

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - SP

INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Este exemplar corresponde à redação final da tese, defendida por Anselmo E. de Oliveira, e aprovada pela comissão julgadora.

3 de abril de 1995

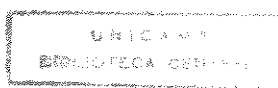
[Assinatura]

**TENSORES POLARES E MODELOS DE ELETRONEGATIVIDADE
PARA OS HIDRETOS DO GRUPO IV E FLUOROSILANOS**

ANSELMO ELCANA DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Março, 1995



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns, pela amizade e competência com a qual orientou este trabalho.

Ao Instituto de Química da Unicamp, pela estrutura computacional e bibliotecária disponível.

Ao Prof. Dr. Rogério Custódio pelas orientações nos cálculos de química e pelas funções de base utilizadas.

A Paulo, Idê, Jair, Cristina, Marcelo, Nelson, Júlio e aos profs. Pedro e Rogério pelas valiosas discussões e pela companhia pacífica.

A todos aqueles que direta, ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Turma:

*Sr. Roque, D. Maria,
Dedé, Lene, Joca, Mema, Jaiminho, Nias e Na.*

Do ler e escrever

(...)

*Aprendi a caminhar;
desde então, gosto de correr.*

*Aprendi a voar;
desde então, não preciso de que me empurrem, para sair do lugar.*

*Agora, estou leve;
agora, vôo;
agora, vejo-me debaixo de mim mesmo;
agora, um deus dança dentro de mim.
Assim falou Zaratustra.*

F. W. Nietzsche

ÍNDICE

Resumo	
Abstract	
1. Introdução	01
2. Objetivos	03
3. Metodologia	04
3.1. Tensores Polares Atômicos	04
3.1.1. Método de Cálculo dos TPA	05
3.1.2. Invariantes Tensoriais	07
3.2. Escolha do Sinal de $\partial \bar{P}/\partial Q_i$	09
3.2.1. Análise de Componentes Principais	10
3.2.2. Cálculos <i>ab initio</i> dos TPA	13
3.2.2.1. Contração da Função de Base	13
3.2.2.2. Contração da Base Universal	15
3.3. Eletronegatividade e Modelo de Equalização	17
4. Cálculos	22
5. Tensores Polares para os Hidretos do Grupo IV e SiF₄	23
5.1. À Partir de Intensidades Vibracionais do Infravermelho	23
5.2. À Partir de Cálculos de Orbitais Moleculares <i>ab initio</i>	25
5.3. Componentes Principais dos TPA	26
6. Modelo de Eletronegatividade	31
7. Conclusão	36
Apêndice I - Dados experimentais para o cálculo dos TPA	37
Apêndice II - Entrada do programa TPOLAR para o cálculo da matriz G para CH₄	39
Apêndice III - Entrada do programa GVIB para o cálculo da matriz L⁻¹ para CH₄	40
Apêndice IV - Entrada do programa TPOLAR para o cálculo da matriz P_x^(α) para CH₄	41
Apêndice V - Matrizes P_x^(α) (e) para CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄ e SiF₄ calculadas pelo programa TPOLAR de acordo com os sinais das derivadas do momento de dipolo	43
Apêndice VI - Matrizes P_x^(α) (e) para CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄ e SiF₄ e P_x^(Si) (e) para SiH₃F, SiH₂F₂ e SiHF₃, calculadas pelo programa GAUSSIAN 92	48

RESUMO

TÍTULO: TENSORES POLARES E MODELOS DE ELETRONEGATIVIDADE PARA OS HIDRETOS DO GRUPO IV E FLUOROSILANOS

AUTOR: Anselmo Elcana de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roy E. Bruns

INSTITUIÇÃO: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal - 6154

CEP 13081-970 Campinas/SP

Tensores Polares Atômicos (TPA) obtidos das intensidades vibracionais do espectro de infravermelho são calculados para os hidretos do grupo IV (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e os deuterados) e SiF_4 . A escolha dos sinais das derivadas do momento de dipolo, $\partial \vec{P} / \partial Q_i$, é feita, confrontando-se estes resultados com os obtidos à partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, em gráficos bi-dimensionais, suportados na *análise de componentes principais*, sendo os eixos as duas componentes principais que explicam a maior variância dos dados. Para o estiramento das ligações XH (X = C, Si, Ge e Sn), à partir da escolha dos sinais sinais das derivadas do momento de dipolo, um fluxo de carga elétrica deve resultar na direção do átomo de hidrogênio.

TPA obtidos à partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio* para fluorosilanos, realizados com uma base Universal contraída, são utilizados para propor um modelo de eletronegatividade para estes compostos. Verifica-se uma relação linear entre a derivada dipolar média do átomo central, $\bar{P}_{\text{Si}}$, que é um parâmetro resultante de medidas experimentais, e sua carga, q_{Si} , calculada pelo método da equilibração de cargas.

ABSTRACT

TITLE: POLAR TENSORS AND ELECTRONEGATIVITY MODELS FOR THE GROUP-IV HYDRIDES AND FLUROSILANES.

AUTHOR: Anselmo Elcana de Oliveira

THESIS ADVISOR: Prof. Dr. Roy E. Bruns

INSTITUTION: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal - 6154

CEP 13081-970 Campinas/SP

The atomic polar tensors of the group-IV hydrides and SiF_4 were determined from their experimental infrared intensities. The dipole moment derivative sign ambiguities were resolved by applying the isotopic invariance criterion and using *ab initio* universal basis set molecular orbital results. Principal component analysis provided accurate bidimensional projections of the higher dimensional polar tensor spaces facilitating the analysis. The electronic density distortions for CH stretching vibrations in methane results in an electron charge flux toward the hydrogen atom, in agreement with the CH stretching criterion.

