

3.2.2_ Análise individual de moléculas

Para algumas moléculas foram coletados resultados de cálculos com um grande número de conjuntos de funções de base, o que nos possibilitou a comparação de resultados para cada molécula individualmente. Assim verificou-se para cada molécula quais conjuntos de funções de base forneciam os melhores resultados e quais forneciam os piores, calculando-se o erro relativo como definido na equação 29 para cada conjunto de bases ou método. Os melhores resultados para cada molécula estão nas tabelas 7 e 8.

Fluormetano: O trabalho com mais cálculos executados é o de Sosa e Schlegel²⁸, havendo ainda um trabalho com o resultado de cálculo com o conjunto DZ+P. Em nossa análise das somas a maioria

Tabela 7. Erros relativos^a para as melhores estimativas teóricas das somas de intensidades de moléculas selecionadas.

molécula/ conjuntos	diferença ^a	molécula/ conjuntos	diferença ^a
C_2H_4		C_2H_2	
6-31G(2d, 2p)	16,3	6-31G*	14,0
TZ+P	13,8	MP2/4-31G	2,2
MP2/6-311+G(d, p)	6,5	CCSD/DZ+P	3,8
MP2/6-311G(2d, 2p)	-11,0		
CISD/6-311+G(d, p)	12,4	CH_4	
		TZ+P	27,7
H_2CO		MP2/6-31+G(d)	21,6
3-21G	4,2	MP2/DZ+P	12,3
4-31G	-0,5		
MP2/6-31+G(d)	-4,9	H_2O	
CISD/6-31+G(d)	5,1	3-21G	-11,2
CCSD/DZ+P	3,8	CCSD/DZ+P	15,4
MP2/DZ+P	2,8	CI(EV)/6-311++G(d, p)	20,1
MP2/6-31++G(2d, 2p)	0,4	CI(EV)/[6,4,1/4,1]	9,8
MP2/6-31G(d)	0,5	CPA(ED)/6-311++G(2d, 2p)	19,3
MP2/6-31G(2d, 2p)	1,0	CPA(ED)/6-311G(3d, 3p)	19,6
MP2/6-31++G(d, p)	-2,0	MP2/DZ+P	17,6
MP2/6-31G(d, p)	2,0	MP2/[5,3,1/3,1]	19,5
MP4(SDQ)/6-31++G(d, p)	3,8	MP3/[5,3,1/3,1]	8,7
		MP4(D)/[5,3,1/3,1]	1,4
CH_3F		MP4(SDQ)/[5,3,1/3,1]	2,3
DZ+P	8,7	CCSD/[5,3,1/3,1]	1,8
CISD/3-21G	10,1		
6-21G	13,5		

^a como definido na equação 29.

dos resultados está mais de 40% acima do experimental. Existem resultados razoáveis apenas para os conjuntos DZ+P e 6-21G a nível HF e a aplicação de CISD com o conjunto 3-21G. Nos resultados restantes há a tendência dos conjuntos mais modestos a se aproximar mais do resultado experimental, o que faz o bom desempenho do conjunto 6-21G não parecer casual. Os piores resultados (até 58% acima do experimental) vêm de conjuntos complexos como o 6-31++G(d,p), 6-311+G(d,p) e 6-311++G(d,p) ou de conjuntos de tamanho médio, como o D95, D95*, 6-311G*.

Etileno: As principais referências são Yamaguchi et al.²² e Ahern et al.³⁰. De todos os resultados, há apenas cinco razoáveis (até 16% acima do experimental), apresentados na tabela 7. Dois deles (incluindo o de melhor resultado) correspondem à aplicação de MP2. Dos resultados restantes, os melhores correspondem também a aplicação de MP2. Os piores resultados correspondem a conjuntos de tamanho médio como DZ e TZ (até 103% acima do experimental). A nível HF, os melhores conjuntos (6-31G(2d,2p) e TZ+P) são grandes e polarizados.

Formaldeído: As principais referências são o trabalho de Yamaguchi et al.²², o estudo de Simandiras et al.²⁴ e o trabalho de Miller et al.²⁶. Há um grande número de resultados no máximo 5% acima do experimental, 12 ao todo, correspondendo 7 deles a aplicação de MP2. Dois correspondem a conjuntos simples, 3-21G e 4-31G. Os conjuntos complexos, a nível HF, dão resultados até 46% acima do experimental, correspondendo o pior deles ao conjunto 6-311G(d,p).

Água: Temos para esta molécula o maior número de cálculos

executados (50 ao todo). O maior trabalho é o de Swanton et al.³¹, havendo cálculos também nos de Amos²³, Simandiras et al.²⁴ e Stanton et al.²⁵, além de outros esparsos. A grande maioria dos resultados está pelo menos 50% acima do experimental. Os melhores provêm da aplicação de MP em alto nível (MP3, MP4(D) e MP4(SDQ)) com um conjunto de tamanho médio ([5,3,1/3,1]). Há dois razoáveis (10% acima do experimental, correspondentes ao conjunto 3-21G a nível HF e ao cálculo CI(EV)/[6s,4p,1d/4s,1p]), um dos quais correspondendo a conjunto muito simples a nível HF. O melhor resultado a nível HF além deste último está 65% acima do resultado experimental, correspondendo ao conjunto [6s,4p,1d/4s,1p]. O limite HF obtido na referência 23 é um resultado 103% acima da soma experimental, o que indica a necessidade de inclusão de métodos de perturbação ou correlação eletrônica. Dos outros cálculos além dos mostrados na tabela 7, as aplicações de MP2 fornecem os melhores resultados, embora ainda superestimem a soma experimental em uma média de 30%.

Acetileno: O trabalho que traz mais cálculos é o de Yamaguchi et al.²², havendo ainda muitos outros isolados. Fora os melhores resultados, mostrados na tabela 7, quase todos os outros superestimam a soma experimental em mais de 21%, sendo valor comum o de 41%. A nível HF, apenas o conjunto 6-31G(d) dá um resultado menos que 15% acima do experimental. O melhor resultado corresponde a aplicação de MP2 com o conjunto 4-31G. Os piores correspondem a conjuntos de tamanho médio como DZ e TZ a nível HF, embora conjuntos grandes como o 6-311+G(2d,p) dêem resultados equivalentes (até 70% acima do experimental).

Ácido cianídrico: Tem como referências principais o trabalho de Yamaguchi et al.²², o de Simandiras et al.²⁴ e o de Miller et al.²⁶, além de outros cálculos esparsos. Os melhores resultados, mostrados na tabela 8, ainda estão pelo menos 30% acima do experimental. A nível HF, os melhores resultados correspondem a conjuntos de funções de base relativamente grandes. Dois dos melhores resultados correspondem a aplicação de MP2. Os piores resultados (até 106% acima do experimental) correspondem aos conjuntos simples (STO-3G, STO-6G, 3-21G e 4-31G). Os outros conjuntos apresentam resultados muito próximos aos melhores apresentados.

Metano: Tem como principais referências os trabalhos de Yamaguchi et al.²² e Amos²³, além de outros. Os melhores resultados obtidos estão ainda pelo menos 20% acima do experimental, sendo que o melhor corresponde a aplicação de MP2. Nos resultados restantes, que variam entre 30% a 90% acima do resultado experimental, não se observa correlação entre complexidade do conjunto de funções de base e qualidade dos resultados. O limite HF obtido na referência 23 está 45% acima da soma experimental, indicando também a necessidade de utilização de procedimentos pós-HF. Os piores resultados a nível HF correspondem a conjuntos de tamanho médio ou pequeno como DZ, DZ+P, TZ, 6-31G e 4-31G (até 170% acima do experimental).

Amônia: As principais referências são as mesmas do metano. Os melhores resultados para esta molécula estão em média 23% acima do experimental, com exceção do MP2/DZ+P, como se pode ver na tabela 8. A nível HF, os melhores resultados correspondem a

Tabela 8. Erros relativos^a para as melhores estimativas teóricas de somas de intensidades de moléculas selecionadas.

molécula/ conjuntos	diferença ^a	molécula/ conjuntos	diferença ^a
HCN		CO ₂	
TZ+2P	32,5	MP2/6-31+G(d)	13,5
CISD/DZ+P	35,9	CCSD/DZ+P	53,7
CCSD/DZ+P	29,8		
MP2/4-31G	36,8	CO	
6-31G*	35,6	CISD/6-31+G(d)	50,2
MP2/6-311G**	30,4	STO-3G	-33,1
		MP3/6-31G(d)	27,4
HF		MP4(DQ)/6-31G(d)	0,0
DZ	24,0	MP4(SDQ)/6-31G(d)	-22,7
TZ	6,5	MP4(DQ)/6-31+G(d)	25,6
MP2/6-31G(d,p)	5,3	MP4(SDQ)/6-31+G(d)	0,0
MP3/6-31G(d,p)	-4,4	MP4(DQ)/6-311+G(2dd')	22,0
MP4(DQ)/6-31G(d,p)	-0,5	MP4(SDQ)/6-311+G(2dd')	-1,6
MP4(SDQ)/6-31G(d,p)	-8,0		
		CH ₂ F ₂	
NH ₃		4-31G	14,1
TZ+2P	23,2	MP2/4-31G	9,8
[8,6,4/6,3]	26,4		
CISD/DZ+P	24,9	O ₃	
CCSD/DZ+P	17,6	CI(ED)/TZ+2P	31,0
MP2/DZ+P	3,5		

^a como definido na equação 29.

conjuntos de funções de base complexos. A maior parte dos outros resultados chega a diferenças tão grandes em relação ao valor experimental quanto 115% ([5s,4p/3s]), 279% (TZ), 308% (4-31G), 331% (6-31G) e 349% (DZ), numa grande faixa de funções não polarizadas. Existe forte tendência dos conjuntos menores a dar resultados piores.

Dióxido de carbono: Além do trabalho de Yamaguchi et al.²², só foram encontrados mais cálculos no trabalho de Besler et al.³², aonde se usou métodos como CISD e CCSD. Dos melhores resultados na tabela 8, um é razoável (13,5% acima do experimental) e corresponde a cálculo MP2 com o conjunto 6-31+G(d) e o outro está ainda 57% acima do experimental, correspondendo a cálculo CCSD com o conjunto DZ+P. Todos os outros resultados ultrapassam a soma experimental acima de 60%, menos o correspondente ao conjunto STO-3G, que é muito baixo (25% abaixo da soma experimental). A maioria está em média 120% acima da soma experimental, chegando até a 139% no caso do conjunto DZ+P.

Monóxido de carbono: As principais referências são Yamaguchi et al.²² e Miller et al.²⁶. Os melhores resultados vêm de aplicação de MP4 com conjuntos de base de complexidade média a grande. A nível HF o melhor resultado é o do conjunto STO-3G e os piores vêm de conjuntos complexos (por exemplo, 6-311++G(2dd',2pp')). Além dos melhores resultados apresentados, todos os outros estão mais de 60% acima da soma experimental, com exceção do cálculo MP2/6-31+G(d), cujo resultado está abaixo do experimental (42%). A maioria dos resultados ultrapassa o experimental em 145%, em média.

Ácido fluorídrico: As principais referências são Yamaguchi et al.²², Stanton et al.²⁵ e Miller et al.²⁶. Temos resultados bem próximos aos experimentais (em torno de 4% acima ou abaixo) para aplicações de MP a vários níveis, inclusive MP2 com um conjunto de tamanho médio (6-31G(d,p)). A nível HF, os dois melhores resultados, na tabela 8, correspondem a conjuntos de funções de base que costumavam dar alguns dos piores resultados para outras moléculas. Um deles, correspondente ao conjunto DZ, está ainda 24% acima do experimental e o outro, correspondente ao conjunto TZ, está bem próximo ao experimental. Todos os outros resultados estão mais de 50% acima da soma experimental, com exceção dos correspondentes aos conjuntos STO-3G e 3-21G (51 e 57% abaixo da soma experimental, respectivamente). Muitos dos piores resultados ocorrem a nível HF com conjuntos de tamanho médio (por exemplo DZ+P, 124% acima do experimental) a grande (6-311++G(d,p), 147% acima do experimental).

Difluormetano: A principal referência é o trabalho de Fox e Schlegel²⁹. Os melhores resultados, a nível HF e com aplicação de MP2, são os do conjunto 4-31G. Dos restantes a nível HF, os melhores vêm de conjuntos simples ou médios (3-21G, 6-31G, 6-31+G) e os piores de conjuntos complexos. Não há correlação aparente entre complexidade do conjunto e qualidade dos resultados.

Ozônio: Foram encontrados dois trabalhos na literatura, o de Bacskay et al.³³, que inclui métodos como CI e CPF e o de Curtiss et al.³⁴, que também inclui o método CI. O ozônio é a molécula cujas estimativas teóricas de soma diferem em maior grau do valor experimental. Os únicos conjuntos de funções de base

usados foram 4-31G, DZ+P, DZ+2P e TZ+2P, com aplicação também dos métodos citados acima. O melhor resultado corresponde ao cálculo CI(ED) com o conjunto TZ+2P onde ED (energy derivatives) é um formalismo onde as propriedades eletrônicas são calculadas através de derivadas de energia. Este resultado está muito distante daquele correspondente ao mesmo cálculo com formalismo EV (expectation values), onde as propriedades eletrônicas são calculadas como valores esperados (523% acima da soma experimental). Esta diferença tão grande entre resultados EV e ED não ocorreu em cálculos para a água³¹ e SO₂³³. O melhor resultado aqui pode ser, portanto, casual. Além deste resultado, o melhor valor vem do cálculo CI com o conjunto 4-31G (291% acima do experimental). Os resultados dos outros cálculos e métodos variam em torno de 800% acima do experimental, chegando esta diferença a 2108% no caso do cálculo CPF com o conjunto TZ+2P.

3.2.3_ Uso dos métodos de perturbação MP (MBPT)

Tendo em vista os bons resultados provenientes da aplicação dos métodos de perturbação Moller-Plesset, resolvemos fazer uma análise cuidadosa de seus efeitos comparando resultados de um determinado conjunto de funções de base a nível HF aos resultados com aplicação de MP2 (Método Moller-Plesset de segunda ordem). A comparação foi feita para cada molécula e cada conjunto, sendo o resultado mais frequente um abaixamento de mais ou menos 30% de soma de intensidades calculada a nível HF, aproximando-a do

resultado experimental. Nas tabelas 9, 10 e 11 estão as diferenças relativas entre resultados teóricos com e sem aplicação de MP2 e os resultado experimentais, para cada molécula separadamente.

Etileno: Nenhum dos resultados dos cálculos MP2 está menos que 18% acima ou abaixo do experimental, havendo grandes diferenças em relação ao experimental, positivas e negativas.

Formaldeído: Os resultados a nível HF estão em sua maioria em torno de 40% acima dos resultados experimentais. A aplicação do método MP2 abaixa estes resultados em torno de 30%, tornando-os muito próximos aos experimentais. Há exceções para os conjuntos 6-311G(d,p), [5,4,2/3,2] e 3-21G. No primeiro, o resultado HF é alto demais (45% acima do experimental) e a aplicação de MP2 o abaixa pouco. No segundo a situação é inversa, o que torna o resultado da aplicação de MP2 mais baixo que o experimental. No terceiro, a aplicação de MP2 praticamente não altera o resultado HF, que já é muito próximo ao experimental.

Água: Os resultados a nível HF de todos os conjuntos de funções de base são pelo menos 85% maiores que os experimentais. O abaixamento destes valores pela aplicação de MP2 continua sendo em média de 30%, o que faz com que os resultados finais fiquem aproximadamente 35% acima do experimental. O melhor valor final vem do melhor valor de resultado a nível HF (com o conjunto 6-311++G(2d,2p)) diminuído em 30% pela aplicação de MP2.

Acetileno: Com o conjunto 4-31G temos um resultado muito próximo ao experimental que vem de resultado 45,4% acima do experimental a nível HF abaixado em 30% pela aplicação de MP2, como em muitas ocasiões descritas acima.

Tabela 9. Diferenças relativas entre somas calculadas a nível HF ou com aplicação de MP2 e somas experimentais. A diferença a é o erro relativo da estimativa a nível HF, a diferença b mede o abaiamento do erro a pela aplicação de MP2 e a diferença c é o erro relativo da estimativa com aplicação de MP2.

molécula/ conjuntos	diferença a ^a	diferença b ^b	diferença c ^c
C_2H_4			
6-31+G(d)	55,1	16,5	29,4
TZ+2P	18,8	31,1	-18,1
DZ+2P	32,9	40,5	-20,9
H_2CO			
6-31+G(d)	37,5	31,9	4,9
DZ+P	42,1	29,3	2,8
6-31++G(2d, 2p)	37,3	26,9	0,4
6-311+G(2d, 2p)	30,3	33,1	-12,8
3-21G	-4,2	4,1	-8,2
6-31G(d)	39,7	28,1	0,5
6-31G(2d, 2p)	34,6	25,0	1,0
H_2O			
6-31+G(d)	128,9	17,8	88,1
DZ+P	100,2	34,0	32,2
6-31++G(2d, 2p)	85,3	31,1	27,7
6-311+G(2d, 2p)	92,2	28,0	38,4
[8, 6, 4/6, 3]	104,2	26,5	50,1
[5, 3, 1/3, 1]	60,8	26,0	19,0
[5, 4, 3/3, 2]	92,5	25,2	43,9

^a diferença a = (soma HF - soma exp.)/soma exp. (%)

^b diferença b = (soma HF - soma MP2)/soma HF (%)

^c diferença c = (soma MP2 - soma exp.)/soma exp. (%)

Ácido cianídrico: Aqui estão os menores efeitos obtidos pela aplicação de MP2. Os 4 últimos conjuntos de funções de base na tabela 10 fornecem resultados mais que 40% acima do experimental a nível HF e o abaixamento deste erro pela aplicação de MP2 no caso deles é mínimo (para o conjunto 6-31+G(d) o resultado com aplicação de MP2 é até maior que a nível HF), não melhorando os resultados em praticamente nada. Para os 2 primeiros conjuntos na tabela 10 o resultado a nível HF é ainda pior e o abaixamento pela aplicação de MP2 volta a ser de 30%, o que ainda deixa os resultados finais ainda pelo menos 36% acima do experimental. O melhor resultado veio do conjunto 6-311G(d,p), para o qual havia um resultado 50,6% acima do experimental a nível HF que foi abaixado em 13% pela aplicação de MP2, terminando 30% acima do resultado experimental.

Amônia: O cálculo MP2/DZ+P fornece um resultado apenas 3,5% acima do experimental, sendo o resultado HF simples $\pm 40\%$ acima do experimental com abaixamento de $\pm 30\%$ pela aplicação de MP2.

Monóxido de carbono: Os resultados a nível HF são todos muito altos (em média 150% acima do experimental) e os abaixamentos pela aplicação de MP2 muito grandes (em média de 80%), deixando os resultados finais bem abaixo do experimental (45% em média). Este comportamento sistemático só foi notado para esta molécula.

Ácido fluorídrico: O abaixamento provocado pela aplicação de MP2 cai numa estreita faixa em torno de 30%, a única exceção sendo o valor de 37% para o conjunto 6-31G(d,p). Como os resultados a nível HF estão em média mais de 100% acima do

Tabela 10. Diferenças relativas entre somas calculadas a nível HF ou com aplicação de MP2 e somas experimentais. A diferença a é o erro relativo para a estimativa a nível HF, a diferença b mede o abaixamento do erro a pela aplicação de MP2 e a diferença c é o erro relativo para a estimativa com aplicação de MP2.

moléculas/ conjuntos	diferença a ^a	diferença b ^a	diferença c ^a
C_2H_2			
4-31G	45,4	29,7	2,2
6-31+G(d)	44,6	8,5	32,3
CH_4			
6-31+G(d)	61,5	24,7	21,6
DZ+P	71,4	34,5	12,3
HCN			
STO-3G	106,3	28,8	46,9
4-31G	102,1	32,3	36,8
6-311G**	50,6	13,4	30,4
6-31+G(d)	61,1	-2,1	64,5
6-31++G(d,p)	85,5	13,7	60,0
DZ+P	51,4	3,4	46,8
6-31++G(2d,2p)	47,3	1,7	44,8
[5,4,2/3,2]	40,9	1,5	38,7
NH_3			
6-31+G(d)	89,5	-3,5	96,0
DZ+P	45,1	28,7	3,5
CO			
6-31+G(d)	160,8	77,6	-41,7
6-31G(d)	125,5	82,1	-59,6
6-311++G(2dd')	154,4	77,4	-42,5

^a definição das diferenças como na tabela 9

experimental, não se obtém nenhuma boa estimativa teórica, com exceção do conjunto 6-31G(d,p).

Metano: Aplicam-se as mesmas considerações feitas para o ácido fluorídrico.

Propinonitrila: Abaixamento do resultado HF/4-31G pela aplicação de MP2 (22,3%) é insuficiente para obtenção de uma estimativa teórica próxima ao valor experimental.

Dióxido de carbono: Apesar de grande (50%), o abaixamento do resultado HF/6-31+G(d) pela aplicação de MP2 é insuficiente para obtenção de uma estimativa teórica próxima ao valor experimental.

Difluormetano: Abaixamento dos resultados HF pela aplicação de MP2 é pequeno em média, não havendo estimativas teóricas próximas ao valor experimental.

Aparentemente não há relação entre tipo de conjunto de funções de base e efeito da aplicação de MP2. As melhores estimativas teóricas (depois da aplicação de MP2) vieram de resultados a nível HF em torno de 40% acima dos experimentais com abaixamento em torno de 30% pela aplicação de MP2. Estes fatos sugerem uma estratégia para a escolha do conjunto de funções de base a ser usado com aplicação de MP2 baseada na análise estatística dos resultados prévios de cálculos com o conjunto a nível HF, que devem estar então 40% em média acima dos resultados experimentais.

Tabela 11. Diferenças relativas entre somas calculadas a nível HF ou com aplicação de MP2 e somas experimentais. A diferença a é o erro relativo para a estimativa a nível HF, a diferença b mede o abaixamento do erro a pela aplicação de MP2 e a diferença c é o erro relativo para a estimativa com aplicação de MP2.

moléculas/ conjuntos	diferença a ^a	diferença b ^a	diferença c ^a
HF			
6-31+G(d)	133,3	25,4	74,0
DZ+P	137,2	34,6	55,0
[5,3,1/3,1]	117,8	32,8	46,3
[6,4,3/5,3]	115,3	30,1	50,6
[6,5,4/5,3,1]	114,8	31,0	48,2
6-31G(d,p)	68,4	37,5	5,3
6-31++G(d,p)	128,4	29,8	60,2
6-311++G(2dd',2pp')	124,9	33,0	50,7
HC ₃ N			
4-31G	81,9	22,3	41,3
CO ₂			
6-31+G(d)	127,1	50,0	13,5
CH ₂ F ₂			
4-31G	14,1	3,8	9,8
6-31G(d)	47,3	18,0	20,8
6-311+G(d,p)	51,6	14,7	29,4

^a definição das diferenças como na tabela 9

3.3_ Conclusões

A partir das análises expostas podemos tentar agora procurar tendências gerais comuns às análises por erro médio, por moléculas individuais e pela aplicação de MP2.

Na análise dos erros médios sobressaem-se como tendo melhores resultados alguns conjuntos de funções de base de tamanho médio a grande como 6-311++G(3d,3p), 6-31G(d), TZ+P e TZ+2P. Os piores resultados vêm de conjuntos simples como 4-31G ou de tamanho médio como o DZ e o TZ sem funções de polarização. A importância da inclusão de funções de polarização ficou bem clara, havendo diminuição de erro padrão a cada conjunto de polarização adicionado. A diminuição é bem menor para o terceiro conjunto adicionado. Conjuntos complexos como o 6-311++G(3d,3p) também fornecem resultados próximos aos experimentais para algumas moléculas mas o aumento da complexidade na representação da camada de valência e inclusão de funções difusas (+ ou ++) não parecem melhorar os resultados além dos conjuntos médios citados. A adição de funções difusas ao conjunto 6-31G(d) só nos átomos pesados sempre aumenta o erro médio.

A inclusão de correlação eletrônica com os métodos MP2 e CISD melhora bastante os resultados, estando os erros médios correspondentes entre os menores das tabelas.

A análise de moléculas individuais confirma em grande parte as conclusões sobre a análise dos erros padrão, o que poderia ser até esperado, já que a maioria das moléculas estudadas

individualmente eram as que mais participavam dos grupos para os quais eram calculados erros padrão. Resultados próximos aos experimentais aparecem para conjuntos de funções de base de tamanho médio e polarizados como TZ+P (muito frequente) e 6-31G com diversos graus de polarização. Muitos dos melhores resultados aparecem para aplicação de MP2 com conjuntos de tamanho médio assim como também para a aplicação de CISD. A maior parte dos piores resultados vem de conjuntos simples como o 3-21G ou conjuntos de tamanho médio sem polarização como DZ e TZ, havendo também muitos resultados distantes dos experimentais para conjuntos bastante complexos. Adição de funções difusas e aumento do número de funções que representam camadas de valência não melhoram os resultados. O caso dos conjuntos DZ e TZ parece ser exemplar para a importância das polarizações, pois complementados por dois conjuntos de funções de polarização passam a fornecer alguns dos melhores resultados teóricos. A existência de muitos resultados ruins para o conjunto complexo 6-311++G(d,p) também parece ser ilustrativo do mesmo fato pois neste conjunto a representação das camadas interna e de valência é de grande complexidade, incluindo até funções difusas do tipo s e p, enquanto só é colocado um conjunto de funções d e p para representar a polarização.

Na análise da aplicação de MP2 notou-se alguns ótimos resultados, mesmo quando a aplicação era feita com conjuntos tão simples como o 4-31G. Estes resultados aconteceram todos quando o resultado a nível HF dos conjuntos tinha valor em média 40% acima da soma experimental e era abaixado em mais ou menos 30% (em

relação ao valor HF) chegando a um resultado final em ótima concordância com os valores experimentais. Resultados muito altos a nível HF nunca eram corrigidos de modo a se aproximar suficientemente dos resultados experimentais.

Apesar de algumas indicações sobre a qualidade de resultados da aplicação de métodos de correlação eletrônica complexos, escolhemos para os cálculos necessários ao nosso trabalho o método MP2, que é mais econômico computacionalmente e cujos resultados aparecem nas nossas análises como alguns dos melhores. Como conjunto de bases escolhemos o 6-31G(d), um conjunto relativamente pequeno, porque não temos indicações de que um aumento adicional de complexidade melhore os resultados, em conjunção com o método MP2.

Deve ser lembrado que a maioria das moléculas que iremos tratar aqui contém Cl. Como se pode ver nas análises acima, existem poucos trabalhos na literatura investigando os efeitos de modificações nos conjuntos de base nas intensidades calculadas para moléculas contendo este átomo. Nossos cálculos terão portanto caráter necessariamente exploratório, sendo conveniente realizar mais cálculos diferentes do escolhido acima, quando possível, para confirmação das conclusões expostas nesta seção.

3.4_ Metodologia dos cálculos executados

Em todos os cálculos de orbitais moleculares da presente tese foi usado o programa Gaussian, nas versões 88³⁵ e 92³⁶. Se requerido através da palavra-chave FREQ no *input*, o programa faz uma análise vibracional molecular completa, com cálculo analítico das derivadas segundas da energia em relação a coordenadas atômicas para obtenção das constantes de força e cálculo analítico das derivadas de momento dipolar para obtenção de intensidades, a nível HF. Se for exigida a inclusão de correlação eletrônica através de perturbação (MP2) ou interação de configuração (CISD), as derivadas são calculadas por diferenciação numérica das derivadas primeiras da energia e momento dipolar analíticos. Os tensores polares são parte do *output* deste tipo de cálculo.

Como estamos interessados, além dos tensores polares, na análise CCFO dos tensores, precisamos de dados não fornecidos neste tipo padrão de cálculo. A maior parte dos cálculos desta tese foi feito pela aproximação de derivadas por diferenças finitas, como foi explicado nos itens 2.2 e 2.4 da teoria básica. Inicialmente faz-se uma otimização de geometria molecular com o método escolhido (HF simples, inclusão de MP2 etc.) obtendo-se o momento dipolar e cargas de Mulliken de equilíbrio. Depois são feitos cálculos destas propriedades eletrônicas em geometrias distorcidas para se avaliar a sua variação com o movimento dos átomos, calculando-se as derivadas necessárias.

Para as moléculas de CH_3X (X = F, Cl e I) usou-se o cálculo

FREQ, pois a análise CCFO já foi estudada para estas moléculas. Apenas os tensores polares foram necessários para as escolhas de sinais de derivadas. Usou-se o Gaussian 88³⁵, instalado em um IBM-3090.

Para todas as outras moléculas calculou-se derivadas através de diferenças finitas. Usou-se neste caso o Gaussian 92³⁶ instalado em uma SPARCstation ELC.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DE SINAIS DE DERIVADAS DE MOMENTO DIPOLAR

4.1_ Introdução

A transformação de intensidades vibracionais em derivadas de momento dipolar molecular em relação a coordenadas normais envolve o conhecido problema da atribuição do sinal destas derivadas, já que apenas o seu módulo é relacionado às intensidades (equação 8). O cálculo de tensores polares experimentais parte de uma matriz formada por estas derivadas (com sinais atribuídos segundo algum critério) que é multiplicada por outras matrizes que relacionam os diversos sistemas de coordenadas usados em análise vibracional (equações 12 a 19).

Os tensores polares dependem assim do conjunto de sinais escolhidos para as derivadas em relação às coordenadas normais, existindo vários métodos de determinação destes sinais. O problema é dos mais críticos em análise de intensidades³⁷, sendo um exemplo claro o da molécula de CH_3F , para a qual Abbate e Gussoni¹⁵ mostraram a discordância na atribuição de sinais segundo vários métodos. O problema do CH_3F foi retomado por Kondo e Saeki³⁸. A necessidade de valores confiáveis de tensores polares para exame dos modelos de eletronegatividades levou-nos a realizar as atribuições de sinais de derivadas das moléculas que queremos introduzir nos modelos (CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CF_3Cl , Cl_2CO , F_2CO ,

Cl_2CS e F_2CS) e a reavaliar as atribuições feitas para as moléculas de CH_3F , CH_3Cl e CH_3I , já incluídas nos modelos. O problema da atribuição de sinais foi estudado recentemente por Suto et al.¹⁶ em uma nova metodologia onde as possíveis atribuições são visualizadas como pontos em gráficos bidimensionais. Aproveitaremos este método para nossos objetivos.

O método de Suto et al.¹⁶ baseia-se essencialmente em duas idéias já utilizadas na literatura, o uso de estimativas teóricas e da invariância isotópica de tensores polares. Esta última idéia baseia-se em que a substituição isotópica de um átomo numa molécula não altera as coordenadas cartesianas do átomo nem o momento dipolar molecular. Portanto moléculas relacionadas isotopicamente de mesma simetria (com movimentos vibracionais de mesma simetria, portanto) devem ter os mesmos tensores polares para seus átomos, dentro do erro experimental. A escolha de sinais de $\partial P/\partial Q_i$ é feita para cada molécula isotopicamente relacionada de modo que esta condição seja satisfeita. Só haverá uma escolha de sinais inequívoca se forem obtidos tensores iguais (dentro do erro experimental) para apenas uma combinação de escolha de sinais nas duas moléculas.

O primeiro passo do método é assim a transformação de todos os conjuntos de derivadas $\partial P/\partial Q_i$ possíveis (cada conjunto determinado por uma escolha de sinais) em correspondentes conjuntos de tensores polares, para todas as moléculas isotopicamente relacionadas. Para isto usamos o programa TPOLAR³⁹, desenvolvido na Unicamp, cuja finalidade principal é esta transformação ou sua inversa, se desejado.

Os conjuntos de tensores assim obtidos podem agora ser comparados entre si e com o conjunto calculado teoricamente para se determinar o par de conjuntos mais similares (um de cada molécula relacionada isotopicamente) e ao mesmo tempo os conjuntos experimentais mais próximos aos teóricos. Para reduzir o número de variáveis cujos valores devem ser comparados, o método de Suto et al.¹⁶ recorre ao cálculo de componentes principais⁴⁰, que permite a comparação em um esquema gráfico simples pela compactação da variância estatística dos elementos tensoriais em um número pequeno de dimensões. Vejamos inicialmente o significado teórico das componentes principais.

4.2_ Análise por componentes principais

O objeto de estudo do método de componentes principais é um sistema de n amostras ou objetos, cada um dos quais pode ser descrito por valores determinados de σ variáveis. Cada um destes objetos pode ser representado como um ponto em um espaço σ -dimensional obtido pela colocação de cada variável como um dos eixos de coordenadas. Assim, uma matriz de dados W com n objetos (linhas) e σ variáveis (colunas) pode ser representada como um conjunto de n pontos num espaço σ -dimensional. Um reconhecimento visual dos pontos no espaço permite compreender mais facilmente a estrutura estatística dos dados, mas isso só pode ser feito diretamente quando $\sigma=3$.

A análise de Componentes Principais (PCA) pode ser entendida geometricamente como um método para encontrar uma estrutura linear (reta, plano, hiperplano) que modele adequadamente o conjunto de pontos, fazendo com que um espaço de dimensão alta possa ser reduzido a um outro com menor dimensão, tornando possível a visualização dos pontos.

Matematicamente o PCA corresponde à decomposição da matriz de dados W na soma de uma matriz de médias das variáveis (onde todos os elementos de uma coluna são o valor médio da variável correspondente à coluna) com as matrizes produtos de matrizes coluna t_i por matrizes linha b_i e uma matriz de resíduos E :

$$W = \bar{W} + t_1 b_1 + t_2 b_2 + \dots + t_\sigma b_\sigma + E \quad (30)$$

As matrizes b_i definem as estruturas lineares que modelam o

conjunto de pontos. Para determiná-las, constrói-se inicialmente uma reta que passa pelo ponto que define as médias das variáveis e melhor se ajusta aos pontos, de tal forma que os desvios sejam os menores possíveis no sentido dos mínimos quadrados, ou seja, uma reta que contenha o máximo de variância dos dados, o máximo de informação estatística. Esta reta corresponde à primeira componente principal. Os coeficientes de direção desta reta (cossenos dos ângulos entre cada variável e a componente principal) são chamados de *loadings*, um para cada variável e formam a matriz linha b_1 . Projetando cada ponto na reta da componente principal, obtém-se os *scores*, um para cada objeto, que formam a matriz coluna t_1 . Toma-se como origem a posição do ponto que define a média das variáveis. Os *scores* são portanto as coordenadas de cada ponto ao longo da reta da componente principal. A matriz de resíduos $E^{(1)}$, representando a parte não descrita pelo modelo, é formada pela subtração de cada elemento da matriz original, w_{ki} , de $\bar{w}_i$ e $t_k b_i$. Os elementos na matriz $E^{(1)}$ são calculados desta maneira por:

$$e_{ki} = w_{ki} - \bar{w}_i - t_k b_i \quad (31)$$

Desta forma, o modelo para a primeira componente principal é representado por uma reta no espaço σ -dimensional, ou seja, uma equação linear com uma variável,

$$W = \bar{W} + t_1 b_1 + E^{(1)} \quad (32)$$

Os resíduos podem ser novamente modelados quando a primeira componente principal não for suficiente para descrever toda a

variância das amostras. Pode-se desta forma obter-se uma segunda componente principal, que é uma reta perpendicular ou ortogonal à primeira componente e que melhor se ajuste, novamente no sentido dos mínimos quadrados, aos resíduos a serem modelados. Entre todas as retas perpendiculares à da primeira componente principal, a da segunda é a que contém a maior variância restante possível. O modelo de dois componentes principais é representado por um plano no espaço σ -dimensional:

$$W = \bar{W} + t_1 b_1 + t_2 b_2 + E^{(2)} \quad (33)$$

Novamente os resíduos podem ser modelados obtendo-se uma terceira componente principal ortogonal às outras, e assim sucessivamente até que o valor dos resíduos seja zero ou possa ser desprezado quando comparado com o erro experimental.

