# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

# DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Interpretação das intensidades do espectro de infravermelho das moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P; B=H, F) utilizando o modelo QTAIM/CCFDF

Paulo Henrique César Prof. Dr. Roy Edward Bruns

> Campinas Junho 2007

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

C337i	Cesar, Paulo Henrique. Interpretação das intensidades do espectro de infravermelho das moléculas AB <sub>3</sub> (A=N, P; B=H, F) utilizando o modelo QTAIM/CCFDF/ Paulo Henrique Cesar Campinas, SP: [s.n], 2007.
	Orientador: Roy Edward Bruns.
	Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	<ol> <li>Momento dipolar. 2. Espectro de infravermelho.</li> <li>Moléculas AB<sub>3</sub>. 4. Cargas atômicas. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</li> </ol>

**Título em inglês**: A charge-chargeflux-dipole flux decomposition if the dipole moment derivatives and infrared intensities of the AB<sub>3</sub> (A=N, P; B=H, F) molecules

Palavras-chaves em inglês: Dipole moment, Infrared, AB<sub>3</sub> molecules, Atomic charges

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Roy Edward Bruns (orientador), Prof. Dr. Rogério Custodio (UNICAMP-IQ), Prof. Dr. Roberto L. A. Haiduke (UFPR-DQ)

Data de defesa: 25/06/2007

Aos meus pais, Atanásio e Helena e a toda minha família.

## Agradecimentos

• Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns que foi responsável pela orientação desta dissertação

- Ao Prof. Dr. Roberto Haiduke
- Aos professores Rogério Custodio, Pedro Vazquez e

Nelson Henrique Morgon pelos cursos ministrados

• Aos amigos e colegas de trabalho

## 1) Dados pessoais

Nome: Paulo Henrique César Sexo: Masculino Nascimento: 03/10/1977 Nacionalidade: Brasileiro Estado Civil: Solteiro Telefone: (19) 3385-9620 Telefone celular: (19) 9276-0210 E-mail: phcesar@gmail.com

## 2) Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

#### Graduação

**1997-2003** Bacharelado e Licenciatura em Química - Universidade Estadual de Campinas

## 3) Produção científica

## 3.1. Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

Decomposição das derivadas do momento de dipolo para determinação da importância do par desemparelhado nas intensidades do infravermelho da molécula de amônia; César, P. H.; Farias, S. H. D. M.; Bruns R. E. 28 ° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de *Química*, Poços de Caldas-MG. Livro de resumos, QT035, 2005

## 3.2. Publicação

César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; Viçozo J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. Chem. Phys., 2005, 317, 35

#### 4.1. Estágios

**Desenvolvimento de microsatelites e construção de mapa genético em Drosophila Medipunctata**, Processo 04/15636-9, Período de 01/03/2005 a 31/07/2006, Centro de Biologia Molecular e Engenharia Genética, Departamento de Genética, Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas.

#### 4.2 Cursos

#### 1) Introdução ao Sistema Operacional Unix

Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo – Cenapad-SP

Período 12 a 14/03/2002 carga horária de 9 horas

## 2) Introdução a Linguagem C

Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo – Cenapad-SP

Período 22 a 26/08/2005 carga horária de 15 horas

## 3) Introdução ao FORTRAN 90

Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo – Cenapad-SP

Período 29 a 02/09/2005 carga horária de 15 horas

## Resumo

# **Titulo:** INTERPRETAÇÃO DAS INTENSIDADES DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS MOLÉCULAS $AB_3$ (A=N, P; B=H, F) UTILIZANDO O MODELO QTAIM/CCFDF

Autor: Paulo Henrique César

**Orientador:** Roy Edward Bruns

**Palavras-Chaves**: Derivadas do Momento Dipolar; Intensidades de Espectros de Infravermelho; Moléculas AB<sub>3</sub>; Cargas Atômicas; Dipolos Atômicos

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) é utilizada para decompor as derivadas do momento dipolar e as intensidades de infravermelho das moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P; B=H, F) em contribuições de carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo (CCFDF). Os cálculos realizados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) obteve valores das intensidades de infravermelho com as cargas e dipolos atômicos QTAIM que diferem em 13,8 km mol<sup>-1</sup> dos valores experimentais não considerando as vibrações de estiramento das moléculas de NH<sub>3</sub> e PH<sub>3</sub>, em que ocorrem sobreposição das bandas experimentais. Os dipolos atômicos dos átomos de nitrogênio e fósforo são muito importantes na determinação do momento dipolar das moléculas de NF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> e PF<sub>3</sub>, enquanto que as cargas atômicas são quase totalmente responsáveis pelo momento dipolar da molécula de NH<sub>3</sub>. O fluxo de dipolo do átomo central é mais importante na determinação das intensidades das bandas de estiramento de todas as moléculas, enquanto contribui muito pouco para as intensidades das bandas de deformação. As contribuições dos fluxos de dipolos dos átomos terminais devem ser consideradas para descrever com maior precisão as intensidades de todas as moléculas. A expectativa que se tem com o modelo momento de ligação simples, é do domínio da contribuição de carga para as derivadas do momento de dipolo e intensidades das moléculas NH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub> e PF<sub>3</sub>. Entretanto, as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo são muito grandes para todas as vibrações do PH<sub>3</sub>, cancelando-se no modo de estiramento e reforçando-se nos modos de deformação.

## Abstract

**Title:** QTAIM CHARGE-CHARGE FLUX-DIPOLE FLUX MODELS FOR THE INFRARED FUNDAMENTAL INTENSITIES OF THE AB<sub>3</sub> (A=N, P); B=H, F) MOLECULES **Author :**Paulo Henrique César

Thesis adivisor: Roy Edward Bruns

Keywords: Dipole Moment Derivatives; Infrared Intensities; AB<sub>3</sub> Molecules; Atomic

Charges; Atomic Dipoles

Intitution: Universidade Estadual de Campinas

The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) has been used to decompose dipole moment derivatives and fundamental infrared intensities of the AB<sub>3</sub> (A=N, P; B=H, F) molecules into charge-charge flux-dipole flux (CCFDF) contributions. Calculations were carried out at the MP2/6-311++G(3d,3p) level. Infrared intensities calculated from the QTAIM atomic charges and atomic dipoles are within 13.8 km mol<sup>-1</sup> of the experimental values not considering the NH<sub>3</sub> and PH<sub>3</sub> stretching vibrations for which the experimental bands are severely overlapped. Group V atomic dipoles are very important in determining the molecular dipole moments of NF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> and PF<sub>3</sub> although the atomic charges account for almost all the NH<sub>3</sub> molecular moment. Dipole fluxes on the Group V atom are important in determining the stretching band intensities of all molecules whereas they make small contributions to the bending mode intensities. Consideration of dipole flux contributions from the terminal atoms must also be made for accurately describing the intensities of all these molecules. As expected from a simple bond moment model, charge contributions dominate for most of the NH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub> and PF<sub>3</sub> dipole moment derivatives and intensities. Charge flux and dipole flux contributions are very substantial for all the PH<sub>3</sub> vibrations, canceling each other for the stretching modes and reinforcing one another for the bending modes.

# ÍNDICE

Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas/Glossário	XV
Lista de Símbolos	XV
1-Introdução	1
2-Objetivos	4
<b>3-Modelos para Interpretação das Bandas de</b>	Intensidades
Vibracionais no Infravermelho	5
3.1 - Modelo Momento de Ligação-Par Isolado	5
3.2 - Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap	8
3.3 - Modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo	
4-Metodologia	11
4.1 - Intensidades Vibracionais e Tensores Polares	11
4.2 - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	15
4.3 - Cargas e Dipolo Atômicos	18
4.4 - Modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo	19
5-Cálculos	21
6-Resultados e Discussão	23
6.1 - Comparação dos valores calculados e expe	rimentais da
intensidade de infravermelho	
6.2 - Interpretação das Intensidades de Infravermelho	) Utilizado o
Modelo QTAIM/CCFDF	32
6.3 - Interpretação das intensidades vibracionais da	molécula de
NH <sub>3</sub>	

6.4 - Interpretação das intensidades vibracionais da n	nolécula de
PH <sub>3</sub>	
6.5 - Interpretação das intensidades vibracionais da n	nolécula de
NF <sub>3</sub>	
6.6 - Interpretação das intensidades vibracionais da n	nolécula de
PF <sub>3</sub>	41
6.7 – Contribuição de Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de	Dipolo para
os elementos do tensor polar atômico	42
6.8 - Coeficiente de Correlação	44
6.9 - Contribuição de Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de	Dipolo para
os Modos de Estiramento e Deformação	46
7–Conclusão	49
8-Estudos Futuros	51
9-Referências Bibliográficas	52
ANEXO	55

# Índice de Figuras

Figura 1. I	Densidad	e eletrôni	ica para	molécula	de etile	no. Na	Figura	(a)
temos a rej	presentaç	ão na fo	rma de	superfície	de resp	osta da	densida	ade
eletrônica,	na	Figura	(b)	representa	ção e	em li	nhas	de
contorno	••••••••			•••••	•••••	•••••		.16
Figura 2. St	uperfície	de isoder	nsidade	da molécul	a de etil	eno, (a)	0,002 u	ı.a.,
(b) 0,20 u.a	e (c) 0.3	36 u.a	•••••			•••••	• • • • • • • • • • • • •	.16
Figura 3	3. Car	npo v	etor	gradiente	para	molé	cula	de
etileno								17
Figura 4. S	uperfície	s interato	mica e o	caminho de	e ligação	o para m	olécula	de
etileno	-					-		17

Figura 5. Orientação no sistema de coordenadas cartesianas e fases das coordenadas normais das moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P ; B=H, F)......24

# Índice de Tabelas

Tabela 1 - Valores experimental e teórico para geometrias de equilíbrio e momentos de dipolo para as moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P ; B=H, F)......25

Tabela 5 – Contribuições de cargas (C), fluxos de cargas (CF) e fluxos de dipolos (DF) para os elementos da tensor polar atômico da moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P ; B= H, F) em unidades de elétrons (e)......43

# Lista de Abreviaturas/Glossário

TPA	Tensor Polar Atômico	
QTAIM	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	
CCFDF	Modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo	
u.a.	Unidade atômica	
CCFO	Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap	
I.V.	Infravermelho	
MP2	Método Moller–Plesset com perturbação de segunda ordem	
B3LYP	Método funcional de densidade híbrido de três parâmetros de	
Becke e LYP		

**HF** Método Hartree-Fock

# Lista de Símbolos

A <sub>i</sub>	Intensidade vibracional fundamental da banda i
$\mathbf{Q}_{i}$	Coordenada Normal da banda i
$q_{\alpha}$	Carga atômica do átomo α
$\nabla \vec{ ho}(\boldsymbol{r})$	Vetor gradiente
P <sub>x</sub>	Tensor polar molecular

1

## 1-Introdução

A espectroscopia vibracional no infravermelho tem sido utilizada para estudos da estrutura eletrônica. O estudo da estrutura eletrônica de uma molécula tem grande importância para químicos e físicos, pois contem muitas informações sobre suas propriedades como, por exemplo, energia de ionização, energia de transição espectral, reatividade química, entre outras. Para melhor entender a distribuição da densidade eletrônica, foram propostos modelos que dividem a densidade eletrônica entre os átomos constituintes da molécula, os modelos de carga pontual.<sup>1-4</sup>

Os modelos de cargas pontuais têm explicado satisfatoriamente um grande número de propriedades químicas, como eletronegatividades, efeitos indutivos, raios atômicos, acidez, entre outros. Dados das intensidades vibracionais no infravermelho dependem dos valores das derivadas do momento de dipolo,<sup>5</sup> que são relacionados com as cargas atômicas. Inclusive resultados experimentais destas derivadas já foram usados para determinar valores de cargas atômicas.<sup>6</sup>

Porém as cargas atômicas não são suficientes para reproduzir de maneira satisfatória os momentos de dipolo molecular, sendo necessário a inclusão de novos parâmetros.<sup>7-10</sup> Vários estudos tentaram propor maneiras de particionar as derivadas do momento de dipolo entre seus diversos componentes. Um desses modelos é o CCFO (Carga-Fluxo de Carga-Overlap) para qual a variação do momento dipolar é

descrita pela contribuição de carga, fluxo de carga e overlap. O overlap é um termo quântico que possui sua origem nos termos cruzados do conjunto da função de base utilizado para descrever o sistema molecular e por isso não possui uma interpretação física simples, o que dificulta sua interpretação através de parâmetros físicos.

O modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo,<sup>11-13</sup> CCFDF, cuja sigla vem do inglês Charge-Charge Flux-Dipole Flux, pode ser utilizado para investigar as intensidades das vibrações moleculares no infravermelho, com a vantagem de decompor as derivadas do momento de dipolo molecular em três parâmetros atômicos que possuem interpretações físicas simples.Por sua vez, o modelo proposto por Bader,<sup>14-17</sup> Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules), é utilizado em nosso trabalho como forma de obter múltiplos atômicos. Nele o átomo é definido segundo a topologia da densidade eletrônica molecular e seu limite determinado por superfícies de fluxo zero.

Nosso grupo tem utilizado com sucesso o modelo QTAIM/CCFDF para estudos de moléculas diatômicas, poliatômicas lineares e moléculas pequenas não lineares.<sup>11-13</sup> Esse trabalho se propõe a aplicar o modelo QTAIM/CCFDF para interpretar as intensidades vibracionais no infravermelho das moléculas AB<sub>3</sub> (A= P, N e B=H, F). As intensidades vibracionais destas moléculas foram estudadas por alguns grupos de pesquisa<sup>18-21</sup> com a expectativa de obter informações sobre a mudança na estrutura eletrônica destas moléculas, especialmente sobre o comportamento dos pares eletrônicos isolados durante as vibrações moleculares. Alguns modelos foram propostos como o de momento de ligação-par isolado, onde o momento de ligação é considerado constante e o momento do par isolado é determinado pela mudança na hibridização dos orbitais atômicos durante os

movimentos vibracionais, principalmente durante os movimentos vibracionais de deformação em que a mudança no ângulo da ligação é maior.

Ao aplicar o modelo QTAIM/CCFDF a essas moléculas, pretendemos investigar o comportamento da estrutura eletrônica e dos pares isolados durante as vibrações moleculares.

## 2-Objetivos

Este trabalho teve dois objetivos específicos. O primeiro foi avaliar o potencial do modelo QTAIM/CCFDF em reproduzir as intensidades vibracionais no infravermelho das moléculas AB<sub>3</sub> (A= P, N e B=H, F). Se este modelo conseguir reproduzir adequadamente os valores experimentais do momento dipolar e suas derivadas além daqueles calculados diretamente da função de onda, podemos concluir que o modelo QTAIM/CCFDF descreve adequadamente as alterações na distribuição eletrônica durante as vibrações moleculares. Neste caso, o segundo objetivo, propor interpretações físicas para as mudanças que ocorrem durante as vibrações moleculares, bem como para o comportamento dos pares eletrônicos isolados destas moléculas, pode ser alcançado.

# 3-Modelos para Interpretação das Bandas de Intensidades Vibracionais no Infravermelho

#### 3.1 - Modelo Momento de Ligação-Par Isolado

Mckean e Schatz<sup>18</sup> utilizaram o modelo momento de ligação-par isolado para interpretar as bandas de intensidades no infravermelho da molécula de NH<sub>3</sub>. Neste modelo, o momento de dipolo molecular é descrito como sendo composto das contribuições dos momentos de ligação e do momento do par isolado. O momento de ligação,  $\mu_{NH}$ , é considerado estático, ou seja, não sofre alteração durante a vibração molecular e a contribuição de momento do par isolado depende das mudanças na hibridização dos orbitais *s* e *p* do átomo central que ocorrem durante os movimentos de vibrações. Nos modos vibracionais de deformações as mudanças na hibridização dos orbitais *s* e *p* são maiores do que nos modos vibracionais de estiramentos e por esse motivo espera-se que a contribuição do momento do par isolado para a variação do momento de dipolo molecular seja maior nas vibrações de deformações do que nas vibrações de estiramentos da molécula.

Para explicar as intensidades vibracionais de deformações considerando o momento de ligação estático, duas condições são necessárias:

a) o momento estático de uma ligação continua acompanhando a direção da ligação e não ocorre mudança na magnitude;

b) as mudanças na direção do momento de ligação não têm efeito na direção ou magnitude dos momentos de outras ligações ou no momento do par isolado.

Se considerarmos que o ângulo de ligação HNH (106,7°) é determinado pelo tipo de hibridização dos orbitais atômicos, na geometria de equilíbrio teremos o par isolado em um orbital atômico de hibridização aproximadamente sp<sup>3</sup>. Durante as vibrações de deformação as mudanças nesse ângulo pode ter um efeito drástico no momento do par isolado. Esse efeito pode ser estimado quantitativamente se considerarmos que o momento do par isolado ( $\mu_{u.p.}$ ) pode ser expresso em termos das funções de onda 2*s* e 2*p<sub>z</sub>* do átomo de nitrogênio pela seguinte expressão:

$$\mu_{u.p.} = 19,208 abM_{sp}$$
(1)

sendo

$$M_{sp} = \int \psi_{2s} \cdot z \cdot \psi_{2p_z} \cdot dr$$
$$\psi_{u.p.} = a \psi_{2s} + b \psi_{2p_z}$$

e

$$a^2 + b^2 = 1$$

Assumindo que o ângulo da ligação  $\alpha$  é determinado apenas pela hibridização teremos

$$a^2 = (1 + 2\cos\alpha)/(1 - \cos\alpha)$$

Se substituirmos os valores de *a* e *b* na Eq. 1 e derivarmos em função do ângulo  $\alpha$ , temos

$$\frac{\partial \mu_{u.p.}}{\partial \alpha} = \frac{16,635M_{sp} sen \alpha (1+5\cos \alpha)}{(1-\cos \alpha)^2 (-\cos \alpha - 2\cos^2 \alpha)^{\frac{1}{2}}}$$
(2)

Se  $\mu_{NH}$  é o momento de ligação estático definido como positivo na direção N<sup>+</sup>H<sup>-</sup> para o movimento de deformação teremos

$$\frac{\partial \mu_{mol}}{\partial S_2} = 1,473\mu_{NH} + (1/\sqrt{3})\partial \mu_{u.p.}/\partial \alpha$$
(3)

e

$$\mu_{mol} = \mu_{u.p.} - 1,126\,\mu_{NH} \qquad . \tag{4}$$

$$S_2 = 3^{-1/2} (\alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{34})$$

Um dos defeitos do tratamento é o de ignorar os efeitos que a mudança na hibridização causa sobre o momento de ligação. Mckean e Schatz consideraram muito pequeno o efeito sobre o momento de ligação quando comparado com o efeito que a mudança de hibridização causa sobre o momento do par isolado, considerado mais importante para o momento de dipolo molecular. Precisamos lembrar que esta aproximação foi necessária porque, na época, não existiam meios computacionais para fazer cálculos quânticos como os disponíveis atualmente.

Para o modo de deformação assimétrico além das considerações anteriores é necessário saber a direção do momento do par isolado. Se o mesmo permanece ao longo do eixo de simetria C<sub>3</sub>, não contribuirá para o momento de dipolo da molecula. Somente se durante a vibração de deformação assimétrica o momento do par isolado acompanhar o centro de massa da molécula é que contribuirá para a variação do momento de dipolo molecular.

## 3.2 - Modelo Carga-Fluxo de Carga-Overlap

Neste modelo<sup>22</sup> o tensor polar é expresso pela soma de três termos, a carga e o fluxo de carga são provenientes do modelo de carga atômica clássica e o terceiro termo chamado de overlap é proveniente da mecânica quântica e não tem uma interpretação física simples.

A soma das intensidades vibracionais das bandas fundamentais de uma molécula é determinada pela carga efetiva de seus átomos  $\xi_{\alpha}$ , através da regra da soma para intensidade,<sup>23</sup>

$$\sum A_k = (N_A \pi / 3c^2) (\sum_{\delta} \mu_{\alpha} \xi_{\alpha}^2 - \Omega)$$
(5)

sendo  $\mu_{\alpha}$  é a massa atômica recíproca do átomo  $\alpha \in \Omega$  é uma função do momento de dipolo permanente definida como

$$\Omega = (p_y^2 + p_z^2) / I_{xx} + (p_z^2 + p_x^2) / I_{yy} + (p_x^2 + p_y^2) / I_{zz} , \qquad (6)$$

sendo  $p_r$  é o componente r do momento de dipolo permanente,  $I_{rr}$  é o momento de inércia e a soma é feita para os três eixos cartesianos (r=x, y, z).

A carga efetiva é definida como

$$\xi_{\alpha}^{2} = \operatorname{Tr}(\boldsymbol{P}_{x}^{(\alpha)'} \boldsymbol{P}_{x}^{(\alpha)'})$$
(7)

ou seja, a soma quadrática dos componentes do tensor polar  $P_x^{(\alpha)}$  para o átomo  $\alpha$  na molécula *x*.

Os componentes do tensor polar  $P_x^{(\alpha)}$  são obtidos pela expressão,<sup>22</sup>

$$p_x^{(\alpha)} = q_\alpha + \sum_i x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} - \sum \nabla_\alpha \Phi_{\beta\beta}$$
(8)

sendo o primeiro termo da Eq. 8 é a carga atômica e o segundo termo é o fluxo de carga. Esses dois termos são interpretados pelo modelo de carga atômica clássico. O modelo de carga atômica utilizado pode ser o modelo de Mulliken,<sup>3,4</sup> definido através da análise da densidade populacional. O fluxo de carga é a redistribuição da densidade eletrônica devido ao deslocamento dos núcleos. O terceiro termo, overlap, não tem origem no modelo de carga atômica clássico, portanto não tem uma interpretação física clássica como a dos outros termos. É resultante dos termos cruzados da função de base utilizada para descrever o momento dipolar. O fato de ter sua origem na mecânica quântica dificulta sua interpretação, de modo que King e Mast o chamaram de termo de "interferência".

## 3.3 - Modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo

O modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa<sup>11-13</sup> com base em uma proposta de Bader e Wiberg.<sup>15</sup> O modelo CCFDF descreve o tensor polar em termos de três contribuições. Porém, ao contrário do modelo CCFO, as três contribuições possuem interpretações físicas simples.

As duas primeiras contribuições são iguais às contribuições do modelo CCFO. A contribuição de carga refere-se à carga atômica na molécula. A contribuição de fluxo de carga é interpretada como a transferência intramolecular de cargas eletrônicas durante as vibrações moleculares. A terceira contribuição no modelo CCFDF refere-se às variações de polarização nas densidades eletrônicas durante as vibrações. Estas mudanças são descritas como resultados de fluxos de dipolos atômicos que serão discutidos em mais detalhes.

## 4-Metodologia

## **4.1-Intensidades Vibracionais e Tensores Polares**

A intensidade vibracional de uma banda fundamental i A<sub>i</sub>, para uma molécula em fase gasosa, é obtida experimentalmente através da lei de Beer-Lambert<sup>24</sup>

$$A_i = \frac{1}{Cl} \int_i \ln \frac{I_0}{I} dv \qquad , \tag{9}$$

sendo  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente na amostra, I é a intensidade transmitida, C é a concentração da amostra e l é o comprimento do caminho ótico.

Supondo que a vibração é harmônica e a função do momento dipolar p, com respeito à geometria molecular é linear para distorções pequenas em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade vibracional A<sub>i</sub> é proporcional ao quadrado da derivada do momento dipolar com respeito à coordenada normal Q<sub>i</sub>, por<sup>25</sup>

$$A_{i} = \frac{N_{A}\pi}{3c^{2}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial Q_{i}}\right)^{2}$$
(10)

sendo N<sub>A</sub> e c são, respectivamente, o número de Avogadro e a velocidade da luz.