Ab initio molecular orbital calculations using a Universal basis set were used to investigate an electronegativity model for the fluorosilanes. A linear relationship was observed between theoretically mean dipole moment derivatives $\bar{p}_{\text{Si}}$ and the charges q_{Si} calculated by the charge equilibration method.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de um modelo de eletronegatividade para interpretar dados de intensidades vibracionais do espectro de infravermelho para uma série de oito halometanos¹, mostrou que parâmetros resultantes do formalismo dos tensores polares como a derivada dipolar média, $\bar{p}_c$, a carga efetiva, χ_c^{ef} , e a anisotropia, β_c ², isto é, as invariantes tensoriais, para o átomo de carbono, poderiam ser relacionadas com a carga parcial do átomo de carbono, δ_c , obtida pelo modelo da equalização da eletronegatividade².

Este modelo demonstrou que os dados para $\bar{p}_c$ e δ_c estão relacionados entre si por

$$\bar{p}_c = 0,429 + 7,218\delta_c \quad (1.1)$$

cujo coeficiente de correlação é 0,999, uma ótima correlação entre um parâmetro obtido à partir de resultados experimentais $\bar{p}_c$, e δ_c obtido à partir de equações empíricas, as quais estão relacionadas aos potenciais de ionização e às afinidades eletrônicas.

Assim sendo é possível, à partir da equação (1.1), obter o valor da derivada dipolar média para o átomo de carbono em halometanos à partir de sua carga parcial, e vice-versa.

Para os fluorometanos, a contribuição de cargas para o tensor polar atômico do carbono, com base no modelo **CCFO**³ (*charge-charge flux-overlap*), aumenta quando se aumentam os substituintes indo de CH₄ para CF₄¹, justificando o aumento nas derivadas dipolares médias para o átomo de carbono com o aumento na eletronegatividade do substituinte.

Uma relação linear entre a carga no átomo de carbono (obtida pela teoria de Bader⁴) e o número de substituintes para os fluorometanos, demonstrou que enquanto para os átomos de flúor, a carga mantinha-se constante, para o átomo de carbono era aumentada linearmente⁵. A tendência de átomos sucessivos de flúor

¹ Neto, B.B., Scarminio, I.S. e Bruns, R.E., *J. Chem. Phys.*, **89** (1988), 1887.

² Huheey, J.E., *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 3284.

³ (a) King, W.T. e Mast, G.B., *J. Chem. Phys.*, **80** (1976), 2521; (b) Person, W.B., Zilles, B., Rogers, J.D. e Maia, R.G.A., *J. Mol. Struct.*, **80** (1982), 297.

⁴ (a) Bader, R.F.W., "Atoms in Molecules. A Quantum Theory", Clarendon Press, Oxford, 1990;

(b) Bader, R.F.W., *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985), 9.

⁵ Wiberg, K.B. e Rablen, P.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993), 614.

em retirar densidade eletrônica do átomo de carbono, determina a ausência do *efeito de saturação* que é evidenciado para os clorometanos.

Recentemente cálculos de orbitais moleculares *ab initio* no nível MP2/6-311++G(3d,3p) mostraram que para os fluorometanos e clorometanos, os modelos de eletronegatividade não são coincidentes⁶. Uma relação linear entre $\bar{p}_c$ e a eletronegatividade média do átomo substituinte, $\bar{E}_y$, foi obtida para esses halometanos. Porém, a análise dos resultados evidencia que as retas obtidas são concorrentes, e os resultados para os fluoroclorometanos intermediários entre as duas retas.

Tal comportamento é explicado pelas contribuições de *carga* que aumentam com a substituição dos átomos de flúor, principalmente devido à sua alta eletronegatividade, similar aos fluoro-metanos e com a diminuição das contribuições de *overlap* e *fluxo de carga* indo de CFCl_3 para CF_3Cl , onde os valores de $\bar{p}_c$ apresentam um pequeno aumento devido ao cancelamento parcial da contribuição de *carga*.

Sendo o modelo eletrostático adequado para interpretar dados de intensidades vibracionais do espectro de infravermelho para os fluorometanos, esta mesma abordagem deve ser permitida para os fluorossilanos e, de um modo genérico, para os compostos do grupo IV fluoro-substituídos do tipo $\text{XH}_y\text{F}_{4-y}$, com X correspondendo ao elemento do grupo e $y = 0, 1, 2, 3$ e 4.

⁶ Guadanini, P.H. e Bruns, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, no prelo.

2. OBJETIVOS

- À partir dos valores das intensidades dos espectros de infravermelho e da determinação dos conjuntos de sinais das derivadas dos momentos de dipolo, $\partial \vec{P} / \partial Q_i$, obter os tensores polares para SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e SiF_4 , para testar os modelos de eletronegatividade;
- Investigar a validade do modelo eletrostático para os silanos fluoro-substituídos, tendo como suporte os resultados de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*.