As componentes principais podem ser usadas como um novo sistema de eixos. Cada ponto (ou objeto) tem um novo conjunto de coordenadas a partir de suas projeções nestes novos eixos (os *scores*). Cada componente principal torna-se uma nova variável no novo sistema.

A dimensionalidade do espaço original é igual ao número de colunas em W , ou seja, ao número de variáveis originais. A dimensionalidade do modelo descrito pelas componentes principais corresponde ao número de componentes principais. Assim, se for possível descrever o sistema em estudo com um pequeno número destas componentes, o que se estará fazendo é diminuir a dimensão, praticamente sem perder informação estatística.

Utilizando-se apenas duas componentes é possível construir

uma "janela" no espaço σ -dimensional e então projetar nela os pontos. Isto fornece uma figura que mostra como devem estar dispostos os pontos no espaço original, que é impossível de visualizar se tem dimensão maior que três . Estes gráficos são feitos plotando-se os *scores* para cada componente principal um contra o outro. A quantidade de variância das variáveis originais contida em cada componente principal é expressa como uma porcentagem, sendo a validade da representação do sistema por um número reduzido de componentes principais determinada então pela soma das porcentagens associadas a cada componente usada.

4.3_ Transformação de tensores em componentes principais. Erros nos scores

Tomamos como variáveis para o cálculo de componentes principais os elementos tensoriais de todos os tensores da molécula, considerando-se cada valor experimental dos elementos segundo cada escolha de sinais como uma amostra. A comparação entre tensores pode ser feita então através dos scores das primeiras componentes principais, que concentram a variância dos elementos tensoriais originais. Frequentemente as duas primeiras componentes já representam mais de 90% da variância dos tensores, podendo-se comparar seus scores em um gráfico bidimensional.

Procura-se então nestes gráficos o par de pontos (cada ponto correspondendo a uma das duas moléculas isotopicamente relacionadas) que se sobreponham, o que significa invariância isotópica. Componentes principais são calculados separadamente para cada espécie de simetria em que as intensidades se dividem, pois através do processo de transformação destas em tensores pode-se concluir que as intensidades pertencentes a uma dada espécie de simetria só vão contribuir para o cálculo de uma determinada linha dos tensores. Os tensores calculados teoricamente não entram no cálculo das componentes principais, calculando-se apenas seus scores em relação àquelas para sua inclusão nos gráficos como referência de comparação. Procura-se então a escolha de sinais cujos scores determinem o ponto mais próximo ao ponto teórico.

Um aspecto importante do método a ser observado é a propagação do erro experimental nas intensidades aos scores das

componentes principais. O programa TPOLAR trata esta propagação de modo padrão, fornecendo no arquivo de saída matrizes com os erros propagados em cada elemento de tensor polar a partir dos erros nas intensidades fornecidos, sem levar em conta, no entanto, erros no campo de força, nas coordenadas normais etc. Considera-se em geral que estes erros são muito pequenos em relação aos erros nas intensidades. A transformação de tensores em componentes principais envolve mais uma etapa de propagação de erros. Matematicamente, os scores de uma dada componente principal são uma combinação linear dos elementos de tensores:

$$t_{cp} = \sum_{\alpha\eta\tau} (b_{cp,\alpha\eta\tau}) P_{\eta\tau}^{(\alpha)} \quad , \quad (34)$$

onde t_{cp} é o score da componente principal, η e $\tau = x, y$ e z ; $P_{\eta\tau}^{(\alpha)}$ um elemento do tensor polar do átomo α e $b_{cp,\alpha\eta\tau}$ o cosseno diretor associado ao elemento de tensor $P_{\eta\tau}^{(\alpha)}$ e à componente principal cp , sendo uma constante. Considerando t_{cp} e $P_{\eta\tau}^{(\alpha)}$ como valores médios de uma distribuição caracterizada por seus respectivos desvios-padrão (considerados aqui como os erros), a variância (quadrado do desvio-padrão) de t_{cp} é dada por

$$\hat{V}(t_{cp}) = \sum_{\alpha\eta\tau} |b_{cp,\alpha\eta\tau}|^2 \hat{V}(P_{\eta\tau}^{(\alpha)}) \quad (35)$$

e o erro nos scores é calculado então como $(\hat{V}(t_{cp}))^{1/2}$. Este erro é usado para definir o tamanho dos pontos nos gráficos de scores, podendo ser usados múltiplos de seu valor de acordo com a margem de segurança desejada na verificação dos pontos que se sobrepõem (invariância isotópica).

4.4_ Escolha de sinais em Halometanos

4.4.1. Halometanos com simetria C_{3v}

Os halometanos são moléculas bastante estudadas em espectroscopia. Como a análise de sinais é facilitada por considerações de simetria, como se verá adiante, separaremos nossos halometanos em dois grupos. O primeiro grupo a ser estudado será o das moléculas pertencentes ao grupo pontual C_{3v} , ou seja, os halometanos CX_3Y com $Y = F, Cl, Br$ e I e $X = H, D, F$ e Cl . Estas moléculas têm três modos de vibração pertencentes à espécie de simetria A_1 e mais três modos degenerados pertencentes à espécie E . Mostramos na figura 1 as coordenadas de simetria e as coordenadas internas usadas na análise e a posição da molécula em relação a um sistema de coordenadas cartesianas fixas no espaço, que determina o valor dos elementos tensoriais. As coordenadas de simetria são as mesmas que Meister e Cleveland⁴¹ definiram para estudar extensamente estas moléculas.

Através do processo matemático de transformação de intensidades em elementos tensoriais, podemos mostrar, como já foi explicado acima, que os valores das intensidades da espécie de simetria A_1 só irão influenciar os elementos da 3ª linha dos tensores atômicos e os da espécie E só irão influenciar os elementos da 1ª e 2ª linhas dos tensores. Também é possível determinar por simetria quais elementos tensoriais serão diferentes de zero e quais terão valores iguais¹⁷. Na posição indicada na figura 1, o átomo de carbono e o átomo Y terão apenas

A_1	S_1	$3^{-1/2}(r_1 + r_2 + r_3)$
	S_2	$6^{-1/2}[\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)]$
	S_3	R
E	S_4^x	$6^{-1/2}(2r_1 - r_2 - r_3)$
	S_4^y	$2^{-1/2}(r_2 - r_3)$
	S_5^x	$6^{-1/2}(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)$
	S_5^y	$2^{-1/2}(\alpha_2 - \alpha_3)$
	S_6^x	$6^{-1/2}(2\beta_1 - \beta_2 - \beta_3)$
	S_6^y	$2^{-1/2}(\beta_2 - \beta_3)$

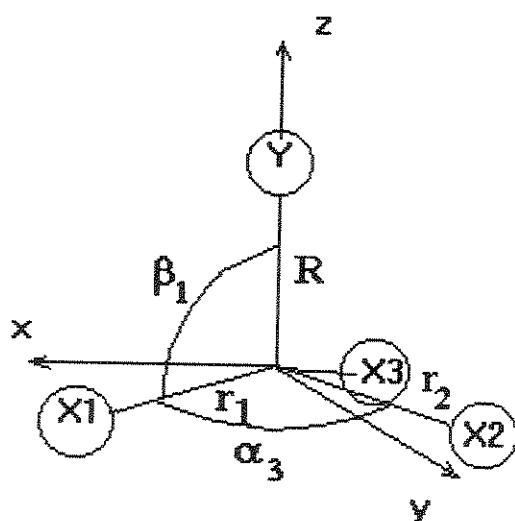


Figura 1. Coordenadas de simetria e coordenadas internas para halometanos de simetria C_{3v} .

dois elementos linearmente independentes, P_{xx} ($=P_{yy}$) e P_{zz} (onde $P_{ij} = \partial p_i / \partial j_\alpha$, j_α sendo x,y ou z para o átomo α) sendo todos os outros nulos. O átomo de X1 terá os elementos P_{xx} , P_{xz} , P_{yy} , P_{zx} e P_{zz} , todos diferentes entre si. Como os tensores dos átomos X são linearmente dependentes por simetria, só levamos em consideração o de um deles, o átomo de hidrogênio 1.

Assim, os sinais das 3 derivadas $\partial p / \partial Q$ pertencentes à espécie de simetria A_1 só vão influenciar 4 elementos tensoriais: P_{zz} do carbono, P_{zz} do átomo Y e P_{zx} e P_{zz} do átomo X1. Estes elementos serão as variáveis usadas como base para o cálculo de um grupo de componentes principais, cujos scores representarão cada escolha de sinais das derivadas em questão. Já os sinais das 3 derivadas $\partial P / \partial Q$ pertencentes à espécie de simetria E vão influenciar elementos de duas linhas dos tensores: P_{xx} (ou P_{yy}) do carbono, P_{xx} (ou P_{yy}) do átomo Y e P_{xx} , P_{xz} e P_{yy} do átomo X1, que serão base para outro conjunto de componentes principais.

_ Trifluorclorometano (CF_3Cl)

Freqüências vibracionais e correspondentes intensidades para a molécula de CF_3Cl foram medidas em um trabalho de Herranz et al.⁴² sobre fréons, sendo mostradas na tabela 12. Como se vê, há duas intensidades de valor nulo, o que dispensa a escolha de sinais para as derivadas correspondentes. Não temos dados para moléculas relacionadas isotopicamente, o que restringe a escolha de sinais a comparações com resultados teóricos. Na mesma tabela mostramos a geometria molecular usada na nossa análise⁴³ e o momento dipolar experimental⁴⁴.

No caso de moléculas como o CH_3F , para as quais não é fornecida a matriz L invertida na literatura, seguimos o seguinte procedimento: com os dados citados realiza-se o primeiro passo para obtenção de tensores, o cálculo da matriz G simetrizada com o programa TPOLAR³⁹. O segundo passo é a obtenção da matriz F simetrizada (campo de forças simetrizado). Utilizamos o campo de forças quadrático completo em termos de coordenadas de valência de Decker et al.⁴³, que simetizamos segundo nossos dados. Utilizamos então as matrizes G e F simetrizadas como dados do programa GVIB⁴⁴, obtendo a matriz L inversa, também mostrada na tabela 12. Finalmente todos os dados são introduzidos no programa TPOLAR³⁹, que fornece então todos os conjuntos de tensores possíveis baseados nestes dados, um para cada atribuição de sinais às derivadas $\partial \vec{P} / \partial Q_i$. Estes tensores são mostrados no apêndice 1, com os elementos tensoriais separados por simetria. Conjuntos possíveis de tensores podem ser obtidos desta tabela tomando-se

Tabela 12. Dados para as moléculas de CF_3Cl .Intensidades e erros (Km/mol) e frequências harmônicas (cm^{-1})

	i	ν_i	A_i		i	ν_i	A_i
A_1	1	1105	560,8 (28,0)	E	4	1212	672,9 (33,6)
	2	783	35,1 (1,75)		5	560	3,1 (0,15)
	3	470	0,0		6	350	0,0

Geometria de equilíbrio e momento dipolar de equilíbrio

 $r(\text{C-F}) = 1,323 \text{ \AA}$ $r(\text{C-Cl}) = 1,765 \text{ \AA}$ $\alpha = 109,47^\circ$ $P^\circ = 0,46 \text{ D}$

Matriz L invertida

	A_1			E		
CF_3Cl	0,1741	-2,0976	0,6735	2,1140	-0,1147	0,2580
	1,1339	3,6662	1,0054	2,7011	0,4759	-2,0962
	-4,6790	0,0220	1,8456	1,4871	2,8585	0,8185

combinações quaisquer dos elementos das duas espécies (note-se que a escolha de sinais é independente para as duas espécies de simetria).

Com estes elementos tensoriais calculamos as componentes principais cujos scores são calculados segundo as equações mostradas na tabela 13 para as duas espécies de simetria, juntamente com a quantidade de invariância a elas associada. Vemos que as duas primeiras componentes principais nas duas espécies já englobam 100% da variância dos elementos tensoriais, bastando portanto que analisemos o gráfico de scores da 2^a componente contra scores da 1^a componente para ter uma idéia completa e exata do comportamento dos elementos tensoriais.

Apresentamos os gráficos para as duas espécies nas figuras 2 e 3. Os sinais indicados junto aos pontos estão na ordem das intensidades mostradas na tabela 12. Para as derivadas nulas coloca-se um zero como sinal. No gráfico vê-se os pontos correspondentes aos tensores teóricos calculados a nível HF com o conjunto 6-31G* (ponto 631) e a nível MP2 com os conjuntos 6-31G* (ponto mp2) e 6-311++G(3d,3p) (ponto mp+)*.

Na espécie de simetria A_1 , os pontos teóricos indicam claramente a escolha de sinais (--0) como correta. Nota-se que todos os pontos teóricos estão igualmente próximos do ponto experimental relativo a esta escolha, podendo-se usar qualquer um deles para a atribuição.

* Todos os resultados de cálculos MP2/6-311++G(3d,3p) apresentados daqui em diante são comunicação pessoal de Paulo Guadagnini.

Tabela 13. Equações das componentes principais para CF_3Cl e quantidades de variância associadas a cada componente.

Espécie A_1	
Componente	Variância
$\text{CP}_1 = 0,91P_{zz}^{(C)} - 0,06P_{zz}^{(C1)} + 0,29P_{zx}^{(F)} - 0,28P_{zz}^{(F)}$	(95,5)
$\text{CP}_2 = 0,26P_{zz}^{(C)} - 0,39P_{zz}^{(C1)} - 0,88P_{zx}^{(F)} + 0,04P_{zz}^{(F)}$	(4,5)
$\text{CP}_3 = 0,22P_{zz}^{(C)} - 0,18P_{zz}^{(C1)} + 0,19P_{zx}^{(F)} + 0,94P_{zz}^{(F)}$	(0,0)

Espécie E	
Componente	Variância
$\text{CP}_1 = 0,86P_{xx}^{(C)} - 0,03P_{xx}^{(C1)} - 0,46P_{xx}^{(F)} - 0,09P_{yy}^{(F)} + 0,17P_{xz}^{(F)}$	(99,5)
$\text{CP}_2 = -0,27P_{xx}^{(C)} + 0,12P_{xx}^{(C1)} - 0,62P_{xx}^{(F)} + 0,72P_{yy}^{(F)} + 0,08P_{xz}^{(F)}$	(0,5)
$\text{CP}_3 = 0,07P_{xx}^{(C)} - 0,04P_{xx}^{(C1)} + 0,39P_{xx}^{(F)} + 0,27P_{yy}^{(F)} + 0,87P_{xz}^{(F)}$	(0,0)

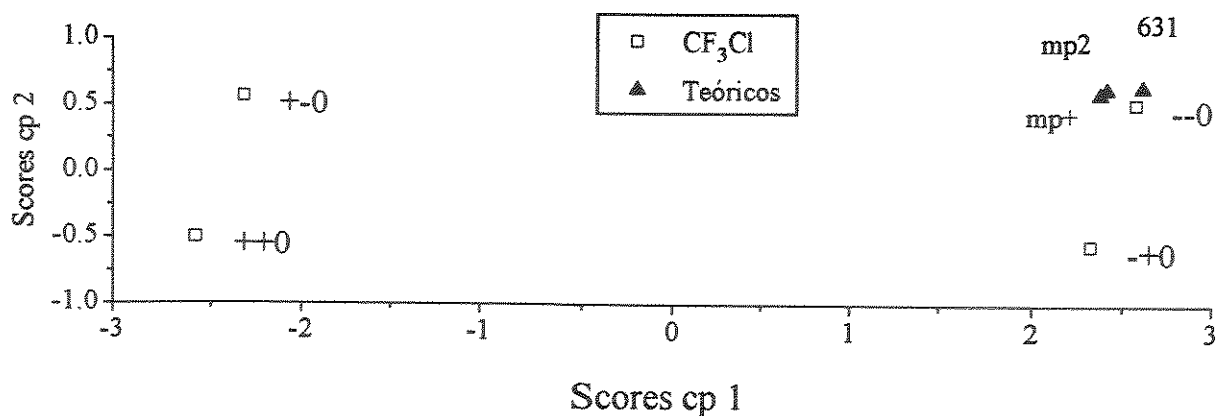


Figura 2. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de CF_3Cl .

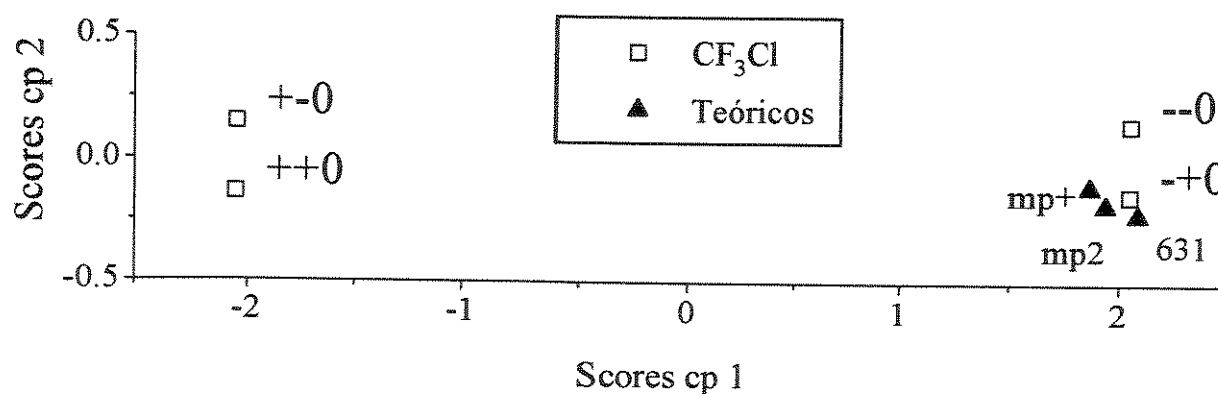


Figura 3. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria E na molécula de CF_3Cl .

Tabela 14. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de CF_3Cl com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	Cl	F_1
$\begin{pmatrix} 1,8065 & 0 & 0 \\ 0 & 1,8065 & 0 \\ 0 & 0 & 2,4856 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,0481 & 0 & 0 \\ 0 & -0,0481 & 0 \\ 0 & 0 & -0,3474 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,8746 & 0 & 0,3179 \\ 0 & -0,2977 & 0 \\ 0,2965 & 0 & -0,7127 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 2,0328$ $\chi = 2,0579$	$\bar{P} = -0,1478$ $\chi = 0,2044$	$\bar{P} = -0,6283$ $\chi = 0,7189$

Na espécie de simetria E, os pontos teóricos indicam a escolha de sinais ($-+0$) como correta. Novamente, qualquer dos pontos teóricos poderia ser usado para a atribuição.

Apresentamos os tensores polares correspondentes a estas atribuições na tabela 14, juntamente com os invariantes momento dipolar médio e carga efetiva de cada um.

_ Triclorofluormetano (CFCl_3)

A determinação experimental mais recente das frequências vibracionais e intensidades do CFCl_3 é a de Person et al.⁴⁶, cujos resultados mostramos na tabela 15. Vemos que existem intensidades muito pequenas, a última sendo estimada por Person et al. como menor que 0,01 Km/mol. Nos nossos cálculos a consideramos zero. Na mesma tabela mostramos a geometria molecular usada na nossa análise⁴⁷ e o momento dipolar experimental⁴⁴. Para o cálculo da matriz L inversa utilizamos o campo de forças quadrático completo em termos de coordenadas de valência de Zietlow et al.⁴⁷, que simetizamos segundo nossos dados, obtendo então com o programa GVIB⁴⁵ a matriz L inversa também mostrada na tabela 15. Os tensores polares correspondentes a estes dados são mostrados no apêndice 2, para todas as escolhas de sinais, com os elementos tensoriais separados por espécie de simetria. Para as estimativas teóricas foram utilizados os mesmos métodos teóricos utilizados para o CF_3Cl .

As componentes principais calculadas com base nestes elementos tensoriais são mostradas na tabela 16, juntamente com as quantidades de variância a elas associadas. Vemos que nas duas espécies de simetria a primeira componente principal já representa praticamente toda a variância dos elementos tensoriais (na espécie E representa 100%) bastando portanto comparar scores desta componente para atribuir sinais. Mesmo assim fizemos gráficos de scores da 2ª componente contra scores da 1ª para podermos visualizar as distâncias entre os pontos. Os gráficos para as duas

Tabela 15. Dados para a molécula de CFCl_3 .Intensidades e erros (Km/mol) e frequências harmônicas (cm^{-1})

	i	ν_i	A_i	erro		i	ν_i	A_i	erro
A_1	1	1085	175,0	(15,0)	E	4	846	374,0	(30,2)
	2	539	1,13	(0,04)		5	394	0,05	(0,01)
	3	347	0,29	(0,05)		6	243	< 0,01	

Geometria de equilíbrio e momento dipolar de equilíbrio

$r(\text{C-F}) = 1,4 \text{ \AA}$	$r(\text{C-Cl}) = 1,77 \text{ \AA}$	$\alpha = 109,47^\circ$	$P^\circ = 0,45 \text{ D}$
-----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------	----------------------------

Matriz L invertida

	A_1			E		
CFCl_3	2,2931	0,2483	0,3400	2,0071	-0,4022	0,0707
	2,5077	4,1985	-0,6091	3,7942	1,9548	-0,5855
	-2,1899	3,7792	2,2505	-2,0066	0,9592	2,9795

Tabela 16. Equações das componentes principais para CFCl_3 e quantidades de variância associadas a cada componente.

Espécie A_1		
Componente		Variância (%)
$CP_1 = 0,78P_{zz}^{(C)} - 0,61P_{zz}^{(F)} - 0,06P_{zx}^{(Cl)} - 0,06P_{zz}^{(Cl)}$		(99,2)
$CP_2 = -0,48P_{zz}^{(C)} - 0,60P_{zz}^{(F)} - 0,52P_{zx}^{(Cl)} + 0,36P_{zz}^{(Cl)}$		(0,6)
$CP_3 = -0,24P_{zz}^{(C)} - 0,41P_{zz}^{(F)} + 0,85P_{zx}^{(Cl)} + 0,22P_{zz}^{(Cl)}$		(0,2)

Espécie E		
Componente		Variância (%)
$CP_1 = 0,875P_{xx}^{(C)} - 0,17P_{xx}^{(F)} - 0,45P_{xx}^{(Cl)} - 0,02P_{yy}^{(Cl)} + 0,07P_{xz}^{(Cl)}$		(100)
$CP_2 = -0,16P_{xx}^{(C)} + 0,67P_{xx}^{(F)} - 0,50P_{xx}^{(Cl)} + 0,16P_{yy}^{(Cl)} + 0,50P_{xz}^{(Cl)}$		(0,0)
$CP_3 = -0,15P_{xx}^{(C)} - 0,58P_{xx}^{(F)} + 0,05P_{xx}^{(Cl)} + 0,01P_{yy}^{(Cl)} + 0,79P_{xz}^{(Cl)}$		(0,0)

Tabela 17. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de CFCl_3 com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	F	Cl_1
$\begin{pmatrix} 1,4074 & 0 & 0 \\ 0 & 1,4074 & 0 \\ 0 & 0 & 1,2870 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,2854 & 0 & 0 \\ 0 & -0,2854 & 0 \\ 0 & 0 & -0,8866 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,7154 & 0 & 0,1423 \\ 0 & -0,0326 & 0 \\ -0,0241 & 0 & -0,1335 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 1,3673$ $\chi = 1,3685$	$\bar{P} = -0,4858$ $\chi = 0,5624$	$\bar{P} = -0,2938$ $\chi = 0,4288$

espécies estão nas figuras 4 e 5.

Na espécie de simetria A_1 vemos pontos agrupados aos pares, os dois elementos de cada par se distinguindo pela escolha de sinal para a 3ª derivada. Na verdade é impossível decidir qual dos elementos de um par está mais próximo dos pontos teóricos, devendo-se neste caso deixar o sinal da 3ª derivada como indeterminado (indicado como zero na identificação dos pontos). O par de pontos mais próximo aos pontos teóricos é o $(-+0)$, sendo os cálculos que incluem MP2 os que fazem a indicação com mais segurança. A distância ao ponto 631 é muito pequena, todavia.

Escolhidos os sinais $(-+0)$, faz-se uma média dos valores dos elementos tensoriais para os sinais $(-++)$ e $(--+)$, já que o terceiro sinal não pode ser escolhido.

Na espécie de simetria E além da intensidade 3 nula temos a intensidade 2 praticamente nula, o que faz com que haja apenas os dois pares de pontos do gráfico. Os elementos de cada par distinguem-se pela escolha do sinal da 2ª derivada. Como explicado na espécie A_1 , temos que deixar este sinal indeterminado. Os pontos teóricos indicam obviamente a escolha do sinal negativo para a 1ª derivada. A atribuição seria segura com qualquer dos cálculos teóricos.

Os tensores polares corretos serão calculados com uma média dos elementos tensoriais relativos aos sinais $(-+0)$ e $(--0)$, por conta da indeterminação dos dois últimos sinais.

Os tensores polares correspondentes a estas escolhas de sinais estão na tabela 17 (página 73), juntamente com os invariantes momento dipolar médio e carga efetiva.

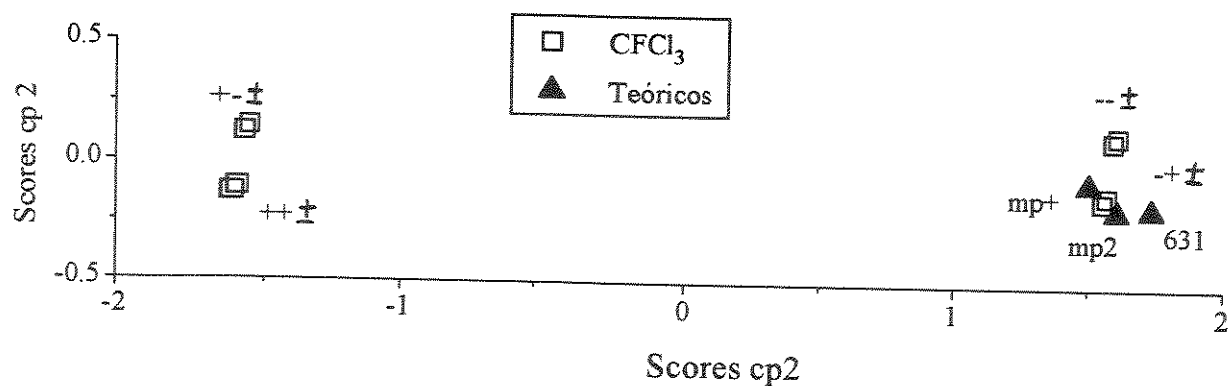


Figura 4. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de CFCl_3 .

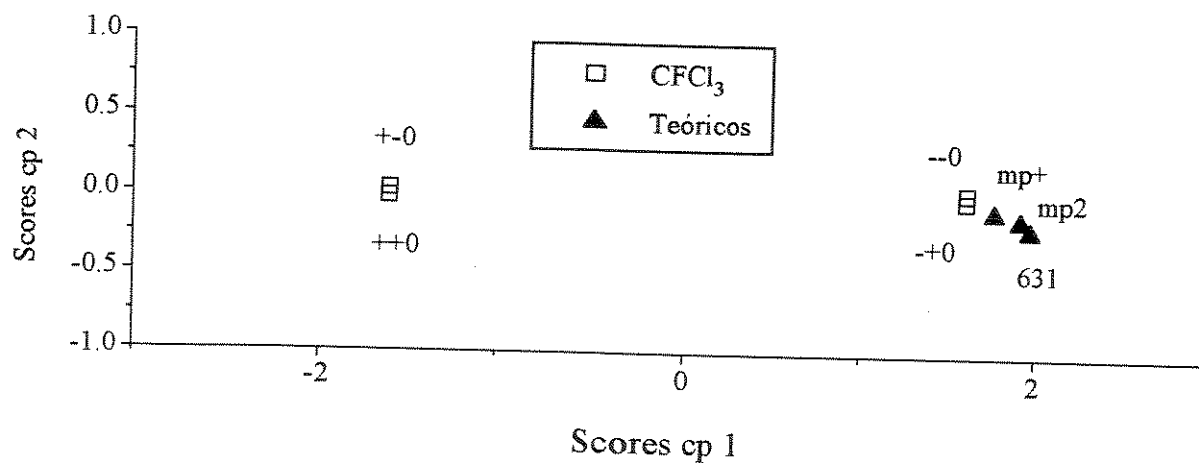


Figura 5. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria E na molécula de CFCl_3 .

_ Fluoreto de metila (CH_3F)

Toda a análise e resultados da molécula de CH_3F já foram publicados⁴⁸. Incluimos a publicação como o apêndice 3, discutindo aqui apenas os fatos mais importantes da análise.

Foram usados dois conjuntos de intensidades experimentais, o de Russell et al.⁴⁹ e o de Kondo e Saeki³⁸. Ambos contêm intensidades para os análogos isotópicos CH_3F e CD_3F , a única diferença importante entre eles sendo a magnitude da intensidade da banda ν_6 do CD_3F , de simetria E. Foram calculados os elementos tensoriais para todas as atribuições de sinal possíveis utilizando as intensidades do CH_3F da ref. 49 e as intensidades do CD_3F das duas referências. Na espécie de simetria A_1 as duas primeiras componentes principais calculadas com os elementos tensoriais englobam quase 99% da variância dos elementos e na espécie E 95,6%, o que permite a análise dos elementos tensoriais em gráficos bidimensionais de scores. Os elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais estão no apêndice 4, separados por espécie de simetria.

Foram feitos cálculos a nível HF com os conjuntos 6-31G**, 6-31+G, 6-31++G(d,p) e 6-311++G(3d,3p), incluindo MP2 com o conjunto 6-31G* e incluindo CISD com o conjunto 6-31G*.

Na espécie de simetria A_1 existe sobreposição de pontos relativos ao CH_3F e CD_3F (indicação de invariância isotópica) em dois grupos de pontos. Dos dois, os pontos teóricos indicam o grupo relativo à escolha de sinais (+--) como o correto. A verificação de invariância isotópica nos pontos do gráfico será

ilustrada mais adiante, na molécula de CH_2Cl_2 .

Na espécie de simetria E existe sobreposição de pontos em vários grupos e os pontos teóricos não permitem a decisão entre o grupo relativo à escolha $(+-+)^{\text{H e D}}$ e o relativo à escolha $(++-)^{\text{H e D}}$. Recorreu-se então a resultados de análise de dados de Coriolis que relacionam os sinais de uma espécie de simetria aos da outra⁵⁰, escolhendo-se os sinais $(+--)^{\text{H e D}}$.

_ Cloreto de metila (CH_3Cl)

Os resultados da análise da molécula de CH_3Cl já foram publicados⁵¹, sendo a publicação incluída aqui no apêndice 5. Comentamos apenas os fatos importantes da análise. Existem medidas experimentais de intensidades para os análogos isotópicos CH_3Cl e CD_3Cl , das quais usamos as de Elkins e Kagann⁵² para o CH_3Cl e as de Dickson et al.⁵³ para o CD_3Cl . Os elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais estão no apêndice 6, separados por espécie de simetria.

As duas primeiras componentes principais calculadas englobam 98% da variância dos elementos tensoriais no caso da espécie A_1 e 90,5% no caso da espécie E. Gráficos bidimensionais dos scores destas componentes dão portanto uma boa idéia do comportamento dos elementos tensoriais.

Foram feitos cálculos a nível HF com os conjuntos D95 e 6-311++G(d,p) e o cálculo com inclusão de MP2 com o conjunto 6-31G*.

Na espécie de simetria A_1 , os pontos teóricos escolhem os dois pares de pontos experimentais mais próximos à sobreposição, o par relativo à escolha de sinais $(+--)^H$ e D .

Na espécie de simetria E, do mesmo modo, dois pares de pontos indicam invariância isotópica. Os pontos teóricos indicam o par relativo à escolha $(+-+)^H$ e D como o correto, concordando com resultados de análise de Coriolis que relacionam sinais de derivadas das duas espécies de simetria⁵⁰.

_ Iodeto de metila

Os resultados da análise da molécula de CH_3I já foram publicados juntamente com os do CH_3Cl ⁵¹. Foram usadas as intensidades experimentais de Dickson et al.⁵³ para os dois análogos, CH_3I e CD_3I , permitindo análise de invariância isotópica. Os elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais estão no apêndice 7, separados por espécie de simetria.

As duas primeiras componentes principais nas duas espécies de simetria representam 94% da variância dos elementos tensoriais, justificando a escolha de sinais baseada apenas nos gráficos bidimensionais de seus scores.

Incluiu-se nos gráficos o ponto teórico relativo ao cálculo a nível HF com o conjunto LANL1DZ disponível no Gaussian 88³⁵, que é o conjunto mais complexo que inclui funções de base para o átomo I.

No gráfico de scores para a espécie A_1 quatro pares de pontos sobrepostos indicam igualmente invariância isotópica. Apesar de bastante distante de qualquer destes pares, o ponto teórico indica o par relativo à escolha $(+--)^{\text{H e D}}$ como o correto.

No gráfico de scores para a espécie E existem seis pares de pontos sobrepostos que indicam invariância isotópica. O ponto teórico nesta espécie de simetria indica claramente o par relativo à escolha $(+-+)^{\text{H e D}}$ como o correto.

4.4.2_ Halometanos com simetria C_{2v}

Os dois últimos halometanos a estudar são o CH_2Cl_2 e o CF_2Cl_2 . Pertencendo ao grupo pontual C_{2v} , estas moléculas têm quatro modos de vibração ativos no infravermelho pertencentes à espécie de simetria A_1 , dois pertencentes à espécie B_1 e mais dois pertencentes à espécie B_2 . Na figura 6 mostramos os parâmetros de análise vibracional usados para estas moléculas: a orientação da molécula em relação a um sistema de coordenadas cartesianas, as coordenadas internas e as coordenadas de simetria, que são as mais comumente usadas para este tipo de molécula (ver por exemplo o trabalho de Kondo et al.⁵⁴).

No caso deste grupo pontual, as intensidades da espécie de simetria A_1 só irão influenciar os elementos da 3ª linha dos tensores polares, as de espécie B_1 os elementos da 1ª linha e as de espécie B_2 os elementos da 2ª linha dos tensores. Descartando os elementos tensoriais nulos por simetria e orientação molecular¹⁷, os elementos que representarão a espécie de simetria A_1 são o P_{zz} dos átomos de carbono, do átomo X(2) e do átomo Y(4); P_{zx} do átomo X(2) e P_{zy} do átomo Y(4). Estes cinco elementos tensoriais serão a base de cinco componentes principais cujos scores representarão cada escolha de sinais para as quatro derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ desta simetria. Os outros elementos tensoriais da 3ª linha ou são nulos ou linearmente dependentes dos citados. As intensidades da espécie de simetria B_1 só irão influenciar os elementos tensoriais da 1ª linha dos tensores. Quatro destes serão usados para cálculo de componentes principais: P_{xx} dos átomos de

A_1	S_1	$2^{-1/2}(r_1 + r_2)$
	S_2	$2^{-1/2}(r_3 + r_4)$
	S_3	$20^{-1/2}(4\alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{23} - \alpha_{14} - \alpha_{24})$
	S_4	$30^{-1/2}(5\alpha_{34} - \alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{23} - \alpha_{14} - \alpha_{24})$
B_1	S_5	$2^{-1/2}(r_1 - r_2)$
	S_6	$2^{-1}(\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{23} - \alpha_{24})$
B_2	S_7	$2^{-1/2}(r_3 - r_4)$
	S_8	$2^{-1}(\alpha_{13} + \alpha_{23} - \alpha_{14} - \alpha_{24})$

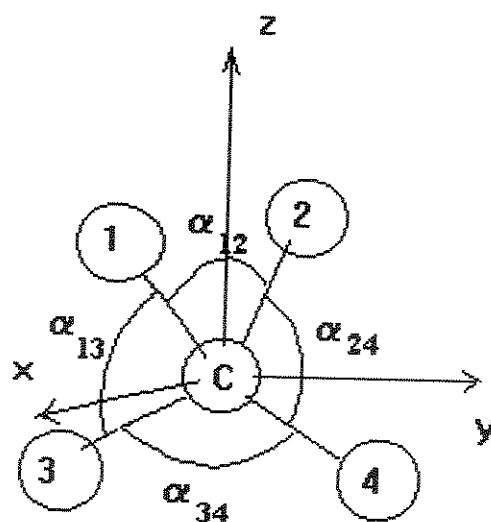


Figura 6. Coordenadas de simetria e coordenadas internas para halometanos de simetria C_{2v} .

carbono, do átomo X(2) e do átomo Y(4) e P_{xz} do átomo X(2). Na espécie de simetria B_2 , as intensidades só irão influenciar os elementos tensoriais da 2ª linha dos tensores, dos quais usaremos o P_{yy} dos átomos de carbono, do átomo X(2) e do átomo Y(4) e o P_{yz} do átomo Y(4) para cálculo de componentes principais.