Biarge e  $col^{26}$  propuseram um método de análise de dados da intensidade de infravermelho chamado de tensores polares atômicos (TPA). Person e Newton<sup>5</sup> posteriormente desenvolveram mais este método. O tensor polar atômico permite o cálculo da variação no momento dipolar total  $\Delta \vec{p}_x$ , quando N-átomos sofrem um pequeno deslocamento em relação a sua posição de equilíbrio,  $\vec{r}_{\alpha}$ ,

$$\Delta \overrightarrow{p}_{x} = \sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{P}_{x}^{(\alpha)} \mathbf{r}_{\alpha} \qquad , \qquad (11)$$

sendo  $P_x^{(\alpha)}$ , o tensor polar do átomo  $\alpha$ .

Se os vetores de deslocamento  $\vec{r_{\alpha}}$  são definidos em coordenadas cartesianas, o tensor polar do átomo  $\alpha$  é expresso em termos das derivadas das componentes cartesianas do momento de dipolo molecular com respeito às coordenadas cartesianas do átomo  $\alpha$ ,

$$\mathbf{P}_{\mathbf{X}}^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_{x}}{\partial x_{a}} & \frac{\partial p_{x}}{\partial y_{a}} & \frac{\partial p_{x}}{\partial z_{a}} \\ \frac{\partial p_{y}}{\partial x_{a}} & \frac{\partial p_{y}}{\partial y_{a}} & \frac{\partial p_{y}}{\partial z_{a}} \\ \frac{\partial p_{z}}{\partial x_{a}} & \frac{\partial p_{z}}{\partial y_{a}} & \frac{\partial p_{z}}{\partial z_{a}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(\alpha)} & p_{xy}^{(\alpha)} & p_{xz}^{(\alpha)} \\ p_{yx}^{(\alpha)} & p_{yy}^{(\alpha)} & p_{yz}^{(\alpha)} \\ p_{zx}^{(\alpha)} & p_{zy}^{(\alpha)} & p_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix}.$$
(12)

O tensor polar molecular,  $\mathbf{P}_x$ , é a justaposição dos tensores polares atômicos<sup>5</sup>,

$$\mathbf{P}_{X} = \left\{ \mathbf{P}_{X}^{(1)} \mathbf{P}_{X}^{(2)}, \dots, \mathbf{P}_{X}^{(N)} \right\},$$
(13)

sendo N é o número de átomos na molécula.

As coordenadas normais são relacionadas às 3N-6 coordenadas de simetria  ${f S}$  por,

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{S} \tag{14}$$

sendo **S** e **Q** são as matrizes colunas contendo as 3N-6 coordenadas de simetria e coordenadas normais, respectivamente, e  $L^{-1}$  é uma matriz de transformação (3N-6)x(3N-6). O tensor polar em relação a coordenada de simetria pode ser obtido,

$$P_{S}=P_{O}L^{-1}$$
 (15)

As coordenadas internas podem ser convertidas para as 3N-6 coordenadas de simetria, R, utilizando a matriz de transformação U,

$$S=UR (16)$$

O tensor polar em termos de coordenadas internas pode ser obtido segundo,

$$\mathbf{P}_{\mathbf{r}} = \mathbf{P}_{\mathbf{S}} \mathbf{U} = \mathbf{P}_{\mathbf{Q}} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \quad . \tag{17}$$

Para transformar as coordenadas internas (fixas na molécula) para as 3N coordenadas cartesianas (fixas no espaço), deve-se levar em consideração as condições de Eckart,<sup>27</sup>

$$\left(\frac{\mathbf{R}}{\rho}\right) = \left(\frac{\mathbf{B}}{\beta}\right) \mathbf{X},\tag{18}$$

sendo  $\rho$  é a matriz coluna das condições de Eckart, **B** é a matriz de transformação (3N-6)x3N, **R** é o vetor coluna de coordenadas internas (3N-6) e **X** é o vetor coluna 3N de coordenadas cartesianas e  $\beta$  é a matriz que relaciona  $\rho$  a **X** segundo  $\rho = \beta \mathbf{X}$ .

O tensor polar em termos de coordenadas cartesianas atômicas,  $P_x$ , pode ser calculado através da expressão,

$$\mathbf{P}_{\mathbf{x}} = \mathbf{P}_{\mathbf{Q}} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{B} + \mathbf{P}_{\boldsymbol{\rho}} \boldsymbol{\beta}, \tag{19}$$

sendo  $\mathbf{P}_{\mathbf{p}}$  é o tensor polar de rotação mais translação cujos elementos, para molécula neutra, são proporcionais a  $\vec{p}/\sqrt{I_{rr}}$ , em que  $I_{rr}$  é o momento de inércia da molécula. O primeiro termo da Eq. 19 fornece o tensor polar vibracional em coordenadas cartesianas. O segundo termo fornece as contribuições rotacionais para os elementos do tensor polar. Os elementos do tensor polar contidos em P<sub>x</sub> são obtidos através da geometria molecular (matrizes **B** e  $\beta$ ), simetria (matriz **U**), freqüências vibracionais e massas (matriz **L**<sup>-1</sup>), e o momento de dipolo permanente  $\vec{p}$ .

## 4.2 - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

O modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo utiliza a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (Quantum Theory Atoms in Molecules – QTAIM) proposto por Bader.<sup>14-17</sup> Nesse modelo os átomos são definidos na molécula em função da topologia da densidade eletrônica molecular. A densidade eletrônica que descreve o modo que a carga eletrônica está distribuída ao redor do núcleo, ou seja, a probabilidade de se encontrar qualquer um dos N elétrons no espaço molecular pode ser medida por difração de raio-X. A densidade eletrônica pode ser representada por linhas de contorno como na Figura 1 onde podemos observar a distribuição da densidade eletrônica para molécula de etileno. Esta densidade é máxima na posição do núcleo e decai rapidamente à medida que se afasta desta posição, ou seja, ela é mais densa na região do núcleo e se torna mais difusa a medida que nos afastamos, como podemos observar na Figura 2. Como a densidade eletrônica é uma grandeza escalar, sua análise pode ser complicada no espaço tridimensional. Deste modo a utilização do vetor gradiente,  $\nabla \vec{\rho}(\mathbf{r})$  que é a primeira derivada da densidade eletrônica é mais adequado, pois está associado a um valor e uma direção, Figura 3. O átomo é definido como uma região do espaço em que o vetor gradiente é zero,  $\nabla \vec{\rho}(r) = 0$ , chamado de ponto critico, região no espaço em que não há mudança na densidade eletrônica, como podemos observar na Figura 3. Dessa forma, a molécula é dividida em superfícies interatômicas, Figura 4, em que a superfície de fluxo zero do vetor gradiente é definido pela seguinte equação,

$$\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r}).\vec{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = 0 , \qquad (20)$$

em que  $\vec{n}$  é um vetor unitário normal à superfície de partição e r é um ponto que pertence a esta superfície.



Figura 1. Densidade eletrônica para molécula de etileno. Na Figura (a) temos a representação na forma de superfície de resposta densidade eletrônica, na Figura (b) representação em linhas de contorno.



Figura 2. Superfície de isodensidade da molécula de etileno: (a) 0,002 u.a., (b) 0,20 u.a. e (c) 0,36 u.a.



Figura 3. Campo vetor gradiente para a molécula de etileno.



Figura 4. Superfícies interatômicas e caminhos de ligação para molécula de etileno.

## 4.3 - Cargas e Dipolos Atômicos

A carga atômica de um átomo  $\alpha$ ,  $q_{\alpha}$ , pode ser definido através da integração da densidade eletrônica na região de espaço atribuído a ele como

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - \int_{\alpha} \rho(r) dr \quad , \tag{21}$$

sendo  $Z_{\alpha}$  é a carga nuclear.

A distribuição da densidade eletrônica não é esfericamente simétrica ao redor do núcleo de um átomo em uma molécula. Desse modo, somente as cargas QTAIM não são suficientes para reproduzir o momento dipolar molecular.<sup>15</sup> Tal distorção é responsável por uma fração do momento dipolar total e pode ser representado da seguinte forma,

$$m_A = -e \int_A r_A \rho(r) dr \quad . \tag{22}$$

Dessa maneira, o momento de dipolo molecular pelo método QTAIM, é resultado da soma das cargas ponderadas pelas suas coordenadas cartesianas e dipolos atômicos,

$$p_r = \sum_i q_i r_i + \sum_i m_{i,r}$$
, (23)

sendo r representa uma componente cartesiana genérica, r = x, y ou z.

#### 4.4 - Modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo

A primeira derivada do momento dipolar molecular da Eq.23 em termos de coordenadas cartesianas são dadas por,

$$p_{xx}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_x}{\partial x_{\alpha}} = q_{\alpha} + \sum_i x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_{\alpha}} + \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_{\alpha}}, \qquad (24)$$

e

$$\boldsymbol{p}_{yx}^{(\alpha)} = \frac{\partial \boldsymbol{p}_{y}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}} = \sum_{i} \boldsymbol{y}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}} + \sum_{i} \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,y}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}}.$$
 (25)

A Eq.24 representa a variação da componente x do momento de dipolo molecular quanto deslocamos o átomo  $\alpha$  na direção x do sistema de coordenadas cartesianas. A Eq.25 representa a variação do componente y do momento de dipolo molecular quando deslocamos o átomo  $\alpha$  na direção x da coordenada cartesiana. O primeiro termo da Eq.24 é a contribuição de carga, o segundo termo a contribuição de fluxo de carga e o terceiro termo a contribuição de fluxo de dipolo. A Eq.25 apenas apresenta a contribuição de fluxo de carga e fluxo de dipolo. Essas derivadas são os elementos do tensor polar atômico, ou seja, pode-se reescrever a Eq.12 em termos das contribuições do modelo CCFDF

$$\mathbf{P}_{\mathbf{x}}^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{q}_{\alpha} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{q}_{\alpha} & \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{0} & \boldsymbol{q}_{\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \boldsymbol{x}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}} & \sum \boldsymbol{x}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{y}_{\alpha}} & \sum \boldsymbol{x}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} \\ \sum \boldsymbol{y}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}} & \sum \boldsymbol{y}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{y}_{\alpha}} & \sum \boldsymbol{y}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} \\ \sum \boldsymbol{z}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}} & \sum \boldsymbol{z}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{y}_{\alpha}} & \sum \boldsymbol{z}_{i} \frac{\partial \boldsymbol{q}_{i}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,x}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} & \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,x}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} \\ \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,y}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} & \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,y}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} & \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,y}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} \\ \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,x}}{\partial \boldsymbol{x}_{\alpha}} & \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,x}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} & \sum \frac{\partial \boldsymbol{m}_{i,x}}{\partial \boldsymbol{z}_{\alpha}} \end{pmatrix} ,$$
(26)

sendo que a primeira parte é a contribuição de carga, a segunda é o fluxo de carga e a terceira é o fluxo de dipolo.

Da mesma forma, a Eq. 13 do tensor polar molecular pode ser reescrita nos termos das contribuições do modelo CCFDF,

$$\mathbf{P}_{\rm X} = \mathbf{P}_{\rm X}^{\rm (C)} + \mathbf{P}_{\rm X}^{\rm (CF)} + \mathbf{P}_{\rm X}^{\rm (DF)}$$
(27)

e

$$P_{Q} = P_{Q}^{(C)} + P_{Q}^{(CF)} + P_{Q}^{(DF)} , \qquad (28)$$

sendo a Eq.27 é o tensor polar molecular escrito em coordenadas cartesianas e a Eq.28 em coordenadas normais.