3. METODOLOGIA

3.1. Tensores Polares Atômicos

Os tensores polares atômicos (TPA) como um método de análise de dados de intensidades no infravermelho foi introduzido inicialmente por Morcillo et al⁷. Esta abordagem foi parcialmente reformulada⁸ tornando-a consistente com as formulações espectroscópicas para os cálculos de coordenadas normais. Estes TPA fornecem a mudança no momento de dipolo molecular total $\Delta \vec{P}$, quando um átomo α é deslocado de sua posição de equilíbrio,

$$\Delta \vec{P} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{P}_x^{(\alpha)} \vec{r}_\alpha \quad (3.1)$$

com $\vec{r}_\alpha = x_\alpha \vec{i} + y_\alpha \vec{j} + z_\alpha \vec{k}$, sendo o vetor deslocamento expresso em termos das coordenadas cartesianas fixas no espaço.

O tensor polar de uma molécula é definido como uma matriz de justaposição de n matrizes 3×3 (TPA), cada associada com as coordenadas cartesianas apenas de um átomo

$$\mathbf{P}_x = \{ \mathbf{P}_x^{(1)} : \mathbf{P}_x^{(2)} : \dots : \mathbf{P}_x^{(\alpha)} : \dots : \mathbf{P}_x^{(n)} \} \quad (3.2)$$

onde

$$\mathbf{P}_x^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \vec{P}_x}{\partial \vec{x}_\alpha} & \frac{\partial \vec{P}_x}{\partial \vec{y}_\alpha} & \frac{\partial \vec{P}_x}{\partial \vec{z}_\alpha} \\ \frac{\partial \vec{P}_y}{\partial \vec{x}_\alpha} & \frac{\partial \vec{P}_y}{\partial \vec{y}_\alpha} & \frac{\partial \vec{P}_y}{\partial \vec{z}_\alpha} \\ \frac{\partial \vec{P}_z}{\partial \vec{x}_\alpha} & \frac{\partial \vec{P}_z}{\partial \vec{y}_\alpha} & \frac{\partial \vec{P}_z}{\partial \vec{z}_\alpha} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

é a matriz do tensor polar atômico, sendo cada termo $\partial \vec{P}_x / \partial \vec{r}_\alpha$ interpretado como a variação do momento de dipolo na direção da coordenada de deslocamento $\vec{r}$ para o átomo α .

⁷ Morcillo, J., Biarge, J.F. e Herranz, J., *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A*, **57** (1961), 81

⁸ Pearson, W.B. e Newton, J.H., *J. Chem. Phys.*, **61**, 1040 (1974); *ibid*, **64**, 3036 (1976).

Apesar da matriz P_x ter $3 \times 3n$ elementos, muitos deles são iguais a zero. Para um átomo que, por exemplo, esteja em um eixo de simetria C_3 , ou maior, o tensor polar é uma matriz diagonal. Além do que, a depender da simetria da molécula, nem todos os elementos tensoriais precisam ser definidos. Por exemplo, na molécula de SiH_4 , além dos elementos tensoriais para o átomo de Si, apenas os concernentes a um átomo de hidrogênio precisam ser definidos, enquanto que, para os três outros átomos de hidrogênio, estes elementos estão relacionados ao primeiro à partir de transformações rotacionais. E, para uma molécula neutra, todos os TPA estão relacionados por

$$\sum_{\alpha}^n P_x^{(\alpha)} = 0 \quad (3.4)$$

onde 0 é uma matriz nula.

3.1.1. Método de Cálculo dos TPA

A determinação experimental do coeficiente de absorção molar no infravermelho, A_i , é proporcional ao quadrado da derivada do momento de dipolo⁹

$$A_i = \frac{N\pi d_i}{3c^2} \left| \frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_i} \right|^2 \quad (3.5)$$

onde N é o número de Avogadro, d_i a degenerescência do i -ésimo modo vibracional fundamental, c a velocidade da luz e $\partial \vec{P} / \partial Q_i$ a derivada do vetor momento de dipolo com relação à i -ésima coordenada normal. Os valores de $\partial \vec{P} / \partial Q_i$ são, assim, obtidos de dados experimentais e cujas direções, para moléculas com simetria razoável, são paralelas a apenas um eixo de simetria molecular (x , y ou z),

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial Q_i} = \sigma_i \left(\frac{\partial P_i}{\partial Q_i} \right) \vec{t} \quad (3.6)$$

onde $\vec{t}$ é o vetor unidade para a coordenada i , com $\sigma_i = \pm 1$.

⁹ (a) Overend, J., em Davies, M., "Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure", capítulo X, Elsevier Publishing Company, New York, 1963, (b) Crawford Jr., B.L., *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 1042.

As coordenadas normais estão relacionadas às $3n-6$ coordenadas de simetria S_j por

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{S} \quad \text{ou} \quad \mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (3.7)$$

onde $\mathbf{S}$ e $\mathbf{Q}$ são os vetores colunas das coordenadas S_j e Q_i , respectivamente, e $\mathbf{L}$ a matriz de transformação $(3n-6) \times (3n-6)$.

A matriz das derivadas do momento de dipolo com relação às coordenadas de simetria pode, então, ser escrita

$$\mathbf{P}_s = \mathbf{P}_q \mathbf{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad \mathbf{P}_q = \mathbf{P}_s \mathbf{L} \quad (3.8)$$

Transformando das coordenadas de simetria interna S_j para as $3n-6$ coordenadas internas R_k , tem-se

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{R} \quad \text{ou} \quad \mathbf{R} = \mathbf{U}'\mathbf{S} \quad (3.9)$$

onde $\mathbf{U}'$ é a transposta de $\mathbf{U}$ ($\mathbf{U}$ é ortogonal).