_ Diclorometano (CH_2Cl_2)

Utilizamos como base de nossa análise as intensidades medidas por Saëki e Tanabe⁵⁵, que são mostradas na tabela 18 com as frequências correspondentes. Como também foram medidas as intensidades do CD_2Cl_2 no mesmo trabalho, utilizaremos aqui o critério da invariância isotópica para escolha de sinais. Na mesma tabela encontram-se a geometria molecular⁵⁶ e o momento dipolar permanente⁵⁷ atribuídos a estas moléculas.

Para o cálculo da matriz L inversa das duas moléculas utilizamos o campo de forças quadrático geral de Shimanouchi e Suzuki⁵⁸, já simetrizado de acordo com as coordenadas de simetria da figura 6. Mostramos as matrizes L inversas também na tabela 18. Os tensores polares correspondentes a estes dados são mostrados no apêndice 8, para todas as escolhas de sinais, com os elementos tensoriais separados por espécie de simetria.

As componentes principais para cada espécie de simetria calculados com base nestes elementos tensoriais são mostrados na tabela 19, juntamente com a quantidade de variância a elas associada. Na espécie de simetria A_1 as duas primeiras componentes englobam 95,8% da variância dos elementos tensoriais, o que indica que a análise de seus scores substitui sem muita perda de informação a análise dos próprios elementos. Nas espécies B_1 e B_2 a situação é ainda melhor pois a quantidade de variância englobada nas duas primeiras componentes neste caso é de 100%.

Nas figuras 7, 8 e 9 mostramos os gráficos de scores para as três espécies de simetria. Há pontos diferenciados para as duas

Tabela 18. Dados para cálculo de tensores polares do CH_2Cl_2 .Frequências harmônicas (cm^{-1}) e intensidades e erros (Km/mol).

CH_2Cl_2									
	i	ν_i	A_i	erro		i	ν_i	A_i	erro
A_1	1	3137	6,9	(0,5)	B_1	5	3195	0,0	
	2	1430	0,6	(0,1)		6	896	1,2	(0,1)
	3	714	8,0	(0,4)	B_2	7	1268	26,6	(1,2)
	4	283	0,6	(0,1)		8	757	95,0	(8,0)

CD_2Cl_2									
	i	ν_i	A_i	erro		i	ν_i	A_i	erro
A_1	1	2275	4,3	(0,2)	B_1	5	2374	0,0	
	2	1050	0,2	(0,1)		6	713	0,0	
	3	687	8,0	(1,5)	B_2	7	960	50,0	(2,0)
	4	281	0,6	(0,1)		8	727	67,0	(3,0)

Geometria molecular e momento dipolar.

$r(\text{C-Cl}) = 1,772 \text{ \AA}$ $r(\text{C-H}) = 1,068 \text{ \AA}$ $\alpha(\text{Cl-C-Cl}) = 118^\circ$ $P^\circ = 1,6 \text{ D}$
 $\alpha(\text{H-C-H}) = 112^\circ$

Matrizes L invertidas

CH_2Cl_2									
A_1	0,9793	0,0523	-0,0159	0,0004	B_1	0,9576	0,0612		
	0,0579	-0,5172	0,6695	0,0471		0,1256	1,2915		
	0,1733	-3,3341	0,0558	0,3490	B_2	-0,4270	-0,8212		
	0,0885	3,7983	0,0848	4,4126		2,8437	0,2121		

CD_2Cl_2									
A_1	1,3512	0,1931	-0,0773	-0,0167	B_1	1,2936	0,0634		
	0,2700	0,0155	0,8753	-0,1418		0,3413	1,6334		
	-0,2484	-3,3866	0,3209	0,4980	B_2	-0,4175	-1,0813		
	-0,1556	3,8107	0,1638	4,4486		3,0398	0,4496		

Tabela 19. Equações das componentes principais para a molécula de CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 , com quantidades de variância a elas associadas.

Espécie B_1

Componentes *	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,91P_{xx}^{(C)} - 0,15P_{xx}^{(H2)} + 0,24P_{xz}^{(H2)} - 0,31P_{xx}^{(C14)}$	(99,5)
$\text{Cp2} = 0,25P_{xx}^{(C)} - 0,49P_{xx}^{(H2)} - 0,75P_{xz}^{(H2)} + 0,37P_{xx}^{(C14)}$	(0,5)

Espécie B_2

Componentes *	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,83P_{yy}^{(C)} + 0,04P_{yy}^{(H2)} - 0,45P_{yy}^{(C14)} - 0,32P_{yz}^{(C14)}$	(92,9)
$\text{Cp2} = 0,44P_{yy}^{(C)} - 0,62P_{yy}^{(H2)} + 0,39P_{yy}^{(C14)} + 0,52P_{yz}^{(C14)}$	(7,1)

Espécie A_1

Componentes *	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,75P_{zz}^{(C)} - 0,01P_{zx}^{(H2)} + 0,05P_{zz}^{(H2)} - 0,51P_{zy}^{(C14)} - 0,42P_{zz}^{(C14)}$	(86,5)
$\text{Cp2} = 0,51P_{zz}^{(C)} - 0,21P_{zx}^{(H2)} - 0,16P_{zz}^{(H2)} + 0,81P_{zy}^{(C14)} - 0,09P_{zz}^{(C14)}$	(9,3)
$\text{Cp3} = 0,12P_{zz}^{(C)} - 0,59P_{zx}^{(H2)} - 0,56P_{zz}^{(H2)} - 0,28P_{zy}^{(C14)} + 0,50P_{zz}^{(C14)}$	(3,8)
$\text{Cp4} = -0,24P_{zz}^{(C)} - 0,78P_{zx}^{(H2)} + 0,46P_{zz}^{(H2)} - 0,34P_{zz}^{(C14)}$	(0,4)
$\text{Cp5} = -0,33P_{zz}^{(C)} - 0,67P_{zz}^{(H2)} - 0,67P_{zz}^{(C14)}$	(0,0)

* O símbolo H2 representa contribuições dos átomos de hidrogênio e deutério às componentes principais.

moléculas, pois os erros diferentes para as intensidades das duas moléculas levam a erros propagados aos scores também diferentes para cada molécula, conforme explicado acima. Nas figuras o tamanho dos pontos corresponde a um desvio padrão do score. Na espécie A_1 por exemplo o tamanho dos pontos do CD_2Cl_2 é bem maior que os do CH_2Cl_2 porque o erro nas intensidades de espécie A_1 do CD_2Cl_2 é maior. Mostramos também nos gráficos os pontos relativos aos cálculos teóricos, que são dos mesmos tipos executados para as moléculas CF_3Cl e $CFCl_3$.

É necessário agora diferenciar as escolhas de sinais para o CH_2Cl_2 e o CD_2Cl_2 , que podem ser diferentes. Para isto colocamos um H ou um D como sobrescrito à escolha indicada para CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 , respectivamente. Na discussão que segue usamos esta notação.

Foram executados para esta molécula cálculos com os mesmos métodos mecânico-quânticos utilizados para o CF_3Cl , tendo os pontos correspondentes nas figuras 7, 8 e 9 a mesma denominação das figuras 2 e 3.

Para a espécie de simetria A_1 mostramos no gráfico apenas a metade dos pontos existentes, os relativos à escolha de sinal negativo para a terceira derivada. A outra metade formaria um grupo simétrico ao mostrado, no quadrante vizinho esquerdo, e estaria muito longe dos pontos teóricos para serem considerados.

Considerando primeiro a invariância isotópica, temos no gráfico quatro agrupamentos de pontos que podemos considerar sobrepostos. Desta situação não podemos escolher nenhum sinal de nenhuma derivada (além da terceira) pois dentro dos grupos citados

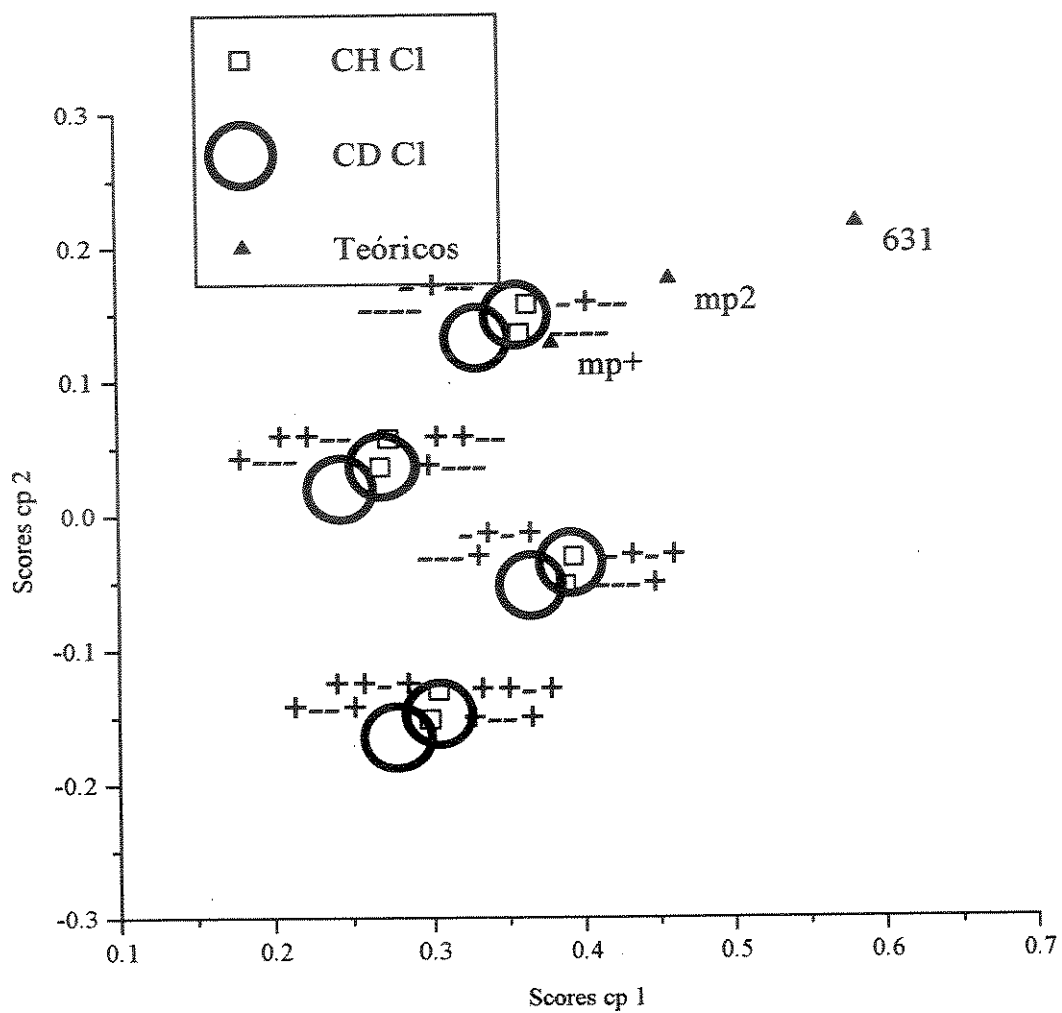


Figura 7. Scores do 2o. componente principal contra scores do 1o. para espécie de simetria A_1 , na molécula de CH_2Cl_2 , sem pontos relativos ao sinal positivo para a terceira derivada.

existem todas as combinações de todos os sinais. A determinação depende portanto exclusivamente dos pontos teóricos. Destes apenas o relativo ao cálculo MP2/6-311++G(3d,3p) garante a escolha de sinais (-+-) para as duas moléculas deixando ainda indeterminado o sinal da segunda derivada. Os elementos tensoriais correspondentes a esta escolha são uma média dos elementos correspondentes às escolhas (-+--) e (----).

Na espécie de simetria B_1 os pontos mais próximos à sobreposição são os correspondentes às escolhas de sinal 0 e negativo para CH_2Cl_2 e 0 e 0 para CD_2Cl_2 , que designamos como $(0-)^H$ e $(00)^D$, respectivamente. Os elementos tensoriais do CD_2Cl_2 , cujas derivadas são nulas, são calculados apenas através de contribuições rotacionais. A mesma escolha é indicada pelos pontos teóricos mp2 e mp+. O cálculo HF/6-31G* (ponto 631) não asseguraria nenhuma escolha de sinais nesta espécie.

Na espécie de simetria B_2 os pares de pontos $(--)^H$ e D e $(++)^H$ e D mostram igualmente invariância isotópica (embora não se sobreponham). Todos os cálculos teóricos indicariam o segundo par como correspondendo à escolha correta de sinais.

Os tensores polares correspondentes a estas escolhas são mostrados na tabela 20.

Tabela 20. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de CH_2Cl_2 com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	Cl_4	H_2
$\begin{pmatrix} 0,1448 & 0 & 0 \\ 0 & 1,1001 & 0 \\ 0 & 0 & 0,3362 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,1136 & 0 & 0 \\ 0 & -0,4740 & -0,1764 \\ 0 & -0,0658 & -0,1570 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0412 & 0 & -0,0328 \\ 0 & -0,0761 & 0 \\ -0,0471 & 0 & -0,0111 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 0,5270$ $\chi = 0,6694$	$\bar{P} = -0,2482$ $\chi = 0,3150$	$\bar{P} = -0,0153$ $\chi = 0,0603$

_ Diclorodifluormetano (CF_2Cl_2)

Baseamos nossa análise nas frequências e intensidades vibracionais medidas por Morcillo et al.⁵⁹, mostradas na tabela 21, juntamente com a geometria molecular⁶⁰ e o momento dipolar permanente⁶¹ atribuídos a esta molécula.

Para o cálculo da matriz L inversa utilizamos o campo de forças quadrático completo em termos de coordenadas de valência sugerido por Dowling⁶⁰, onde as constantes de força são transferidas das moléculas de CF_3Cl , CFCl_3 , CF_2Br_2 e CCl_2Br_2 . Simetrizamos o campo de forças segundo as coordenadas de simetria da figura 6 e obtivemos a matriz L inversa também mostrada na tabela 21. Os tensores polares correspondentes a estes dados são mostrados no apêndice 9, para todas as escolhas de sinais, com os elementos tensoriais separados por espécie de simetria.

As componentes principais para cada espécie de simetria calculadas com base nestes elementos tensoriais são mostradas na tabela 22, juntamente com a quantidade de variância a elas associada. Na espécie A_1 , as duas primeiras componentes englobam 98,8% da variância dos elementos tensoriais, o que significa que a análise de seus scores substitui quase sem perda de informação a análise dos próprios elementos tensoriais. Nas espécies B_1 e B_2 não existe perda de informação nos gráficos bidimensionais, pois a quantidade de variância englobada pelas duas primeiras componentes neste caso é de 100%. Nas figuras 10, 11 e 12 mostramos os gráficos de scores para as três espécies de simetria.

Foram executados para esta molécula cálculos

Tabela 21. Dados para cálculo de tensores polares do CF_2Cl_2 .Frequências harmônicas (cm^{-1}) e intensidades e erros (Km/mol).

	i	ν_i	A_i	erro		i	ν_i	A_i	erro
A_1	1	1095	298,0	(14,9)	B_1	5	1152	199,0	(9,95)
	2	665	12,3	(0,6)		6	475	0,1	(0,01)
	3	442	0,2	(0,02)	B_2	7	915	307,0	(15,4)
	4	261	2,6	(0,26)		8	432	0,1	(0,01)

Geometria molecular e momento dipolar.

 $r(\text{C-Cl})=1,74 \text{ \AA}$ $r(\text{C-F})=1,35 \text{ \AA}$ $\alpha(\text{Cl-C-Cl})=\alpha(\text{F-C-F})=109,47^\circ$ $P^0=0,55 \text{ D}$

Matriz L invertida

A_1	2,4229	0,0298	-0,6319	0,1403	B_1	2,1491	-0,3695
	3,1406	2,0518	1,6622	-0,3698		3,1511	3,4546
	0,1056	-4,4166	2,4295	-0,4727	B_2	1,4316	-1,0044
	-1,1168	2,1108	1,3641	4,9143		4,2988	3,1305

Tabela 22. Equações das componentes principais para a molécula de CF_2Cl_2 e quantidades de variância a elas associadas.

Espécie B_1

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,89P_{xx}^{(C)} - 0,39P_{xx}^{(F2)} - 0,23P_{xz}^{(F2)} - 0,05P_{xx}^{(C14)}$	(100)
$\text{Cp2} = -0,31P_{xx}^{(C)} - 0,36P_{xx}^{(F2)} - 0,72P_{xz}^{(F2)} + 0,51P_{xx}^{(C14)}$	(0,0)

Espécie B_2

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,94P_{yy}^{(C)} - 0,18P_{yy}^{(F2)} - 0,28P_{yy}^{(C14)} - 0,10P_{yz}^{(C14)}$	(100)
$\text{Cp2} = -0,11P_{yy}^{(C)} + 0,55P_{yy}^{(F2)} - 0,50P_{yy}^{(C14)} - 0,66P_{yz}^{(C14)}$	(0,0)

Espécie A_1

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,84P_{zz}^{(C)} - 0,33P_{zx}^{(F2)} - 0,42P_{zz}^{(F2)} + 0,01P_{zy}^{(C14)}$	(95,0)
$\text{Cp2} = 0,35P_{zz}^{(C)} + 0,84P_{zx}^{(F2)} + 0,07P_{zz}^{(F2)} - 0,38P_{zy}^{(C14)} - 0,25P_{zz}^{(C14)}$	(3,8)
$\text{Cp3} = -0,21P_{zz}^{(C)} - 0,08P_{zx}^{(F2)} - 0,37P_{zz}^{(F2)} - 0,76P_{zy}^{(C14)} + 0,48P_{zz}^{(C14)}$	(1,1)
$\text{Cp4} = -0,06P_{zz}^{(C)} + 0,47P_{zx}^{(F2)} - 0,48P_{zz}^{(F2)} + 0,52P_{zy}^{(C14)} + 0,52P_{zz}^{(C14)}$	(0,1)
$\text{Cp5} = -0,33P_{zz}^{(C)} - 0,67P_{zz}^{(F2)} - 0,67P_{zz}^{(C14)}$	(0,0)

mecânico-quânticos com os mesmos métodos utilizados para o CF_3Cl , tendo os pontos correspondentes nas figuras 10, 11 e 12 a mesma denominação das figuras 2 e 3.

Na espécie de simetria A_1 , notamos quatro grupos de pontos experimentais, cada grupo com quatro pontos. Todos os pontos teóricos indicam o grupo relativo às escolhas $(-+)$ para as duas primeiras derivadas como o correto, mas não poderíamos escolher um dos pontos deste grupo como o de escolha correta dos outros sinais. Calculamos assim os elementos tensoriais corretos para esta espécie de simetria como uma média dos elementos correspondentes às escolhas de sinais $(-+++)$, $(-++-)$, $(-+-+)$ e $(-+--)$.

Na espécie de simetria B_1 , os pontos teóricos indicam inequivocamente a escolha do sinal negativo para a primeira derivada desta espécie (pontos $(--)$ e $(-+)$), mas não é possível escolher o sinal da segunda derivada. Note-se que todos os pontos teóricos são igualmente válidos para a escolha, quase sem diferenciação por complexidade do cálculo, como acontecia aliás na espécie de simetria A_1 . Calculamos os elementos tensoriais corretos para esta espécie de simetria como uma média dos elementos relativos às escolhas $(--)$ e $(-+)$.

O gráfico da espécie B_2 é inteiramente análogo ao da espécie B_1 , valendo as mesmas considerações feitas para escolha de sinais naquela espécie. A diferença é que os pontos escolhidos são os relativos às escolhas de sinais $(++)$ e $(+-)$, sendo os elementos tensoriais corretos uma média dos elementos relativos a estas escolhas.

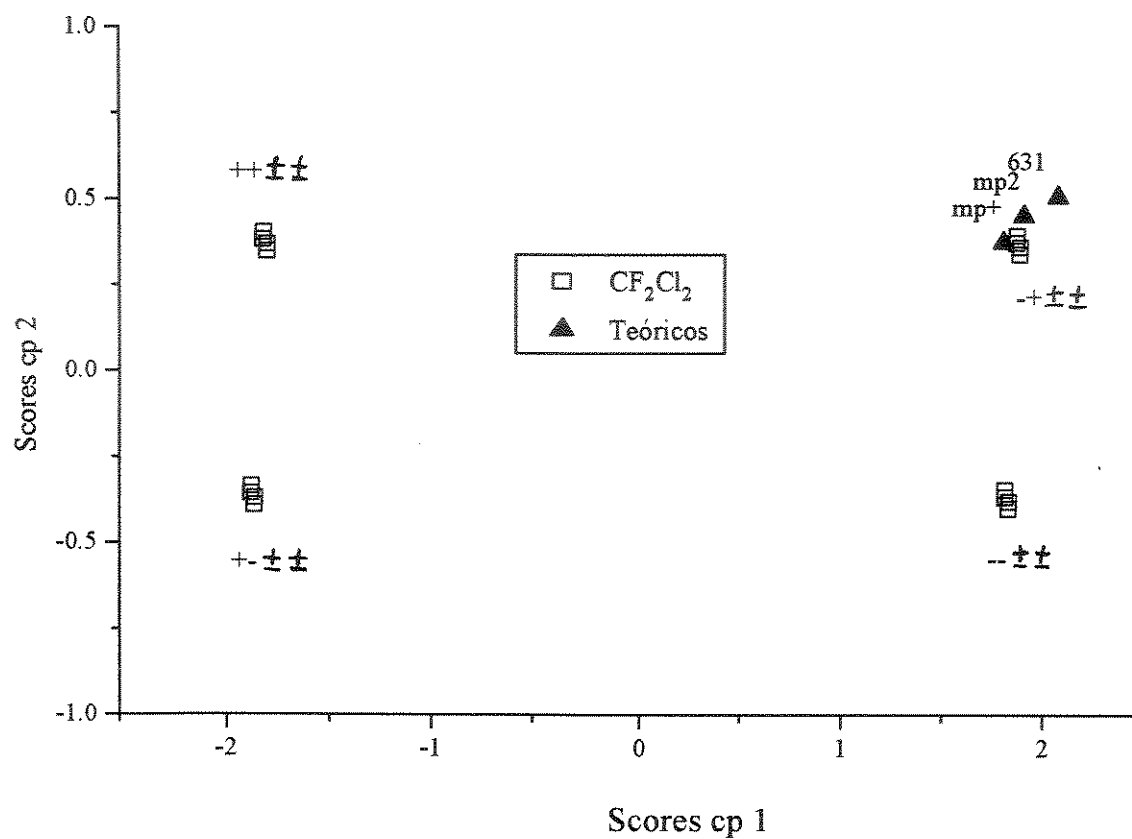


Figura 10. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de CF_2Cl_2 .

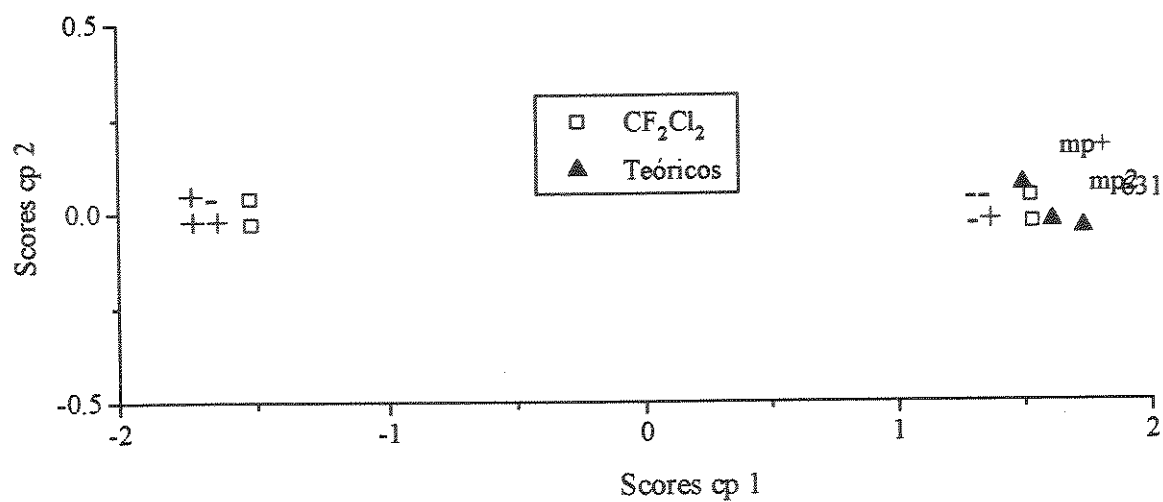


Figura 11. Scores do 2º componente principal contra score do 1º para espécie de simetria B_1 na molécula de CF_2Cl_2 .

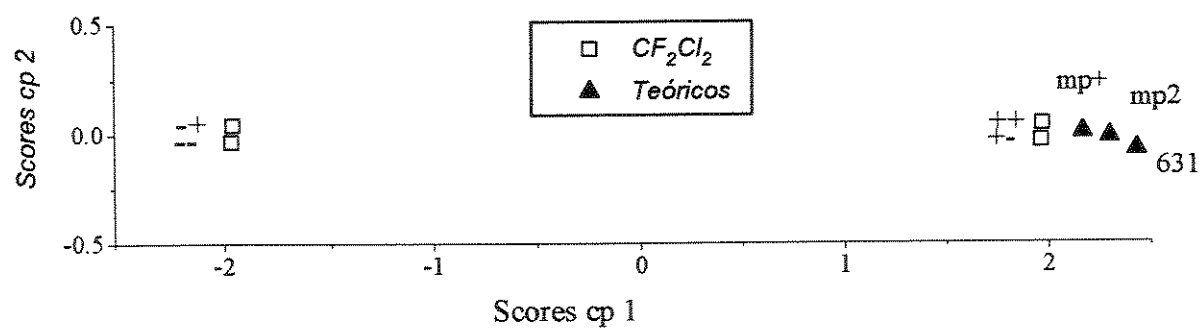


Figura 12. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria B_2 na molécula de CF_2Cl_2 .

Tabela 23. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de CF_2Cl_2 com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, $\underline{e}$).

C	Cl_4	F_2
$\begin{pmatrix} 1,3557 & 0 & 0 \\ 0 & 1,8366 & 0 \\ 0 & 0 & 1,7163 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,0620 & 0 & 0 \\ 0 & -0,5456 & -0,2216 \\ 0 & -0,1201 & -0,0924 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,6159 & 0 & -0,3271 \\ 0 & -0,3728 & 0 \\ -0,3136 & 0 & -0,7657 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 1,6362$ $\chi = 1,6489$	$\bar{P} = -0,2333$ $\chi = 0,3529$	$\bar{P} = -0,5848$ $\chi = 0,6608$

Os tensores polares completos correspondentes a estas escolhas de sinais são mostrados na tabela 23.

4.5. Escolhas de sinais em haletos de carbonila e tiocarbonila

Tomamos como base para nossas análises os trabalhos sistemáticos de Hopper et al. de estudo espectroscópico destas moléculas^{62,63}, onde foram medidas frequências e intensidades e foi feita a análise vibracional completa com base em campos de forças do tipo Urey-Bradley. Bruns⁶⁴ e Bruns e Nair⁶⁵ determinaram a partir dos resultados destes trabalhos os sinais das derivadas de momento dipolar em relação a coordenadas normais com base em comparações com valores calculados a nível CNDO e argumentos de base física. As propriedades comparadas foram neste caso derivadas de momento dipolar em relação a coordenadas de simetria rotacionalmente corrigidas. Fizemos a determinação de sinais com base no método aqui apresentado. Há duas exceções para a fonte de dados no que se refere às matrizes L invertidas usadas no nosso trabalho. Para a molécula de Cl_2CS há um estudo recente de Hauswirth e Willner⁶⁶, onde é fornecido um novo campo de força quadrático geral para esta molécula. Como tivemos problemas com o uso da matriz L invertida de Hopper et al., calculamos uma nova matriz com o campo de forças de Hauswirth e Willner. Aparentemente há um erro tipográfico na constante de força relativa à coordenada "wagging", o que foi corrigido sem dificuldades. Para a molécula de F_2CO Hopper et al. fizeram uma atribuição de frequências aparentemente errada⁶⁴, trocando as frequências ν_3 (de espécie A_1) e ν_5 (de espécie B_1). Utilizamos o campo de forças quadrático geral de Mallinson et al.⁶⁷, calculado com a atribuição correta, para calcular a matriz L invertida utilizada na nossa análise.

As coordenadas de simetria, coordenadas internas e a posição das moléculas em relação a um sistema de coordenadas cartesianas fixo no espaço são mostrados na figura 13. Como vemos, existem 3 intensidades na espécie de simetria A_1 , 2 na espécie B_1 e 1 na espécie B_2 . Durante a sua transformação em elementos de tensores polares, as intensidades da espécie de simetria A_1 influem no valor dos elementos da 3^a linha dos tensores, as da espécie B_1 no valor dos elementos da 1^a linha dos tensores e a da espécie B_2 no valor dos elementos da 2^a linha dos tensores. Por simetria sabemos que existem os elementos P_{xx} , P_{yy} e P_{zz} do átomo de carbono, os elementos P_{xx} , P_{yy} e P_{zz} do átomo de oxigênio ou enxofre e os elementos P_{xx} , P_{xz} , P_{yy} , P_{zx} e P_{zz} do átomo de halogênio 1. Os elementos tensoriais do átomo de halogênio 2 são linearmente independentes dos do halogênio 1, não acrescentando informação útil à escolha de sinais.

Assim, usamos valores dos elementos P_{zz} do carbono, P_{zz} do oxigênio ou enxofre e P_{zx} e P_{zz} do halogênio 1 para construir componentes principais cujos "scores" reflitam a atribuição de sinais às três primeiras derivadas, na espécie de simetria A_1 . Não poderá ser utilizado aqui o critério da invariância isotópica, mas apenas a semelhança com valores calculados teoricamente.

Na espécie B_1 calculamos componentes principais usando os diversos valores dos elementos tensoriais P_{xx} do carbono, P_{xx} do oxigênio ou enxofre e P_{xx} e P_{xz} do halogênio 1. Os scores destas componentes refletirão a escolha de sinal da quarta e quinta derivadas.

Na espécie B_2 só há um sinal a escolher, o da 6^a derivada.

A_1	S_1	r_{12}
	S_2	$2^{-1/2} (r_{23} + r_{24})$
	S_3	$6^{-1/2} (2\alpha_{34} - \alpha_{13} - \alpha_{14})$
B_1	S_4	$2^{-1/2} (r_{23} - r_{24})$
	S_5	$2^{-1/2} (\alpha_{13} - \alpha_{14})$
B_2	S_6	γ

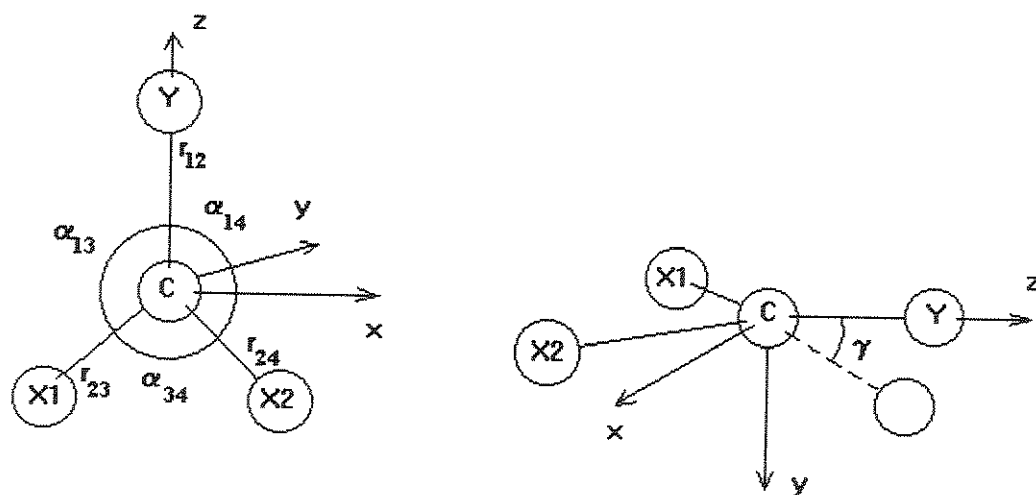


Figura 13. Coordenadas internas, coordenadas de simetria e posição das moléculas em um sistema de coordenadas cartesianas fixo no espaço para haletos de carbonila e tio-carbonila.

Calculamos apenas as distâncias cartesianas entre os elementos tensoriais experimentais para as duas escolhas do sinal e os elementos teóricos, para verificar qual a menor distância. O espaço em que estes elementos tensoriais existem é tridimensional, tendo como dimensões P_{yy} dos átomos de carbono, oxigênio ou enxofre e halogênio 1.

_ Cloreto de carbonila (Cl_2CO)

As intensidades, geometria molecular, momento dipolar e autovetores (na forma de matriz L inversa) do Cl_2CO são mostrados na tabela 24, sendo dados retirados da referência 62. Os tensores polares correspondentes estão no apêndice 10, para todas as escolhas de sinais possíveis, com os elementos tensoriais divididos por espécie de simetria. As componentes principais calculadas para a espécie de simetria A_1 estão na tabela 25, juntamente com quantidades de variância associadas. Como se pode ver, as duas primeiras componentes já concentram 100% da variância total dos elementos tensoriais nas duas espécies de simetria, sendo praticamente exata a análise de seus "scores" para determinação dos sinais. Nas figuras 14 e 15 estão os gráficos de "scores" da 2ª componente contra "scores" da 1ª componente. Para esta molécula executamos o cálculo teórico de tensores a nível HF/D95, além do MP2/6-31G*.

Também na tabela 25 mostramos as distâncias entre pontos experimentais determinados pelas escolhas de sinais e os pontos correspondentes a cálculos teóricos para a espécie de simetria B_2 .

O gráfico referente à espécie de simetria A_1 (figura 14) mostra de modo bem esquemático a influência de cada derivada na localização dos pontos, o que vai se repetir também nas próximas moléculas. O sinal para a primeira derivada determina a posição horizontal dos pontos e o sinal para a segunda a posição vertical dos pontos. Vê-se também que o valor extremamente pequeno de A_3

Tabela 24. Dados para cálculo de tensores polares do Cl_2CO .Frequências harmônicas (cm^{-1}) e intensidades (Km/mol).

	i	ν_i	A_i		i	ν_i	A_i
A_1	1	1827	245,3 (3,2)	B_1	4	850	376,4 (6,5)
	2	567	14,5 (1,9)		5	440	0,2 (0,0)
	3	285	0,1 (0,0)	B_2	6	580	4,9 (2,0)

Geometria molecular e momento dipolar.