## 5 - Cálculos

Os cálculos de otimização de geometria molecular, freqüência vibracional, cargas e dipolos QTAIM foram realizados na estação de trabalho (DEC ALPHA DS 20) utilizando o programa GAUSSIAN 98<sup>28</sup> com método e conjunto de função de base MP2/6-311++G(3d,3p). A escolha deste conjunto de função de base e este nível de cálculo são fundamentados em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa,<sup>29</sup> onde foram realizados cálculos com diferentes métodos (HF, B3LYP e MP2) e com diferentes funções de base (6-31G(d,p) e 6-311++G(3d,3p)) em 30 moléculas. A melhor concordância com os valores experimentais é obtida quando se utiliza o método de Moller Plesset 2 com o conjunto de funções de base 6-311++G(3d,3p). Os parâmetros QTAIM de carga e dipolo atômico foram calculados nas posições de equilíbrio dos átomos e deslocando-os 0,01 Å nos três eixos cartesianos. Para isso, a palavra–chave NoSymm e DENSITY=CURRENT foram utilizadas, respectivamente, para evitar que o programa calcule os momentos em relação à orientação padrão definida pelo programa e para que utilize o método de Moller Plesset 2 para o cálculo das cargas e dipolos atômicos.

As contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para os tensores polares a partir das cargas e dipolos atômicos utilizando as equações 24-28 foram realizados em um programa em FORTRAN desenvolvido em nosso laboratório. A conversão das derivadas do momento dipolar molecular de coordenadas cartesianas para coordenadas normais foi realizada utilizando um outro programa em FORTRAN também desenvolvido no nosso laboratório. Com isso as derivadas em coordenadas normais foram utilizadas no cálculo das intensidades vibracionais QTAIM/CCFDF.
### 6-Resultados e Discussão

# 6.1-Comparação dos valores calculados e experimentais da intensidade de infravermelho

A orientação espacial das moléculas  $AB_3$  no sistema de coordenadas cartesianas é representada na Figura 5, juntamente com as fases das coordenadas normais.

A Tabela 1 contem os momentos de dipolo e a geometria de equilíbrio das moléculas. Os valores teóricos calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) tem boa concordância com os valores experimentais.<sup>30</sup> A maior diferença entre o comprimento de ligação é de 0,02 Å, para o ângulo de ligação é de 0,4<sup>0</sup> e para o momento de dipolo de 0,2 D.

O sinal negativo do momento de dipolo teórico do  $NH_3$  e  $PH_3$  indica que os átomos de hidrogênio posicionados na direção negativa do eixo z são os pólos positivos do dipolo molecular. O momento de dipolo positivo para o  $NF_3$  e  $PF_3$  é consistente com a carga negativa do átomo de flúor na direção negativa do eixo *z*.



Figura 5. Orientação no sistema de coordenadas cartesianas e fases das coordenadas normais das moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P ; B=H, F)

	EX	PERIMENT	<b>`AL</b>	MP2/6-311++G(3d,3p)		
Molécula	$r_{AB}$ (Å)	$\alpha_{BAB}$	lμl(D)	$r_{AB}(A)$	$\alpha_{BAB}$	$\mu_z(D)$
NH <sub>3</sub>	1,012	106,70°	1,47	1,012	106,83°	-1,54
PH <sub>3</sub>	1,420	93,35°	0,55	1,408	93,77°	-0,58
NF <sub>3</sub>	1,371	102,2°	0,24	1,374	101,97°	0,22
PF <sub>3</sub>	1,570	97,8°	1,03	1,591	97,44°	1,20

Tabela 1 – Valores experimental e teórico para geometrias de equilíbrio e momentos de dipolo para as moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P ; B=H, F).

Os dipolos atômicos e cargas atômicas QTAIM da geometria de equilíbrio são apresentadas na Tabela 2. Na molécula de NH<sub>3</sub> a contribuição das cargas atômicas ( $\mu_Q$ ) para o momento de dipolo molecular é de –1,78 D, maior que a contribuição do dipolos atômicos ( $\mu_M$ ) de 0,21 D, resultando em um dipolo total ( $\mu_{TOTAL}$ ) de –1,57 D, consistente com a polaridade N<sup>-</sup>H<sup>+</sup>. O átomo de fósforo na molécula de PH<sub>3</sub> tem um dipolo atômico de -5,39 D, sendo a contribuição do dipolo atômico (-6,39 D) dominante no momento de dipolo molecular e é maior e de direção oposta a contribuição da carga atômica (+5,86 D). Ambos os momentos de dipolo calculados para NH<sub>3</sub> e PH<sub>3</sub> tem sinal negativo, embora a separação de cargas atômicas tenha sinais opostos N<sup>-</sup>H<sup>+</sup> e P<sup>+</sup>H<sup>-</sup>.

O átomo de nitrogênio na molécula  $NF_3$  apresenta um valor alto para o dipolo atômico. O dipolo atômico do átomo de fósforo na molécula de  $PF_3$  é maior que na molécula de  $PH_3$ . As contribuições dos dipolos atômicos para o momento de dipolo molecular das moléculas de  $NF_3$  e  $PF_3$  são opostos as contribuições de cargas atômicas, mas não são suficientemente grandes para determinar o sinal do momento de dipolo molecular.

	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	NF <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>
$q_A(e)$	-0,98	1,61	0,89	2,38
q <sub>B</sub> (e)	0,33	-0,54	-0,30	-0,79
$m_{A,Z}(D)$	-0,48	-5,39	-2,52	-5,74
$m_{B,Z}(D)^{a}$	0,23	-0,33	0,05	-0,70
$m_{B,X}(D)^{a}$	-0,39	0,53	-0,13	0,98
$\mu_Q(D)$	-1,78	5,86	2,59	9,05
$\mu_{M}\left(D ight)$	0,21	-6,39	-2,38	-7,85
$\mu_{QTAIM/CCFDF}(D)$	-1,57	-0,53	0,22	1,20
$\mu_{MP2/6-311++G(3d,3p)}(D)$	-1,54	-0,58	0,22	1,20
$ \mu_{Exp.} $ (D)	1,47	0,55	0,24	1,03

Tabela 2 – Dipolos e cargas atômicas na geometria de equilíbrio com cálculo no nível QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) para as moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P ; B=H, F).

a) dipolos referentes ao átomo no plano xz da Fig.1

Todos os dipolos atômicos do nitrogênio e do fósforo têm sinal negativo. Para nosso sistema de coordenadas o sinal negativo é coerente com a contribuição do momento do par de elétrons isolado. O dipolo atômico do fósforo na molécula de PH<sub>3</sub> é mais de 10 vezes maior que o dipolo atômico do nitrogênio na molécula de NH<sub>3</sub>. Se somente o par de elétrons isolado afeta a densidade eletrônica do nitrogênio e do fósforo esperaríamos uma ordem oposta baseado nos ângulos de ligação da amônia e da fosfina. Além disso, o dipolo atômico do nitrogênio na molécula de PF<sub>3</sub> é duas vezes maior que o dipolo atômico do nitrogênio na molécula de NF<sub>3</sub>. Evidentemente outros fatores, além da hibridização, que envolvem os orbitais ligantes desses átomos têm uma contribuição significativa nos dipolos atômicos. Por exemplo, o tamanho e a polarizabilidade da nuvem eletrônica, no caso do fósforo em relação ao nitrogênio, são esperados que tenha uma contribuição significativa na determinação do valor do momento de dipolo independente de promover ou não, um par de elétrons isolado fortemente na direção contrária à direção das ligações com hidrogênio. Além disso, o vetor resultante dos dipolos atômicos dos átomos terminais está na mesma direção dos eixos de ligação das moléculas AB<sub>3</sub>. O maior desvio entre o dipolo atômico e o eixo de ligação é de apenas 8<sup>0</sup>. Este resultado está de acordo com o fato de que a ligação química é a principal fonte da distorção da densidade eletrônica desses átomos terminais.

A Tabela 3 apresenta as intensidades de infravermelho experimentais e calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) e com os parâmetros QTAIM/CCFDF. Nas Figuras 6 e 7 observamos uma satisfatória concordância entre os valores das intensidades calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) e QTAIM/CCFDF com os valores da intensidades experimentais. Os resultados calculados com o modelo QTAIM/CCFDF são comparados com os resultados das intensidades calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) na Figura 8. Novamente obtemos uma boa concordância entre esses valores, uma vez que o coeficiente de correlação para as Figuras são iguais, 0,99.

Comparações entre os valores teóricos e experimentais devem ser realizadas com algum critério, devido a uma série de bandas de sobreposição que ocorre nas intensidades de algumas moléculas e o valor individual das bandas pode conter erro devido a aproximação utilizada na forma de separar as bandas. Ocorrem bandas de sobreposição para  $v_1/v_3$  na molécula da NH<sub>3</sub>, que ainda apresenta uma ressonância de Fermi entre o sobreton  $2v_4$  e banda fundamental  $v_1$  como descrito por Smit *et al.*<sup>19</sup> Os valores experimentais para amônia na Tabela 3 são os valores médios resultantes das refs. 18 e 19. A intensidade total do sistema de bandas  $v_1/v_3$  da NH<sub>3</sub> é de 10,3 km mol<sup>-1</sup>, o qual é muito menor que a soma dos valores teóricos A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub> de 18,2 km mol<sup>-1</sup>. As bandas  $v_2$  e  $v_4$  da amônia não sofrem sobreposição, podendose comparar diretamente as intensidades teóricas e experimentais. Ambas as

estimativas teóricas para  $A_2$  e  $A_4$ , 147,8 e 29,0 km mol<sup>-1</sup> tem uma boa concordância com os valores experimentais, 131,0 e 27,7 km mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para PH<sub>3</sub> ocorrem dois conjuntos de bandas de sobreposição  $v_1/v_3$  e  $v_2/v_4$ Mckean e Schatz<sup>18</sup> atribuem valores iguais de intensidades a A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub>, 64,0 km mol<sup>-1</sup>. A soma da intensidade teórica de A<sub>1</sub> e A<sub>3</sub> é 143,6 km mol<sup>-1</sup>, valor que é 10 % maior que a soma experimental de 128,0 km mol<sup>-1</sup>. O resultado teórico sugere que a banda  $v_3$  é de 3 a 4 vezes mais intensa que a banda  $v_1$ . A soma das intensidades experimentais das bandas  $v_2$  e  $v_4$  é 45,1 km mol<sup>-1</sup>, que é menor que a soma teórica de 59,7 km mol<sup>-1</sup>. A estimativa teórica prevê que a banda  $v_4$  é um pouco mais forte que a banda  $v_2$ , o que está de acordo com a separação da banda experimental.

As intensidades das bandas de infravermelho da molécula  $NF_3$  não mostram problemas de sobreposição de bandas. Temos uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais em todas estas intensidades.

Para a molécula de PF<sub>3</sub> temos sobreposição das bandas  $v_1/v_3$ , o valor da intensidade de A<sub>1</sub>=110,3 km mol<sup>-1</sup> e A<sub>3</sub>=416,1 km mol<sup>-1</sup>, o modelo QTAIM/CCFDF consegui reproduzir muito bem esses valores A<sub>1</sub>=142,9 km mol<sup>-1</sup> e A<sub>3</sub>=397,7 km mol<sup>-1</sup>.

Por sua vez, a diferença entre os valores teóricos calculados da função de onda e do modelo QTAIM/CCFDF é causada por uma imprecisão numérica na determinação da superfície atômica QTAIM e a aproximação linear usada para estimar as derivadas associadas aos fluxos. O erro médio quadrado dos valores QTAIM relativos a esses cálculos é de 6,5 km mol<sup>-1</sup>. Este pequeno erro mostra que os valores QTAIM são confiáveis para descrever as mudanças nas densidades eletrônicas no nível MP2/6-311++G(3d,3p) para as vibrações dessas moléculas.