Logo

$$\mathbf{P}_r = \mathbf{P}_s \mathbf{U} \quad \text{ou} \quad \mathbf{P}_s = \mathbf{P}_r \mathbf{U}' \quad (3.10)$$

Com base nas condições de Eckart¹⁰, a transformação das coordenadas internas para as $3n$ coordenadas cartesianas fixas no espaço é

$$\frac{\mathbf{R}}{\rho} = \left(\frac{\mathbf{B}}{\beta} \right) (\mathbf{X}) \quad (3.11)$$

sendo $\mathbf{R}$ a matriz coluna $(3n-6) \times 1$ das coordenadas internas, para moléculas não-lineares; ρ a matriz coluna das condições de Eckart; $\mathbf{B}$ a matriz de transformação $(3n-6) \times 3n$, cujos elementos são definidos por $B_{ij} = \partial R_i / \partial X_j$; e β a matriz $(6 \times 3n)$ que relaciona ρ a $\mathbf{X}$.

A equação resultante para o cálculo dos tensores polares é

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_r \mathbf{B} + \mathbf{P}_\rho \beta \quad (3.12)$$

¹⁰ Wilson, E.B., Decius, J.C. e Cross, P.C., "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York, 1955

O termo $\mathbf{P}_r\mathbf{B}$ fornece o tensor polar vibracional nas coordenadas cartesianas fixas na molécula. Já o segundo termo $\mathbf{P}_\rho\beta$ é a correção rotacional que depende das massas atômicas, da geometria e do momento de dipolo no equilíbrio. Como as moléculas utilizadas neste trabalho pertencem ao grupo pontual de simetria T_d , cujos momentos de dipolo no equilíbrio são nulos, este termo é uma matriz nula. A equação (3.12) fica então

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_r\mathbf{B}. \quad (3.13)$$

Reescrevendo a equação (3.13) em termos das matrizes já definidas, o tensor polar pode ser calculado a partir dos valores das intensidades experimentais e das derivadas do momento de dipolo, $\partial\bar{\mathbf{P}}/\partial Q_i$, pela equação

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_q\mathbf{L}^{-1}\mathbf{UB} \quad (3.14)$$

para as moléculas do grupo pontual de simetria T_d , sendo utilizado o programa TPOLAR¹¹ para o cálculo dos tensores polares.

3.1.2. Invariantes Tensoriais

Como os valores obtidos para os elementos tensoriais dependem fortemente do tipo de sistema de coordenadas escolhido e estes sistemas estão relacionados entre si por transformações de similaridade, a comparação entre o tensor polar atômico de um átomo em uma molécula e o mesmo tipo de átomo em outra molécula (exemplo: H em CH_4 e em SiH_4) é feita por meio de invariantes tensoriais. Ou seja, são propriedades dos tensores que são invariantes sob transformações de similaridade, como re-orientação espacial da molécula em relação ao sistema de coordenadas fixo no espaço. A derivada dipolar média, $\bar{p}_\alpha$, a carga atômica efetiva, $\chi_\alpha^{\text{ef}\ddagger}$, e a anisotropia, β_α^2 , são as invariantes que aparecem comumente na literatura¹³.

A carga efetiva, χ_α^{ef} , é definida por

$$\left(\chi_\alpha^{\text{ef}}\right)^2 = \frac{1}{3}\text{Tr}\left[\mathbf{P}_x^\alpha\left(\mathbf{P}_x^\alpha\right)'\right] \quad (3.15)$$

¹¹ Bassi, A.B.M.S., "Tese de Doutorado", Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1975.

[‡]O sub-índice ef e o formato *italico* são utilizados para diferenciar χ^{ef} de χ , simbologia usada para a eletronegatividade.

¹³ Person, W.B. em "Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy", Person, W.B. e Zerbi, G., Elsevier, Amsterdam, 1982, capítulo 4.

sendo $(\mathbf{P}_x^\alpha)'$ a matriz transposta de $\mathbf{P}_x^\alpha$, e está relacionada à intensidade total pela regra da soma de intensidades¹⁴

$$\sum_i^{3n-6} A_i + \Omega = 974,9 \sum_\alpha^n 3(\chi_\alpha^{\text{ef}})^2 / m_\alpha \quad (3.16)$$

onde Ω é o termo de correção rotacional, m_α a massa atômica em unidades de massa atômica, A_i em km.mol^{-1} e χ_α^{ef} em eletrons.

A derivada dipolar média e a anisotropia são definidas como

$$\bar{p}_\alpha = 1/3 \text{Tr}(\mathbf{P}_x^\alpha) \quad (3.17)$$

e

$$\beta_\alpha^2 = 1/2 \left[(P_{XX} - P_{YY})^2 + (P_{YY} - P_{ZZ})^2 + (P_{ZZ} - P_{XX})^2 + 3(P_{XY}^2 + P_{YZ}^2 + P_{XZ}^2 + P_{ZX}^2 + P_{YX}^2 + P_{ZY}^2) \right] \quad (3.18)$$

onde, por exemplo, $P_{YX} = \frac{\partial \bar{P}_Y}{\partial X_\alpha}$.

Para essas três invariantes apenas duas são independentes, estando relacionadas por

$$(\chi_\alpha^{\text{ef}})^2 = \bar{p}_\alpha^2 + 2/9 \beta_\alpha^2 \quad (3.19)$$

A anisotropia, β_α^2 , é uma medida do afastamento do tensor polar de uma matriz diagonal. Para moléculas tetraédricas a anisotropia do elemento central é nula, conseqüentemente, para esse átomo

$$(\chi_\alpha^{\text{ef}})^2 = \bar{p}_\alpha^2 \quad (3.20)$$

ou seja, os valores de carga efetiva estão diretamente relacionados aos valores das derivadas dipolares médias, neste caso.