 $r(\text{C-Cl}) = 1,75 \text{ \AA}$ $r(\text{C-O}) = 1,166 \text{ \AA}$ $\alpha(\text{ClCCl}) = 111^\circ 18'$ $P^\circ = 1,18 \text{ D}$

Matriz L invertida

A_1	2,5379	-0,1075	0,0462	B_1	-1,7778	0,6836
	2,3270	3,9024	-0,6993		3,5627	2,5075
	-1,2376	3,4331	4,2133	B_2	1,6835	

Tabela 25. Resultados para o Cl_2CO .

Equações das componentes principais para a espécie de simetria A_1 e quantidades de variância a elas associadas.

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,69P_{zz}^{(0)} - 0,72P_{zz}^{(c)} + 0,01P_{zx}^{(c11)} + 0,01P_{zz}^{(c11)}$	(93,6)
$\text{Cp2} = 0,52P_{zz}^{(0)} + 0,48P_{zz}^{(c)} - 0,51P_{zx}^{(c11)} - 0,50P_{zz}^{(c11)}$	(6,4)
$\text{Cp3} = -0,30P_{zz}^{(0)} - 0,28P_{zz}^{(c)} - 0,86P_{zx}^{(c11)} + 0,29P_{zz}^{(c11)}$	(0,0)

Equações dos componentes principais para a espécie de simetria B_1 e quantidades de variância a eles associadas.

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,23P_{xx}^{(0)} - 0,90P_{xx}^{(c)} + 0,34P_{xx}^{(c11)} + 0,14P_{xz}^{(c11)}$	(99,9)
$\text{Cp2} = 0,75P_{xx}^{(0)} - 0,02P_{xx}^{(c)} - 0,36P_{xx}^{(c11)} - 0,55P_{xz}^{(c11)}$	(0,1)
$\text{Cp3} = 0,32P_{xx}^{(0)} - 0,53P_{xx}^{(c11)} + 0,78P_{xz}^{(c11)}$	(0,0)

Distâncias entre pontos determinados por elementos tensoriais experimentais no bloco B_2 e pontos determinados por elementos tensoriais calculados teoricamente.

	(+)	(-)
D95	0,721	0,212
MP2/6-31G*	0,582	0,074

provoca a sobreposição dos pontos diferenciados apenas pela escolha do sinal da derivada correspondente. A determinação deste sinal não é então possível, fazendo mais sentido considerar o valor positivo e o negativo da derivada como amostras em replicata e calcular a média dos valores dos elementos tensoriais obtidos com ambas as escolhas. O ponto mp2 indica inequivocamente os pontos experimentais relativos às escolhas $(-+)$ como os corretos. O ponto D95 não asseguraria a escolha do sinal da segunda derivada.

No gráfico da espécie B_1 vemos que os cálculos teóricos MP2/6-31G* indicam inequivocamente apenas o sinal negativo para a 4ª derivada. O valor muito pequeno de A_5 faz repetir a situação existente para a 3ª derivada na espécie A_1 , o que nos leva a considerar também para a 5ª derivada os dois sinais igualmente válidos através do cálculo da média dos tensores resultantes das duas escolhas. Temos, pois, a escolha $(-+)$.

Na espécie de simetria B_2 o cálculo MP2/6-31G* indica com bastante segurança a escolha do sinal negativo para a 6ª derivada. Com o cálculo HF/D95 a escolha não seria muito segura.

Os tensores polares completos correspondentes a estas escolhas estão na tabela 26.

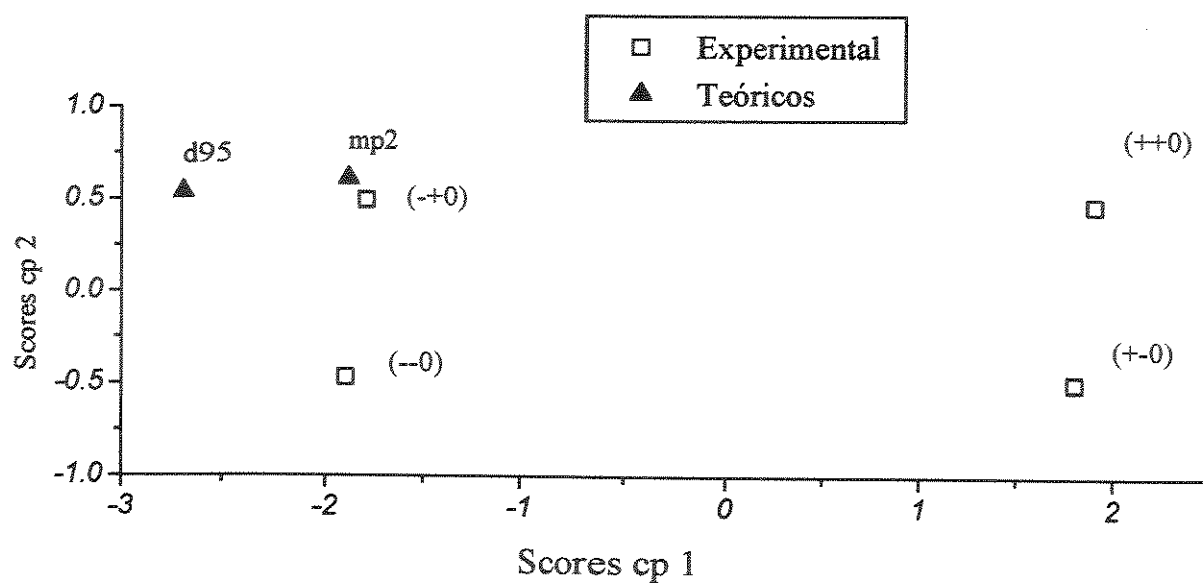


Figura 14. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de Cl_2CO .

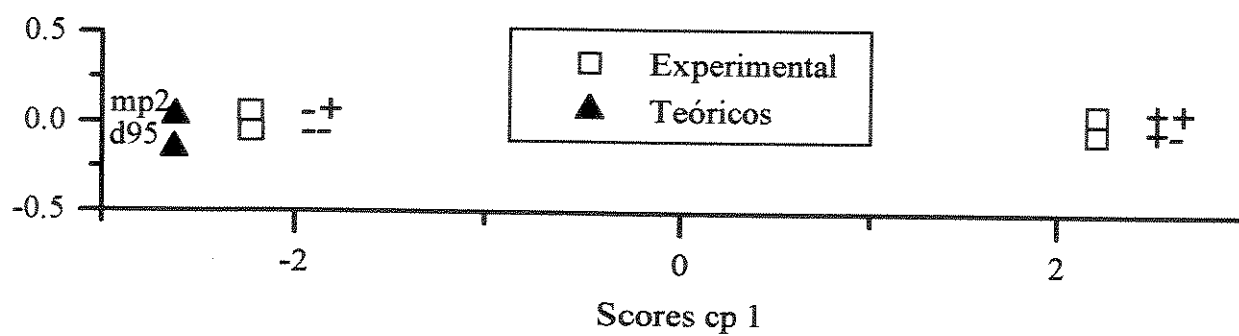


Figura 15. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria B_1 na molécula de Cl_2CO .

Tabela 26. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de Cl_2CO com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	O	Cl_1
$\begin{pmatrix} 1,9916 & 0 & 0 \\ 0 & 1,2013 & 0 \\ 0 & 0 & 1,5372 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,5467 & 0 & 0 \\ 0 & -0,2064 & 0 \\ 0 & 0 & -0,9893 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,7225 & 0 & -0,3582 \\ 0 & 0,0025 & 0 \\ 0,2663 & 0 & -0,2739 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 1,2434$ $\chi = 1,4572$	$\bar{P} = -0,5808$ $\chi = 0,6634$	$\bar{P} = -0,3313$ $\chi = 0,5152$

_ Fluoreto de carbonila (F_2CO)

As intensidades, geometria molecular, momento dipolar e autovetores (na forma de matriz L inversa) do F_2CO são mostrados na tabela 27, sendo dados retirados da referência 62 (com exceção da matriz L invertida). Os tensores polares correspondentes estão no apêndice 11, para todas as escolhas de sinais, com os elementos tensoriais separados por espécie de simetria. As componentes principais calculadas para as espécies de simetria A_1 e B_1 estão na tabela 28, juntamente com quantidades de variância associadas. Como se pode ver, as duas primeiras componentes já concentram 99% e 100% da variância total dos elementos tensoriais para as espécies A_1 e B_1 , respectivamente, sendo suficiente a análise de seus "scores" para determinação dos sinais. Nas figuras 16 e 17 estão os gráficos de "scores" da 2ª componente contra "scores" da 1ª componente.

Também na tabela 28 mostramos as distâncias entre pontos experimentais determinados pelas escolhas de sinais e o ponto correspondente ao cálculo MP2/6-31G* para a espécie de simetria B_2 .

Para a espécie de simetria A_1 (figura 16) temos um gráfico praticamente idêntico ao do CL_2CO , a pequena diferença ficando por conta de A_3 , que é maior para o F_2CO e leva os pontos diferenciados pela escolha do sinal da derivada correspondente a distanciarem-se um pouco entre si. Mesmo assim ainda não é possível determinar este sinal, o que obriga novamente a

Tabela 27. Dados para cálculo de tensores polares do F_2CO .Frequências harmônicas (cm^{-1}) e intensidades (Km/mol).

	i	ν_i	A_i		i	ν_i	A_i
A_1	1	1928	381,7 (6,2)	B_1	4	1249	370,8 (5,1)
	2	965	56,4 (0,8)		5	584	7,0 (0,3)
	3	626	5,2 (0,3)	B_2	6	774	30,6 (0,6)

Geometria molecular e momento dipolar.

 $r(CF) = 1,314 \text{ \AA}$ $r(CO) = 1,173 \text{ \AA}$ $\alpha(FCF) = 107^\circ 48'$ $P^\circ = 0,95 \text{ D}$

Matriz L invertida

A_1	2,3094	-0,3821	0,1203	B_1	2,1388	-0,3003
	2,1055	3,4845	-0,1296		2,6720	2,1438
	-1,5335	1,7067	2,6063	B_2	1,4547	

Tabela 28. Resultados para o F_2CO .

Equações das componentes principais para a espécie de simetria A_1 e quantidades de variância a elas associadas.

Componentes	Variância (%)
$Cp1 = 0,64P_{zz}^{(0)} - 0,76P_{zz}^{(C)} + 0,03P_{zx}^{(F1)} + 0,06P_{zz}^{(F1)}$	(88,0)
$Cp2 = 0,55P_{zz}^{(0)} + 0,40P_{zz}^{(C)} - 0,57P_{zx}^{(F1)} - 0,47P_{zz}^{(F1)}$	(11,1)
$Cp3 = -0,35P_{zz}^{(0)} - 0,30P_{zz}^{(C)} - 0,82P_{zx}^{(F1)} + 0,33P_{zz}^{(F1)}$	(0,9)
$Cp4 = 0,41P_{zz}^{(0)} + 0,41P_{zz}^{(C)} + 0,82P_{zz}^{(F1)}$	(0,0)

Equações dos componentes principais para a espécie de simetria B_1 e quantidades de variância a eles associadas.

Componentes	Variância (%)
$Cp1 = 0,11P_{xx}^{(0)} - 0,89P_{xx}^{(C)} + 0,39P_{xx}^{(F1)} + 0,22P_{xz}^{(F1)}$	(98,0)
$Cp2 = 0,73P_{xx}^{(0)} - 0,18P_{xx}^{(C)} - 0,27P_{xx}^{(F1)} - 0,60P_{xz}^{(F1)}$	(2,0)
$Cp3 = -0,28P_{xx}^{(0)} - 0,37P_{xx}^{(C)} - 0,37P_{xx}^{(F1)} + 0,17P_{xz}^{(F1)}$	(0,0)

Distâncias entre pontos determinados por elementos tensoriais experimentais no bloco B_2 e o ponto determinado por elementos tensoriais calculados teoricamente.

	(+)	(-)
MP2/6-31G*	1,280	0,049

Tabela 29. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de F_2CO com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	O	F_1
$\begin{pmatrix} 1,9194 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5441 & 0 \\ 0 & 0 & 1,9968 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,4922 & 0 & 0 \\ 0 & -0,3180 & 0 \\ 0 & 0 & -0,9386 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,7136 & 0 & -0,3417 \\ 0 & -0,1131 & 0 \\ -0,5572 & 0 & -0,5291 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 1,4868$ $\chi = 1,6297$	$\bar{P} = -0,5829$ $\chi = 0,6388$	$\bar{P} = -0,4519$ $\chi = 0,6401$

considerar os pontos referentes às duas escolhas como amostras em replicata. O cálculo MP2/6-31G* é suficiente aqui para assegurar a escolha dos sinais da 1^a e 2^a derivadas, como se pode ver pela pequena distância do ponto correspondente ao cálculo aos pontos (-+±). Temos assim o conjunto (-+±) com segurança.

Na espécie de simetria B_1 , o ponto teórico indica inequivocamente o ponto relativo à escolha (+-) como o correto.

Na espécie de simetria B_2 é também inequívoca a escolha do sinal negativo para a 6^a derivada, como se pode ver.

Os tensores polares completos correspondentes a estas escolhas de sinais são apresentados na tabela 29.

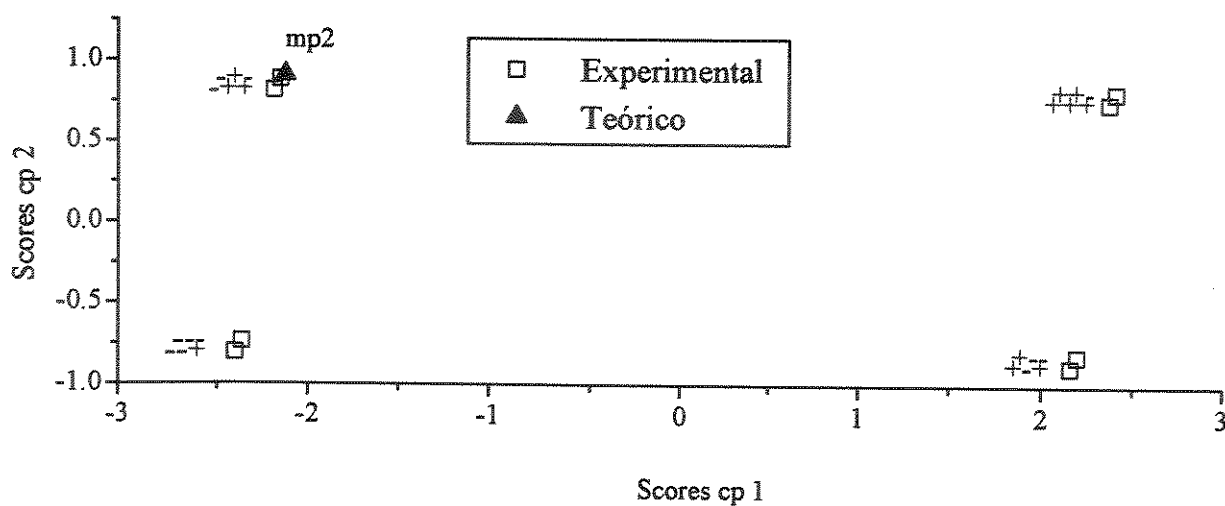


Figura 16. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de F_2CO .

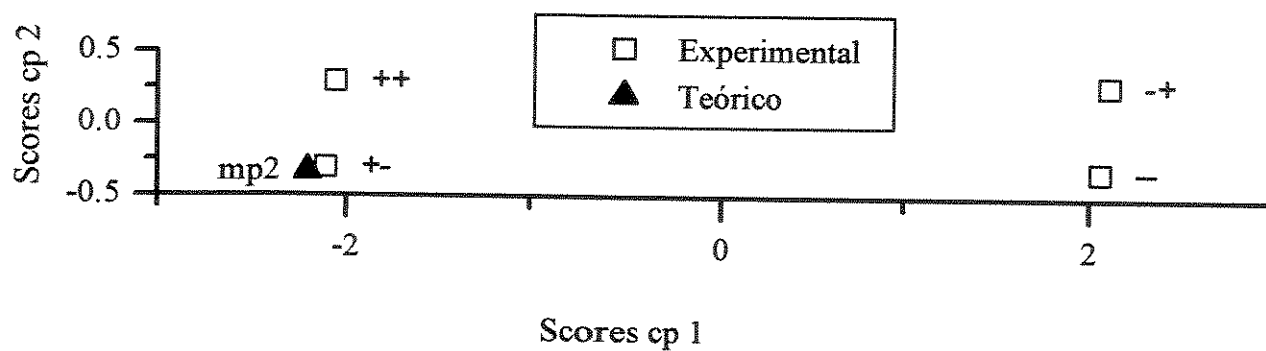


Figura 17. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria B_1 na molécula de F_2CO .

_ Cloreto de tiocarbonila (Cl_2CS)

As intensidades, geometria molecular, momento dipolar e autovetores (na forma de matriz L invertida) do Cl_2CS são mostrados na tabela 30, sendo dados retirados da referência 63 (com exceção da matriz L invertida). Para a espécie de simetria A_1 ocorre que a intensidade A_3 , muito pequena para esta série de moléculas em geral, é para o Cl_2CS tão pequena que atribuímos valor nulo a ela. Temos então para esta espécie de simetria apenas dois sinais de derivadas a escolher. Os tensores polares correspondentes a estes dados estão no apêndice 12, para todas as escolhas possíveis de sinais, com elementos tensoriais separados por espécie de simetria.

As componentes principais calculadas para as espécies de simetria A_1 e B_1 estão na tabela 31, juntamente com quantidades de variância associadas. A quantidade de variância englobada pelas duas primeiras componentes principais, nas duas espécies, é de 100%, sendo praticamente perfeita a análise apenas de seus scores para determinação de sinais. Nas figuras 18 e 19 estão os gráficos de scores para as duas espécies.

Também na tabela 31 mostramos as distâncias entre pontos experimentais determinados pelas escolhas de sinais e o ponto correspondente ao cálculo MP2/6-31G* para a espécie de simetria B_2 .

Na espécie A_1 , o cálculo MP2/6-31G* indica inequivocamente a escolha de sinais (-+0).

Tabela 30. Dados para cálculo de tensores polares do Cl_2CS .Frequências harmônicas (cm^{-1}) e intensidades (Km/mol).

	i	ν_i	A_i		i	ν_i	A_i
A_1	1	1137	210,8 (4,6)	B_1	4	816	162,9 (3,8)
	2	505	13,8 (0,8)		5	294	0,3 (0,1)
	3	220	0,0 (0,0)	B_2	6	473	2,3 (0,7)

Geometria molecular e momento dipolar.

 $r(\text{CCl}) = 1,73 \text{ \AA}$ $r(\text{CS}) = 1,600 \text{ \AA}$ $\alpha(\text{ClCCl}) = 111,20^\circ$ $P^\circ = 0,28 \text{ D}$

Matriz L invertida

A_1	2,4235	-0,5952	0,1790	B_1	-2,1020	0,5679
	3,2691	4,6954	-0,1393		3,9753	3,8982
	-2,5372	2,3906	4,4924	B_2	1,9839	

Tabela 31. Resultados para o Cl_2CS .

Equações das componentes principais para a espécie de simetria A_1 e quantidades de variância a elas associadas.

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,62P_{zz}^{(S)} - 0,77P_{zz}^{(C)} + 0,06P_{zx}^{(C11)} + 0,07P_{zz}^{(C11)}$	(92,1)
$\text{Cp2} = 0,55P_{zz}^{(S)} + 0,35P_{zz}^{(C)} - 0,61P_{zx}^{(C11)} - 0,45P_{zz}^{(C11)}$	(7,9)
$\text{Cp3} = -0,53P_{zz}^{(S)} - 0,51P_{zz}^{(C)} - 0,33P_{zx}^{(C11)} - 0,59P_{zz}^{(C11)}$	(0,0)

Equações dos componentes principais para a espécie de simetria B_1 e quantidades de variância a eles associadas.

Componentes	Variância (%)
$\text{Cp1} = 0,14P_{xx}^{(S)} - 0,90P_{xx}^{(C)} + 0,38P_{xx}^{(C11)} + 0,18P_{xz}^{(C11)}$	(99,7)
$\text{Cp2} = 0,72P_{xx}^{(S)} - 0,13P_{xx}^{(C)} - 0,30P_{xx}^{(C11)} - 0,61P_{xz}^{(C11)}$	(0,3)
$\text{Cp3} = -0,67P_{xx}^{(S)} - 0,37P_{xx}^{(C)} - 0,37P_{xx}^{(C11)} - 0,53P_{xz}^{(C11)}$	(0,0)

Distâncias entre pontos determinados por elementos tensoriais experimentais no bloco B e o ponto determinado por elementos tensoriais calculados teoricamente.

	(+)	(-)
MP2/6-31G*	0,066	0,292

Tabela 32. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de Cl_2CS com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	S	Cl_1
$\begin{pmatrix} 1,3150 & 0 & 0 \\ 0 & -0,1614 & 0 \\ 0 & 0 & 1,5224 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,2165 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0385 & 0 \\ 0 & 0 & -0,7379 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,5492 & 0 & -0,2750 \\ 0 & 0,0615 & 0 \\ -0,4476 & 0 & -0,3922 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 0,8920$ $\chi = 1,1652$	$\bar{P} = -0,3053$ $\chi = 0,4445$	$\bar{P} = -0,2867$ $\chi = 0,4950$

Na espécie B_1 apenas o sinal da quarta derivada pode ser inequivocamente escolhido como negativo. Calculamos os elementos tensoriais corretos como uma média dos elementos correspondentes às duas escolhas para o sinal da quinta derivada.

Na espécie B_2 o cálculo MP2/6-31G* indica com uma certa segurança a escolha do sinal positivo para a sexta derivada.

Os tensores polares completos correspondentes a estas escolhas de sinais são mostrados na tabela 32.

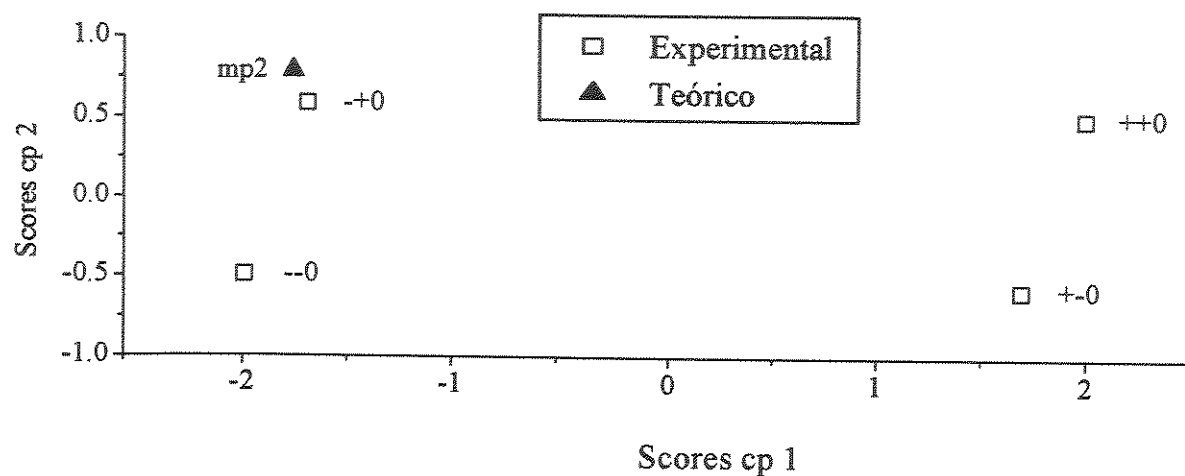


Figura 18. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de Cl_2CS .

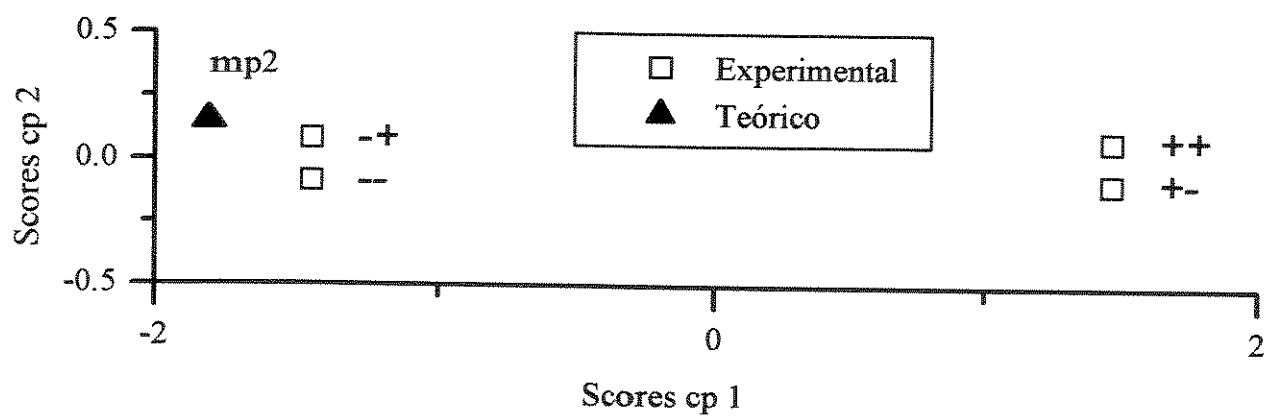


Figura 19. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria B_1 na molécula de Cl_2CS .

_ Fluoreto de tiocarbonila (F_2CS)

As intensidades, geometria molecular, momento dipolar e autovetores (na forma de matriz L inversa) do F_2CS são mostrados na tabela 33, sendo dados retirados da referência 63. Os tensores polares correspondentes a estes dados são mostrados no apêndice 13, para todas as escolhas possíveis de sinais, com os elementos tensoriais separados por espécie de simetria. As componentes principais calculadas para as espécies de simetria A_1 e B_1 estão na tabela 34, juntamente com quantidades de variância associadas. Como se pode ver, as duas primeiras componentes já concentram quase 99% da variância total dos elementos tensoriais na espécie A_1 e 100% na espécie B_1 , sendo suficiente a análise de seus scores para determinação dos sinais. Nas figuras 20 e 21 estão os gráficos de scores do 2º componente contra scores do 1º componente.

Também na tabela 34 mostramos as distâncias entre pontos experimentais determinados pelas escolhas de sinais e o ponto correspondente ao cálculo MP2/6-31G* para a espécie de simetria B_2 .

Na espécie de simetria A_1 (figura 20), a intensidade A_3 apresenta o maior valor de toda a série de moléculas X_2CY , o que faz com que os pontos diferenciados pela escolha do sinal da derivada correspondente se afastem suficientemente para exigir uma escolha de sinal única, de modo diferente das outras moléculas. O cálculo MP2/6-31G* indica com uma certa segurança os sinais

Tabela 33. Dados para cálculo de tensores polares do F_2CS .Frequências harmônicas (cm^{-1}) e intensidades (Km/mol).

	i	ν_i	A_i		i	ν_i	A_i
A_1	1	1368	390,3 (2,8)	B_1	4	1189	201,5 (4,7)
	2	787	8,9 (0,4)		5	417	0,3 (0,0)
	3	526	6,7 (0,2)	B_2	6	622	1,3 (0,1)

Geometria molecular e momento dipolar.

 $r(CF) = 1,32 \text{ \AA}$ $r(CS) = 1,56 \text{ \AA}$ $\alpha(FCF) = 112^\circ 30'$ $P^\circ = 0,05 \text{ D}$

Matriz L invertida

A_1	1,8147	-1,1370	0,2808	B_1	-2,2943	0,1632
	2,7870	3,7676	-0,2632		2,7190	2,9476
	-2,9116	0,8943	2,7121	B_2	1,5880	

Tabela 34. Resultados para o F_2CS .

Equações das componentes principais para a espécie de simetria A_1 e quantidades de variância a elas associadas.

Componentes	Variância (%)
$Cp1 = 0,49P_{zz}^{(S)} - 0,84P_{zz}^{(C)} + 0,14P_{zx}^{(F1)} + 0,17P_{zz}^{(F1)}$	(96,1)
$Cp2 = 0,75P_{zz}^{(S)} + 0,29P_{zz}^{(C)} - 0,27P_{zx}^{(F1)} - 0,52P_{zz}^{(F1)}$	(2,7)
$Cp3 = -0,14P_{zz}^{(S)} - 0,21P_{zz}^{(C)} - 0,95P_{zx}^{(F1)} + 0,18P_{zz}^{(F1)}$	(1,3)
$Cp4 = -0,41P_{zz}^{(S)} - 0,41P_{zz}^{(C)} - 0,82P_{zz}^{(F1)}$	(0,0)

Equações dos componentes principais para a espécie de simetria B_1 e quantidades de variância a eles associadas.

Componentes	Variância (%)
$Cp1 = 0,04P_{xx}^{(S)} - 0,87P_{xx}^{(C)} + 0,42P_{xx}^{(F1)} + 0,25P_{xz}^{(F1)}$	(99,8)
$Cp2 = 0,70P_{xx}^{(S)} - 0,25P_{xx}^{(C)} - 0,22P_{xx}^{(F1)} - 0,63P_{xz}^{(F1)}$	(0,2)
$Cp3 = 0,71P_{xx}^{(S)} + 0,30P_{xx}^{(C)} + 0,20P_{xx}^{(F1)} + 0,60P_{xz}^{(F1)}$	(0,0)

Distâncias entre pontos determinados por elementos tensoriais experimentais no bloco B e o ponto determinado por elementos tensoriais calculados teoricamente.

	(+)	(-)
MP2/6-31G*	0,358	0,102

Tabela 35. Tensores polares experimentais escolhidos para a molécula de F_2CS com os invariantes tensoriais correspondentes (em elétrons, e).

C	S	F_1
$\begin{pmatrix} 1,3383 & 0 & 0 \\ 0 & 0,1179 & 0 \\ 0 & 0 & 2,0129 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,0680 & 0 & 0 \\ 0 & -0,0422 & 0 \\ 0 & 0 & -0,6400 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,6340 & 0 & -0,3783 \\ 0 & -0,0378 & 0 \\ -0,3966 & 0 & -0,6864 \end{pmatrix}$
$\bar{P} = 1,1564$ $\chi = 1,3972$	$\bar{P} = -0,2501$ $\chi = 0,3724$	$\bar{P} = -0,4528$ $\chi = 0,6258$

(-+-) como os corretos.

Na espécie de simetria B_1 , o cálculo MP2/6-31G* só assegura a escolha do sinal negativo para a quarta derivada. Como a intensidade A_5 é muito pequena, consideramos os tensores diferenciados pela escolha do sinal da quinta derivada como amostras em replicata.

Na espécie de simetria B_2 , a distância tridimensional do ponto teórico ao ponto experimental relativo à escolha de sinal positivo é 3,5 vezes maior que a distância ao ponto relativo à escolha de sinal negativo, o que ainda assegura a escolha deste último como correta.

Os tensores polares completos correspondentes a estas escolhas de sinais são mostrados na tabela 35.

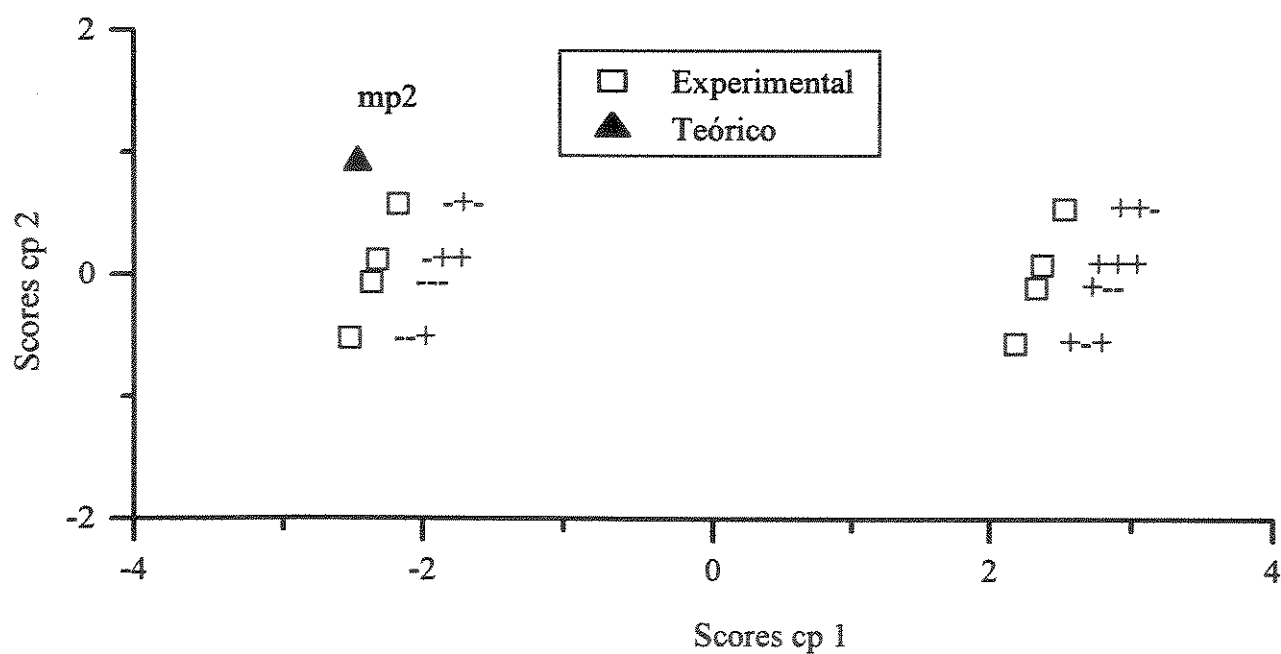


Figura 20. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria A_1 na molécula de F_2CS .

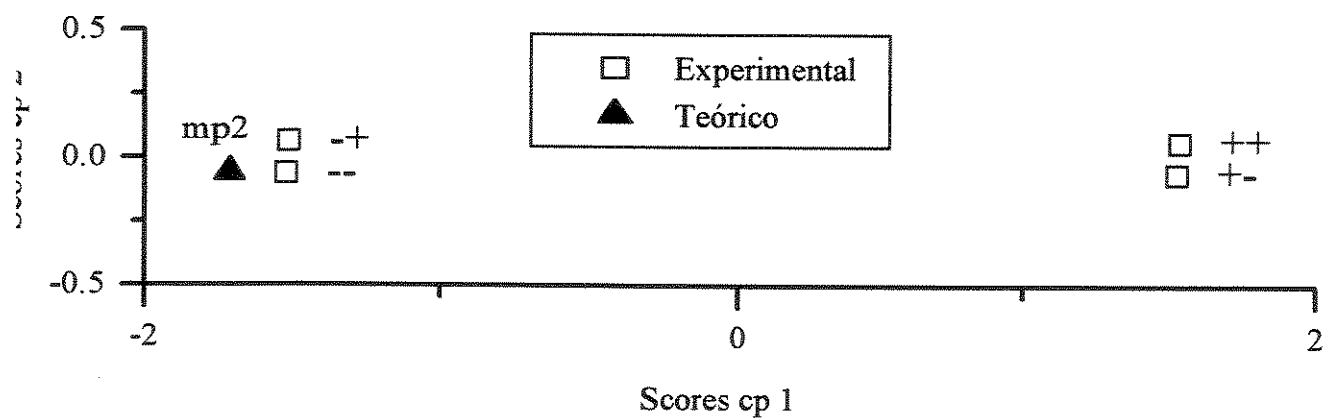


Figura 21. Scores do 2º componente principal contra scores do 1º para espécie de simetria B_1 na molécula de F_2CS .