	EXPERI	MENTAL	MP2/6-311++G(3d,3p)	CCFDF
i	$v_i(cm^{-1})$	A <sub>i</sub> (km/mol)	A <sub>i</sub> (km/mol)	A <sub>i</sub> (km/mol)
		±rms		
NH <sub>3</sub>				
1	3337	$7,0^{\rm a} \pm 0,9^{\rm b}$	3,6	5,0
2	950	$131,0^{a} \pm 6,0$	147,8	155,6
3	3444	$3,3^{\rm a} \pm 0,9^{\rm b}$	14,6	9,0
4	1627	$27,7^{a} \pm 0,5$	29,0	31,6
PH <sub>3</sub>				
1	2323	64,0 <sup>c</sup>	32,1	25,0
2	992	20,0 <sup>c</sup>	26,2	26,3
3	2328	64,0 <sup>c</sup>	111,5	93,9
4	1118	25,1 <sup>°</sup>	33,5	36,3
NF <sub>3</sub>				
1	1032	29,5 ±0,5	31,8	32,3
2	642	1,6 ±0,01	1,6	1,6
3	906	399,0 ±6,8	418,2	408,4
4	492	1,4 ±0,22	2,6	2,6
PF <sub>3</sub>				
1	892	$110,3 \pm 34,7^{d}$	139,6	142,9
2	487	24,1 ±0,4	24,6	25,0
3	860	$416,1 \pm 34,7^{d}$	407,8	397,7
4	344	8,6 ±0,2	8,8	8,1

Tabela 3 – Intensidades das bandas de infravermelho para moléculas AB<sub>3</sub> (A=N, P; B=H, F).

a) Média da Refs. (18) e (19).

b) Bandas sobrepostas. Estimativas de erros da Ref.(19).

c) Erros não relatados.

d) Bandas sobrepostas.



Figura 6. Comparação das intensidades obtidas em cálculos MP2/6-311G(3d,3p) e as intensidades experimentais.



Figura 7. Comparação das intensidades obtidas com o modelo QTAIM/CCFDF e as intensidades experimentais.



Figura 8. Comparação das intensidades obtidas em cálculos QTAIM/CCFDF e as intensidades calculadas diretamente no nível MP2/6-311++G(3d,3p)

# 6.2-Interpretação das Intensidades de Infravermelho Utilizado o Modelo QTAIM/CCFDF

Na Tabela 4 são apresentadas as contribuições da carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas  $\frac{\partial \bar{p}}{\partial Q_i}$ , que são proporcionais a raiz quadrada das intensidades fundamentais. O esquema da Figura 9 mostra a orientação espacial das moléculas no eixo cartesiano, a fase e as contribuições CCFDF de cada coordenada normal. A coluna DF é o somatório dos termos de fluxo de dipolo de todos os átomos enquanto que a coluna DF(A) contem o fluxo de dipolo apenas do átomo central. É esperado que o par isolado sofra mudanças assimétricas em algumas das vibrações da molécula AB<sub>3</sub>. Desta maneira, isto pode ser representado por mudanças no dipolo atômico do átomo central e pode fornecer importantes contribuições no fluxo de dipolo para as intensidades fundamentais. As contribuições dos dipolos atômicos dos átomos centrais são maiores para o modo de vibração de estiramento assimétrico, com exceção do átomo de fósforo na molécula de PF<sub>3</sub>, onde esta contribuição é maior para o modo de estiramento simétrico.

us momento uc	upolo c	10 0001	Jenadas norm	als de 14113, 1	113, 141 3 0 1 1 3	, em unudues	de cictions.
			$\frac{\partial p}{\partial Q_i}$				
Molécula		Qi	С	CF	DF	TOTAL	DF(A) <sup>b</sup>
NH <sub>3</sub>	$v_{sim.}$	$Q_1$	-0,12	0,01	0,14	0,03	0,13
	$\delta_{sim.}$	$Q_2$	-0,34	0,07	0,03	-0,24	-0,07
	$v_{assim.}$	$Q_3$	-0,24	0,06	0,14	-0,04	0,20
	$\delta_{assim.}$	$Q_4$	-0,21	0,10	0,03	-0,08	0,00
			[]		<u> </u>		
PH <sub>3</sub>	$v_{sim.}$	Q <sub>1</sub>	0,29	-0,71	0,51	0,09	0,37
	$\delta_{\text{sim.}}$	$Q_2$	0,48	-0,11	-0,28	0,09	-0,01
	$v_{assim.}$	$Q_3$	0,34	-0,85	0,63	0,12	0,60
	$\delta_{assim.}$	$Q_4$	0,25	-0,04	-0,13	0,08	0,02
			[]				
NF <sub>3</sub>	$v_{sim.}$	Q <sub>1</sub>	0,14	-0,06	0,02	0,10	0,08
	$\delta_{\rm sim.}$	$Q_2$	0,06	0,03	-0,07	0,02	-0,04
	$v_{assim.}$	$Q_3$	0,14	0,03	0,09	0,26	0,11
	$\delta_{assim.}$	$Q_4$	0,03	0,00	-0,06	-0,03	-0,05
PF <sub>3</sub>	$v_{sim.}$	$Q_1$	0,24	-0,07	0,05	0,22	0,11
	δ <sub>sim.</sub>	$Q_2$	0,19	0,01	-0,11	0,09	-0,01
	$v_{assim.}$	$Q_3$	0,25	-0,05	0,06	0,26	0,07
	$\delta_{assim.}$	$Q_4$	0,12	0,00	-0,09	0,03	-0,04

Tabela 4 – Contribuições de cargas (C), fluxo de carga (CF) e fluxo de dipolo (DF) para derivada do momento de dipolo da coordenadas normais de NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub> e PF<sub>3</sub> em unidades de elétrons.

a) Essas moléculas tem dupla degenerescência nos modos Q<sub>3</sub> e Q<sub>4</sub>. Os valores tabelados correspondem a um desses modos.

b) Fluxo de dipolo apenas do átono central





Figura 9. Orientação espacial das moléculas no eixo Cartesiano, fase da coordenada normal e contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo.

#### 6.3-Interpretação das intensidades vibracionais da molécula de NH<sub>3</sub>

A intensidade do modo de deformação simétrica é maior, A2=131,0 km  $mol^{-1}$ , que a do modo de deformação assimétrica, A<sub>4</sub>=27,7 km mol<sup>-1</sup>, e o modelo QTAIM/CCFDF reproduziu muito bem esses resultados,  $A_2$ = 155,6 km mol<sup>-1</sup> e A<sub>4</sub>=31,6 km mol<sup>-1</sup> O modelo de momento de ligação-par isolado, indica que a intensidade da deformação simétrica é maior devido a um reforço que ocorre por causa dos deslocamentos nos momentos de ligação e as mudanças no momento do par isolado. Este reforço é menos esperado para a deformação assimétrica. Isso é consistente com a interpretação CCFDF como podemos observar na Tabela 4. Para o modo normal  $Q_2$ , a contribuição da carga é de -0,3 4e, é do mesmo sinal da contribuição do fluxo de dipolo do átomo de nitrogênio, -0,07 e. A contribuição do fluxo de dipolo do nitrogênio para o modo de deformação assimétrica é zero, como previsto pelo modelo de momento de ligação-par isolado. A interpretação do modelo QTAIM/CCFDF para essas intensidades é mais complexa. A mais importante diferença entre  $\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_2}$  e  $\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_4}$  vem a partir das formas das coordenadas normais. A contribuição da carga para o modo de deformação simétrica é muito maior do que para o modo de deformação assimétrica. Esse comportamento na contribuição de carga para as deformações do NH<sub>3</sub> é encontrado nas outras moléculas AB<sub>3</sub> tratadas. A contribuição do fluxo de carga para a molécula NH<sub>3</sub> é significativa, mas é quase igual para ambos os modos de deformação. Um modelo

simples seria assumir que os momentos de ligação não sofrem mudanças e o fluxo de carga é zero.

O interessante é que o sinal da contribuição do fluxo de carga para o modo de deformação simétrica é consistente com o esperado pela teoria de valência. Quando o ângulo de ligação HNH fica menor espera-se um aumento no caráter pdos orbitais ligantes do nitrogênio. De acordo com Coulson<sup>31</sup> isso resulta da diminuição da eletronegatividade do átomo de nitrogênio e o aumento da carga negativa do hidrogênio. A contribuição positiva no fluxo de carga para  $\frac{\partial \bar{p}}{\partial Q_2}$  tem sinal oposto da contribuição da carga. As contribuições de carga e fluxo de carga também tem sinais opostos para a deformação assimétrica. Finalmente, as contribuições de fluxo de dipolo para ambas as deformações tem quase o mesmo valor. Isto ocorre para ambas as deformações apesar da ação do par isolado, já que a contribuição do fluxo de dipolo dos átomos de hidrogênio também é importante.

A decomposição carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para os modos de estiramento mostra que os valores de menor intensidade são resultados do cancelamento de uma grande contribuição dos fluxos com a contribuição de carga. É interessante notar que as contribuições de fluxo de dipolo para os modos de estiramento são quatro vezes maiores que para os modos de deformação. É esperada uma maior contribuição do par isolado nas derivadas do momento de dipolo para as deformações do que para o estiramento, já que ocorre maior mudança no ângulo de ligação HNH nas deformações. A mudança na hibridização pode ser evidenciada pela mudança na contribuição do dipolo atômico do nitrogênio. O fluxo de dipolo do nitrogênio de 0,13 e 0,20e para as coordenadas normais dos estiramentos são muito maiores que os de deformação (-0,07 e 0,0e) e com sinais positivos. Para o estiramento simétrico o dipolo atômico do nitrogênio da ligação NH. Os orbitais do nitrogênio tornam-se menos

polarizados quando os átomos de nitrogênio se afastam. No estiramento assimétrico ele é polarizado na direção do estiramento da ligação NH.

#### 6.4-Interpretação das intensidades vibracionais da molécula de PH<sub>3</sub>

Nesta molécula as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo são muito grandes para as derivadas do modo de estiramento simétrico e assimétrico. A grande contribuição de fluxo de carga, com transferências de densidade eletrônica do hidrogênio ao átomo de fósforo no estiramento das ligações PH, cancela parcialmente as contribuições da carga e fluxo de dipolo. A contribuição do fluxo de dipolo do átomo de fósforo é responsável pelo maior parte do fluxo de dipolo total destes modos de estiramento. De forma similar ao dipolo atômico do nitrogênio na molécula de NH<sub>3</sub>, o dipolo atômico do fósforo diminui toda vez que o comprimento da ligação PH aumenta. No estiramento assimétrico uma componente dipolar perpendicular ao eixo de simetria da molécula é criado com o final negativo na direção oposta aquela dos átomos de hidrogênio que estão se aproximando.

Porem em contraste com a amônia, a contribuição do fluxo de carga para a derivada da deformação é muito menor que para o estiramento, como esperado pela teoria do momento de ligação. As contribuições de carga e do fluxo de dipolo para derivada da deformação são grandes, mas possuem sinais opostos, sendo que a contribuição de carga domina e determina o sinal da derivada do momento de dipolo. O fluxo de dipolo tem contribuições grandes devido a reorientação dos dipolos atômicos do hidrogênio durante as vibrações de deformação. Mesmo o átomo de fósforo tendo um dipolo atômico muito grande, -5,39 D, este dipolo não

muda muito com as vibrações de deformação. O modelo de momento de ligaçãopar isolado prevê a derivada de dipolo do par isolado positiva para a deformação simétrica enquanto que o fluxo de dipolo do átomo de fósforo é pequeno e negativo.

O resultado QTAIM/CCFDF para fosfina ilustra a dificuldade de encontrar uma explicação para as intensidades de deformação usando o modelo de momento de ligação-par isolado. Além de contribuições significantes, mas pequenas, do fluxo de carga, o que é inconsistente com o momento constante de ligação para as deformações da fosfina, as contribuições do fluxo de dipolo da densidade eletrônica do átomo de hidrogênio são muito mais importante do que as do átomo de fósforo apesar do tamanho do dipolo atômico do fosforo.