¹⁴ King, W.T., Mast, G.B. e Blanchette, P.P., *J. Chem. Phys.*, **56** (1972), 4440.

3.2. ESCOLHA DO SINAL DE $\partial \vec{P}/\partial Q_i$

Na determinação dos tensores polares atômicos para uma molécula à partir dos dados experimentais, faz-se necessária a obtenção da matriz $\mathbf{P}_q$, conforme a equação (3.14). Os elementos desta matriz são as derivadas do momento de dipolo com relação às coordenadas normais, $\partial \vec{P}/\partial Q_i$, que estão relacionadas com o coeficiente de absorção molar no infravermelho pela equação (3.5). Conseqüentemente, para cada valor de intensidade vibracional fundamental ativa no espectro de infravermelho, haverá duas alternativas de sinais das derivadas do momento de dipolo que satisfazem às condições da equação (3.5).

As moléculas CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e SiF_4 , cujos TPA serão calculados à partir de dados experimentais, pertencem ao grupo pontual de simetria T_d , apresentando dois modos normais, triplamente degenerados, ativos no infravermelho. Para cada molécula e cada conjunto de coordenadas normais não-degeneradas, quatro conjuntos de sinais das derivadas do momento de dipolo são possíveis:

++ e -- sinais iguais
-+ e +- sinais diferentes.

Para resolver a questão da ambigüidade dos sinais e determinar a matriz $\mathbf{P}_q$ correta para o cálculo dos TPA, estes TPA são comparados com resultados de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, em um gráfico bi-dimensional, suportado na *análise de componentes principais* e no critério de *invariância isotópica*⁹. Este critério afirma que as derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas normais dependem (na aproximação Born-Oppenheimer) da distribuição de cargas, mas não das massas nucleares, sendo os valores do momento de dipolo iguais para moléculas isotopicamente substituídas, com as coordenadas de simetria igualmente definidas. Conseqüentemente, moléculas isotopicamente relacionadas, devem apresentar tensores polares similares, dentro do erro experimental.

3.2.1. Análise de Componentes Principais¹⁵

Esta metodologia estatística consiste na avaliação de dados multivariados com o efeito de representá-los em forma reduzida num gráfico bi-dimensional, onde os eixos são as *componentes principais* que explicam a maior variância estatística dos dados.

Sendo X uma matriz de dados qualquer, representada graficamente pela figura 1.a, contendo i linhas (objetos) e k colunas (variáveis), pode-se obter de X a seguinte relação matricial

$$X = \mathbf{1} \cdot \bar{X} + X_R \quad (3.21)$$

para $\mathbf{1}$ correspondendo a uma matriz coluna unidade; $\bar{X}$, representada graficamente na figura 1.b, é a matriz linha contendo os valores médios das variáveis $\bar{x}_k$; e X_R a matriz dos resíduos obtida subtraindo-se as médias, $\bar{x}_k$, dos dados originais. A matriz X_R é, na verdade, a matriz X após translação dos dados, sendo a origem a média dos valores x_{ik} , o que corresponde a *centrar os dados na média*.

A obtenção da primeira *componente principal* P_1 é feita ajustando-se uma reta pelo método dos mínimos quadrados dos i pontos no espaço de dimensão k , cuja representação gráfica pode ser vista na figura 1.c. Os coeficientes angulares desta reta em relação a cada uma das variáveis são chamados de *loadings*. Naturalmente, existirão tantos *loadings* quantas forem as variáveis. E as coordenadas de um ponto qualquer, projetado sobre a componente principal P_1 , definem os *escores*.

Matricialmente, pode-se definir, à partir de (3.21)

$$X = \mathbf{1} \cdot \bar{X} + T_1 P_1 + X_{R1}, \quad (3.22)$$

onde T_1 é a matriz coluna contendo os elementos t_{i1} (*escores*); P_1 é a matriz linha contendo os elementos v_{1k} (*loadings*) e X_{R1} é a matriz de resíduos, obtida subtraindo-se cada $\bar{x}_{ik} + t_{i1} \cdot v_{1k}$ de x_{ik} , o que corresponde a remover a direção da componente principal P_1 dos dados originais.

Pelo ajuste de uma segunda reta, ortogonal à primeira *componente principal* e passando pela média dos pontos originais, determina-se a segunda *componente*

¹⁵ Sharaf, M.A., Illman, D.L. e Kowalski, B.R., "Chemometrics", John Wiley & Sons, New York, 1986

principal $\mathbf{P}_2$, como mostrado na figura 1.d. Isto corresponde a, por meio da nova matriz $\mathbf{X}_{R2}$, fazer o ajuste linear sobre os *objetos* dessa matriz. A representação matricial deste novo sistema é

$$\mathbf{X} = \mathbf{1} \cdot \bar{\mathbf{X}} + T_1 \mathbf{P}_1 + T_2 \mathbf{P}_2 + \mathbf{X}_{R2} \quad (3.23)$$

onde $\mathbf{X}_{R2}$ é a nova matriz de resíduos.

Este procedimento pode ser repetido até que a matriz de resíduos seja uma matriz nula ou possua elementos suficientemente pequenos para uma modelagem adequada dos dados. Um novo sistema de coordenadas é então gerado, composto de u eixos, que representam a matriz de dados originais em um espaço u -dimensional. A dimensão u é menor que qualquer das dimensões i, k da matriz original de dados.