CAPÍTULO V

O COMPORTAMENTO DOS INVARIANTES TENSORIAIS

Após as determinações dos tensores experimentais e seu cálculo teórico, temos todos os invariantes tensoriais (experimentais e teóricos) que necessitamos para testar a inclusão das moléculas sob estudo nos modelos de eletronegatividade citados na introdução. Como os tensores determinados para o CH_3F , CH_3Cl e CH_3I não diferem muito dos já utilizados na elaboração dos modelos, concluimos que estas moléculas adequam-se perfeitamente a estes modelos.

O modelo estabelecido na referência 11 diz respeito ao momento dipolar médio ($\bar{P}$) dos átomos de carbono de 9 halometanos. Foi encontrado que o valor deste invariante (obtido de intensidades experimentais) se correlacionava linearmente com a carga parcial do átomo de carbono em questão. Esta última quantidade (expressa como δ) é uma carga atômica obtida através da aplicação do conceito de equalização de eletronegatividades como formulado por Huheey¹², sendo uma quantidade (como a eletronegatividade de Mulliken) derivada de parâmetros de transição eletrônica. A correlação encontrada para os halometanos na referência 11 é excelente, obedecendo à equação

$$\bar{P}_C = 0,429 + 7,218\delta_C \quad (36)$$

com um coeficiente de correlação de 0,999. Verificou-se a

possibilidade do modelo de análise CCFO ajudar a entender este comportamento definindo-se o momento dipolar médio das contribuições CCFO, calculado do mesmo modo que para o tensor polar total. Pode-se verificar facilmente que a soma dos momentos dipolares médios das contribuições CCFO é igual ao momento dipolar médio do tensor polar total. Cálculos das contribuições CCFO foram feitos com o conjunto de base 4-31G para o $\bar{P}$ dos átomos de carbono de fluormetanos e encontrou-se que a soma de $\bar{P}$ das contribuições de fluxo de carga e overlap praticamente não variava nos halometanos contendo apenas flúor como halogênio, enquanto que a contribuição de carga se correlacionava linearmente com a carga parcial nestas moléculas. Isto significa que a correlação entre momento dipolar médio total e carga parcial reflete a correlação entre contribuição de carga e carga parcial. Obteve-se então para os halometanos na referência 11 uma equação correlacionando o momento dipolar médio total e a sua contribuição de carga:

$$\bar{P}_c = 0,554 + 1,002\bar{P}_c(\text{carga}) \quad (37)$$

com um coeficiente de correlação de 0,993.

Na figura 22 apresentamos o gráfico de $\bar{P}_c$ dos tensores experimentais escolhidos e de suas contribuições CCFO calculadas a nível MP2/6-31G* contra cargas parciais para átomos de carbono dos halometanos aqui estudados. Incluímos também a reta de regressão correspondente à equação 36. Quanto ao $\bar{P}_c$ do tensor experimental, verificamos que o átomo de carbono do CH_2Cl_2 adequa-se muito bem ao modelo mas os dos outros halometanos não o fazem tão bem, apenas seguindo a tendência. Quanto ao $\bar{P}_c$ da contribuição de

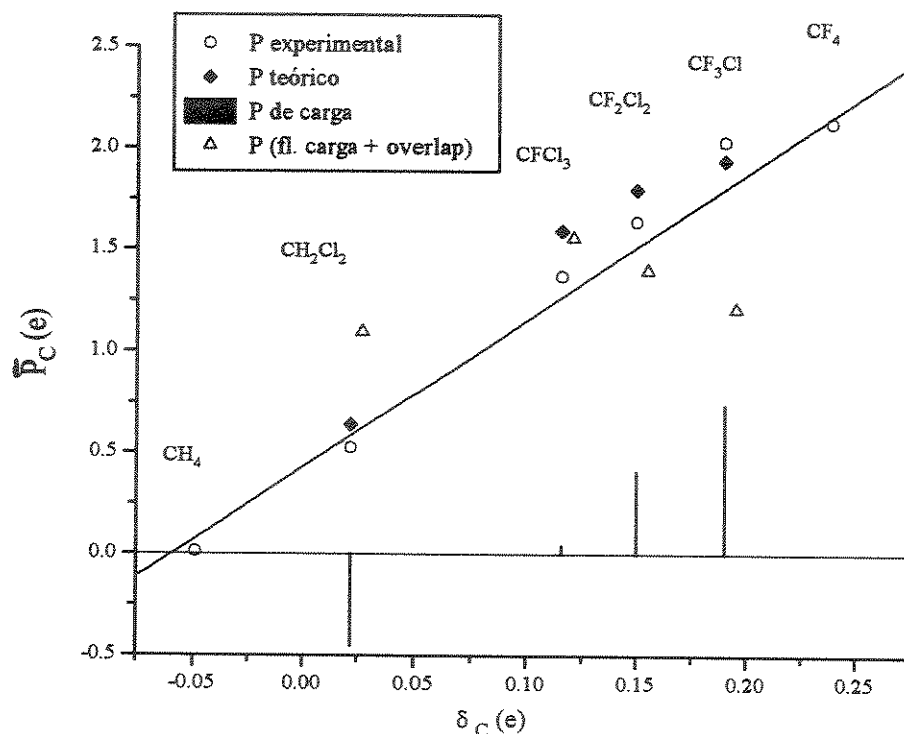


Figura 22. Momento dipolar médio (experimental, teórico, de carga, da soma fl. de carga + overlap) contra carga parcial para átomos de carbono em halometanos. Cálculos a nível MP2/6-31G*. A reta corresponde à equação 36.

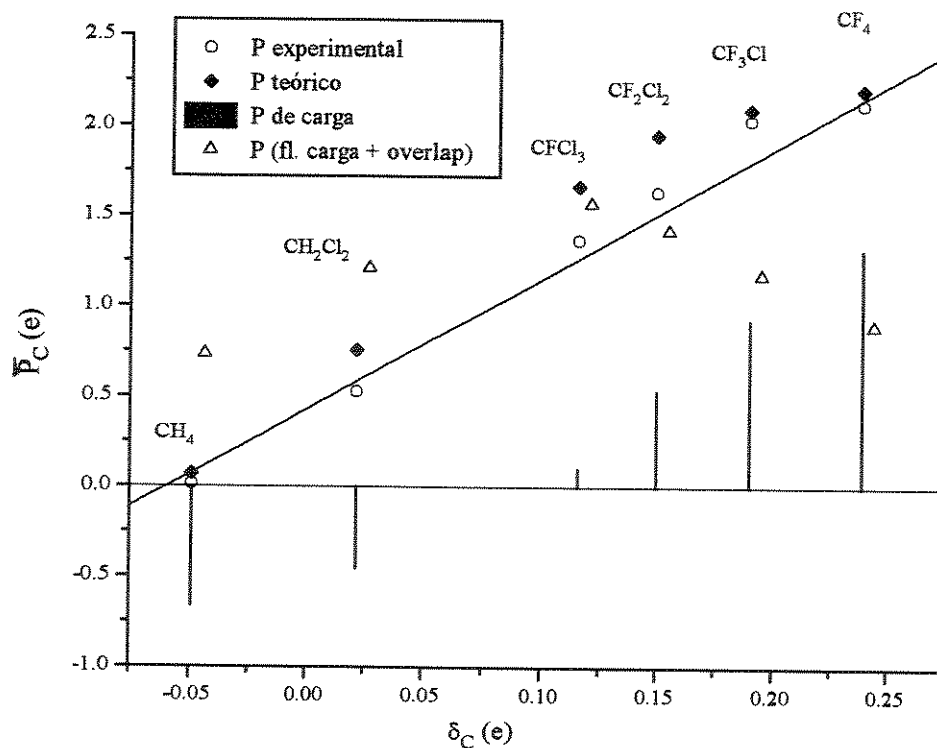


Figura 23. Momento dipolar médio (experimental, teórico, de carga, da soma fl. de carga + overlap) contra carga parcial para átomos de carbono em halometanos. Cálculos a nível HF/6-31G*. A reta corresponde à equação 36.

carga, a correlação linear com as cargas parciais é muito boa, diferindo da encontrada na referência 11 apenas no coeficiente linear. Uma discrepância fundamental em relação aos halometanos da ref. 11 surge no comportamento do $\bar{P}_c$ da soma fluxo de carga + overlap, que não é constante para nossos halometanos. Considerando-se as moléculas CFCl_3 , CF_2Cl_2 e CF_3Cl notamos para este invariante específico um abaixamento sistemático que parece relacionar-se ao número de átomos de cloro ou flúor na molécula. Isto sugere que $\bar{P}_c$ da soma fluxo de carga + overlap seja o resultado de uma soma de parcelas de valor constante para cada tipo de átomo substituinte. Para verificar a validade desta hipótese com mais moléculas, utilizamos os valores de $\bar{P}_c$ calculados a nível HF/6-31G* disponíveis para os quatro halometanos da figura 22 e mais o CH_4 e o CF_4 , colocando-os no gráfico apresentado na figura 23. Esta é praticamente igual à figura 22 e o abaixamento de $\bar{P}_c$ da soma fluxo de carga + overlap na série CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CF_4 confirma nossa hipótese. Para se obter os valores das parcelas constantes para cada átomo substituinte (H, F e Cl), pode-se montar várias equações relacionando-as aos valores de $\bar{P}_c$ da soma fluxo de carga + overlap. Escolhemos para teste dois conjuntos possíveis de equações (há seis equações para três incógnitas), fazendo uma média dos valores das parcelas obtidos com os dois conjuntos. Os valores médios seriam 0,4535 para o Cl, 0,2444 para o F e 0,1677 para o H (em elétrons). Os valores de $\bar{P}_c$ da soma fluxo de carga + overlap calculados com estas parcelas apresentam um erro médio de apenas 4,4% em relação aos valores teóricos calculados a nível

HF/6-31G*, com desvio padrão de 3,8%.

Com os $\bar{P}_c$ experimentais e teóricos para os haletos de carbonila e tiocarbonila testamos a adequação destas moléculas ao modelo descrito acima, o que pode ser analisado na figura 24. O gráfico nesta é análogo ao da figura 22, tendo também a reta de regressão da equação 36. Acrescentamos também os dados experimentais do H_2CO ⁶⁸ e os dados teóricos do H_2CO e do $HFCO$, embora os deste último se superponham aos do Cl_2CO por ser o valor de δ_c nas duas moléculas quase idêntico.

Verificamos que os pontos relativos a $\bar{P}_c$ dos tensores experimentais não caem na reta de regressão da equação 36, fugindo do modelo pelo menos com a parametrização para halometanos. Ainda existe contudo uma tendência à correlação $\bar{P}_c \times \delta_c$. Quanto aos valores de $\bar{P}_c$ da soma fluxo de carga + overlap podemos constatar um comportamento inteiramente análogo ao descoberto para elementos tensoriais e cargas efetivas dos átomos destas mesmas moléculas por Bassi e Bruns⁶⁹. Este comportamento se traduz aqui pela igualdade

$$\bar{P}_S(F_2CS) - \bar{P}_S(F_2CO) = \bar{P}_S(Cl_2CS) - \bar{P}_S(Cl_2CO), \quad (38)$$

ou, de modo equivalente,

$$\bar{P}_S(Cl_2CS) - \bar{P}_S(F_2CS) = \bar{P}_S(Cl_2CO) - \bar{P}_S(F_2CO) \quad (39)$$

onde $\bar{P}_S = \bar{P}_c(\text{fl. carga} + \text{overlap})$.

A validade destas equações permite enquadrar os valores de $\bar{P}_S$ das moléculas X_2CY na hipótese de que sejam o resultado da soma de parcelas constantes para cada tipo de átomo. Para calcular as

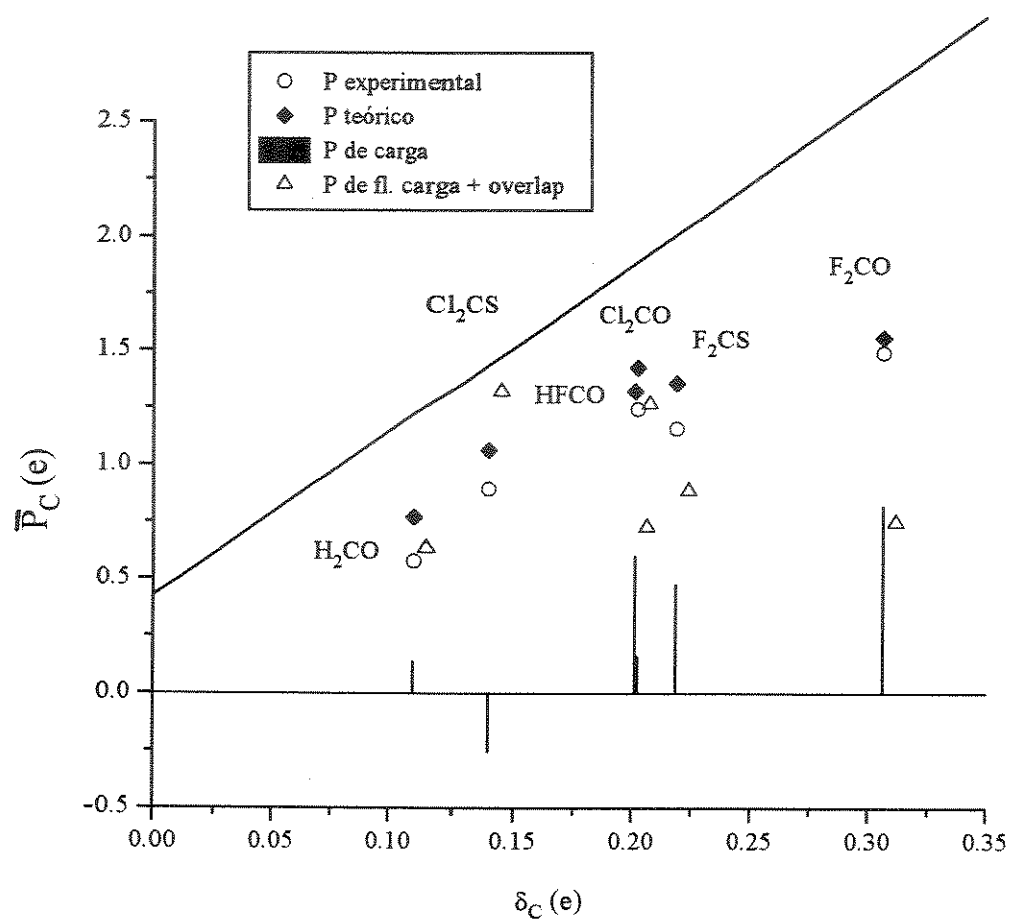


Figura 24. Momento dipolar médio (experimental, teórico, de carga, da soma fl. de carga + overlap) contra carga parcial para átomos de carbono nas moléculas X_2CY . Cálculos a nível MP2/6-31G*. A reta corresponde à equação 36.

parcelas pode-se montar seis equações para as cinco incógnitas (parcelas do H, F, Cl, O e S) com os dados das seis moléculas, mas duas equações são redundantes. Assumindo que as contribuições dos átomos de H, F e Cl são as mesmas dos halometanos, podemos calcular os valores das parcelas do O e do S. Para isto recalculamos as contribuições do H, F e Cl com os dados a nível MP2/6-31G* dos halometanos CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 , pois só temos dados a nível MP2/6-31G* para as moléculas do tipo X_2CY . O valor médio da parcela do O é 0,3503 com desvio padrão de 0,082 e o do S é 0,4086 com desvio padrão de 0,050. Os valores de $\bar{P}_s$ calculados com estas parcelas apresentam um erro médio de 6,3% em relação aos valores teóricos calculados a nível MP2/6-31G*, com desvio padrão de 5,7%.

Na referência 13, os autores formularam um modelo de previsão de somas de intensidades de halometanos baseado em correlações entre cargas efetivas (χ) e eletronegatividades de Mulliken. Há dois tipos de correlações, definidas nas duas hipóteses fundamentais do modelo: a carga efetiva de um substituinte é linearmente relacionada à sua eletronegatividade (aqui na concepção de Mulliken) e a carga efetiva do átomo de carbono em uma dada molécula é linearmente relacionada à eletronegatividade *média* dos substituintes. Para obter regressões correspondentes a estes postulados os autores usaram os dados experimentais do mesmo grupo de halometanos da referência 11 como conjunto de referência. A regressão correspondente à primeira hipótese é

$$\chi_{\alpha} = -0,674 + 0,105E_{\alpha} \quad (40)$$

onde χ_{α} e E_{α} são a carga efetiva e a eletronegatividade do substituinte, respectivamente. O coeficiente de correlação é excelente (0,992). Para os átomos de carbono a equação de regressão é

$$\chi_c = -2,652 + 0,390\bar{E}_{\alpha} \quad (41)$$

onde $\bar{E}_{\alpha} = (1/4)\sum_{\alpha} E_{\alpha}$ é a média das eletronegatividades dos substituintes. O coeficiente de correlação também é excelente (0,994). Através da equação 23 (teoria básica), que relaciona cargas efetivas de uma molécula à sua soma de intensidades e das equações derivadas acima, os autores chegaram a uma relação simples entre soma de intensidades e eletronegatividades:

$$\sum A_s + 2924,7\Omega = 2924,7\{(-2,652 + 0,390\bar{E}_{\alpha})^2/m_c + \sum_{\alpha} (-0,674 + 0,105E_{\alpha})^2/m_{\alpha}\} \quad (42)$$

Usando esta equação os autores calcularam as somas de intensidade para as moléculas do conjunto de referência e as de um extenso conjunto de teste, obtendo resultados muito bons (considerando a simplicidade do modelo) para a maior parte das moléculas.

Para teste do modelo com as moléculas estudadas nesta tese verificamos se as cargas efetivas destas seguem as equações 40 e 41. Nas figuras 25 e 26 mostramos os gráficos de carga efetiva contra eletronegatividade para átomos substituintes, com a reta de regressão da equação 40 incluída. Vemos na figura 25 que

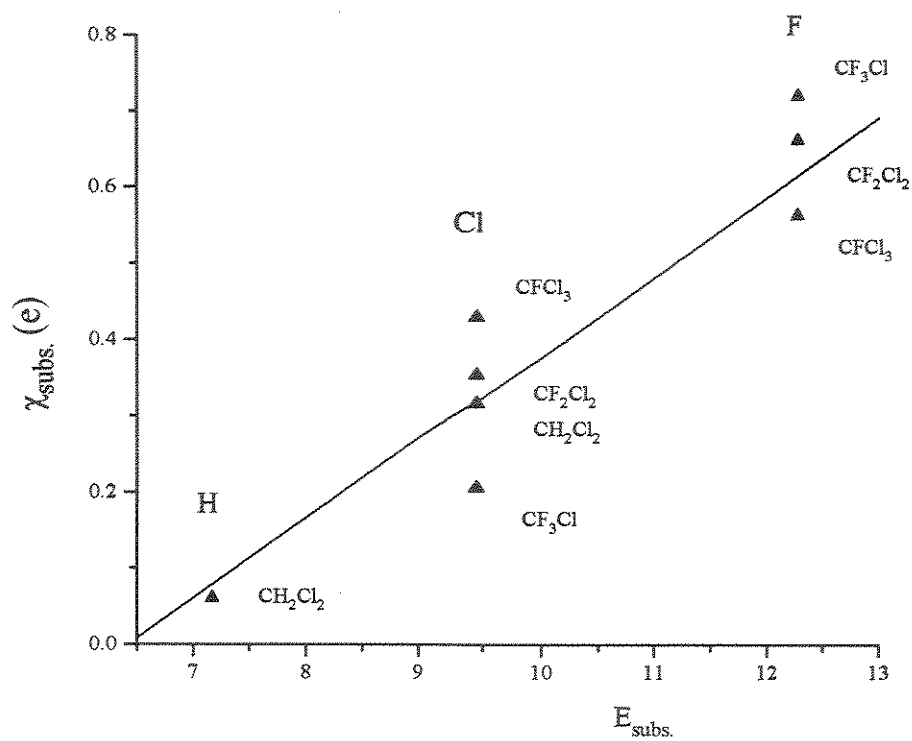


Figura 25. Carga efetiva de átomos substituintes em halometanos contra eletronegatividade de Mulliken. A reta corresponde à equação 40.

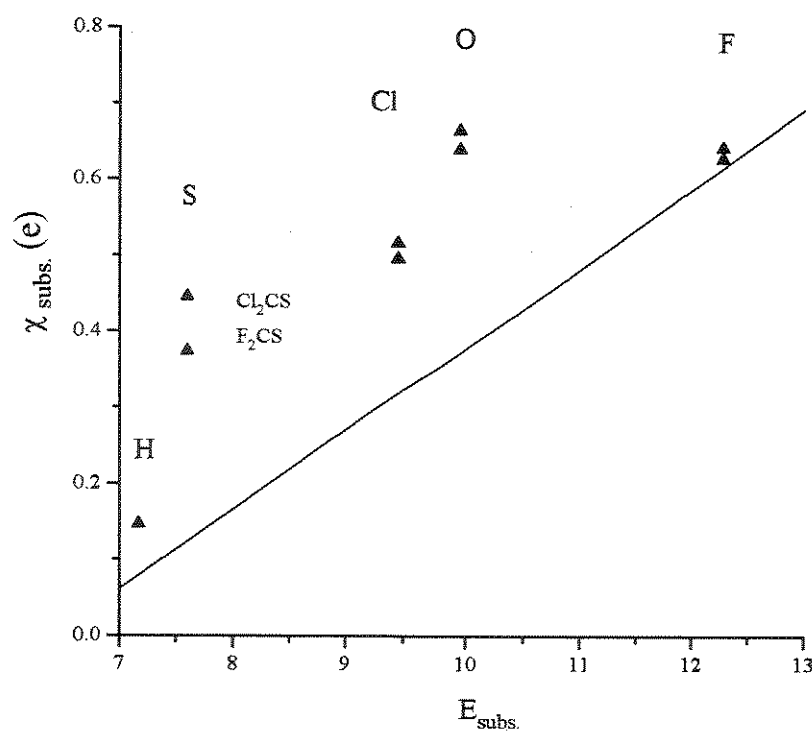


Figura 26. Carga efetiva de átomos substituintes em moléculas X_2CY contra eletronegatividade de Mulliken. A reta corresponde à equação 40.

os dados dos halometanos de simetria C_{2v} (CH_2Cl_2 e CF_2Cl_2) caem na reta mas os dos halometanos de simetria C_{3v} (CF_3Cl e $CFCl_3$) se afastam dela consideravelmente. Na figura 26, relativa aos haletos de carbonila e tiocarbonila, vemos que apenas os dados referentes a átomos de flúor caem na reta. A primeira hipótese do modelo é válida portanto apenas parcialmente para halometanos e praticamente não é válida para haletos de carbonila e tiocarbonila, pelo menos na parametrização original.

Na figura 27 mostramos o gráfico de carga efetiva contra eletronegatividade média dos átomos substituintes para átomos de carbono de todas as moléculas, com a reta de regressão da equação 41 incluída. Podemos ver que as cargas efetivas nos halometanos tendem a seguir o modelo previsto, com uma diferença média das cargas previstas para as reais de -9,1%. Dos haletos de carbonila e tiocarbonila, porém, apenas as cargas efetivas no Cl_2CS e Cl_2CO podem ser previstas pelo modelo com uma certa exatidão.

De todas as moléculas só podemos esperar boas estimativas de somas de intensidades para o CH_2Cl_2 e o CF_2Cl_2 , levando em conta a parametrização original do modelo.

Sendo este último modelo o de resultados práticos mais imediatos (em oposição ao modelo que envolve os momentos dipolares médios), seria desejável verificar se a aplicação da análise CCFO traria algum auxílio na interpretação do modelo. Podemos definir para isto a carga efetiva das contribuições CCFO, calculadas do mesmo modo que para o tensor polar total. Neste caso porém a soma das cargas efetivas das contribuições CCFO não é igual à carga efetiva do tensor polar total, não havendo relação direta entre

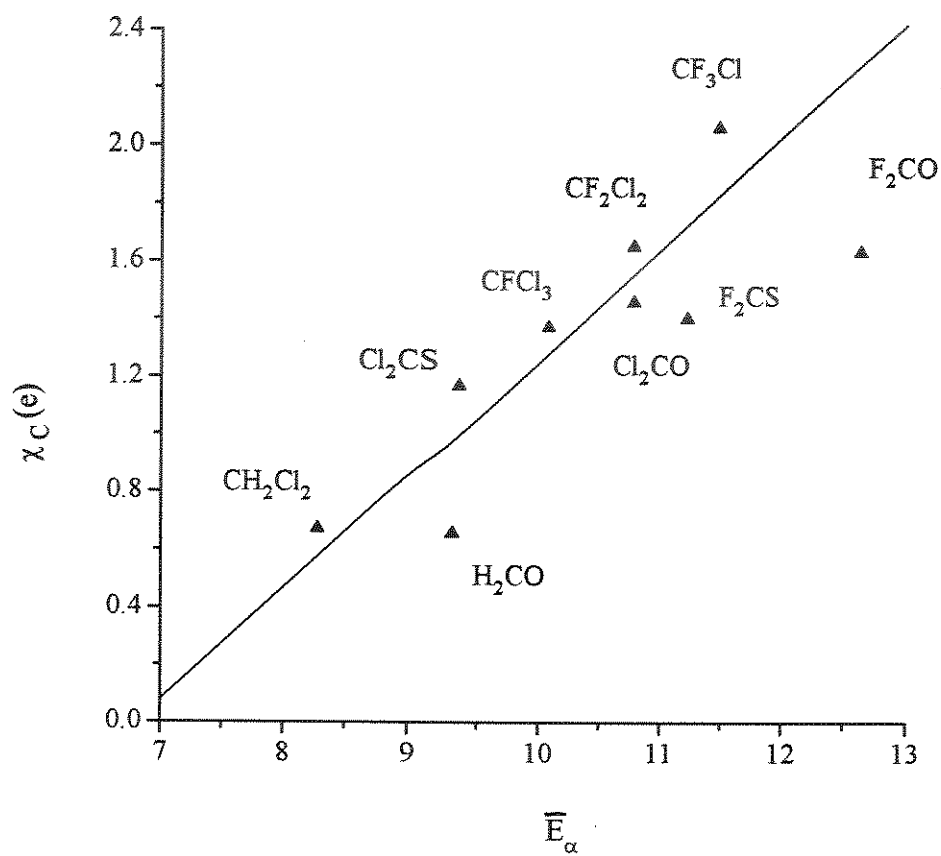


Figura 27. Cargas efetivas Contra $\bar{E}_\alpha$ para átomos de carbono de halometanos e haletos de carbonila e tiocarbonila. A reta corresponde a uma regressão experimental da equação 40.

esta última e as primeiras, portanto. Se constatada alguma relação estatística, faz-se necessária mais alguma hipótese no modelo. De todo modo fizemos gráficos (não mostrados aqui por não estar ainda clara sua importância) de cargas efetivas de contribuições CCFO de átomos de carbono contra médias das eletronegatividades dos átomos substituintes para halometanos e constatamos comportamentos análogos aos existentes para o momento dipolar médio: correlação aproximadamente linear entre χ do tensor polar total e média das eletronegatividades (também válida para χ da contribuição de carga) e interpretação do valor de χ da contribuição de fluxo de carga + χ da contribuição de overlap como a soma de parcelas constantes para cada tipo de átomo substituinte.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Na análise da qualidade das estimativas de somas de intensidades fornecidas por métodos mecânico-quânticos nota-se antes de tudo que a qualidade pode variar muito para um dado método, dependendo da molécula estudada. Apesar disto, foram notadas tendências que permitiram algum critério na escolha do método a utilizar. Acreditamos que o método escolhido (MP2/6-31G*) tenha exatidão suficiente para propósitos de escolha de sinais de derivadas do momento dipolar, o que foi confirmado pelo fato de suas estimativas terem sido suficientes em quase todas as escolhas efetuadas na presente tese. Estimativas do método MP2/6-311++G(3d,3p) só foram realmente necessárias para escolha de sinais na molécula de CH_2Cl_2 .

A transformação de elementos tensoriais em componentes principais para comparação de valores teóricos e experimentais permite uma avaliação gráfica da segurança da escolha dos sinais através das distâncias entre os pontos que determinam a escolha. A limitação do método vem das limitações do método teórico de cálculo dos tensores e do critério da invariância isotópica. O espalhamento dos pontos correspondentes a cálculos teóricos nos gráficos de scores mostra a limitação da exatidão dos cálculos, não havendo certeza de que o cálculo MP2/6-31G* seja o mais exato e, portanto, não havendo escolhas únicas baseadas apenas nas

estimativas teóricas. A falta de sobreposição de pontos experimentais correspondentes a moléculas relacionadas isotopicamente mostra por sua vez uma limitação do critério da invariância isotópica, provavelmente devida à subestimação dos erros nas intensidades experimentais. Além disso são freqüentes em gráficos de scores vários pares de pontos quase sobrepostos, o que impede a escolha de um único par apenas com o critério da invariância isotópica. A determinação de sinais de derivadas foi feita pela seleção inicial dos pares de pontos experimentais sobrepostos (ou quase) e pela escolha dentre estes do par que mais se aproximava dos pontos teóricos, com preferência ao ponto MP2/6-31G*. Esta combinação de critérios permitiu a escolha dos sinais da maioria das derivadas, restando indeterminados apenas os correspondentes a intensidades com valor geralmente abaixo da unidade (em Km/mol). A escolha destes sinais exigiria estimativas teóricas com uma precisão que não podemos atribuir a nenhum método. Poucas derivadas correspondentes a intensidades com valor mais significativo ficaram com sinal indeterminado, ou seja, as correspondentes a A_5 para CH_3F (8,7 Km/mol), a A_5 e A_6 para CD_3F (4,7 e 5,2 Km/mol, respectivamente) e a A_1 para F_2CO (5,2 Km/mol).

A exatidão deste método de determinação de sinais deve ser analisada futuramente através de um estudo sistemático dos erros experimentais em intensidades vibracionais, que tradicionalmente são quantidades difíceis de se medir. Como dito acima, temos motivos para acreditar que os erros estão sendo subestimados, o que se reflete em pontos pequenos nos gráficos de scores que não mostram sobreposição. Outro fator a se analisar futuramente é a

exatidão da relação entre intensidade e derivada de momento dipolar (equação 8), isto é, a exatidão da aproximação biharmônica. Embora haja estudos que afirmam que o erro da aproximação é pequeno⁷⁰, o assunto não está esgotado.

Em relação aos modelos de eletronegatividades as conclusões devem ser separadas para os halometanos e os haletos de carbonila e tiocarbonila. Os halometanos enquadram-se parcialmente nos modelos. As correlações entre momento dipolar médio de átomos de carbono e suas respectivas cargas parciais são obedecidas qualitativamente e a hipótese do valor constante do momento dipolar médio da soma fluxo de carga + overlap foi substituída pela hipótese do valor (variável) calculado como uma soma de parcelas constantes para cada tipo de átomo substituinte. É importante notar que a primeira hipótese (constatada válida especificamente para fluormetanos com cálculos a nível HF/4-31G) não é um caso particular de aplicação da segunda (constatada válida com cálculos a nível HF e MP2/6-31G*), havendo incompatibilidade entre as duas. Estudos futuros sobre o assunto devem necessariamente incluir a verificação da constância do valor das contribuições CCFO em relação ao método mecânico-quântico empregado para o cálculo. A validade da segunda hipótese acima e qualquer outra envolvendo a partição CCFO depende desta verificação.

Quanto ao modelo de eletronegatividades para previsão de somas de intensidades, verificamos que é válido quantitativamente apenas para o CH_2Cl_2 e o CF_2Cl_2 . No caso do CF_3Cl e CFCl_3 é particularmente insatisfatória a previsão das cargas efetivas do cloro e do flúor através de suas eletronegatividades.

Os haletos de carbonila e tiocarbonila não se enquadram nos modelos propostos com a parametrização original. Os invariantes destas moléculas apresentam apenas ligeira tendência a seguir as correlações com cargas parciais ou eletronegatividades de Mulliken verificadas nos halometanos. Das tendências observadas nestes últimos a que é melhor seguida pelos haletos de carbonila e tiocarbonila é a hipótese do valor do momento dipolar da soma fluxo de carga + overlap ser calculado através de parcelas atômicas constantes.

Apêndice 1

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ na molécula de CF_3Cl .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$
1 ++0	-2.48556	0.34738	-0.29655	0.71273
2 -+0	1.97709	0.08315	1.15817	-0.68675
3 +-0	-1.97709	-0.08315	-1.15817	0.68675
4 --0	2.48556	-0.34738	0.29655	-0.71273

Teóricos

HF/6-31G(d)	2.53031	-0.63962	0.30756	-0.63454
MP2/6-31G(d)	2.34304	-0.65887	0.27505	-0.56321
MP2/6-311++G(3d,3p)	2.29936	-0.62968	0.29850	-0.55712

Espécie E	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{yy}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$
1 ++0	-1.73719	0.07570	1.03388	0.07378	-0.37136
2 -+0	1.80648	-0.04808	-0.87459	-0.29768	0.31789
3 +-0	-1.81182	0.11056	0.85554	0.27863	-0.34785
4 --0	1.73185	-0.01322	-1.05292	-0.09283	0.34140

Teóricos

HF/6-31G(d)	1.87487	-0.13785	-0.83128	-0.32777	0.26480
MP2/6-31G(d)	1.73639	-0.12077	-0.78611	-0.28878	0.25559
MP2/6-311++G(3d,3p)	1.64078	-0.05087	-0.80528	-0.25375	0.28361

Apêndice 2

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ na molécula de CFCl_3 .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zx}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
1 +++	-1.21120	1.01968	0.21454	0.06384
2 -++	1.27330	-0.92442	0.02195	-0.11629
3 +-+	-1.30077	0.84884	0.07007	0.15064
4 ++-	-1.18372	1.09526	0.12252	0.02949
5 --+	1.18372	-1.09526	-0.12252	-0.02949
6 -+-	1.30077	-0.84884	-0.07007	-0.15064
7 +--	-1.27330	0.92442	-0.02195	0.11629
8 ---	1.21120	-1.01968	-0.21454	-0.06384

Teóricos

HF/6-31G(d)	1.41084	-1.03104	0.11981	-0.12092
MP2/6-31G(d)	1.31274	-0.94759	0.13496	-0.11569
MP2/6-311++G(3d,3p)	1.15969	-0.97693	0.14040	-0.05856

Espécie E	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$	$P_{xz}^{(Cl)}$
1 ++	-1.40827	0.24208	0.73820	0.03925	-0.10203
2 -+	1.40927	-0.30063	-0.70289	-0.03621	0.13058
3 +-	-1.41205	0.27258	0.71317	0.04648	-0.07868
4 --	1.40550	-0.27013	-0.72793	-0.02898	0.15394

Teóricos

HF/6-31G(d)	1.79619	-0.43112	-0.71248	-0.19426	0.10139
MP2/6-31G(d)	1.73442	-0.38383	-0.72681	-0.17353	0.11628
MP2/6-311++G(3d,3p)	1.58207	-0.34556	-0.70274	-0.12179	0.12806

A principal component analysis of the methyl fluoride polar tensors

Elisabete Suto, Harley P. Martins F^o, Roy E. Bruns*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13081 Campinas, SP, Brazil.

(Received 1 November 1991)

Abstract

The principal component method is applied to the analysis of the alternative polar tensor data set values for CH₃F and CD₃F. Møller–Plesset perturbation and configuration interaction ab initio wavefunction results are necessary for a secure selection of the correct polar tensor values from the sets of values satisfying the isotopic invariance criterion for the A_1 symmetry derivatives. The preferred polar tensor values corresponding to the E symmetry species can only be determined using Coriolis interaction information, the isotopic invariance criterion and molecular orbital results at the Møller–Plesset perturbation or configuration interaction levels. The results reported in this paper are in agreement with those obtained previously using the isotopic invariance criterion, Coriolis interaction information and the results of CNDO/2 molecular orbital calculations.