#### 6.5-Interpretação das intensidades vibracionais da molécula de NF<sub>3</sub>

O momento de dipolo do NF<sub>3</sub> é pequeno, 0,24 D, é bem reproduzido com os cálculos MP2/6-311++G(3d,3p) e tem grande contribuições da carga e do dipolo atômico, +2,59 D e -2,38 D, respectivamente, sendo que ambas quase se cancelam. A banda de estiramento assimétrico da molécula de NF<sub>3</sub> é a que tem maior intensidade experimental das moléculas estudadas. Seu valor total CCFDF para molécula NF<sub>3</sub> é um dos maiores da Tabela 4 e é resultado predominantemente das contribuições de carga e fluxo de dipolo que tem o mesmo sinal. Juntamente com uma contribuição menor de fluxo de carga, estas contribuições se reforçam produzindo um grande valor teórico. A intensidade do estiramento simétrico é consideravelmente menor que o assimétrico e a contribuição substancial de carga é parcialmente cancelada pela contribuição do fluxo de carga. As direções do fluxo

de dipolo para ambos os estiramentos do  $NF_3$  são as mesmas que para as moléculas de  $NH_3$  e  $PH_3$ , de modo que a carga assimétrica do nitrogênio e provavelmente o par isolado estejam polarizados na direção dos átomos de flúor que estão afastando.

Ambos os modos de deformação do NF<sub>3</sub> tem intensidades pequenas. A pequena intensidade da deformação simétrica é devido ao cancelamento quase total entre as contribuições de carga (0,06 *e*) e do fluxo de dipolo (-0,07 *e*). Muito desse fluxo vem do nitrogênio (-0,04 *e*). Como a contribuição do fluxo de carga é pequena, o modelo CCFDF indica que o momento de ligação N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> permanece relativamente constante, cancelando a mudança do dipolo atômico do átomo de nitrogênio durante a vibração de deformação simétrica. Devemos lembrar que o modelo de momento de ligação-par isolado prevê um valor máximo no momento do par isolado para ângulos perto do valor de equilíbrio do ângulo FNF. Como conseqüência, espera-se um pequeno gradiente no dipolo atômico do nitrogênio para mudanças no ângulo de ligação FNF e uma pequena contribuição do par isolado do NF<sub>3</sub> na intensidade de deformação simétrica.

A intensidade da deformação assimétrica é também muito pequena, e pode ser interpretada do mesmo modo que a deformação simétrica. Contribuições de carga e fluxo de dipolo do mesmo tamanho cancelando-se um ao outro, com o efeito do fluxo de carga sendo menos importante. Outra vez só a contribuição da carga é considerada no modelo de momento de ligação.

#### 6.6 - Interpretação das intensidades vibracionais da molécula de PF<sub>3</sub>

De todas as moléculas, no  $PF_3$  é esperada uma ligação mais polarizada devido à grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de flúor e o de fósforo. Isso é consistente com a maior magnitude de carga atômica para os átomos central e terminais como apresentado na Tabela 2. Não surpreende que o modelo QTAIM/CCFDF indique predominância da contribuição de carga para derivadas de estiramento. As pequenas contribuições do fluxo de carga e fluxo de dipolo terminam cancelam-se uma a outra e a intensidade do modo de estiramento pode ser interpretado com um modelo simples de carga. Como no caso das outras moléculas estudadas, as vibrações de estiramento são acompanhadas por um maior fluxo de dipolo no átomo central, do que nas vibrações de deformação.

As intensidades de deformação são pequenas e tem uma grande contribuição de carga que é oposta ao fluxo de dipolo, que embora pequeno é importante. A mudança no fluxo de dipolo na deformação simétrica surge principalmente com a reorientação dos dipolos dos átomos de flúor com pequenas mudanças na assimetria da densidade eletrônica ao redor do átomo de fósforo. O movimento de deformação assimétrica resulta em apreciável polarização de todos os átomos da molécula. As contribuições do fluxo de carga para as intensidades de deformação são desprezíveis.

# 6.7-Contribuição de Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo para os elementos do tensor polar atômico

As contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo aos elementos do tensor polar atômico são apresentadas na Tabela 5. A contribuição da carga para o elemento do tensor polar atômico do átomo de nitrogênio e de fósforo, exceto para a molécula de PH<sub>3</sub>, é geralmente maior que as contribuições dos fluxos. Na molécula de PH<sub>3</sub> a contribuição da carga e do fluxo de carga, tem magnitudes comparáveis e sinais opostos para o átomo de fósforo. Exceto para os elementos  $p_{xx}^{(H)}$  e  $p_{xx}^{(F)}$  das moléculas de PH<sub>3</sub> e NF<sub>3</sub>, as contribuições de carga tem as maiores magnitudes no elemento do tensor polar do hidrogênio e do flúor. Para os elementos fora da diagonal, naturalmente, a contribuição de carga é zero. Contudo, os elementos fora da diagonal dos átomos de hidrogênio e flúor nas moléculas NF<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> e PF<sub>3</sub> tem uma contribuição substancial do fluxo de carga e fluxo de dipolo.

	NH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	NF <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>
$p_{xx}^{(A)} = p_{yy}^{(A)}$				
С	-0,978	1,610	0,889	2,384
CF	0,272	-1,534	0,161	-0,298
DF	0,336	0,184	0,364	-0,271
$p_{zz}^{(A)}$				
С	-0,978	1,610	0,889	2,384
CF	0,203	-1,318	-0,263	-0,398
DF	0,219	0,093	-0,011	-0,214
$p_{xx}^{(B)}$				
С	0,326	-0,537	-0,296	-0,795
CF	-0,054	0,983	-0,068	0,206
DF	-0,178	-0,543	-0,439	-0,357
$p_{_{yy}}^{_{(B)}}$				
С	0,326	-0,537	-0,296	-0,795
CF	-0,127	0,039	-0,039	-0,007
DF	-0,045	0,424	0,208	0,556
$p_{zz}^{(B)}$				
С	0,326	-0,537	-0,296	-0,795
CF	-0,068	0,439	0,094	0,148
DF	-0,073	-0,025	-0,008	0,038
$p_{\scriptscriptstyle XZ}^{(B)}$				
С	0,000	0,000	0,000	0,000
CF	0,073	-0,653	0,053	-0,114
DF	0,060	0,828	0,376	0,668
$p_{zx}^{(B)}$				
С	0,000	0,000	0,000	0,000
CF	-0,010	-0,556	-0,239	-0,237
DF	0,126	0,590	0,310	0,526

Tabela 5 – Contribuições de cargas (C), fluxos de cargas (CF) e fluxos de dipolos (DF) para os elementos da tensor polar atômico da moléculas  $AB_3$  (A=N, P; B= H, F) em unidades de elétrons (e).

#### 6.8 - Coeficiente de Correlação

Nos trabalhos anteriores do nosso grupo observou uma correlação negativa entre as contribuições do fluxo de carga e do fluxo de dipolo. Esse mesmo comportamento é observado nas moléculas aqui estudadas como podemos observar na Figura 10. O coeficiente de correlação negativa, -0,81, é menor do que o encontrado para os fluoroclorometanos,<sup>13</sup> -0,92, e para difluoretilenos e dicloroetileno,<sup>32</sup> -0,91. A variação do fluxo de carga e fluxo de dipolo nas moléculas AB<sub>3</sub> é pequena, exceto para molécula de PH<sub>3</sub>, de modo que não temos uma boa correlação como as demais moléculas anteriormente estudadas.

Na Figura 11 são plotados os valores dos fluoroclorometanos, difluoretilenos e dicloroetilenos juntamente com as moléculas AB<sub>3</sub> e podemos observar o mesmo tipo de comportamento. Essa correlação negativa pode ser entendida numa analogia ao efeito doação-retrodoação de carga, utilizado na explicação da formação de complexos. Enquanto a doação de carga envolve os orbitais mais internos, a retrodoação envolve os orbitais mais externos de modo a equilibrar a transferência de carga. No caso das vibrações, o fluxo de carga está relacionado com a parte mais interna da densidade eletrônica, o fluxo de dipolo com parte externa da densidade eletrônica, a parte mais polarizável. Quando ocorre transferência de carga na região mais interna ela é acompanhada por uma relaxação na região externa da densidade eletrônica.



Figura 10: Contribuição de fluxo de carga vs. fluxo de dipolo para derivada do momento dipolar em termos de coordenadas normais das moléculas AB<sub>3</sub>.



Figura 11: Contribuição de fluxo de carga vs. fluxo de dipolo para derivada do momento dipolar em termos de coordenadas normais para moléculas AB<sub>3</sub>, fluoroclorometanos e fluorocloroetilenos

### 6.9 - Contribuição de Carga, Fluxo de Carga e Fluxo de Dipolo para os Modos de Estiramento e Deformação

No gráfico da Figura 12 plotamos a contribuição de carga contra a contribuição de fluxo de dipolo para as vibrações de estiramento NH, PH, NF e PF, no qual observamos a separação em grupos dependendo do tipo de estiramento. Devido a correlação negativa entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo, em um gráfico de carga contra fluxo de carga os pontos praticamente inverteriam a posição em relação a um eixo de coordenadas.

Os estiramentos PH se caracterizam por altos valores de contribuição de carga, 0,29 e 0,34 *e*, fluxo de dipolo, 0,51 e 0,63 *e*, e de fluxo de carga, -0,71 e -0,85 *e*. Esses valores são os mais elevados entre as moléculas  $AB_3$  aqui estudadas. Embora a contribuição de fluxo de carga seja elevada, ela é cancelada pelas contribuições de carga e fluxo de dipolo.

Os estiramentos NH tem uma baixa contribuição do fluxo de carga, 0,01 e 0,06 e, e o mesmo valor de contribuição de fluxo de dipolo, 0,14 e, para os dois modos de estiramento; sendo a contribuição de carga a mais importante. O modo de estiramento simétrico tem metade do valor da contribuição de carga, -0,12 e, do que o do modo de estiramento assimétrico, -0,24 e.

Os estiramentos NF e PF formam o terceiro grupo dentro do gráfico. Os estiramentos NF têm o mesmo valor de contribuição de carga  $0,14 \ e$ . Observamos no gráfico apenas variação no fluxo de dipolo,  $0,02 \ e$   $0,09 \ e$ , sendo que a contribuição de fluxo de carga é pequena,  $-0,06 \ e$   $0,03 \ e$ . Os estiramentos PF quase não apresentam diferença entre o modo de estiramento simétrico e assimétrico, devido à pequena variação na contribuição de carga,  $0,24 \ e$   $0,25 \ e$ , de fluxo de dipolo,  $0,05 \ e$   $0,06 \ e$ , e de fluxo de carga,  $-0,07 \ e$   $0,05 \ e$ . Embora a contribuição de

carga seja quase igual entre os modos de estiramentos, ela é importante devido as contribuições de fluxos quase se cancelarem totalmente.

Na Figura 13, o gráfico carga contra fluxo de carga para os modos de deformação, observamos que os pontos se encontram mais dispersas, o que dificulta a caracterização através das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. As deformações NH e PH possuem uma grande contribuição de carga com sinal oposto as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo. As deformações NF e PF quase não têm contribuição de fluxo de carga (entre 0,00 a 0,03 e) e as contribuições de carga e fluxo de dipolo são muito reduzidas.



Figura 12. Contribuição da carga vs. fluxo de dipolo para modos de estiramento das moléculas AB<sub>3</sub>



Figura 13. Contribuição da carga vs. fluxo de carga para modos de deformação das moléculas AB<sub>3</sub>

## 7 - Conclusões

O modelo de momento de ligação-par isolado tem sido usado por muitos anos para explicar as intensidades no infravermelho das moléculas AB<sub>3</sub>. Por sua vez, a teoria QTAIM no nível MP2/6-311++G(3p,3d) reproduz com precisão o momento de dipolo para as moléculas. O modelo QTAIM/CCFDF reproduz com precisão as intensidades de infravermelho para as moléculas aqui estudadas indicando seu uso na interpretação das intensidades destas moléculas.