De um modo geral, este procedimento consiste na diagonalização da matriz de covariância, $\mathbf{COV}$

$$\mathbf{COV} = \frac{1}{k-1} \mathbf{X}^T \mathbf{X}. \quad (3.24)$$

Quando os dados não são centrados na média, o dado original x_{ik} pode ser modelado como

$$x_{ik} = \sum_{m=1}^u t_{im} v_{mk} \quad (3.25)$$

com v_{mk} (*loading*), o coeficiente angular da componente m em relação à variável k .

O método de análise dos componentes principais tem sido utilizado para correlacionar os valores dos tensores polares obtidos teórica e experimentalmente do CHCl_3 e CDCl_3 ¹⁶ e CH_2F_2 e CD_2F_2 ¹⁷. À partir do gráfico das duas componentes principais que explicam a maior variância dos dados, pode-se ter uma perspectiva de todos os valores possíveis dos tensores polares atômicos obtidos de intensidades experimentais, em relação aos conjuntos de valores teóricos calculados de orbitais moleculares. Este gráfico é, então, utilizado com a finalidade de determinar os sinais corretos de $\partial \vec{P} / \partial Q_i$ e os elementos dos tensores polares atômicos correspondentes.

¹⁶ Suto, E., Ferreira, M.M.C. e Bruns, R.E., *J. Comp. Chem.*, **12** (1991), 885

¹⁷ Suto, E., Bruns, R.E. e Barros, B., *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 976

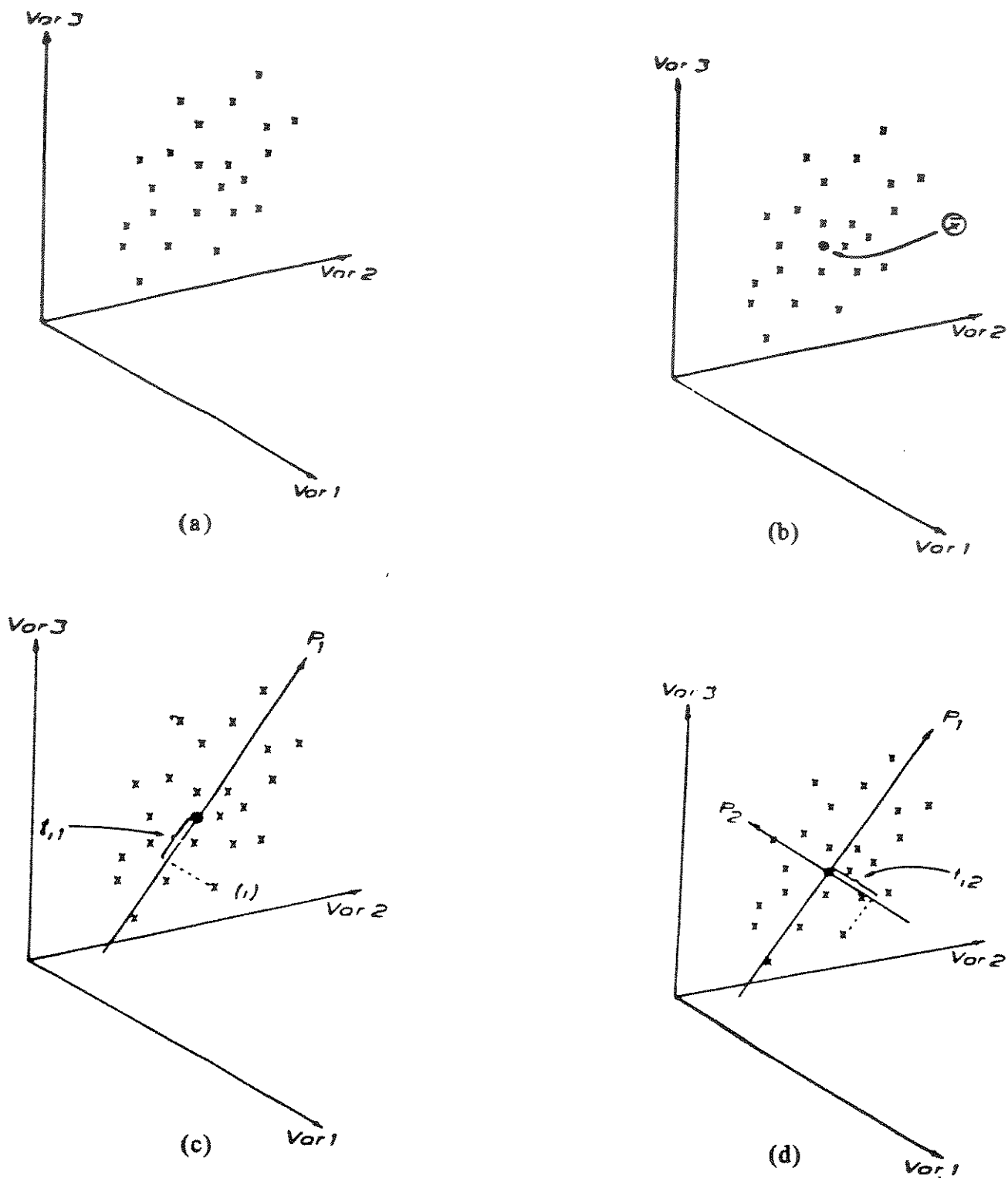


Figura 1. (a) Pontos distribuídos em um espaço tridimensional; (b) Obtenção do valor médio $\bar{x}$; (c) Ajuste de mínimos quadrados para a primeira componente principal, P_1 , cuja reta passa por $\bar{x}$; (d) Segunda componente principal, P_2 , passando por $\bar{x}$, perpendicular a P_1 .