Introduction

The fundamental vibrational intensities of gas phase methyl fluoride are used as standards in transference procedures for the prediction of the intensities for other fluorine-containing molecules [1]. These predictions have been based on the use of the methyl fluoride polar tensor or its equivalent. Accurate intensity measurements and knowledge of the dipole moment derivative signs are necessary for determining the methyl fluoride polar tensor.

Various sets of experimental vibrational intensity values for methyl fluoride (both CH₃F and CD₃F) exist in the chemical literature [2–5]. The intensity values reported in Ref. 2 have been used for some time to obtain polar tensors for transference procedures. Owing to the importance of the methyl fluoride tensor, Kondo, Sæeki and co-workers [3, 4] more recently performed extensive vibra-

tional intensity measurements on both methyl fluoride analogues. All band intensities measured by this group (except the ν_6 intensity of CD₃F) are in good agreement with those reported in Ref. 2. However, the preferred set of signs for the dipole moment derivatives with respect to the normal coordinates $\partial\bar{p}/\partial Q_i$, where Q_i represents the i th normal coordinate, selected using the isotopic invariance criterion, is not the same for both sets of experimental intensities. In fact, Newton and Person [6] did not choose the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign set indicated by the isotopic invariance criterion applied to the intensities of Ref. 2. Instead, CNDO/2 semi-empirical molecular orbital estimates were used for sign selection. Later Kondo and Sæeki [3] pointed out that this sign selection is in agreement with one they prefer by applying the isotopic invariance criterion to their set of intensity values.

In spite of the importance of the methyl fluoride polar tensor a systematic study of its ab initio molecular orbital estimates has not been reported in the literature, although ab initio results for the methyl fluoride intensities for a wide variety

*Corresponding author.

of wavefunctions have appeared recently [7]. More importantly, except for the CNDO/2 results, theoretical polar tensor values have not been compared with the values preferred in Refs. 2 and 3 and those used in the transference applications [8, 9].

It is very difficult to apply the isotopic invariance criterion to molecular dipole moment derivative values obtained as a function of the signs of all the $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ for isotopically related molecules without using graphical techniques. There are many alternative sets of polar tensor values for both CH_3F and CD_3F to be considered and an analysis of the errors in the polar tensor values is of fundamental importance. This application becomes even more complicated when it includes theoretical values calculated from a variety of ab initio Hartree–Fock molecular orbitals obtained using different atomic basis sets.

Recently, the principal component method [10] has been used to analyse the alternative experimental and theoretically derived polar tensor values of CHCl_3 and CDCl_3 [11] and CH_2F_2 and CD_2F_2 [12]. Two-dimensional principal component graphs provide an accurate perspective of all the alternative polar tensor values and their errors obtained from experimental intensities in relation to the different sets of theoretical values calculated from molecular orbitals. These graphs are extremely useful in determining the correct $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ sign set and their corresponding polar tensor element values.

In this paper the results of a principal component analysis of the CH_3F and CD_3F polar tensor values are presented. Polar tensor values and their estimated errors obtained for both experimental intensity sets for all the $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ sign alternatives and theoretical values from molecular orbitals are displayed on bidimensional graphs. This allows a more secure selection of the correct values of the methyl fluoride polar tensor. These values are of fundamental importance for testing different empirical models providing explanations of vibrational intensity values in terms of chemical valency concepts [13, 14].

Calculations

The values of the experimental fundamental vibrational intensities and their estimated errors for CH_3F and CD_3F of Refs. 2 and 3 are reproduced in Table 1. The measured values of the CH_3F intensities of both research groups are essentially the same, so Kondo and Sæki recommend the use of the values reported by Overend and co-workers [2]. For CD_3F only, the ν_6 intensity values of these groups do not agree within the estimated experimental errors. The value of $5.2 \pm 0.3 \text{ km mol}^{-1}$ from Kondo and Sæki is more than ten times the value of $0.36 \pm 0.3 \text{ km mol}^{-1}$ reported in Ref. 2. Principal component graphs should be useful for illustrating the effects of these various A_6 intensity values on the calculated polar tensor values.

The L matrices for CH_3F and CD_3F used in this work are given in Table 2 and are almost identical to those reported in Refs. 2 and 3, except for a phase difference for the fourth normal coordinate of CD_3F in the latter reference. Their inverse matrices are used to convert the $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ values into polar tensor values. Symmetry coordinates for our calculations are identical to those in these references. The molecular orientation of methyl fluoride in the Cartesian coordinate system is shown in Fig. 1 and is identical to that used by Overend and co-workers [2]. As such the signs of our $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ are defined to be identical with those of Ref. 2.

Table 1
Vibrational harmonic frequencies (cm^{-1}) and intensities (km mol^{-1}) of CH_3F and CD_3F

<i>i</i>	CH_3F		CD_3F		
	ν_i	A_i^a	ν_i	A_i^a	A_i^b
1	3031.2	24.7 (2.5)	2173.0	21.3 (2.2)	23.3 (1.4)
2	1490.2	0.9 (0.3)	1152.7	41.4 (4.2)	37.7 (1.1)
3	1059.2	95.0 (9.5)	1001.7	73.4 (7.4)	66.7 (1.5)
4	3131.5	61.0 (6.1)	2328.5	38.4 (3.9)	38.7 (0.8)
5	1497.8	8.7 (0.9)	1087.2	4.7 (0.5)	4.5 (0.5)
6	1206.4	2.6 (0.3)	925.6	0.36 (0.3)	5.2 (0.3)

^aFrom Ref. 2; estimated errors are shown in parenthesis.

^bFrom Ref. 3; estimated errors are shown in parenthesis.

Table 2
L matrix elements for CH₃F and CD₃F^a

<i>A</i> ₁	<i>Q</i> ₁	<i>Q</i> ₂	<i>Q</i> ₃	<i>E</i>	<i>Q</i> ₄	<i>Q</i> ₅	<i>Q</i> ₆
<i>CH₃F</i>							
<i>S</i> ₁	1.008	−0.022	−0.016	<i>S</i> ₄	1.015	0.020	−0.002
<i>S</i> ₂	−0.063	1.391	0.168	<i>S</i> ₅	0.112	1.497	−0.194
<i>S</i> ₃	−0.038	0.080	0.358	<i>S</i> ₆	−0.118	0.294	0.947
<i>CD₃F</i>							
<i>S</i> ₁	0.722	−0.004	0.002	<i>S</i> ₄	0.780	−0.003	0.014
<i>S</i> ₂	−0.127	0.997	−0.394	<i>S</i> ₅	0.192	1.097	0.037
<i>S</i> ₃	−0.063	0.265	0.249	<i>S</i> ₆	−0.167	0.040	0.744

^aUnits of either u^{−1/2} or rad u^{−1/2} Å, depending on whether *S*_{*j*} is in ångströms or radians.

The polar tensor of methyl fluoride is a juxtaposition of all its atomic polar tensors [15]

$$P_X = \{P_X^{(C)} : P_X^{(F)} : P_X^{(H1)} : P_X^{(H2)} : P_X^{(H3)}\}$$

Each atomic polar tensor $P_X^{(\alpha)}$ ($\alpha = C, F, H$) is defined by

$$P_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(\alpha)} & p_{xy}^{(\alpha)} & p_{xz}^{(\alpha)} \\ p_{yx}^{(\alpha)} & p_{yy}^{(\alpha)} & p_{yz}^{(\alpha)} \\ p_{zx}^{(\alpha)} & p_{zy}^{(\alpha)} & p_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix}$$

where α represents the specific atom.

The polar tensors were calculated from each set of experimental intensity values for all possible sign

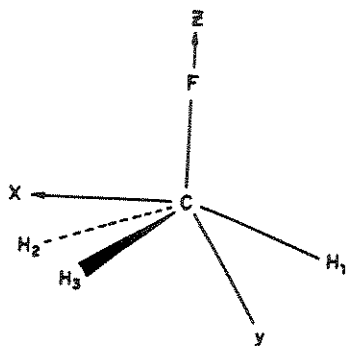


Fig. 1. Cartesian coordinate system and orientation of the methyl fluoride molecule.

alternatives using the TPOLAR program [16]. The L^{-1} matrix elements, symmetry coordinates, molecular geometry and orientation, and the dipole moment value were maintained constant for all polar tensor calculations reported here. Molecular orbital calculations were carried out using the GAUSSIAN 88 computer program [17] on an IBM 3090 computer.

The principal component score used in the graphical representation for the *j*th sign combination of the $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ and the *a*th principal component is given by

$$t_{ja} = \sum_{\sigma\nu} p_{j,\sigma\nu}^{(\alpha)} b_{\sigma\nu,a} \quad (1)$$

where the sum is taken over all non-zero polar tensor elements in the symmetry species being treated. The signs for the $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ (*i* = 1, 2 and 3) only affect the bottom row of the atomic polar tensors (*A*₁ symmetry), elements $p_{ix}^{(\alpha)}$, $p_{iy}^{(\alpha)}$ and $p_{iz}^{(\alpha)}$, and the signs for $\partial \bar{p} / \partial Q_i$, (*i* = 4, 5 and 6) only influence the values of the first two rows (*E* symmetry) so these symmetry species can be treated separately, simplifying the analysis. The $\sigma\nu$ th ($\sigma, \nu = x, y, z$) element of the atomic polar tensor of the α th atom for the *j*th $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ sign set is designated by $p_{j,\sigma\nu}^{(\alpha)}$. The *a*th principal component loading for the $\sigma\nu$ th polar tensor element is represented by $b_{\sigma\nu,a}$. Modeling error is assumed to be zero in this principal component analysis. This is not a problem because almost all the data variance is explained by the first two principal components. Further, exact distances between points representing the experimental and theoretically derived polar tensors can always be calculated to check possible distortions which can occur upon projecting higher order spaces onto two-dimensional spaces. Individual calculations of the principal component equations for the *A*₁ and *E* symmetry species are discussed below.

The *A*₁ symmetry species has three IR-active fundamental bands and non-zero $p_{zz}^{(C)}$, $p_{zz}^{(F)}$, $p_{zz}^{(H)}$ and $p_{zz}^{(H)}$ polar tensor elements. The hydrogen polar tensor elements for the three hydrogen atoms are related by rotational transformations,

so the $p_{zx}^{(H)}$ and $p_{zz}^{(H)}$ element values from only one hydrogen atom are sufficient to completely describe the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign dependence for this atom. For convenience, elements for the hydrogen atom located in the xz plane were used in these calculations. Hence the data matrix containing the $p_{j,\sigma\nu}^{(\alpha)}$ elements is 24×4 for this symmetry species. Each column of this matrix contains the element values of one of the four polar tensor elements listed above. Each row corresponds to a possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign combination of CH_3F and CD_3F , $(+++)^H, (++-)^H, \dots, (---)^H, (+++)^D, (++-)^D, \dots, (---)^D$. There are $2^3 = 8$ different sets of polar tensor values for all possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign combinations in the A_1 symmetry species. One set of CH_3F intensity values and two sets of CD_3F values are to be analysed so eight rows of the data matrix correspond to CH_3F data and 16 rows to CD_3F intensity data.

In practice the principle component loadings and scores are obtained by diagonalizing the covariance matrix of this data matrix. The 4×4 covariance matrix, obtained by premultiplying the data matrix by its transpose has three non-zero eigenvalues, each one specifying the variance explained by its associated eigenvector. The four dimensional A_1 symmetry polar tensor space can be exactly projected into three-dimensional principal component space.

The E symmetry species has three IR-active degenerate fundamental bands and five unique non-zero polar tensor elements, $p_{xx}^{(C)}, p_{xx}^{(F)}, p_{xx}^{(H)}, p_{xz}^{(H)}$ and $p_{yy}^{(H)}$. These five polar tensor elements completely describe the variations in the molecular polar tensor element values for all the possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ ($i = 4, 5$ and 6) sign combinations. Three principal components are sufficient to exactly represent these five polar tensor elements graphically. In other words the five-dimensional space spanned by these polar tensor element values can be projected onto three-dimensional space with no modeling error, i.e. with $a = 1, 2$ and 3 , Eq. (1) is exact. The polar tensor data matrix is 24×5 for this symmetry species, each column containing values for each one of the five polar tensor elements and each row corresponding to one of

the possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign alternatives for both CH_3F and CD_3F , eight rows for the CH_3F data and 16 rows for the CD_3F polar tensor values, eight rows corresponding to each set of experimental CD_3F intensities.

A critical feature in using the isotopic invariance criterion to determine preferred sign sets is the estimation of the experimental errors propagated into the polar tensor values. Normally only the experimental errors in the measured intensities are used to estimate errors in the polar tensor elements because other error sources (systematic and random) are difficult to assess. Hence the error values used here are underestimates. Previous principal component analyses indicate that the errors estimated for the $\text{CHCl}_3\text{--CDCl}_3$ [11] and $\text{CH}_2\text{F}_2\text{--CD}_2\text{F}_2$ [12] polar tensor values are probably two to three times smaller than the errors that might be expected upon applications of the isotopic invariance criterion.

Molecular orbital values of the tensor elements are not used to calculate the principal component equations (Eqs. (1)). Instead, these values are substituted into the principal component equations determined from polar tensor values obtained from the experimental intensities. The principal component scores derived from molecular orbital values can then be compared with the scores calculated using the experimental intensities for the different sign combinations of the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$.

Results and discussion

A_1 symmetry species

The principal component equations calculated for the A_1 symmetry species polar tensor elements are given in Table 3. The first two principal components explain almost 99% of the statistical variance. Hence a bidimensional score graph of these two principal components provides an accurate projection of the four-dimensional A_1 polar tensor space. In Fig. 2 the scores of the first principal component are plotted against the scores of the second for polar tensor values obtained from

Table 3

Principal component equations for the A_1 and E symmetry species of CH_3F and CD_3F^a A_1 symmetry species

$$\text{PC}_1 = 0.61 p_{zz}^{(\text{C})} - 0.79 p_{zz}^{(\text{F})} + 0.06 p_{zz}^{(\text{H})} \quad (90.3\%)$$

$$\text{PC}_2 = 0.73 p_{zz}^{(\text{C})} + 0.53 p_{zz}^{(\text{F})} + 0.07 p_{zz}^{(\text{H})} - 0.42 p_{zz}^{(\text{H})} \quad (8.5\%)$$

$$\text{PC}_3 = -0.05 p_{zz}^{(\text{C})} - 0.04 p_{zz}^{(\text{F})} + 0.99 p_{zz}^{(\text{H})} - 0.03 p_{zz}^{(\text{H})} \quad (1.2\%)$$

 E symmetry species

$$\text{PC}_1 = 0.85 p_{xx}^{(\text{C})} - 0.04 p_{xx}^{(\text{F})} - 0.50 p_{xx}^{(\text{H})} - 0.15 p_{xx}^{(\text{H})} - 0.04 p_{yy}^{(\text{H})} \quad (89.0\%)$$

$$\text{PC}_2 = 0.35 p_{xx}^{(\text{C})} + 0.41 p_{xx}^{(\text{F})} - 0.55 p_{xx}^{(\text{H})} - 0.38 p_{xx}^{(\text{H})} + 0.51 p_{yy}^{(\text{H})} \quad (6.6\%)$$

$$\text{PC}_3 = 0.03 p_{xx}^{(\text{C})} + 0.52 p_{xx}^{(\text{F})} + 0.22 p_{xx}^{(\text{H})} - 0.58 p_{xx}^{(\text{H})} - 0.58 p_{yy}^{(\text{H})} \quad (4.4\%)$$

^aCalculated using the CH_3F intensity data of Ref. 3 for CH_3F and the CD_3F data of both Refs. 2 and 3. PC_a ($a = 1, 2$ and 3) is equivalent to the t_{ia} in Eq. (1), except that it represents all the scores for the a th principal component. Percentage variances explained by each principal component equation are given in parentheses.

the CH_3F intensity data of Ref. 2, the CD_3F intensities of Refs. 2 and 3 and molecular orbital calculations for a variety of wavefunctions. The sizes of the symbols in the graph approximate the uncertainties in the scores determined from the intensity error estimates.

The scores of the first principal component discriminate between sign sets with different

signs for $\partial\bar{p}/\partial Q_3$. This might be expected because the A_1 intensity accounts for more than 75% of the fundamental intensity sum for the A_1 symmetry species bands for CH_3F and more than 50% of this sum for CD_3F . The sign sets with positive scores correspond to negative values of $p_{zz}^{(\text{F})}$ because its loading (-0.79) is negative. Using a point charge model, these sets, which

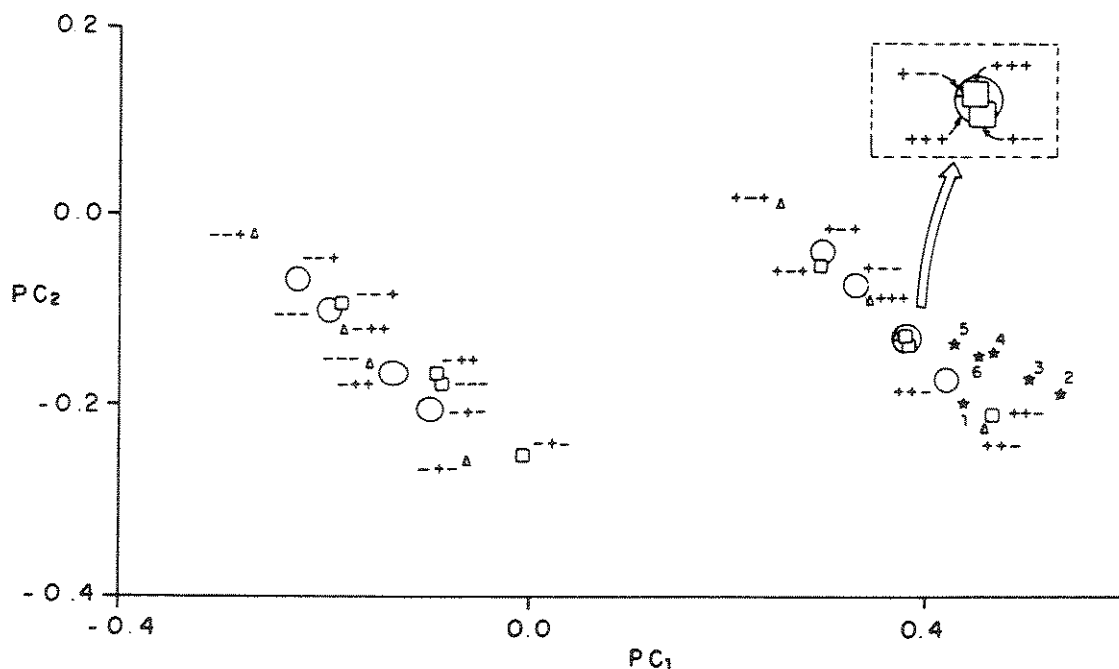


Fig. 2. Graph of the scores of the first two principal components for the A_1 symmetry species polar tensor elements of methyl fluoride: $\star$, molecular orbital results: 1 = $6 - 31 + \text{G}$; 2 = $6 - 31\text{G}(\text{d,p})$; 3 = $6 - 31 + +\text{G}(\text{d,p})$; 4 = $6 - 311 + +\text{G}(3\text{d},3\text{p})$; 5 = $\text{MP2}/6 - 31\text{G}(\text{d})$; 6 = $\text{CISD}/6 - 31\text{G}(\text{d})$. CH_3F [2], $\square$; CD_3F [2], $\circ$; CD_3F [3], Δ .

are close to the molecular orbital scores, are characterized by negative fluorine atoms. Sign sets with negative scores are thus easily eliminated as possible solutions. The second principal component accounting for 8.5% of the total data variance, does not discriminate signs of any one particular $\partial\bar{p}/\partial Q_i$. The triangles representing the scores of CD_3F for the Kondo and Sæki [3] data are much smaller than the circles for the results of Ref. 2. This is due to the facts that only errors in the intensity measurements are propagated into the polar tensor values and the sum of the experimental errors of the A_1 symmetry species CD_3F intensity data is 13.8 km mol^{-1} in Ref. 2 and only 4.0 km mol^{-1} in Ref. 3. The A_1 symmetry CD_3F intensity values are very similar for both data sets and the same normal coordinate equations are used, so the polar tensor scores are almost the same for both calculations.

Considering the polar tensor sets with positive first principal component scores the pair of CH_3F and CD_3F polar tensor elements best satisfying the isotopic invariance criterion corresponds to the $(-+-)^{\text{H}}(-++)^{\text{D}}$ sign sets. Their symbols barely overlap in Fig. 2. However, the molecular orbital scores, indicated by the star symbols in Fig. 2, are clustered much closer to the $(+-)^{\text{H}}(+++)^{\text{D}}$ alternatives. If 95% confidence level errors were used, the symbols in Fig. 2 would be about twice as large and the symbols for this latter sign choice would overlap. With a 95% confidence criterion both the $(-+-)^{\text{H}}(-++)^{\text{D}}$ and $(+-)^{\text{H}}(+++)^{\text{D}}$ alternatives can be considered to satisfy the isotopic invariance criterion.

Of the six molecular orbital calculations performed in this study, the three results using the MP2/6-31G^* , CISD/6-31G^* and $6-31+G$ wavefunctions are in best agreement with the $(+-)^{\text{H}}(+++)^{\text{D}}$ polar tensor element values. In Table 4 the A_1 symmetry CH_3F vibrational intensities calculated from all these wavefunctions are displayed along with the experimental results. As expected, the wavefunctions which best approximate the $(+-)^{\text{H}}(+++)^{\text{D}}$ polar tensor

scores also provide the best estimates for the A_1 symmetry intensities and their sum.

The polar tensor values corresponding to the three $(+-)^{\text{H}}(-++)^{\text{D}}$ sign sets in Fig. 2 are listed in Table 5, along with their averages and standard deviations.

E symmetry species

The principal component equations for the three E species vibrational intensities are given in Table 3. Three principal components account for all of the data variance of the polar tensor values as a function of the three unknown signs of the corresponding $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ ($i = 4, 5$ and 6). The first two principal components explain 95.6% of the total data variance and the bidimensional graph of their principal component scores in Fig. 3 is useful for analysing the alternative sets of polar tensor values as to how well they satisfy the isotopic invariance criterion and to what extent they agree with values calculated from molecular orbital wavefunctions.

The molecular orbital results clearly indicate that the preferred sign set has a positive first principal component score. Several CH_3F – CD_3F pairs overlap: $(+-)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$, $(++)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$, $(+-)^{\text{H}}(+-)^{\text{D}}$, $(+-)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$, $(++)^{\text{H}}(+-)^{\text{D}}$, $(++)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$ and $(+-)^{\text{H}}(+-)^{\text{D}}$. The same CH_3F intensity values were used in Refs. 2 and 3, so only one symbol in Fig. 3 represents each CH_3F sign set. However, each of Refs. 2 and 3 has different CD_3F intensity values so there are two symbols for each sign set: the larger symbol for the results of Overend and co-workers [2] and the smaller one for those of Kondo and Sæki [3]. The large difference in the CD_3F ν_6 intensity value (5.2 ± 0.3 [3] vs. 0.36 ± 0.3 [2] km mol^{-1}) causes the different patterns for the CD_3F scores because both groups report essentially identical values for A_4 and A_5 . In fact, the data of Ref. 2 have overlapping symbols for the $(+-)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$, $(++)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$ and $(+-)^{\text{H}}(+-)^{\text{D}}$ pairs, whereas the Ref. 3 results indicate three other invariant pairs $(+-)^{\text{H}}(+-)^{\text{D}}$, $(++)^{\text{H}}(+-)^{\text{D}}$ and $(+-)^{\text{H}}(++)^{\text{D}}$.

Table 4
Experimental intensity values for CH₃F and their estimates calculated from molecular orbitals (km mol⁻¹)

Symmetry	Expt.	MP2/G - 31G ^{ab}	CISD/6 - 31G ^{ac}	6 - 31G ^{ab}	6 - 31 + G	6 - 31 + +G(d,p)	6 - 311 + G(3d,3p)
<i>A₁ symmetry</i>							
A ₁	24.7 ± 2.5	26.1	26.0	29.3	22.8	38.4	37.9
A ₂	0.9 ± 0.3	8.5	11.1	10.4	2.9	6.5	2.3
A ₃	95.0 ± 9.5	86.0	103.1	125.9	118.3	153.3	142.7
ΣA _i	120.6 ± 12.3	120.6	140.2	165.6	144.0	198.2	182.9
<i>E symmetry</i>							
A ₄	61.0 ± 6.1	79.5	95.7	114.8	50.0	89.9	81.9
A ₅	8.7 ± 0.9	3.0	1.9	2.0	14.0	6.8	9.5
A ₆	2.6 ± 0.3	1.7	2.1	5.8	3.7	6.6	6.2
ΣA _i	72.3 ± 7.3	84.2	99.7	122.6	67.7	103.3	97.2

^a A₁ symmetry values from Ref. 2 and E symmetry values from Ref. 3.

^b Second order Møller–Plesset perturbation results.

^c Configuration interaction wavefunction results with all single and double substitutions.

Table 5
Polar tensor element values for the preferred sign sets of CH₃F and CD₃F

Sign Set	<i>A₁ Symmetry</i>			<i>E Symmetry</i>				
	P ^(C) _{zz}	P ^(F) _{zz}	P ^(H) _{zz}	P ^(H) _{xx}	P ^(F) _{xx}	P ^(H) _{xx}	P ^(H) _{xy}	P ^(H) _{yy}
(+ - -) ^H	0.887	-0.882	-0.076	-0.002	0.366	-0.124	-0.018	+0.064
(+ - -) ^D	0.951	-1.008	-0.084	0.019	0.351	-0.126	-0.014	+0.078
(+ - -) ^D	0.917	-0.961	-0.090	0.015				
Average	0.918	-0.950	-0.083	0.011	0.359	-0.125	-0.016	+0.071
Standard Deviation	0.032	0.064	0.007	0.010	0.001	0.001	0.003	0.010
Ref. 3	0.908	-0.916	-0.082	0.002	0.354	-0.126	-0.015	+0.070
Ref. 6	0.955	-0.933	-0.066	-0.007	0.331	-0.123	-0.039	+0.073
	± 0.046	± 0.059	± 0.002	± 0.004	± 0.035	± 0.001	± 0.018	± 0.009

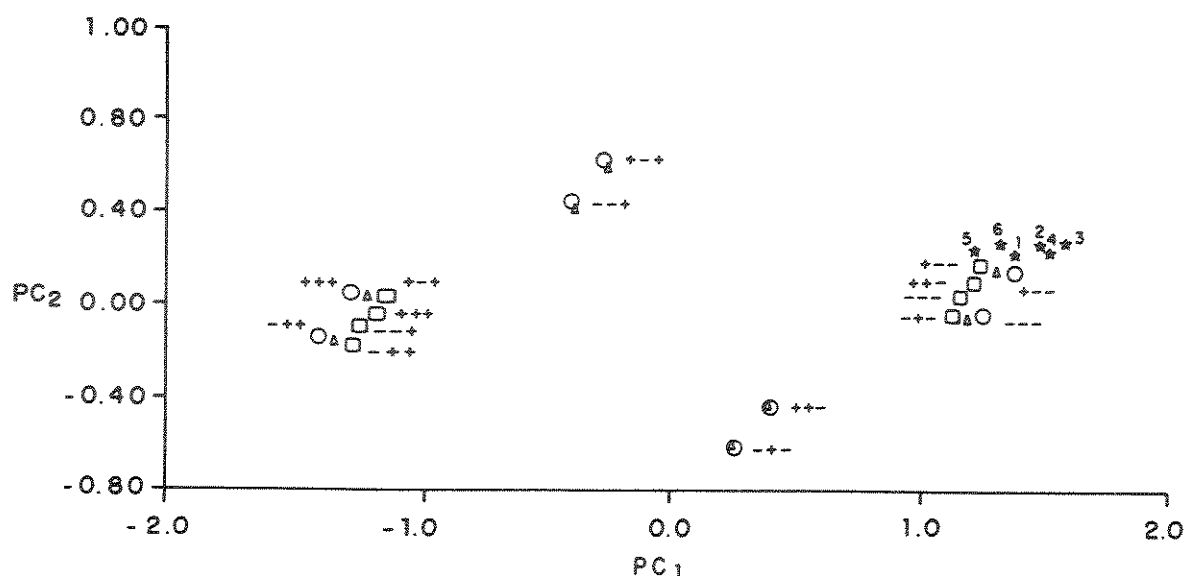


Fig. 3. Graph of the scores of the first two principal components for the E symmetry species polar tensor elements of methyl fluoride: $\star$, molecular orbital results: 1 = 6-31+G; 2 = 6-31G(d,p); 3 = 6-31++G(d,p); 4 = 6-311++G(3d,3p); 5 = MP2/6-31G(d); 6 = CISD/6-31G(d). CH_3F [2], $\square$; CD_3F [2], $\circ$; CD_3F [3], $\triangle$.

The molecular orbital results permit us to discard from further consideration the $(+ - +)^H(+ - +)^D$ overlapping symbols. Of the other overlapping pairs the more sophisticated molecular orbital wavefunctions (MP2/6-31G* and CISD/6-31G*) indicate the selection of one of the four overlapping pairs shown in the magnified portion of the score graph in Fig. 3. Our experience shows that Møller–Plesset perturbed wavefunctions are better for estimating the vibrational intensities of CH_2F_2 [12] and of other molecules than are other wavefunctions. However, the simpler 6-31G basis set calculation favours the $(+ + -)^H(+ + -)^D$ pair, and of all the results in Table 4 it corresponds to the wavefunction which most accurately estimates the intensities of the E symmetry species. Therefore, in spite of the considerable calculational effort, molecular orbital results do not permit a unique sign set selection among the isotopically invariant alternatives.

Fortunately, Coriolis information for CH_3F [18] and CD_3F [3] indicate that the $\partial\bar{p}/\partial Q_2$ and $\partial\bar{p}/\partial Q_5$ pair and also the $\partial\bar{p}/\partial Q_3$ and $\partial\bar{p}/\partial Q_6$ pair have identical signs for both isotopic analogues. The A_1 symmetry species sign attribution

$(+ - -)^H(+ - -)^D$ is quite secure in the light of the molecular orbital results, so both CH_3F and CD_3F have negative signs for $\partial\bar{p}/\partial Q_5$ and $\partial\bar{p}/\partial Q_6$. Of all the overlapping pairs only the $(+ - -)^H(+ - -)^D$ pair satisfies these Coriolis restrictions and the isotopic invariance criterion, and is in excellent agreement with the Møller–Plesset perturbed wavefunction results. The polar tensor element values for CH_3F and CD_3F for the $(+ - -)$ sign sets are given in Table 5.

Conclusion

Principal component analysis simplifies the dipole moment derivative sign selection problem by providing bidimensional representations illustrating the spatial relationships among all mathematically valid solutions for different vibrational intensity data sets. The A_1 and E symmetry species each have three non-zero dipole moment derivatives, so eight sign set alternatives exist for each CH_3F and CD_3F data set. If only one intensity data set exists for each isotopic analogue, $8^2 = 64$ pair combinations of possible isotopically invariant polar tensor sets must be examined. In this work

one CH_3F and two CD_3F data sets were studied, so the isotopically invariant pair is one of 128 alternative pairs. Overlapping pairs are easily identified in principal component score graphs and the effects of error estimates on the degrees of overlap can be studied. The spatial arrangement of various sets of theoretically derived polar tensor values relative to all the experimental alternatives can be visualized. For the A_1 symmetry CH_3F and CD_3F derivative signs, the principal component analysis shows that the theoretical results and the isotopically invariant property are sufficient for making a secure sign selection. However, additional information from Coriolis interaction measurements is necessary to determine a unique set of polar tensor values for the E symmetry species vibrations.

In Table 5 the average values of the methyl fluoride polar tensor elements selected by the principal component analysis are compared with the values reported by Newton and Person [6] and by Kondo and Sæki [3]. Within the experimental errors reported in Ref. 6 and within the standard deviation values in Table 5, the polar tensor elements values listed there are in agreement, except for those elements with errors or standard deviations of a few thousandth of an electron.

References

- 1 W.B. Person, in W.B. Person and G. Zerbi (Eds.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1982, Chapter 14.
- 2 J.W. Russell, C.D. Needham and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 3383.
- 3 S. Kondo and S. Sæki, *J. Chem. Phys.*, 76 (1982) 809.
- 4 S. Sæki, M. Mizuno and S. Kondo, *Spectrochim. Acta, Part A*, 32 (1976) 403.
- 5 G.M. Barrow and D.C. McKean, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 213 (1952) 27.
- 6 J.H. Newton and W.B. Person, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 3036.
- 7 C. Sosa and H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 6937.
- 8 W.B. Person and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 66 (1977) 1442.
- 9 B.J. Krohn, W.B. Person and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976) 969.
- 10 K.V. Mardia, J.T. Kent and J.M. Bibby, *Multivariate Analysis*, Academic Press, London, 1979, Chapter 8.
- 11 E. Suto, M.M.C. Ferreira and R.E. Bruns, *J. Comput. Chem.*, 12 (1991) 885.
- 12 E. Suto, R.E. Bruns and B. de Barrus, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 976.
- 13 B.B. Neto, I.S. Scarminio and R.E. Bruns, *J. Chem. Phys.*, 89 (1988) 1887.
- 14 B.B. Neto and R.E. Bruns, *J. Phys. Chem.*, 90 (1990) 1764.
- 15 W.B. Person and J.H. Newton, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 1040.
- 16 J.F. Biarge, J. Herranz and J. Morcillo, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. A*, 57 (1961) 81.
- 17 A.B.M.S. Bassi, Ph.D. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1975.
- 18 M.J. Frisch, M. Head-Gordon, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. González, D.J. DeFrees, D.J. Fox, R.A. Whiteside, R. Seeger, C.F. Melius, J. Baker, R.L. Martin, L.R. Kahn, J.J.P. Stewart, E.M. Fluder, S. Topiol and J.A. Pople, *GAUSSIAN 88*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1988.
- 19 C. DiLauro and I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, 21 (1966) 386.

Apêndice 4

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \tilde{\rho} / \partial Q_i$ na molécula de CH_3F e CD_3F .