Os dipolos atômicos do fósforo são muito maiores do que os do nitrogênio, indicando que a carga distribuída assimetricamente ao redor desses átomos tem substancialmente contribuições dos orbitais ligantes bem como do par isolado.

Durante as vibrações as cargas atômicas estáticas têm uma maior contribuição para quase todas as intensidades do infravermelho dessas moléculas do que os fluxos de cargas e fluxos de dipolos. As contribuições de carga e fluxo de dipolo mostraram serem mais importantes para as vibrações de estiramento do que para as deformações. Porém, no modelo CCFDF a contribuição do fluxo de dipolo é mais importante para as vibrações de estiramentos do que de deformações. Isso não é esperado pelo modelo de momento de ligação-par isolado que prevê que as mudanças nos dipolos do nitrogênio e do fósforo são predominantemente determinadas pelo par de elétrons isolado. Finalmente, o modelo CCFDF indica que é necessário considerar o fluxo de dipolo no átomo central com os dos átomos terminais para descrever com mais precisão as intensidades das moléculas AB<sub>3</sub>.

# 8 - Estudos Futuros

Há vários aspectos que poderão ser investigados para dar seqüência a este trabalho.

Outro trabalho possível seria investigar a anticorrelação entre os fluxos indicados pelo modelo CCFDF para vibrações com o efeito de doação-retrodoação em complexos de metais de transição.

A potencialidade que o modelo CCFDF/QTAIM tem mostrado para elucidar alterações na distribuição de carga eletrônica durante vibrações moleculares nos encoraja a estudar outros sistemas maiores e de maior interesse para a química, como é o caso dos complexos de ligação de hidrogênio, os quais serão alvos de pesquisas futuras no nosso grupo.

## 8 – Referências Bibliograficas

- [1]-Breneman, C.M.; Wiberg, K. B., J. Comp. Chem. 1990, 11, 361
- [2]-Chirlian, L.E.; Francl, M.M., J. Comp. Chem. 1987, 8, 894
- [3]-Mulliken, R.S., J. Chem. Phys. 1955, 23, 1833
- [4]-Mulliken, R.S., J. Chem. Phys. 1962, 36, 3428
- [5]-Person, W. B.; Newton, J. H., J. Chem. Phys. 1974, 61, 1040
- [6]-Cioslowski, J., J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8333
- [7]-Dinur, U., Chem. Phys. Lett. 1990, 166, 211
- [8]-Qian, W.; Krimm, S., J. Phys. Chem. 1996, 100, 14602
- [9]-Qian, W.; Krimm, S., J. Phys. Chem. A. 2001, 105, 5046
- [10]-Palmo, K.; Krimm, S., J. Comp. Chem. 1998, 19, 754
- [11]-Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E., J. Phys. Chem. A., 2005, 109, 2680
- [12]-César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; Viçozo J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R.
  E., *Chem. Phys.* 2005, *317*, 35
- [13]-Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 4839
- [14]-Bader, R. F. W.; *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press:Oxford **1990**
- [15]-Bader, R. F. W.; Larouche, A.; Gatti, C.; Carrol, M. T.; MacDougall, P. J.;
- Wiberg, K. B.; J. Chem. Phys. 1987, 87, 1142
- [16] Bader, R. F. W.; Matta, C. F. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 8385.
- [17]- Popelier, P., Atoms in Molecules: An Introduction, Prentice Hall, 2000

- [18]-Mckean, D. C.; Schatz, P. N. J. Chem. Phys. 1956, 24, 316
- [19]-Koops, T; Visser, T.; Smit, W. M. A. J. Mol Struct. 1983, 96, 203
- [20]-Schatz, P.N.; Levin, I.W., J. Chem. Phys. 1958, 29, 475
- [21]-Levin, I.W.; Adams, O. W., J. Mol. Spectrosc. 1971, 39, 380
- [22]- King, W. T.; Mast, G. B., J. Phys. Chem. 1976, 80, 2521
- [23]- King, W. T.; Mast, G. B., Blanchette, P. P., J. Phys. Chem. 1972, 56, 4440
- [24]-Overrend, J. *In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M. Ed.Elsevier: Amsterdam 1962
- [25]-Barrow, G. H., Introduction to Molecular Spectroscpy, MacGraw-Hill 1962
- [26]-Biarge, J. F.;Herranz, J.; Morcillo, J., An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. 1961, A57, 81
- [27]-Person, W. B., Infrared Intensities and Atomic Polar Tensors, *In Vibrational Intensities in Infrared and Ramam Spectroscopy*; Person, W.B.; Zerbi, G., Eds Elsevier: Amsterdam **1982**, Capitulo 4
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.
- Cheeseman, V. G. Zakrzewsk, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S.
- Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J.
- Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S.
- Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K.
- Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz,
- B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liaskenko, P. Piskorz, I. Komaroni, R. Gomperts, R. L.
- Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C.
- Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chem, M. W. Wong,

J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98 (Revision A.7), Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

[29] Oliveira, A. E.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. J. Phys. Chem. A 2000, 104, 2000.

[30]-Lide, D.R., Ed. CRC *Handbook of Chemistry and Physics*, 78<sup>th</sup> ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 1997-1998

[31] Coulson, C. A. Valence, Oxford University Press, London, 1961

[32]-Viçozo J. S. Jr.; Faria, S. H. D. M.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 515

# ANEXO

# (Tensores polares atômicos e suas contribuições de carga, fluxo de carga e

# fluxo de dipolo)

#### Molécula de NH<sub>3</sub>

```
Tensores polares devido a carga:
Atomo
                   1
  -0.97781
             0.00000
                        0.00000
   0.00000
            -0.97781
                        0.00000
   0.00000
             0.00000
                       -0.97781
Atomo
                   2
   0.32595
             0.00000
                        0.00000
             0.32595
   0.00000
                        0.00000
   0.00000
              0.00000
                        0.32595
Atomo
                   3
   0.32595
              0.00000
                        0.00000
              0.32595
                        0.00000
   0.00000
             0.00000
                        0.32595
   0.00000
Atomo
                   4
   0.32595
              0.00000
                        0.00000
   0.00000
             0.32595
                        0.00000
   0.00000
              0.00000
                        0.32595
 Tensores polares devido a fluxo de carga:
Atomo
                   1
   0.27157
             0.00000
                        0.00000
   0.00000
             0.27161
                        0.00000
  -0.00006
              0.00000
                        0.20262
                   2
Atomo
  -0.05440
             0.00000
                        0.07311
   0.00000
            -0.12671
                        0.00000
  -0.00999
              0.00000
                       -0.06752
Atomo
                   3
  -0.10858
             0.03137
                       -0.03655
            -0.07245
   0.03139
                       -0.06331
             0.00864
                       -0.06752
   0.00507
Atomo
                   4
            -0.03137
  -0.10858
                       -0.03655
  -0.03139
            -0.07245
                        0.06331
   0.00507
            -0.00864
                       -0.06752
 Tensores polares devido a fluxo de dipolo:
 Atomo
                   1
   0.33542
             0.00000
                       -0.00033
             0.33613
  -0.00034
                        0.00019
   0.00013
              0.00000
                        0.21937
 Atomo
                   2
  -0.17781
             0.00000
                        0.05952
  -0.00013
            -0.04517
                        0.00037
   0.12608
              0.00000
                       -0.07275
```

ACOMO	3	
-0.07877	-0.05879	-0.03008
-0.05737	-0.14480	-0.05136
-0.06387	-0.10854	-0.07275
Atomo	4	
-0.07877	0.05879	-0.03008
0.05739	-0.14480	0.05136
-0.06387	0.10854	-0.07275
Tensores p	olares:	
Atomo	1	
-0.37082	0.00000	-0.00033
-0.00034	-0.37007	0.00019
0.00007	0.00000	-0.55582
Atomo	2	
0.09374	0.00000	0.13263
-0.00013	0.1540/	0.00037
0.11609	0.00000	0.18568
Atomo	3	0 00000
0.13860	-0.02/42	-0.06663
-0.02598	0.10870	-0.11467
-0.05880	-0.09990	0.18268
	4	0 06662
0.13600	0.02742	-0.00003
-0.05880	0.10070	0.11407
Coordonada	0.09990 s pormais:	0.10000
Banda	.5 1101111a15. 1	
		0 11548
-0.20697	0 00000	-0 53484
0.10349	0.17925	-0.53484
0.10349	-0.17925	-0.53484
Banda	2	0.00101
0.06716	0.00085	0.00000
0.13999	-0.00968	
		0.25131
-0.53162	0.38953	0.25131
-0.53162 -0.54154	0.38953 -0.39170	0.25131 -0.12842 -0.12289
-0.53162 -0.54154 Banda	0.38953 -0.39170 3	0.25131 -0.12842 -0.12289
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085	0.38953 -0.39170 3 -0.06716	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000 0.00000	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000 0.00000 -0.47611	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488 -0.27488	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000 0.00000 -0.47611 0.47611	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497 -0.17497
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488 Banda	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000 0.00000 -0.47611 0.47611 5	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497 -0.17497
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488 Banda 0.07927	$\begin{array}{c} 0.38953\\ -0.39170\\ 3\\ -0.06716\\ 0.76210\\ 0.09050\\ 0.08057\\ 4\\ 0.00000\\ 0.00000\\ -0.47611\\ 0.47611\\ 5\\ 0.00000\end{array}$	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497 -0.17497 0.00000
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488 Banda 0.07927 -0.75759	$\begin{array}{c} 0.38953\\ -0.39170\\ 3\\ -0.06716\\ 0.76210\\ 0.09050\\ 0.08057\\ 4\\ 0.00000\\ 0.00000\\ -0.47611\\ 0.47611\\ 5\\ 0.00000\\ 0.00000\\ 0.00000\\ \end{array}$	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497 -0.17497 0.00000 0.29660
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488 -0.27488 Banda 0.07927 -0.75759 -0.17189	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000 0.00000 -0.47611 0.47611 5 0.00000 0.00000 -0.33818	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497 -0.17497 0.00000 0.29660 -0.14831
-0.53162 -0.54154 Banda 0.00085 0.00178 -0.39743 0.38380 Banda 0.00000 0.54978 -0.27488 -0.27488 Banda 0.07927 -0.75759 -0.17189 -0.17188	0.38953 -0.39170 3 -0.06716 0.76210 0.09050 0.08057 4 0.00000 -0.47611 0.47611 5 0.00000 0.00000 -0.33818 0.33816	0.25131 -0.12842 -0.12289 0.00000 0.00319 0.21604 -0.21924 0.03778 -0.17498 -0.17497 -0.17497 0.00000 0.29660 -0.14831 -0.14830

0.00000	0.07927	0.00000
0.00001	0.02335	0.00000
-0.33816	-0.56236	-0.25687
0.33817	-0.56237	0.25687