3.2.2. Cálculos *ab initio* dos TPA

Para determinar as soluções corretas dos TPA obtidos à partir de dados experimentais, cálculos de orbitais moleculares *ab initio* foram realizados para as moléculas de CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄ e silanos fluoro-substituídos (SiH₃F, SiH₂F₂, SiHF₃ e SiF₄), utilizando o programa GAUSSIAN 92¹⁸.

Cálculos feitos com as bases LAN (disponíveis no programa GAUSSIAN 92) para GeH₄ e SnH₄ não mostraram-se satisfatórios, devido ao fato de que os valores obtidos para os elementos tensoriais discordavam dos obtidos à partir de dados experimentais, além do que a inclusão do efeito de correlação eletrônica ao nível Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) não implicava numa melhoria, como esperado, desses valores. A utilização de uma base Universal¹⁹ *contraída* ao invés das bases disponíveis no programa GAUSSIAN 92, revelou-se mais adequada para o cálculo dos elementos tensoriais dessas moléculas.

Assim sendo, em todos os cálculos de orbitais moleculares *ab initio* realizados, as funções de base foram fornecidas na entrada do programa. Devido ao tamanho da base Universal usada, a *contração* desta função de base fez-se necessária.

3.2.2.1. Contração da Função de Base

Um dos grandes entraves dos cálculos de Química Quântica ainda é a complexidade numérica dos problemas, em especial a computação de integrais de muitos centros. Em um cálculo SCF (*Self-Consistent Field*) o número de integrais de dois elétrons (um ou mais centros), em um algoritmo otimizado para resolver essas transformações, é proporcional à quinta potência do número de funções atômicas²⁰. Uma alternativa seria computar as *funções adaptadas de simetria* diretamente, evitando a transformação das integrais em *integrais sobre as funções adaptadas de simetria*. Ainda assim haveria o cálculo de integrais redundantes sobre as funções gaussianas ou uma grande listagem das *integrais não-redundantes* seria necessária²¹.

¹⁸ Gaussian 92 (Revision C), M.J. Frisch, J.S. Binkley, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, C.F. Melius, R.L. Martin, J.J.P. Stewart, F.W. Bobrowicz, C.M. Rohlfing, L.R. Kahn, D.J. Defrees, R. Saeger, R.A. Whiteside, D.J. Fox, E.M. Fleuder, J.A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburg, PA, 1992.

¹⁹ Custódio, R., *comunicação particular*.

²⁰ Szabo, A. e Ostlund, N.S., "Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", 1ª edição revisada, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1989, página 164.

²¹ Clementi, E. e Davis, D.R., *J. Comp. Phys.*, 2 (1967), 223.

Para minimizar este problema, reduzindo o número de integrais armazenadas e, conseqüentemente, o custo computacional, as funções gaussianas individuais foram substituídas por combinações lineares adequadas destas funções²². Foram propostas duas alternativas: a primeira consistia em utilizar como conjunto de funções *contraídas* os orbitais atômicos dos átomos separados. O problema residia no fato de que os orbitais atômicos não são uma boa representação dos orbitais moleculares; a segunda alternativa era, à partir das funções gaussianas dos orbitais atômicos, estabelecer um novo conjunto de funções atômicas como combinações lineares adequadas destas funções gaussianas.

Dada uma função de onda gaussiana original ψ'_j (*primitiva*), pode-se estabelecer a função de base contraída ψ_i (*contraída*) como

$$\psi_i = \sum_j \psi'_j C_{ji} \quad (3.26)$$

sendo C_{ji} o *coeficiente de contração* da *primitiva* j na *contraída* i , obtido diretamente do cálculo atômico.

Naturalmente as soluções das equações Hartree-Fock (HF) são afetadas por este procedimento, onde a economia de tempo na solução iterativa é balanceada com a perda de liberdade variacional. Quando a relação entre o número de *primitivas* e o de *contraídas* é próxima a 2, pouca exatidão é perdida e a redução do número de integrais é inversamente proporcional a este valor²³.

As gaussianas são obtidas por otimização da energia em cálculos atômicos²⁴ e contraídas de acordo com o esquema *segmentado*²³ ou *geral*²⁵. Uma das limitações do esquema de contração *segmentado* é o fato de que uma dada função *primitiva* não pode pertencer a mais do que uma função contraída. Neste esquema, uma receita para a utilização em cálculos moleculares, é a não contração das funções do tipo *s*, *p*, *d*, etc., que estão concentradas em regiões de valência e das *primitivas* que apresentam pesos significativamente diferentes em relação a outras funções no grupo²⁶.

²² Clementi, E., *IBM Res. Develop.*, 9 (1965), 2. Esta referência é citada²¹ como sendo onde o procedimento é inicialmente sugerido.

²³ Dunning Jr., T.H., *J. Chem. Phys.*, 53 (1970), 2823.

²⁴ Huzinaga, S., *J. Chem. Phys.*, 42 (1965), 1293.

²⁵ Raffanetti, R.C., *J. Chem. Phys.*, 58 (1973), 4452.

²⁶ Dunning Jr., T.H., *Chem. Phys. Lett.*, 7 (1970), 423.