Espécie	A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zy}^{(H)}$
CH_3F					
1	+++	-.73300	.89400	-.09800	-.05400
2	-++	-.88700	.88200	.07600	.00200
3	+ - +	-.66100	.91500	-.08600	-.08500
4	++ -	.81600	-.90300	-.08800	.02900
5	-- +	-.81600	.90300	.08800	-.02900
6	- + -	.66100	-.91500	.08600	.08500
7	+ --	.88700	-.88200	-.07600	-.00200
8	---	.73300	-.89400	.09800	.05400

CD_3F (Russel et al.⁴⁹)					
9	+++	-.68300	.96000	-.14400	-.09200
10	-++	-.91700	.96100	.09000	-.01500
11	+ - +	.28900	.52000	-.03100	-.27000
12	++ -	-.05500	-.52100	-.20300	.19200
13	-- +	.05500	.52100	.20300	-.19200
14	- + -	-.28900	-.52000	.03100	.27000
15	+ --	.91700	-.96100	-.09000	.01500
16	---	.68300	-.96000	.14400	.09200

CD_3F (Kondo e Saeki³⁸)					
17	+++	-.72700	1.00700	-.14000	-.09300
18	-++	-.95100	1.00800	.08400	-.01900
19	+ - +	.29200	.54600	-.02200	-.27900
20	++ -	-.06800	-.54700	-.20200	.20500
21	-- +	.06800	.54700	.20200	-.20500
22	- + -	-.29200	-.54600	.02200	.27900
23	+ --	.95100	-1.00800	-.08400	.01900
24	---	.72700	-1.00700	.14000	.09300

Teóricos

HF/6-31G(d,p)	1.09800	-1.03300	-.07400	-.02800
CISD/6-31G(d)	1.00900	-.90300	-.07800	-.03500
HF/6-31+G	1.00340	-.97670	-.06690	-.00890
HF/6-31++G(d,p)	1.17110	-1.11180	-.08740	-.01980
HF/6-311++G(3d,3p)	1.09870	-1.07940	-.09270	-.00640
MP2/6-31G(d)	.92000	-.83600	-.06850	-.02800

Espécie E		$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$
CH₃F						
1	+++	.36400	-.19600	-.09500	-.10800	-.01700
2	-++	-.02100	-.19600	.16600	-.02200	-.02200
3	+ - +	.26300	-.21200	-.11500	-.06800	.08100
4	++ -	.46700	-.26100	-.10400	-.05800	-.03300
5	-- +	-.12200	-.21100	.14600	.01800	.07600
6	- + -	.08200	-.26100	.15800	.02800	-.03800
7	+ --	.36600	-.27700	-.12400	-.01800	.06400
8	---	-.01900	-.27700	.13800	.06800	.05900

CD₃F (Russel et al.⁴⁹)						
9	+++	.32100	-.15900	-.09100	-.14000	-.01700
10	-++	-.10800	-.15300	.18900	-.05100	-.01500
11	+ - +	.20700	-.15600	-.11800	-.11800	.08400
12	++ -	.46500	-.28100	-.10000	-.03600	-.02300
13	-- +	-.22200	-.14900	.16200	-.02900	.08500
14	- + -	.03600	-.27500	.18100	.05300	-.02100
15	+ --	.35100	-.27800	-.12600	-.01400	.07800
16	---	-.07800	-.27200	.15400	.07500	.07900

CD₃F (Kondo e Saeki³⁸)						
17	+++	.373	-.203	-.093	-.102	-.020
18	-++	-.054	-.197	.185	-.013	-.018
19	+ - +	.257	-.200	-.121	-.080	.083
20	++ -	.413	-.237	-.096	-.073	-.022
21	-- +	-.170	-.193	.158	.009	.084
22	- + -	-.014	-.231	.183	.016	-.020
23	+ --	.297	-.234	-.123	-.051	.081
24	---	-.130	-.227	.156	.038	.082

Teóricos

HF/6-31G(d,p)	.51300	-.31600	-.17100	-.03300	.03900
CISD/6-31G(d)	.43100	-.28200	-.15300	-.04200	.04700
HF/6-31+G	.43480	-.41250	-.10290	-.01130	.08810
HF/6-31++G(d,p)	.48160	-.34680	-.14800	-.01720	.05820
HF/6-311++G(3d,3p)	.44150	-.32100	-.14430	-.01060	.06400
MP2/6-31G(d)	.40700	-.27400	-.13600	-.03690	.04800

Principal Component Analyses of the Methyl Chloride, Bromide, and Iodide Polar Tensors

Harley P. Martins and Roy E. Bruns*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083 Campinas, SP, Brazil

Elisabete Suto

Departamento de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil

Received: July 30, 1992

The isotopic invariance criterion, ab initio molecular orbital calculations and principal component analysis are used to determine polar tensor values from the experimental infrared intensities of methyl chloride, bromide and iodide. For the A_1 symmetry species the preferred dipole moment derivative sign combinations $(+ - -)^D$ for all three halides are in agreement with previous studies. On the other hand the E symmetry species $(+ - +)^H$ $(+ - +)^D$ combinations determined in this work are not the same as those reported previously. The carbon mean dipole moment derivative values vary linearly with the average electronegativities of the terminal atoms, whereas the hydrogen and halogen mean derivatives are linearly dependent on their own electronegativity values.

Introduction

The methyl halide polar tensors are often used as references for the prediction of the fundamental vibrational intensities of molecules containing halogen atoms.¹ Most predictions are based on transference of the hydrogen and fluorine atomic polar tensor (APT) elements of methyl fluoride. Predictions using the APT values of the other methyl halides, CH_3X , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , and I , are less frequent. A limiting factor in their use stems from the fact that the signs of the dipole moment derivatives with respect to the normal coordinates have been less thoroughly investigated for these molecules than for those of CH_3F and CD_3F .

Vibrational gas-phase intensity measurements are known for both CH_3Cl and CD_3Cl .^{2a,3} Also Coriolis interaction studies have established the relative signs of the dipole moment derivatives of the second (A_1 symmetry) and fifth (E symmetry) normal coordinates.^{2b} However, these results have not been sufficient to establish a unique set of dipole moment derivative signs and polar tensor values. Semiempirical CNDO molecular orbital calculations have been used in an attempt to resolve the sign ambiguity; however, the dipole moment derivative sign of the C-Cl stretching normal coordinate is still undetermined.^{2d,e}

Less information is available for determining the dipole moment derivative signs and polar tensor values for methyl bromide and iodide. Dipole moment derivative signs and polar tensor values were chosen⁴ for CH_3Br and CD_3Br based only on the isotopic invariance criterion. However, CNDO results obtained⁴ for methyl bromide were not considered reliable due to doubts about the parametrization scheme used. Since then more sophisticated molecular orbital calculations of the methyl bromide intensities have not been reported for comparison with experimental results. Fundamental frequencies and intensities measured in the gas phase have also been reported for CH_3I and CD_3I .^{2a} Unfortunately supplementary information from molecular orbital calculations is altogether lacking and dipole moment derivative signs have been selected on the basis of only the isotopic invariance criterion and comparisons with the results for the other methyl halides.

In this paper more secure dipole moment derivative sign and polar tensor determinations are made by using recent theoretical and graphical advances. The ab initio molecular orbital results used here, especially those obtained at the Møller-Plesset perturbed wave function level for CH_3Cl , are superior to the semiempirical results applied previously. Also two-dimensional principal component representations⁶ provide a simple graphical

technique allowing a detailed analysis of all the alternative polar tensor values obtained from the intensity data of the isotopic analogues as well as their relations to the polar tensor values calculated from molecular orbital results. Polar tensor invariant values are also presented for the sign combinations preferred by using the ab initio results and the principal component analysis.

Calculations

The values of the experimental fundamental vibrational intensities and their estimated errors for CH_3Cl and CD_3Cl , CH_3Br and CD_3Br , and CH_3I and CD_3I are reproduced in Table I. The CH_3Cl intensity values were taken from the recent study of Elkins and Kagann.³ These values are in reasonable agreement with those of the earlier intensity measurements of Dickson et al.^{2a} The CD_3Cl intensity values are from the latter reference. The CH_3Br and CD_3Br intensity values were taken from van Straten and Smit,⁴ whereas the only source of CH_3I and CD_3I gas-phase intensity data, ref 2a, was used here.

The methyl halide normal coordinates were calculated from the force fields of Duncan et al.⁷ The equilibrium geometries and dipole moments were taken from refs 2e and 7. The Cartesian coordinate system and molecular orientations are identical with those of Figure 1 in ref 2c. Also the internal and symmetry displacement coordinates used in the intermediate calculations to obtain the polar tensors are identical with those of this reference.

The methyl halide polar tensors are juxtapositions of all their atomic polar tensors⁸

$$\mathbf{P}_X = \{\mathbf{P}_X^{(C)}, \mathbf{P}_X^{(H)}, \mathbf{P}_X^{(H_1)}, \mathbf{P}_X^{(H_2)}, \mathbf{P}_X^{(H_3)}\}$$

Each atomic polar tensor, $\mathbf{P}_X^{(\alpha)}$, $\alpha = \text{C}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{H}$, is defined by

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

where α represents the specific atom.

The polar tensors were calculated from each set of experimental intensity values for all possible sign alternatives by using the TPOLAR program.⁹ Molecular orbital calculations were carried

TABLE I: Gas-Phase Fundamental Frequencies and Intensities of the CH_3X and CD_3X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) Molecules

	i	ν_i, cm^{-1}	$A_i, \text{km mol}^{-1}$	ν_i, cm^{-1}	$A_i, \text{km mol}^{-1}$
CH_3Cl					
A_1	1	2966	20.5(0.8) ^a	2161	14.8(0.3)
	2	1355	9.0(0.4)	1029	10.8(0.2)
	3	732	24.3(0.8)	695	15.4(0.1)
	4	3042	8.2(0.3)	2286	5.1(0.1)
	5	1455	10.5(0.4)	1058	6.9(0.4)
	6	1015	2.7(0.2)	775	1.1(0.2)
CD_3Cl					
A_1	1	2972	19.9(0.5)	2157	11.1(0.1)
	2	1305	15.4(0.6)	993	12.5(0.4)
	3	611	11.2(0.15)	578	6.7(0.1)
	4	3056	5.2(0.5)	2293	2.2(0.0)
	5	1445	12.6(0.6)	1056	5.4(0.4)
	6	952	7.2(0.1)	712	2.0(0.1)
CH_3Br					
A_1	1	2970	12.7(0.9)	2155	7.4(0.2)
	2	1251	20.7(0.5)	950	13.8(1.1)
	3	533	1.9(0.0)	501	1.0(0.0)
	4	3061	2.2(0.1)	2300	0.7(0.1)
	5	1440	10.6(0.2)	1048	6.3(1.3)
	6	880	8.9(0.1)	660	3.2(0.2)
CD_3Br					
A_1	1	2970	12.7(0.9)	2155	7.4(0.2)
	2	1251	20.7(0.5)	950	13.8(1.1)
	3	533	1.9(0.0)	501	1.0(0.0)
	4	3061	2.2(0.1)	2300	0.7(0.1)
	5	1440	10.6(0.2)	1048	6.3(1.3)
	6	880	8.9(0.1)	660	3.2(0.2)

^a Error estimates of ref 3 for CH_3Cl , ref 2a for CD_3Cl , ref 4 for CH_3Br and CD_3Br , and ref 2a for CH_3I and CD_3I .

it by using the GAUSSIAN 88 computer program¹⁰ on an IBM 90 computer.

The principal component score used in the graphical representation for the j th sign combination of the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ and the a th principal component is given by⁶

$$t_{ja} = \sum_{\sigma\nu} p_{j,\sigma\nu}^{(\alpha)} b_{\sigma\nu,a} \quad (1)$$

where the sum is taken over all nonzero polar tensor elements in the symmetry species being treated. Since the signs of the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ for $i = 1, 2$, and 3 only affect the elements of the bottom row of the atomic polar tensors (A_1 symmetry), elements $p_{xx}^{(\alpha)}$, $p_{yy}^{(\alpha)}$, and $p_{zz}^{(\alpha)}$ and the signs of the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ for $i = 4, 5$, and 6 only influence the values of the first two rows (E symmetry), these symmetry species can be treated separately, simplifying the analysis. The $\sigma\nu$ th ($\sigma, \nu = x, y, z$) element of the atomic polar tensor of the α th atom for the j th $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign set is designated $p_{j,\sigma\nu}^{(\alpha)}$. The a th principal component loading for the $\sigma\nu$ th polar tensor element is represented by $b_{\sigma\nu,a}$. Modeling error is assumed to be zero in this analysis, since almost all of the data variance explained by the first two principal components. Exact distances between points representing alternative experimentally and theoretically derived polar tensor sets of values can always be calculated to check possible distortions that can occur upon projecting higher order spaces onto two-dimensional space. Individual calculations of the principal component equations for A_1 and E symmetry species are discussed below.

The A_1 symmetry species has three infrared-active fundamental bands and nonzero $p_{xx}^{(C)}$, $p_{xx}^{(X)}$, $p_{xx}^{(H)}$, and $p_{zz}^{(H)}$ polar tensor elements. Since the polar tensor elements for the three hydrogen atoms are related by rotational transformations, the $p_{xx}^{(H)}$ and $p_{zz}^{(H)}$ element values are sufficient to completely describe the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign dependence of the APT elements for the atom. The data matrix containing the $p_{j,\sigma\nu}^{(\alpha)}$ elements is 16 for this symmetry species. Each column of this matrix contains element values of one of the four polar tensor elements listed above. Each row corresponds to polar tensor element values for a possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign combination of CH_3X or CD_3X : $(+++)^H$, $(---)^H$, $(+++)^D$, $(---)^D$. Since there are 2³ = 8 different sets of polar tensor values for all possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign combinations in the A_1 symmetry species for each

isotopic analogue, there exists a total of sixteen rows in the polar tensor data matrix.

In practice the principal component loadings and scores are obtained by diagonalizing the covariance matrix of this data matrix. The 4×4 covariance matrix, obtained by premultiplying the data matrix by its transpose, has three nonzero eigenvalues, each one specifying the variance explained by its associated eigenvector. The four-dimensional A_1 symmetry polar tensor space can be exactly projected into three-dimensional principal component space.

The E symmetry species has three infrared active degenerate fundamental bands and five unique nonzero polar tensor elements, $p_{xx}^{(C)}$, $p_{xx}^{(X)}$, $p_{xx}^{(H)}$, $p_{zz}^{(H)}$, and $p_{yy}^{(H)}$. These five polar tensor elements completely describe the variations in the molecular polar tensor element values for all the possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ ($i = 4, 5$, and 6) sign combinations. Three principal components are sufficient to exactly represent these five polar tensor elements graphically. In other words the five-dimensional space spanned by these polar tensor element values can be projected onto three-dimensional space with no modeling error. The polar tensor data matrix is 16×5 for this symmetry species, each column containing values for each one of the five polar tensor elements and each row corresponding to one of the possible $\partial\bar{p}/\partial Q_i$ sign alternatives, eight rows for each the CH_3X and CD_3X polar tensor data.

A critical point in using the isotopic invariance criterion to determine preferred sign sets is the estimation of the experimental errors propagated into the polar tensor values. Normally only the experimental errors in the measured intensities are used to estimate errors in the polar tensor elements because other error sources, systematic and random, are difficult to assess. Hence the error values used here are most certainly underestimates. Previous principal component analyses indicate that the errors estimated for the CHCl_3 - CDCl_3 ,^{6a} CH_2F_2 - CD_2F_2 ,^{6b} and CH_3F - CD_3F ^{6c} polar tensor values are probably two to three times smaller than the errors expected assuming isotopic invariance.

Molecular orbital values of the tensor elements are not used to calculate the principal component equations (eq 1). Instead these values are substituted into the principal component equations with loadings, $b_{\sigma\nu,a}$, determined from polar tensor values obtained from the experimental intensities. The principal component scores derived from molecular orbital values can then be compared with the scores calculated by using the experimental intensities for the different sign combinations of the $\partial\bar{p}/\partial Q_i$.

Results

CH_3Cl - CD_3Cl . The principal component equations for the A_1 and E symmetry species elements of the methyl chloride data are presented in Table II. For the A_1 symmetry species the first two principal components account for 98% of the total data variance, so a bidimensional graph of the scores of these principal components should provide an accurate representation of the four-order A_1 polar tensor space. In Figure 1 the scores of these principal components for the CH_3Cl - CD_3Cl data are shown. The first principal component signs discriminate between sets with different signs for the $\partial\bar{p}/\partial Q_3$ derivative. For positive first principal component scores, $\partial\bar{p}/\partial Q_3$ is negative. This sign is obtained for the dipole moment derivative values obtained from ab initio HF/D95*, 6-311++G(d,p), and MP2/6-31G* wave functions. Since the loadings for $p_{xx}^{(C)}$ and $p_{zz}^{(C)}$ are positive and negative, respectively, a positive score for the first principal component corresponds to a positive value for $p_{xx}^{(C)}$ and a negative one for $p_{zz}^{(C)}$. For the molecular orientation used in the calculations these signs are consistent with a point charge model with positive carbon and negative chlorine atoms.

The sign of the second principal component discriminates between sets with different signs for $\partial\bar{p}/\partial Q_2$. All the ab initio wave functions predict a positive value for this score, corresponding

TABLE II: Principal Component Equations for the A_1 and E Symmetry Species of the $\text{CH}_3\text{X}-\text{CD}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$) Molecules^a

		variance
$\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CD}_3\text{Cl}$		
A_1	$\text{PC}_1 \approx 0.65p_{zz}^{(\text{C})} - 0.76p_{zz}^{(\text{Cl})}$	91.1%
	$\text{PC}_2 \approx 0.70p_{zz}^{(\text{C})} + 0.57p_{zz}^{(\text{Cl})} - 0.12p_{zz}^{(\text{H}_1)} - 0.42p_{zz}^{(\text{H}_2)}$	6.9%
	$\text{PC}_3 \approx -0.99p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	2.0%
E	$\text{PC}_1 \approx 0.90p_{xx}^{(\text{C})} - 0.24p_{xx}^{(\text{H}_1)} - 0.33p_{yy}^{(\text{H}_1)} - 0.13p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	70.2%
	$\text{PC}_2 \approx -0.14p_{xx}^{(\text{C})} - 0.67p_{xx}^{(\text{H}_1)} + 0.70p_{yy}^{(\text{H}_1)} + 0.17p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	20.3%
	$\text{PC}_3 \approx -0.15p_{xx}^{(\text{C})} + 0.57p_{xx}^{(\text{Cl})} - 0.74p_{xx}^{(\text{H}_1)}$	9.5%
$\text{CH}_3\text{Br}-\text{CD}_3\text{Br}$		
A_1	$\text{PC}_1 \approx 0.68p_{zz}^{(\text{C})} - 0.73p_{zz}^{(\text{Br})}$	83.8%
	$\text{PC}_2 \approx 0.67p_{zz}^{(\text{C})} + 0.61p_{zz}^{(\text{Br})} - 0.43p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	13.3%
	$\text{PC}_3 \approx -1.00p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	2.9%
E	$\text{PC}_1 \approx 0.90p_{xx}^{(\text{C})} - 0.16p_{xx}^{(\text{Br})} - 0.11p_{xx}^{(\text{H}_1)} - 0.39p_{yy}^{(\text{H}_1)}$	68.6%
	$\text{PC}_2 \approx +0.45p_{xx}^{(\text{Br})} + 0.30p_{xx}^{(\text{H}_1)} - 0.64p_{xx}^{(\text{H}_2)} - 0.54p_{yy}^{(\text{H}_1)}$	20.2%
	$\text{PC}_3 \approx 0.16p_{xx}^{(\text{C})} + 0.30p_{xx}^{(\text{Br})} - 0.71p_{xx}^{(\text{H}_1)} - 0.47p_{xx}^{(\text{H}_2)} + 0.40p_{yy}^{(\text{H}_1)}$	11.2%
$\text{CH}_3\text{I}-\text{CD}_3\text{I}$		
A_1	$\text{PC}_1 \approx 0.94p_{zz}^{(\text{C})} - 0.23p_{zz}^{(\text{I})} - 0.24p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	68.5%
	$\text{PC}_2 \approx -0.13p_{zz}^{(\text{C})} - 0.92p_{zz}^{(\text{I})} + 0.35p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	26.0%
	$\text{PC}_3 \approx 1.00p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	5.6%
E	$\text{PC}_4 \approx 0.86p_{xx}^{(\text{C})} - 0.25p_{xx}^{(\text{I})} - 0.40p_{yy}^{(\text{H}_1)} + 0.21p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	69.2%
	$\text{PC}_5 \approx 0.41p_{xx}^{(\text{I})} + 0.28p_{xx}^{(\text{H}_1)} - 0.57p_{yy}^{(\text{H}_1)} - 0.65p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	24.8%
	$\text{PC}_6 \approx 0.33p_{xx}^{(\text{C})} + 0.24p_{xx}^{(\text{I})} - 0.72p_{xx}^{(\text{H}_1)} + 0.34p_{yy}^{(\text{H}_1)} - 0.45p_{zz}^{(\text{H}_1)}$	6.0%

^a The APT elements are in units of electrons e , $e = 4.803 \text{ D } \text{\AA}^{-1}$. Contributions to the principal component equations with coefficients smaller than 0.10 in absolute magnitude are not included. The variances explained by each equation is given in parenthesis at the right.

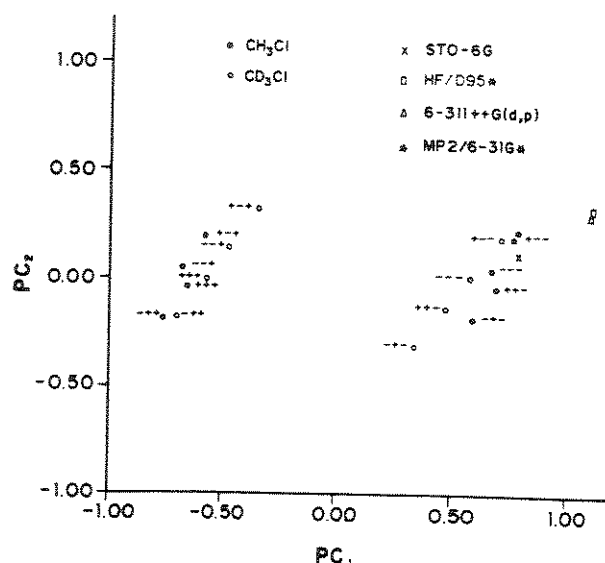


Figure 1. Polar tensor score graphs of the first two principal components for the A_1 symmetry species results of CH_3Cl and CD_3Cl . This graph shows 98% of the total data variance.

to a preferred negative sign for $\partial\tilde{p}/\partial Q_2$. The third principal component is essentially identical with the $p_{xx}^{(\text{H})}$ polar tensor element and explains only 2% of the total data variance. In spite of this it is possible to make a secure selection of the $\partial\tilde{p}/\partial Q_1$ sign since the first and second principal component scores are somewhat dependent on the $p_{xx}^{(\text{H})}$ value.

The most isotopically invariant sign set pairs correspond to the $(+ - -)^{\text{H}} (+ - -)^{\text{D}}$ and $(- + +)^{\text{H}} (- + +)^{\text{D}}$ pairs, which correspond to the $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CD}_3\text{Cl}$ points most coincident in Figure 1. However, these data point pairs do not overlap, indicating that the error values propagated into the principal component scores are underestimated. In fact the sizes of the symbols in Figures 1 and 2 were chosen to facilitate analysis of these graphs and are several times larger than the sizes consistent with the estimated

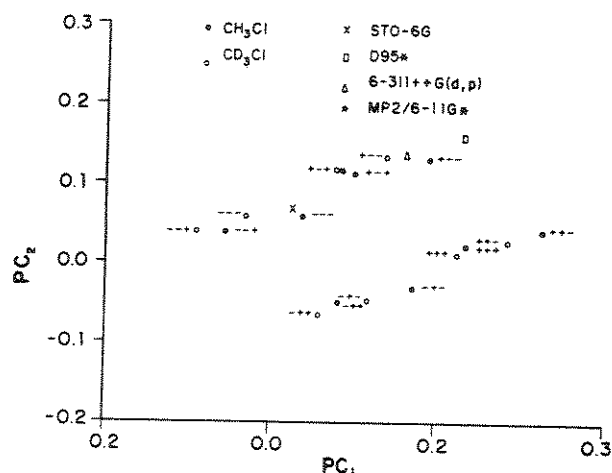


Figure 2. Polar tensor score graphs of the first two principal components for the E symmetry species results of CH_3Cl and CD_3Cl . This graph shows 90.5% of the total data variance.

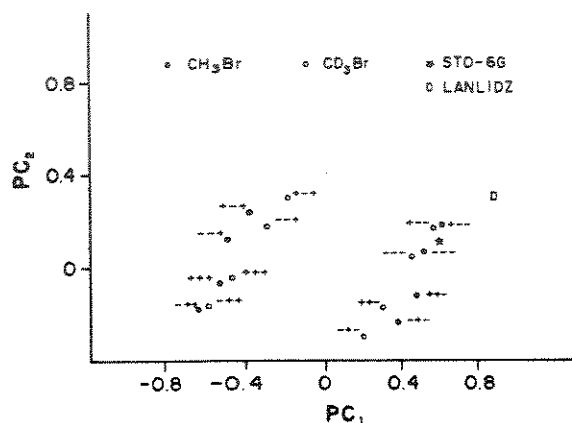
experimental errors for CH_3Cl and CD_3Cl . The molecular orbital results, specially those for the MP2/6-31G* calculation, clearly indicate that the $(+ - -)$ sign choice for both CH_3Cl and CD_3Cl is the correct one. Intensity values calculated by using Møller-Plesset perturbed wave functions have been shown to be more accurate than those obtained from Hartree-Fock unperturbed functions for the $\text{CH}_3\text{F}_2^{\text{H}}$ and $\text{CH}_2\text{F}_2^{\text{H}}$ molecules. Also, for the CH_3Cl molecule, the MP2/6-31G* wave functions result in an A_1 symmetry intensity sum (60.4 km mol^{-1}) in better agreement with the experimental value (53.8 km mol^{-1}) than those obtained from the D95* ($124.3 \text{ km mol}^{-1}$) and 6-311++G(d,p) ($113.3 \text{ km mol}^{-1}$) basis set wave functions. The APT element values for CH_3Cl and CD_3Cl for this sign selection are presented in Table III along with their theoretical estimates.

The first two principal components for the E symmetry species $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CD}_3\text{Cl}$ data correspond to 90.5% of the total data variance. The most isotopically invariant pair, shown in Figure 2, is clearly the $(+++)^{\text{H}} (+++)^{\text{D}}$ pair. The molecular orbital results, on the

TABLE III: Preferred Polar Tensor Elements Obtained from Experimental Intensities and Their Molecular Orbital Estimates for Methyl Chloride^a

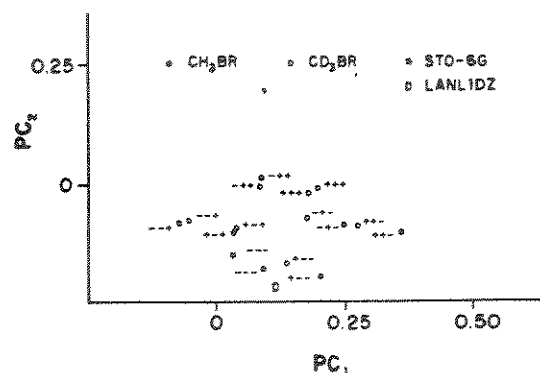
A ₁ symmetry	$p_{zz}^{(C)}$	$p_{zz}^{(Cl)}$	$p_{zz}^{(H_1)}$	$p_{zz}^{(H_2)}$
(+ - -) ^H	0.620	-0.472	-0.049	-0.057
(+ - -) ^D	0.578	-0.430	-0.049	-0.059
av	0.599	-0.451	-0.049	-0.058
std dev	0.030	0.030	0.000	0.001
STO-6G	0.587	-0.519	-0.023	-0.049
D95*	0.936	-0.663	-0.091	-0.076
6-311++G(d,p)	0.915	-0.669	-0.082	-0.068
MP2/6-31G	0.652	-0.464	-0.063	-0.054

E symmetry	$p_{xx}^{(C)}$	$p_{xx}^{(Cl)}$	$p_{xx}^{(H_1)}$	$p_{yy}^{(H_1)}$	$p_{zz}^{(H_2)}$
(+ - +) ^H	0.119	-0.181	-0.038	0.080	-0.029
(+ - +) ^D	0.097	-0.171	-0.041	0.090	-0.038
av	0.108	-0.176	-0.040	0.085	-0.034
std dev	0.015	0.007	0.002	0.007	0.006
STO-6G	0.072	-0.251	0.044	0.076	-0.049
D95*	0.241	-0.214	-0.097	0.079	-0.056
-311++G(d,p)	0.178	-0.218	-0.061	0.087	-0.048
MP2/6-31G	0.102	-0.180	-0.040	0.092	-0.050

^a Units of electrons, e . $1e = 4.803 \text{ D } \text{\AA}^{-1}$.**Figure 3.** Polar tensor score graphs of the first two principal components for the A₁ symmetry species results of CH₃Br and CD₃Br. This graph shows 97.1% of the total data variance.

ther hand, clearly favor the group of points with a negative sign for $\partial\tilde{p}/\partial Q_2$. This sign is consistent with the Coriolis interaction results of DiLauro and Mills^{2b} and our choice of the (+ - -)^H and (+ - -)^D sets in the A₁ symmetry species. Of all the possible isotopic pairs for CH₃Cl and CD₃Cl with $\partial\tilde{p}/\partial Q_2 < 0$, the (+ - -)^H (+ - -)^D pair is the most isotopically invariant. Furthermore the MP2/6-31G* wave-function calculations provide polar tensor estimates in best agreement with the APT values obtained by using this sign selection. As already pointed out for the A₁ symmetry tensor elements, the MP2/6-31G* results are more accurate than those calculated by using the D95* and -311++G(d,p) basis sets. In this study the best estimate of the experimental E symmetry species intensity sum (21.4 km mol⁻¹) obtained by using the Møller-Plesset perturbed wave function results (30.0 km mol⁻¹). The D95* and 6-311++G(d,p) sum estimates are (55.6 km mol⁻¹) and (35.5 km mol⁻¹), respectively.

CH₃Br-CD₃Br. The principal component equations for the A₁ symmetry species of methyl bromide, presented in Table II, are nearly identical with those of methyl chloride. This indicates that the dependency of the A₁ symmetry polar tensor elements on the dipole moment derivative signs for methyl bromide is very similar to the one for methyl chloride. As a result the principal component score plot for the A₁ symmetry species of methyl bromide, shown in Figure 3, has the same pattern as the one for methyl chloride. Also, the reported errors for the CH₃Br and CD₃Br intensities (see Table I) are very small and the sizes of the symbols were chosen to permit easy visualization.

**Figure 4.** Polar tensor score graphs of the first two principal components for the E symmetry species results of CH₃Br and CD₃Br. This graph shows 88.8% of the total data variance.**TABLE IV: Preferred Polar Tensor Element Values Obtained from the Experimental Intensities and Their Molecular Orbital Estimates for Methyl Bromide^a**

A ₁ symmetry	$p_{zz}^{(C)}$	$p_{zz}^{(Br)}$	$p_{zz}^{(H_1)}$	$p_{zz}^{(H_2)}$
(+ - -) ^H	0.538	-0.334	-0.068	-0.053
(+ - -) ^D	0.499	-0.309	-0.063	-0.047
av	0.519	-0.322	-0.066	-0.050
std dev	0.028	0.018	0.004	0.004
STO-6G	0.482	-0.370	-0.037	-0.056
LANLIDZ	0.812	-0.486	-0.109	0.070

E symmetry	$p_{xx}^{(C)}$	$p_{xx}^{(Br)}$	$p_{xx}^{(H_1)}$	$p_{yy}^{(H_1)}$	$p_{zz}^{(H_2)}$
(+ - +) ^H	0.054	-0.144	-0.028	0.088	-0.040
(+ - +) ^D	0.058	-0.145	-0.023	0.081	-0.039
av	0.056	-0.145	-0.026	0.085	-0.040
std dev	0.003	0.001	0.004	0.005	0.001
STO-6G	0.045	-0.176	0.027	0.060	-0.009
LANLIDZ	0.136	-0.194	-0.070	0.109	0.092

^a Units of electrons, e .

It is interesting to note that the first principal component discriminates very clearly between alternative sets with different signs for $\partial\tilde{p}/\partial Q_3$. Since this component accounts for 84% of the total data variance, the $\partial\tilde{p}/\partial Q_3$ sign can be determined with more confidence than those for $\partial\tilde{p}/\partial Q_1$ and $\partial\tilde{p}/\partial Q_2$. However, the A₃ intensities for both CH₃Br and CD₃Br are the smallest of the A₁ symmetry bands. This can be understood by realizing that the polar tensor elements also depend on the normal coordinate transformation. For this reason one cannot always expect to resolve most easily the $\partial\tilde{p}/\partial Q_i$ signs corresponding to the most intense bands.

The CH₃Br-CD₃Br pairs of sign sets for the A₁ symmetry species best satisfying the isotopic invariance criterion are the (+ - -)^H (+ - -)^D and (- + +)^H (- + +)^D pairs. The STO-6G molecular orbital results eliminate the (- + +)^H (- + +)^D pair. In addition to the (+ - -)^H (+ - -)^D pair, only the (- - -)^H (- - -)^D pair contains polar tensor elements in close agreement with the STO-6G values. However, of the two pairs, the symbols for the (+ - -)^H (+ - -)^D pair are more coincident, better satisfying the isotopic invariance criterion. The E symmetry species score plot for methyl bromide is illustrated in Figure 4. The most isotopically invariant pair, the (+ - +)^H (+ - +)^D alternative, is also the one in best agreement with the STO-6G result. In Table IV the preferred polar tensor values for CH₃Br and CD₃Br, their average values, and the molecular orbital results are summarized.

CH₃I-CD₃I. The first two principal component equations in each symmetry species for methyl iodide, given in Table II, were used to construct the principal component score graphs illustrated in Figures 5 and 6. The A₁ symmetry species score graph accounts for 94.5% of the total data variance. The (+ - -)^H (+ - -)^D and (- + +)^H (- + +)^D pairs best satisfy the isotopic invariance criterion considering all possible sign pair combinations. These sign alternatives were also the ones indicated by applying this criterion

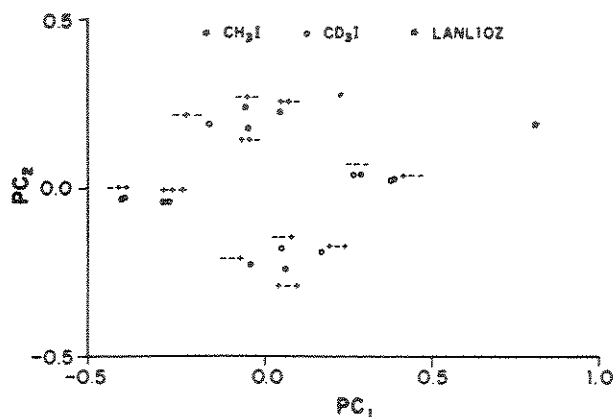


Figure 5. Polar tensor score graphs of the first two principal components for the A_1 symmetry species results of CH_3I and CD_3I . This graph shows 94.5% of the total data variance.

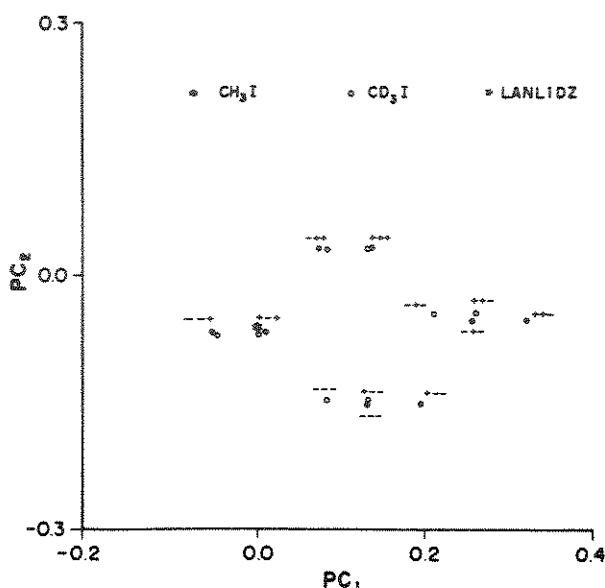


Figure 6. Polar tensor score graphs of the first two principal components for the E symmetry species results of CH_3I and CD_3I . This graph shows 94% of the total data variance.

to the methyl chloride and bromide data. In an attempt to choose the preferred $\partial p/\partial Q_i$ sign alternative, a molecular orbital calculation treating the effect of the internal electrons as an effective core potential¹² and the behavior of the valence electrons at the double ζ level (LANL1DZ in the GAUSSIAN 88 terminology) was carried out. The polar tensor results for this calculation are also shown in Figures 5 and 6. For the A_1 symmetry species this molecular orbital result is quite different than any of the experimentally derived alternatives. However, it is in best agreement with the $(+ - -)^H (+ - -)^D$ pair and in worst agreement with the $(- + +)^H (- + +)^D$ pair. Accordingly the $(+ - -)^H (+ - -)^D$ pair is the preferred $\partial p/\partial Q_i$ sign combination.