#### Molécula de NF<sub>3</sub>

Tensores	polares	devido	a	carga:		
Atomo		1				
0.8891	L4 0.0	0000	0.0	0000		
0.0000	0.8	8914	0.0	0000		
0.0000	0.0	0000	0.8	8914		
Atomo		2				
-0.2963	31 0.0	0000	0.0	00000		
0.0000	)0 -0.2	9631	0.0	0000		
0.0000	0.0	0000 -	-0.2	9631		
Atomo		3				
-0.2963	31 0.0	0000	0.0	0000		
0.0000	)0 -0.2	9631	0.0	0000		
0.0000	0.0	0000 -	-0.2	9631		
Atomo		4				
-0.2963	31 0.0	0000	0.0	0000		
0.0000	)0 -0.2	9631	0.0	0000		
0.0000	0.0	0000 -	-0.2	9631		
Tensores	s polare	s devic	lo a	fluxo	de	carga:
Atomo		1				
0.1569	93 -0.0	0018	0.0	0000		
0.0002	21 0.1	6121	0.0	0000		
0.0064	11 -0.0	0002 -	-0.2	6324		
Atomo		2				
-0.0682	21 0.0	0009	0.0	5289		
0.0000	)5 -0.0	3924	0.0	0011		
-0.2385	56 -0.0	0031	0.0	19399		
Atomo		3				
-0.0464	14 -0.0	1254 -	-0.0	2635		
-0.0126	55 -0.0	6091 -	-0.0	4585		
0.1204	16 0.2	0128	0.0	9334		
Atomo		4				
-0.0464	14 0.0	1260 -	-0.0	2654		
0.0125	54 -0.0	6102	0.0	4575		
0.1203	32 -0.2	0052	0.0	19399		
Tensores	s polare	s devic	lo a	i fluxo	de	dipolo:
Atomo		1				
0.3899	90 -0.0	0095	0.0	10066		
0.0051	14 0.3	/8//	0.0	10026		
-0.0091	-0.0	0057 -	-0.0	1131		
Atomo	1 0 0	2	0 0			
-0.4390	)T -0.0	0019	0.3	0141		
-0.0006	ט.2 סיד סיד	U/91	0.0	UU141		
U.3103	0.0	OTIO -	-0.0	10/62		
ATOMO		ろ				
0.04045	-0.28604	-0.19167				
------------	------------	----------				
-0.28430	-0.28986	-0.32376				
-0.16029	-0.26138	-0.00635				
Atomo	4					
0.04099	0.28641	-0.18897				
0.28364	-0.29010	0.32456				
-0.15942	0.25835	-0.00759				
Tensores p	olares:					
Atomo		0 00066				
1.43597	-0.00113	0.00066				
0.00535	1.42912	0.00026				
-0.00269	-0.00059	0.61459				
		0 10016				
-0.80353	-0.00010	0.42040				
0.07181	0.00079	-0 20994				
	3	-0.20994				
-0 30230	-0 29858	-0 21802				
-0.29695	-0 64708	-0.36961				
-0.03983	-0.06010	-0.20932				
At.omo	4	0.20902				
-0.30176	0.29901	-0.21551				
0.29618	-0.64743	0.37031				
-0.03910	0.05783	-0.20991				
Coordenada	s normais:					
Banda	1					
-0.00191	-0.21666	0.00000				
-0.00446	0.61310	-0.00046				
-0.48193	-0.23097	0.04562				
0.48779	-0.22244	-0.04516				
Banda	2					
0.21666	-0.00191	0.00000				
0.50664	0.00540	0.05242				
-0.33743	0.48287	-0.02581				
-0.32890	-0.48686	-0.02661				
Banda	3	0 07060				
0.00000	0.00000	-0.37060				
0.52845	0.00000	0.09105				
-0.26423	-0.45765	0.09105				
-0.20423	0.43763	0.09105				
0 87055	0 00840	0 00000				
-0 32685	-0 00097	0.21061				
-0.15834	-0.10044	-0.10706				
-0.15646	0.09522	-0.10355				
Banda	5					
-0.00840	0.87055	0.00000				
0.00315	-0.10092	-0.00203				
-0.09631	-0.26942	-0.18138				
0.09935	-0.27131	0.18341				
Banda	6					
0.00000	0.00000	0.87062				

0.18686	0.00000	-0.21390
-0.09343	-0.16183	-0.21390
-0.09343	0.16183	-0.21390

## Molecula de PH<sub>3</sub>

Tensores polares devido a carga: Atomo 1 1.60975 0.00000 0.00000 0.00000 1.60975 0.00000 0.00000 0.00000 1.60975 2 Atomo 0.00000 -0.53657 0.00000 0.00000 -0.536570.00000 -0.536570.00000 0.00000 3 Atomo -0.53656 0.00000 0.00000 0.00000 -0.53656 0.00000 0.00000 -0.53656 0.00000 Atomo 4 -0.536570.00000 0.00000 0.00000 -0.53657 0.00000 0.00000 0.00000 -0.53657 Tensores polares devido a fluxo de carga: Atomo 1 -1.53369 -0.00018 -0.00018 0.00021 -1.53352 0.00000 0.00003 -0.00011 -1.31772 2 Atomo 0.00018 0.98318 -0.65258 0.03926 0.00021 0.00031 -0.555750.00010 0.43881 Atomo 3 0.27532 -0.40857 0.32602 -0.408920.74692 -0.56531 -0.48110 0.27765 0.43877 4 Atomo 0.27511 0.40896 0.32656 0.40846 0.74739 0.56500 0.27780 0.48092 0.43881 Tensores polares devido a fluxo de dipolo: Atomo 1 0.00014 0.18537 0.00105 0.00020 0.18222 0.00022 0.00317 -0.00007 0.09306 2 Atomo -0.54250 -0.00009 0.82820 0.42382 -0.00002-0.00003 0.58982 0.00002 -0.02548Atomo 3 0.18165 0.41975 -0.41406

-0.29323 0.50568 -0.02469 Atomo 4 0.18105 -0.41983 -0.41411 -0.41997 -0.30332 -0.71723 -0.29253 -0.50563 -0.02548 Tensores polares:	
Atomo 4 0.18105 -0.41983 -0.41411 -0.41997 -0.30332 -0.71723 -0.29253 -0.50563 -0.02548 Tensores polares:	
-0.41997 -0.30332 -0.71723 -0.29253 -0.50563 -0.02548	
-0.41997 -0.30332 -0.71723 -0.29253 -0.50563 -0.02548 Tensores polares:	
Tensores polares:	
Atomo 1	
0.26143 -0.00004 0.00087	
0.00041 0.25845 0.00022	
0.00320 -0.00018 0.38509	
Atomo 2	
-0.09589 0.00009 0.17562	
0.00018 -0.07349 0.00029	
0.03407 0.00012 -0.12324	
Atomo 3	
-0.07959 0.01118 -0.08804	
0.01160 -0.09300 0.15208	
-0.01558 $0.02458$ $-0.12248$	
Atomo 4	
-0.08041 -0.01087 -0.08755	
-0.01151 -0.09250 -0.15223	
-0.014/3 $-0.024/1$ $-0.12324$	
Coordenadas normais:	
0.00000 0.00000 0.04765 0.30712 0.00000 0.48811	
-0.30712 $0.00000$ $-0.400110.15356 -0.26598 -0.48811$	
0.15356 $0.26598 - 0.48811$	
Banda 2	
-0.01117 -0.02182 0.00000	
-0.09864 0.63985 -0.14603	
0.58143 0.19987 -0.17414	
-0.13963 -0.16910 0.32017	
Banda 3	
0.02182 -0.01117 0.00000	
0.19277 0.32741 0.28539	
-0.24721 -0.35266 -0.26916	
-0.61618 0.36841 -0.01622	
Banda 4	
0.00000 0.00000 0.02802	
0.50072 0.00000 -0.28704	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 0.25034 0.43360 0.28701	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Panda 5	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Banda 5 0.03325 0.00004 0.00000	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Banda 5 0.03325 0.00004 0.00000 -0.69043 0.00001 0.43486	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Banda 5 0.03325 0.00004 0.00000 -0.69043 0.00001 0.43486 -0.16540 0.30240 -0.21703	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Banda 5 0.03325 0.00004 0.00000 -0.69043 0.00001 0.43486 -0.16540 0.30240 -0.21703 -0.16607 -0.30355 -0.21787	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Banda 5 0.03325 0.00004 0.00000 -0.69043 0.00001 0.43486 -0.16540 0.30240 -0.21703 -0.16607 -0.30355 -0.21787 Banda 6	
0.50072 0.00000 -0.28704 -0.25034 0.43360 -0.28701 -0.25034 -0.43360 -0.28701 Banda 5 0.03325 0.00004 0.00000 -0.69043 0.00001 0.43486 -0.16540 0.30240 -0.21703 -0.16607 -0.30355 -0.21787 Banda 6 -0.00004 0.03325 0.00000	

0.30314 -0.51588 0.37686 -0.30277 -0.51521 -0.37637

## Molécula de PF<sub>3</sub>

```
Tensores polares devido a carga:
Atomo
                  1
   2.38412
             0.00000
                       0.00000
   0.00000
             2.38412
                       0.00000
             0.00000
                       2.38412
   0.00000
Atomo
                  2
  -0.79459
             0.00000
                      0.00000
            -0.79459
                      0.00000
   0.00000
   0.00000
             0.00000
                      -0.79459
Atomo
                  3
  -0.79459
             0.00000
                       0.00000
   0.00000
            -0.79459
                      0.00000
   0.00000
             0.00000
                      -0.79459
Atomo
                  4
  -0.79459
            0.00000
                       0.00000
   0.00000
            -0.79459
                       0.00000
   0.00000
            0.00000 -0.79459
 Tensores polares devido a fluxo de carga:
Atomo
                  1
             0.00048
                       0.00000
  -0.29811
  -0.00048
           -0.29797
                      0.00000
   0.01395
            -0.00078
                      -0.39802
Atomo
                  2
            -0.00052
   0.20592
                      -0.11379
  -0.00024
            -0.00711
                      -0.00012
  -0.23726
            0.00053
                      0.14778
                  3
Atomo
   0.04572
            -0.09216
                      0.05700
  -0.09185
            0.15305
                      -0.09849
            -0.19935
                       0.14740
   0.11138
Atomo
                  4
   0.04644
             0.09233
                       0.05679
                       0.09861
   0.09263
             0.15227
   0.10978
             0.19316
                       0.14669
 Tensores polares devido a fluxo de dipolo:
Atomo
                  1
  -0.27775
             0.00171
                       0.00069
  -0.00098
            -0.26446
                       0.00092
  -0.02913
             0.00059
                      -0.21444
Atomo
                  2
  -0.35714
            -0.00314
                       0.66834
  -0.00342
             0.55556
                       0.00180
   0.52646
            -0.00148
                       0.03789
                  3
 Atomo
```

0.31873	0.40858	-0.33569
0.40780	-0.14906	0.57756
-0.24859	0.44451	0.03871
Atomo	4	
0.31947	-0.41364	-0.33542
-0.40271	-0.16138	-0.57790
-0.24728	-0.43018	0.04127
Tensores p	olares:	
Atomo		0 00000
1.80826	0.00219	0.00069
-0.00140	1.02109	1 77166
-0.01310	-0.00019	1.//100
_0 94581	-0 00366	0 55455
-0.00366	-0.24614	0.00168
0.28920	-0 00095	-0.60892
At.omo	3	0.00092
-0.43014	0.31642	-0.27869
0.31595	-0.79060	0.47907
-0.13721	0.24516	-0.60848
Atomo	4	
-0.42868	-0.32131	-0.27863
-0.31008	-0.80370	-0.47929
-0.13750	-0.23702	-0.60663
Coordenada	s normais:	
Banda	1	
-0.00060	-0.25802	0.00000
-0.00090	0.66802	-0.00037
0.45803	-0.12262	-0.13893
-0.45615	-0.12474	0.13930
Banda	2	
0.25802	-0.00060	0.00000
0.38/58	0.00155	0.16063
-0.40306	-0.45/38	-0.08064
-0.40519	0.43000	-0.07999
		0 /1131
-0.47642	0.00000	-0 22352
0 23821	-0 41259	-0 22352
0.23821	0.41259	-0.22352
Banda	4	0.11001
0.00014	0.55626	0.00000
-0.00014	-0.02151	0.00008
0.24313	-0.44263	0.29987
-0.24321	-0.44275	-0.29995
Banda	5	
0.55626	-0.00014	0.00000
-0.58308	0.00001	0.34630
-0.16196	0.24328	-0.17323
-0.16184	-0.24307	-0.17308
Banda	6	
0.00000	0.00000	0.53767

0.38935	0.00000	-0.29220
-0.19467	0.33718	-0.29219
-0.19467	-0.33718	-0.29219