The principal component score graph for the E symmetry polar tensor elements exhibits a pattern similar to the one observed for this symmetry species of methyl bromide, since the principal component equations are quite similar for methyl bromide and methyl iodide. Several pairs of CH_3I – CD_3I alternatives, including some with different signs attributed to the CH_3I and CD_3I derivatives, are candidates for acceptance as correct polar tensor values based on the isotopic invariance criterion. The molecular orbital result clearly indicates the $(+ - +)^H (+ - +)^D$ alternative as the most feasible solution. The values of the polar tensor elements corresponding to the preferred sign choices in both symmetry species, their average values, and the corresponding molecular orbital results are presented in Table V.

TABLE V: Preferred Polar Tensor Element Values Obtained from the Experimental Intensities and Their Molecular Orbital Estimates for Methyl Iodide^a

A_1 symmetry	$p_{xx}^{(C)}$	$p_{xx}^{(I)}$	$p_{xx}^{(H)}$	$p_{xx}^{(D)}$
$(+ - -)^H$	0.363	-0.113	-0.084	-0.038
$(+ - -)^D$	0.358	-0.110	-0.083	-0.035
av	0.361	-0.112	-0.0835	-0.0365
std dev	0.004	0.002	0.001	0.002
LANL1DZ	0.746	-0.351	-0.132	-0.078

E symmetry	$p_{xx}^{(C)}$	$p_{xx}^{(I)}$	$p_{xx}^{(H)}$	$p_{yy}^{(H)}$	$p_{zz}^{(H)}$
$(+ - +)^H$	0.024	-0.114	-0.019	-0.045	0.078
$(+ - +)^D$	0.016	-0.115	-0.016	-0.042	0.082
av	0.020	-0.115	-0.0175	-0.0435	0.080
std dev	0.006	0.001	0.002	0.002	0.003
LANL1DZ	0.041	-0.119	-0.056	-0.109	0.101

^a Units of electrons.

Discussion

The $\partial p/\partial Q_i$ sign combinations preferred in this study for the A_1 symmetry species are identical with those selected previously.² On the other hand the $(+ - +)^H (+ - +)^D$ combinations of the E symmetry species are proposed here as the correct ones for methyl chloride, bromide, and iodide, whereas previous studies have suggested the $(+ - -)^H (+ - -)^D$ alternatives.² Indeed this latter combination has always been preferred for CH_3F and CD_3F and our recent principal component Møller–Plesset level molecular orbital analysis has confirmed these signs.⁶ The utility of the principal component analysis is illustrated by examining the positions of the polar tensor scores of the hydrogen and deuterium analogues in Figures 2, 4, and 6 for both the $(+ - +)$ and $(+ - -)$ alternatives as well as those for the theoretically calculated scores. For each halide treated the E symmetry species $(+ - +)^H$ and $(+ - +)^D$ polar tensor values are more coincident, suggesting that the isotopic invariance criterion is better satisfied with $\partial p/\partial Q_i$ positive rather than negative. Furthermore the $(+ - +)$ alternatives are always in better agreement with the molecular orbital results. The principal component graphs permit simple observations of both the degree of isotopic invariance for all the different sign alternatives of the hydrogen and deuterium analogues and the quality of agreement between theoretically and experimentally derived polar tensor values. These comparisons are much more difficult using data tables of polar tensor values for sign alternatives and molecular orbital results.

In Table VI the polar tensor invariant values, mean dipole moment derivatives, anisotropies, and effective charges, calculated from the average values of Tables III–V, are listed. Polar tensor invariant values^{6c} for the methyl fluoride molecule have been included to allow a comparison of these invariants for the complete methyl halide family.

For the mean dipole moment derivative, the sum of its values for all the atoms in a molecule must be zero for any specific $\partial p/\partial Q_i$ sign alternative. However, this may not hold for average values if the CH_3X and CD_3X polar tensor values are not isotopically invariant. The last column in Table VI presents the values of these sums for the methyl halides. With the exception of methyl bromide, the sums are less than 0.01e. The methyl bromide sum of 0.067 indicates that its polar tensor values are probably less precise than those of methyl fluoride, chloride, and iodide.

The values reported in Table VI substantiate the electronegativity model proposed recently¹³ for the intensity sums of the halomethanes. The mean dipole moment derivative values of the terminal atoms vary linearly with their electronegativities, whereas the mean derivatives for the carbon atoms decrease with decreasing electronegativities of the terminal atoms. In Figure 7 the mean dipole moment derivatives are plotted against the electronegativities.¹⁴ The mean dipole moment derivatives for the H, F, Cl,

TABLE VI: Polar Tensor Invariant Values for the Methyl Halides (e)^a

	$\bar{P}_C$	$\bar{P}_X$	$\bar{P}_H$	$\Sigma \bar{P}_a$
CH ₃ F-CD ₃ F	0.545	-0.502	-0.014	0.001
CH ₃ Cl-CD ₃ Cl	0.272	-0.267	-0.004	0.007
CH ₃ Br-CD ₃ Br	0.210	-0.137	-0.002	0.067
CH ₃ I-CD ₃ I	0.133	-0.114	-0.007	0.002

	β_C	β_X	β_H
CH ₃ F-CD ₃ F	0.5590	0.6720	0.2024
CH ₃ Cl-CD ₃ Cl	0.491	0.275	0.1536
CH ₃ Br-CD ₃ Br	0.463	0.277	0.1566
CH ₃ I-CD ₃ I	0.340	0.003	0.158

	χ_C	χ_X	χ_H
CH ₃ F-CD ₃ F	0.6056	0.5936	0.0965
CH ₃ Cl-CD ₃ Cl	0.354	0.297	0.0725
CH ₃ Br-CD ₃ Br	0.3031	0.1895	0.0738
CH ₃ I-CD ₃ I	0.209	0.114	0.075

^a Values calculated from the average values for CH₃X and CD₃X in Tables III-V. Units of electrons.

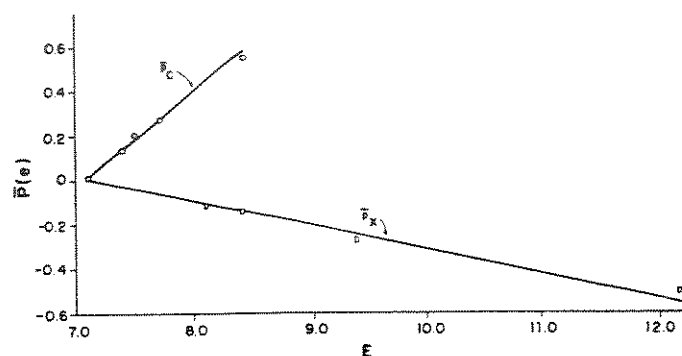


Figure 7. Mean dipole moment derivatives as a function of electronegativity. The carbon mean derivatives are graphed against the average electronegativity values of their attached atoms. The hydrogen and halogen atom mean derivatives are plotted against their own electronegativity values.

Br, and I atoms are graphed as a function of their own electronegativities, whereas the carbon atom mean derivatives are displayed as a function of the average electronegativity values of the terminal atoms. In both cases high-quality linear relationships are found. Since all the carbon atoms must have hybridizations very similar to the sp³ hybridization in methane, the variation in their mean dipole moment derivative values can be explained by the different electronegativities of the terminal atoms. The carbon and hydrogen atom mean dipole moment derivative values are almost the same for methane and as shown in Figure 7 are coincident with both linear functions. These

experimentally derived values of the mean dipole moment derivatives are of special interest since this polar tensor invariant has been recently proposed for calculating atomic charges from quantum chemical wave functions.¹⁵

The anisotropy invariants must be interpreted cautiously since experimental errors in the tensor element values can result in large uncertainties in their values. This occurs because the anisotropy values are obtained from differences of the diagonal polar tensor element values. The carbon atom anisotropies decrease as the variances in the terminal atom electronegativities decrease. Also the terminal atom anisotropies decrease as their electronegativities decrease. The hydrogen atom anisotropies are almost constant.

The effective charge values have patterns similar to those found for the mean dipole moment derivatives. This occurs because $\chi^2 = p^2 + 2/9 \beta^2$, the mean derivatives having a larger weight than the anisotropies in the equation for atomic effective charges. Since the effective charges are related to the fundamental intensity sum by the *G* sum rule, the methyl halide intensity sum dependence on terminal atom electronegativities can be easily understood.

Acknowledgment. We thank FAPESP, CNPq, and FINEP for partial financial support. Also E.S. and H.P.M. were supported by CNPq and FAPESP fellowships, respectively.

References and Notes

- (1) Person, W. B. In *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*; Person, W. B., Zerbi, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1982; Chapter 14.
- (2) (a) Dickson, D. L.; Mills, I. M.; Crawford, B., Jr. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 445. (b) diLauro, C.; Mills, I. M. *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *21*, 386.
- (3) Russell, J. W.; Needham, C. D.; Overend, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3383. (d) Newton, J. H.; Person, W. B. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3036. (e) Abbate, S.; Gussoni, M. *Chem. Phys.* **1979**, *40*, 385.
- (4) Elkins, J. W.; Kagann, R. H. *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *105*, 480.
- (5) van Straten, A. J.; Smit, W. M. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 970.
- (6) Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- (7) (a) Suto, E.; Ferreira, M. M. C.; Bruns, R. E. *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 885. (b) Suto, E.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9716. (c) Suto, E.; Martins, H. P.; Bruns, R. E. *J. Mol. Struct.*, submitted for publication.
- (8) Duncan, J. L.; Allan, A.; McKean, D. C. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 289.
- (9) Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1040.
- (10) Bassi, A. B. M. S. Ph.D. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, 1975.
- (11) Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Schlegel, H. B.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Defrees, D. J.; Fox, D. J.; Whiteside, R. A.; Seeger, R.; Melius, C. F.; Baker, J.; Martin, R. L.; Kahn, L. R.; Stewart, J. J. P.; Fluder, E. M.; Topiol, S.; Pople, J. A. *Gaussian 88*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA.
- (12) Fox, G. L.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 4351.
- (13) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 274, 299.
- (14) Neto, B. B.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1764. Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1887.
- (15) Huheey, J. E. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284.
- (16) Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8334. Cioslowski, J.; Hay, P. J.; Ritchie, J. P. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 148. Cioslowski, J.; Fleischmann, E. D. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3730.

Apêndice 6

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \rho / \partial Q_i$ na molécula de CH_3Cl e CD_3Cl .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$
---------------	----------------	-----------------	----------------	----------------

 CH_3Cl

1	+++	-.46794	.46914	-.10158	-.00040
2	-++	-.61954	.47175	.05708	.04926
3	+ - +	-.24869	.54501	-.06494	-.09877
4	++ -	.40029	-.54762	-.09372	.04911
5	-- +	-.40029	.54762	.09372	-.04911
6	- + -	.24869	-.54501	.06494	.09877
7	+ --	.61954	-.47175	-.05708	-.04926
8	---	.46794	-.46914	.10158	.00040

 CD_3Cl

9	+++	-.38610	.42023	-.12795	-.01138
10	-++	-.57842	.43020	.05941	.04941
11	+ - +	-.00613	.43623	-.06335	-.14337
12	++ -	.19845	-.44619	-.12401	.08258
13	-- +	-.19845	.44619	.12401	-.08258
14	- + -	.00613	-.43623	.06335	.14337
15	+ --	.57842	-.43020	-.05941	-.04941
16	---	.38610	-.42023	.12795	.01138

Teóricos

HF/D95(d)	.93560	-.66290	-.07650	-.09090
HF/6-311++G(d,p)	.91460	-.66930	-.06810	-.08170
MP2/6-31G(d)	.65230	-.46400	-.05380	-.06270

Espécie E	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$
-----------	----------------	-----------------	----------------	----------------	----------------

 CH_3Cl

1	+++	.22986	-.16522	-.01657	-.02652	-.07492
2	-++	.08820	-.16505	.07962	-.02839	-.04434
3	+ - +	.11871	-.18092	-.03811	.07959	-.02943
4	++ -	.32541	-.21898	-.02566	-.04529	-.02273
5	-- +	-.02294	-.18075	.05808	.07771	.00115
6	- + -	.18375	-.21881	.07053	-.04717	.00785
7	+ --	.21427	-.23468	-.04720	.06081	.02276
8	---	.07261	-.23450	.04899	.05894	.05334

CD₃Cl

9 +++	.21960	-.16175	-.00744	-.03112	-.07740
10 -++	.06524	-.16053	.09445	-.03092	-.04548
11 +-+	.09692	-.17098	-.04074	.09011	-.03819
12 ++-	.28596	-.20813	-.01136	-.04053	-.02888
13 --+	-.05744	-.16976	.06115	.09031	-.00626
14 -+-	.13161	-.20691	.09052	-.04032	.00305
15 +--	.16329	-.21736	-.04466	.08071	.01034
16 ---	.00893	-.21614	.05723	.08091	.04226

Teóricos

HF/D95(d)	.24120	-.21420	-.09700	.07900	-.05570
HF/6-311++G(d,p)	.17800	-.21800	-.06060	.08720	-.04770
MP2/6-31G(d)	.10170	-.17990	-.04010	.09220	-.05040

Apêndice 7

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \tilde{\rho} / \partial Q_i$ na molécula de CH_3I e CD_3I .

Espécie A_1		$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(I)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$
CH_3I					
1	+++	-.25846	.10989	-.08832	.04952
2	-++	-.36334	.11283	.03813	.08350
3	+ - +	.09137	.21199	-.03974	-.10112
4	++ -	.01352	-.21493	-.08672	.06714
5	-- +	-.01352	.21493	.08672	-.06714
6	- + -	-.09137	-.21199	.03974	.10112
7	+ --	.36334	-.11283	-.03813	-.08350
8	---	.25846	-.10989	.08832	-.04952

CD_3I					
9	+++	-.23964	.10460	-.10000	.04501
10	-++	-.35798	.11033	.03536	.08255
11	+ - +	.18603	.14163	-.03643	-.10922
12	++ -	-.06769	-.14736	-.09893	.07168
13	-- +	.06769	.14736	.09893	-.07168
14	- + -	-.18603	-.14163	.03643	.10922
15	+ --	.35798	-.11033	-.03536	-.08255
16	---	.23964	-.10460	.10000	-.04501

Teóricos

LANL1DZ	.74582	-.35098	-.07828	-.13162
---------	--------	---------	---------	---------

Espécie E		$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(I)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{yy}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$
CH_3I						
1	+++	.13232	-.10520	.01180	-.08111	-.02988
2	-++	.05503	-.10583	.06010	-.06420	-.02623
3	+ - +	.02418	-.11390	-.01866	-.04518	.07847
4	++ -	.28705	-.18835	-.00666	.01748	-.05914
5	-- +	-.05311	-.11453	.02964	-.02826	.08212
6	- + -	.20975	-.18898	.04164	.03439	-.05549
7	+ --	.17891	-.19705	-.03712	.05341	.04921
8	---	.10161	-.19768	.01118	.07032	.05286

 CD_3I

9	+++	.12262	-.10928	.02505	-.07270	-.03395
10	-++	.06341	-.10954	.06128	-.06010	-.03052
11	+--	.01615	-.11470	-.01595	-.04227	.08164
12	++-	.22664	-.17713	.01589	.01233	-.04890
13	--+	-.04306	-.11495	.02028	-.02967	.08507
14	-+-	.16742	-.17739	.05212	.02493	-.04547
15	+--	.12017	-.18254	-.02510	.04276	.06669
16	---	.06095	-.18280	.01112	.05536	.07012

Teóricos

LANL1DZ	.04089	-.11943	-.05630	-.10084	.10865
---------	--------	---------	---------	---------	--------

Apêndice 8

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \rho / \partial Q_i$ para as moléculas de CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 .

Espécie A_1 .

CH_2Cl_2	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(H2)}$	$P_{zx}^{(H2)}$	$P_{zy}^{(Cl4)}$	$P_{zz}^{(Cl4)}$
1 ++++	-.33548	.05146	.00711	.07599	.16063
2 -+++	-.20793	-.04362	-.06039	.08098	.16435
3 +-++	-.36112	.03041	.03469	.06406	.14587
4 ++-+	.16832	.06411	.02809	-.25535	-.11225
5 +++-	-.27022	.05203	.01183	.26229	.12328
6 --++	-.23358	-.06467	-.03281	.06905	.14960
7 -+-+	.29586	-.03097	-.03941	-.25036	-.10852
8 -++-	-.14267	-.04306	-.05567	.26729	.12700
9 +--+	.14267	.04306	.05567	-.26729	-.12700
10 +-+-	-.29586	.03097	.03941	.25036	.10852
11 ++--	.23358	.06467	.03281	-.06905	-.14960
12 +---	.27022	-.05203	-.01183	-.26229	-.12328
13 -+--	-.16832	-.06411	-.02809	.25535	.11225
14 --+-	.36112	-.03041	-.03469	-.06406	-.14587
15 ----+	.20793	.04362	.06039	-.08098	-.16435
16 ----	.33548	-.05146	-.00711	-.07599	-.16063

 CD_2Cl_2

17 +++++	-.30570	.06277	-.00799	.06129	.16084
18 -+++	-.17065	-.03651	-.08787	.07484	.17319
19 +-++	-.34235	.04361	.01064	.06188	.16053
20 ++-+	.14931	.05544	.05981	-.26298	-.13447
21 +++-	-.24771	.06301	.00143	.24884	.12243
22 --++	-.20730	-.05568	-.06924	.07543	.17289
23 -+-+	.28436	-.04384	-.02006	-.24943	-.12212
24 -++-	-.11266	-.03628	-.07845	.26239	.13478
25 +--+	.11266	.03628	.07845	-.26239	-.13478
26 +-+-	-.28436	.04384	.02006	.24943	.12212
27 ++--	.20730	.05568	.06924	-.07543	-.17289
28 ----+	.24771	-.06301	-.00143	-.24884	-.12243
29 --+-	-.14931	-.05544	-.05981	.26298	.13447
30 -+--	.34235	-.04361	-.01064	-.06188	-.16053
31 +---	.17065	.03651	.08787	-.07484	-.17319
32 ----	.30570	-.06277	.00799	-.06129	-.16084

Teóricos

HF/6-31G(d)	.55156	-.05281	-.02429	-.12526	-.24998
MP2/6-31G(d)	.43288	-.04851	-.01340	-.09365	-.20293
MP2/6-311++G(3d,3p)	.34715	-.03997	-.00141	-.08990	-.17200

Espécie B₁

CH ₂ Cl ₂	P _{xx} ^(C)	P _{xx} ^(H2)	P _{xz} ^(H2)	P _{xx} ^(Cl4)
1 0+	.26860	.02092	.00016	-.15522
2 0-	.14312	.03899	-.03777	-.11055

CD₂Cl₂

3 00	.14660	.04340	-.02790	-.11670
------	--------	--------	---------	---------

Teóricos

HF/6-31G(d)	.23009	.03185	-.04980	-.14796
MP2/6-31G(d)	.17600	.03580	-.05416	-.12473
MP2/6-311++G(3d,3p)	.11233	.05393	-.03140	-.10980

Espécie B₂

CH ₂ Cl ₂	P _{yy} ^(C)	P _{yy} ^(h2)	P _{yy} ^(Cl4)	P _{yz} ^(Cl4)
1 ++	1.11208	-.05385	-.50219	-.20457
2 -+	.75035	.16778	-.54295	-.32238
3 +-	-.71087	-.16203	.51746	.52981
4 --	-1.07259	.05960	.47670	.41200

CD₂Cl₂

5 ++	1.08815	-.09828	-.44579	-.14831
6 -+	.35833	.30181	-.48098	-.33497
7 +-	-.32132	-.29086	.45152	.53759
8 --	-1.05115	.10924	.41634	.35093

Teóricos

HF/6-31G(d)	1.49307	-.10800	-.63501	-.23707
MP2/6-31G(d)	1.31105	-.08670	-.56717	-.20944
MP2/6-311++G(3d,3p)	1.27517	-.07423	-.56256	-.23158

Apêndice 9

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \hat{p} / \partial Q_i$ na molécula de CF_2Cl_2 .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(F2)}$	$P_{zz}^{(F2)}$	$P_{zy}^{(Cl4)}$	$P_{zz}^{(Cl4)}$
1 ++++	-1.45431	.91766	.70717	-.26775	.01999
2 -+++	1.66576	-.29566	-.85990	-.24416	.02702
3 +-++	-1.76680	.33147	.67161	-.00398	.21179
4 ++-+	-1.44197	.88262	.75302	-.34059	-.03203
5 +++-	-1.36561	.91689	.84960	.05324	-.16680
6 --++	1.35327	-.88185	-.89545	.01960	.21882
7 -+-+	1.67810	-.33070	-.81405	-.31701	-.02500
8 -++-	1.75446	-.29643	-.71746	.07682	-.15977
9 +--+	-1.75446	.29643	.71746	-.07682	.15977
10 +-+-	-1.67810	.33070	.81405	.31701	.02500
11 ++--	-1.35327	.88185	.89545	-.01960	-.21882
12 ---+	1.36561	-.91689	-.84960	-.05324	.16680
13 --+-	1.44197	-.88262	-.75302	.34059	.03203
14 -+--	1.76680	-.33147	-.67161	.00398	-.21179
15 +---	-1.66576	.29566	.85990	.24416	-.02702
16 ----	1.45431	-.91766	-.70717	.26775	-.01999

Teóricos

HF/6-31G(d)	2.00780	-.31782	-.64560	-.13679	-.18579
MP2/6-31G(d)	1.79496	-.35382	-.64005	-.22650	-.25251
MP2/6-311++G(3d,3p)	1.66642	-.38387	-.63203	-.24152	-.19885

Espécie B_1	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F2)}$	$P_{xz}^{(F2)}$	$P_{xx}^{(Cl4)}$
1 ++	-1.35020	0.58824	0.38874	0.08686
2 -+	1.36870	-0.60494	-0.30345	-0.07941
3 +-	-1.37609	0.56634	0.34150	0.12170
4 --	1.34280	-0.62684	-0.35070	-0.04456

Teóricos

HF/6-31G(d)	1.55414	-0.66862	-0.34741	-0.10906
MP2/6-31G(d)	1.44027	-0.62568	-0.33464	-0.09496
MP2/6-311++G(3d,3p)	1.30564	-0.61990	-0.36831	-0.02971

Espécie B ₂	P _{yy} ^(C)	P _{yy} ^(F2)	P _{yy} ^(Cl4)	P _{yz} ^(Cl4)
1 ++	1.83572	-0.35241	-0.56545	-0.24680
2 -+	-1.84179	0.37110	0.54979	0.14487
3 +-	1.83758	-0.39311	-0.52568	-0.19634
4 --	-1.83994	0.33040	0.58957	0.19533

Teóricos

HF/6-31G(d)	2.28308	-0.49383	-0.64528	-0.19902
MP2/6-31G(d)	2.15169	-0.43450	-0.64026	-0.21960
MP2/6-311++G(3d,3p)	2.02508	-0.40636	-0.60700	-0.23056

Apêndice 10

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ na molécula de Cl_2CO .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(O)}$	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
1 +++	1.54607	-1.15596	-.25278	-.19505
2 -++	-.99983	1.52966	-.29739	-.26492
3 +-+	.97885	-1.54478	.23523	.28296
4 ++-	1.56704	-1.14085	-.19061	-.21310
5 --+	-1.56704	1.14085	.19061	.21310
6 -+-	-.97885	1.54478	-.23523	-.28296
7 +--	.99983	-1.52966	.29739	.26492
8 ---	-1.54607	1.15596	.25278	.19505

Teóricos

HF/D95	-1.58710	2.17950	-.33230	-.29620
MP2/6-31G(d)	-.98929	1.66128	-.33366	-.31740

Espécie B_1	$P_{xx}^{(O)}$	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xz}^{(Cl)}$
1 ++	.52512	-2.00644	.74066	.20928
2 -+	-.50537	1.99131	-.74297	-.38887
3 +-	.44246	-2.00576	.78165	.27064
4 --	-.58802	1.99198	-.70198	-.32750

Teóricos

HF/D95	-.75020	2.35400	-.80190	-.31170
MP2/6-31G(d)	-.60959	2.34305	-.86846	-.40495

Espécie B_2	$P_{yy}^{(O)}$	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$
1 +	-.00001	-.24877	.12439
2 -	-.20641	.20134	.00253

Teóricos

HF/D95	-.31050	.38240	-.03600
MP2/6-31G(d)	-.22366	.26850	-.02245

Apêndice 11

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ na molécula de F_2CO .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(O)}$	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$
1 +++	1.83980	-1.58970	-0.54243	-0.12505
2 -++	-1.05057	1.92598	-0.73292	-0.43771
3 +-+	0.82656	-2.06767	0.38141	0.62055
4 ++-	2.06381	-1.44801	-0.19091	-0.30790
5 --+	-2.06381	1.44801	0.19091	0.30790
6 -+-	-0.82656	2.06767	-0.38141	-0.62055
7 +--	1.05057	-1.92598	0.73292	0.43771
8 ---	-1.83980	1.58970	0.54243	0.12505

Teóricos

MP2/6-31G(d) -0.78975 2.06390 -0.38307 -0.62601

Espécie B_1	$P_{xx}^{(O)}$	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$
1 ++	-0.05281	1.76786	-0.85753	-0.68930
2 -+	0.39392	-1.92833	0.76721	0.24876
3 +-	-0.49222	1.91940	-0.71359	-0.34167
4 --	-0.04549	-1.77679	0.91114	0.59639

Teóricos

MP2/6-31G(d) -0.52814 2.01323 -0.74292 -0.34951

Espécie B_2	$P_{yy}^{(O)}$	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(F)}$
1 +	.12187	-.56194	.22004
2 -	-.31797	.54413	-.11308

Teóricos

MP2/6-31G(d) -.34073 .58603 -.12268

Apêndice 12

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ na molécula de Cl_2CS .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(s)}$	$P_{zz}^{(c)}$	$P_{zx}^{(cl)}$	$P_{zz}^{(cl)}$
1 +++	1.51609	-1.36872	-.19129	-.07368
2 -++	-.73788	1.52236	-.44756	-.39224
3 +-	.73788	-1.52236	.44756	.39224
4 --	-1.51609	1.36872	.19129	.07368

Teóricos

MP2/6-31G(d)	-.62903	1.68532	-.49035	-.51019
--------------	---------	---------	---------	---------

Espécie B_1	$P_{xx}^{(s)}$	$P_{xx}^{(c)}$	$P_{xx}^{(cl)}$	$P_{xz}^{(cl)}$
1 ++	.25433	-1.32647	.53607	.20381
2 -+	-.15610	1.30433	-.57412	-.32592
3 +-	.13344	-1.30506	.58581	.30574
4 --	-.27699	1.32574	-.52438	-.22399

Teóricos

MP2/6-31G(d)	-.15735	1.61010	-.72893	-.42817
--------------	---------	---------	---------	---------

Espécie B_2	$P_{yy}^{(s)}$	$P_{yy}^{(c)}$	$P_{yy}^{(cl)}$
1 +	.03852	-.16143	.06146
2 -	-.08324	.15999	-.03838

Teóricos

MP2/6-31G(d)	.01259	-.10297	.04518
--------------	--------	---------	--------

Apêndice 13

Elementos tensoriais para todas as escolhas de sinais das derivadas $\partial \bar{p} / \partial Q_i$ na molécula de F_2CS .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(s)}$	$P_{zz}^{(c)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$
1 +++	1.17318	-2.05742	-.05319	.44219
2 -++	-1.12347	1.91815	-.71602	-.39734
3 +-+	.63999	-2.01286	.39656	.68644
4 ++-	1.65667	-1.96271	.26628	.15302
5 --+	-1.65667	1.96271	-.26628	-.15302
6 -+-	-.63999	2.01286	-.39656	-.68644
7 +--	1.12347	-1.91815	.71602	.39734
8 ---	-1.17318	2.05742	.05319	-.44219

Teóricos

MP2/6-31G(d)	-.54447	2.34667	-.60860	-.89723
--------------	---------	---------	---------	---------

Espécie B_1	$P_{xx}^{(s)}$	$P_{xx}^{(c)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$
1 ++	.10695	-1.35754	.62529	.33706
2 -+	-.02276	1.31864	-.64553	-.41646
3 +-	.02137	-1.31816	.64840	.41332
4 --	-.11317	1.35802	-.62242	-.34020

Teóricos

MP2/6-31G(d)	-.14967	1.51371	-.68281	-.42572
--------------	---------	---------	---------	---------

Espécie B_2	$P_{yy}^{(s)}$	$P_{yy}^{(c)}$	$P_{yy}^{(F)}$
1 +	.03295	-.11722	.04214
2 -	-.04225	.11795	-.03785

Teóricos

MP2/6-31G(d)	-.09763	.20269	-.05257
--------------	---------	--------	---------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ver, por exemplo, G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy (McGraw-Hill, 1962), capítulo 4.
2. M. Eliashevich e M. Wolkenstein, Zh. Eksp. Fiz. 9, 101 (1945).
3. J. F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A57, 81 (1961).
4. W. B. Person e J. H. Newton, J. Chem. Phys. 61, 1040 (1974).
5. J. H. Newton e W. B. Person, J. Chem. Phys. 64, 3036 (1976).
6. J. H. Newton, R. A. Levine e W. B. Person, J. Chem. Phys. 67, 3282 (1977).
7. J. H. Newton e W. B. Person, J. Chem. Phys. 68 2799 (1978).
8. J. H. Newton e W. B. Person, J. Phys. Chem. 82, 226 (1978).
9. W. B. Person e J. H. Newton, J. Mol. Struct. 46, 105 (1978).
10. B. B. Neto, M. N. Ramos e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 85, 4515 (1986).
11. B. B. Neto, I. S. Scarminio e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 89, 1887 (1988).
12. J. E. Huheey, J. Phys. Chem. 69, 3284 (1965).
13. B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Phys. Chem. 94, 1764 (1990).
14. W. T. King e G. B. Mast, J. Phys. Chem. 80, 2521 (1976).
15. S. Abbate e M. Gussoni, Chem. Phys. 40, 385 (1979).
16. Elisabete Suto, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química (1991). Ver exemplo de aplicação em E. Suto, M. M. C. Ferreira e R. E. Bruns, J. Comput. Chem. 12, 885 (1991).
17. J. C. Decius e G. B. Mast, J. Mol. Spectrosc. 70, 294 (1978).

18. Esta equação é apenas a expressão matricial da regra da cadeia para diferenciação parcial:

$$\frac{\partial p}{\partial S_j} = \sum_i \left(\frac{\partial p}{\partial Q_i} \right) \left(\frac{\partial Q_i}{\partial S_j} \right).$$

19. B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 20, 977 (1952).
20. W. T. King, em Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectra (W. B. Person e G. Zerbi, editores), Elsevier, Amsterdam, 1982, capítulo 6.
21. B. Zilles, Ph. D. Thesis, University of Florida (1980).
22. Y. Yamaguchi, M. Frisch, J. Gaw, H. F. Schaefer III e J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 84, 2262 (1986).
23. R. D. Amos, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 83, 1595 (1987).
24. E. D. Simandiras, R. D. Amos e N. C. Handy, Chem. Phys. 114, 9 (1987).
25. J. F. Stanton, W. N. Lipscomb, D. H. Magers e R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 90, 3241 (1989).
26. M. D. Miller, F. Jensen, O. L. Chapman e K. N. Houk, J. Phys. Chem. 93, 4495 (1989).
27. B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čárski e R. Zahradnik, Chem. Rev. 86, 709 (1986).
28. C. Sosa e H. B. Schlegel, J. Chem. Phys. 86, 6937 (1987).
29. G. L. Fox e H. B. Schlegel, J. Chem. Phys. 92, 4351 (1990).
30. A. M. Ahern, R. L. Garrel e K. D. Jordan, J. Phys. Chem. 92, 6228 (1988).
31. D. J. Swanton, G. B. Bacskay e N. S. Hush, J. Chem. Phys. 84, 5715 (1986).

32. B. H. Besler, G. E. Scuseria, A. C. Schneiner e H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 89, 360 (1988).
33. G. B. Bacskay, A. P. L. Rendell e N. S. Hush, J. Chem. Phys. 89, 5721 (1988).
34. L. A. Curtiss, S. R. Langhoff e G. D. Carney, J. Chem. Phys. 71, 5016 (1979).
35. Gaussian 88, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, E. M. Fluder, S. Topiol e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1988.
36. Gaussian 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
37. Ver por exemplo G. Zerbi, em Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy, cap. III, W. B. Person e G. Zerbi (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1982.
38. S. Kondo e S. Saeki, J. Chem. Phys. 76, 809 (1982).
39. A. B. M. S. Bassi, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química (1975).
40. Ver por exemplo D. L. Massart, B. B. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte e L. Kaufman, Chemometrics: A textbook, Elsevier, Amsterdam, 1982 ou K. Mardia, J. F. Kent e J. M.

- Bibby, Multivariate Analysis, Academic Press, New York, 1979.
41. A. G. Meister e F. F. Cleveland, Am. J. Phys. 14, 13 (1946).
42. J. Herranz, R. de la Cierva e J. Morcillo, Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. A55, 69 (1959).
43. C. E. Decker, A. G. Meister e F. F. Cleveland, J. Chem. Phys. 19, 784 (1951).
44. G. J. Moody e J. D. R. Thomas, Dipole Moments in Inorganic Chemistry, Edward Arnold, Londres (1971).
45. GVIB, SD-4028 Schachtschneider.
46. W. B. Person, S. K. Rudys e J. H. Newton, J. Phys. Chem. 79, 2525 (1975).
47. J. P. Zietlow, F. F. Cleveland e A. G. Meister, J. Chem. Phys. 18, 1076 (1950).
48. E. Suto, H. P. Martins, F^o e R. E. Bruns, J. Mol. Struct. (Theochem) 282, 81 (1993).
49. J. W. Russell, C. D. Needham e J. Overend, J. Chem. Phys. 45, 3383 (1966).
50. C. DiLauro e I. M. Mills, J. Mol. Spectrosc. 21, 386 (1966).
51. H. P. Martins, F^o, E. Suto e R. E. Bruns, J. Phys. Chem. 97, 4354 (1993).
52. J. W. Elkins e R. H. Kagann, J. Mol. Spectrosc. 105, 480 (1984).
53. D. L. Dickson, I. M. Mills e B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 27, 445 (1957).
54. S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saëki, J. Chem. Phys. 73, 5409 (1980).
55. S. Saëki e K. Tanabe, Spectrochim. Acta 25A, 1325 (1969).

56. R. J. Myers e W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 20, 1420 (1952).
57. R. C. Weast (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 53^a edição, Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio (1972 - 1973).
58. T. Shimanouchi e I. Suzuki, J. Mol. Spectrosc. 8, 222 (1962).
59. J. Morcillo, L. I. Zamorano e J. M. V. Heredia, Spectrochim. Acta 22A, 1969 (1966).
60. J. M. Dowling, J. Chem. Phys. 22, 1789 (1954).
61. A. L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman, San Francisco (1963).
62. M. J. Hopper, J. W. Russell e J. Overend, J. Chem. Phys. 48, 3765 (1968).
63. M. J. Hopper, J. W. Russell e J. Overend, Spectrochim. Acta 28A, 1215 (1972).
64. R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 58, 1855 (1973).
65. R. E. Bruns e R. K. Nair, J. Chem. Phys. 58, 1849 (1973).
66. W. Hauswirth e H. Willner, Spectrochim. Acta 35A, 263 (1979).
67. P. D. Mallinson, D. C. McKean, J. H. Holloway e I. A. Oxtan, Spectrochim. Acta 31A, 143 (1975).
68. C. Castiglioni, M. Gussoni e G. Zerbi, J. Chem. Phys. 82, 3534 (1985).
69. A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 62, 3235 (1975).
70. S. J. Yao e J. Overend, Spectrochim. Acta 32A, 1059 (1976).