Para a contração do conjunto de bases atômicas *primitivas* (9s5p/4s)[†] pelo esquema *segmentado* para a molécula de água²³ foram propostos outros cinco conjuntos de funções de base [3s2p/2s], [4s2p/2s], [4s3p/2s], [5s3p/2s] e [5s3p/3s]. A *perda de energia* observada no cálculo da energia total HF quando comparadas [3s2p/2s] e [5s3p/3s] em relação à base original descontraída (9s5p/4s) é inversamente proporcional ao número de primitivas que são consideradas como bases individuais. Ou seja, a *perda de energia* em [3s2p/2s] é maior que em [5s3p/3s].

No esquema de contração *geral*, a contração é tal que todas as funções *primitivas* devem contribuir em cada uma das várias funções de base contraídas. Para a molécula de água, uma contração *geral* levaria, por exemplo, (9s5p/4s) a [2s1p/1s]. Assim sendo, na contração *geral* o número de funções contraídas deve ser o menor possível²⁵.

Normalmente existe um tamanho de contração *ótimo* para uma determinada base *primitiva*. Esta situação é caracterizada quando uma posterior contração resulta em perda excessiva de exatidão e qualquer flexibilização do conjunto de base leva a uma melhoria desprezível nas funções de onda molecular²³. Tendo em vista melhores resultados obtidos com o esquema de contração *segmentada*, a base Universal¹⁹ foi contraída sob essa metodologia.

3.2.2.2. Contração da Base Universal

A base Universal utilizada é composta por 20 funções gaussianas, sendo 8 *s*, 8 *p* e 4 *d*, (8s8p4d), na camada de valência, com os elétrons internos substituídos por um *pseudo-potencial* ECP²⁸ (*Effective Core Potential*). Dois tipos de *pseudo-potenciais* foram utilizados: HW e SBK (disponíveis nos programas GAUSSIAN 92¹⁸ e GAMESS²⁹). Resultados de cálculos de orbitais moleculares *ab initio* não evidenciaram diferenças significativas entre os TPA obtidos a partir de *pseudo-potenciais* diferentes. À exceção de SiH₄, todos os cálculos apresentados com a base Universal foram realizados com o *pseudo-potencial* HW.

[†]a notação entre parêntesis refere-se à função de base não contraída, enquanto que o uso de colchetes refere-se à função de base contraída.

²⁸ ver por exemplo Wadt, W.R. e Hay, P.J., *J. Chem. Phys.*, **82** (1985), 270, 284 e 299.

²⁹ Dupuis, M., Spangler, D. e Wendoloski, J.J., National Source for Computations in Chemistry, Software Catalog, Universidade da Califórnia, Berkeley, CA (1980), programa QG01.

A contração da função de base pelo método *segmentado* foi feita da seguinte maneira:

- i. Cálculo atômico MCSCF (*Multi-Configuration Self-Consistent Field*) do elemento central, no programa GAMESS, para a obtenção dos orbitais naturais;
- ii. Os orbitais naturais são utilizados como os coeficientes de contração da função de base no cálculo molecular;
- iii. A segmentação da função de base primitiva consiste da escolha de uma combinação linear adequada de modo que a diferença da energia total HF da molécula calculada com a base original não-contraída e com a base contraída seja, aproximadamente, de 1mHartree. Ou seja, de modo que a *perda de energia* seja desprezível.

Os valores de energia total HF obtidas no programa GAMESS para o cálculo de SiH₄, GeH₄ e SnH₄ para as funções de base contraída e não-contraída constam da tabela 1, sendo (5s5p1d) a base utilizada para o átomo de hidrogênio.

Tabela 1 - Valores de energia total HF (em Hartrees) para SiH₄, GeH₄ e SnH₄ com a base Universal contraída e não contraída.

	Energia Total HF/Hartree	
	(8s8p4d/5s4p1d)	[4s4p4d/5s4p1d]
SiH ₄	-6.096918	-6.096687
GeH ₄	-5.963498	-5.963171
SnH ₄	-5.548748	-5.548297

Apesar de todas as contrações da função de base original resultarem em um padrão de contração similar para o elemento central, ou seja (8s8p4d) → [4s4p4d], as segmentações das funções *s* e *p* para Sn em SnH₄ são diferentes daquelas para Si e Ge. Isto ocorre porque os coeficientes de contração que multiplicam cada primitiva vêm do SCFAO (*Self-Consistent Field Atomic Orbital*) no qual eles têm maior grandeza. Conseqüentemente, a combinação de *primitivas* usadas em uma função de base contraída não deve ter relação direta à combinação das mesmas *primitivas* em um SCFAO diferente²⁵. Para o cálculo dos fluorossilanos e metano a base utilizada para os átomos de flúor e carbono foi [4s2p]³⁰ sem *pseudo-potencial*.

³⁰ Giordan, M., "Tese de Mestrado", Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1992, páginas 112 e 115.

3.3. Eletronegatividade e Modelo de Equalização

A eletronegatividade foi inicialmente definida³¹ como a tendência com a qual um átomo em uma molécula atrai os elétrons. Este conceito foi ampliado e definido como³²

$$\chi = \frac{1}{2}(PI + AE) \quad (3.27)$$

sendo χ a eletronegatividade, PI o potencial de ionização e AE a afinidade eletrônica. Este conceito é uma média de uma propriedade sobre uma faixa de ionização, ao invés de ser uma propriedade do átomo neutro, uma vez que os valores obtidos pela equação (3.27) representam uma média da energia de ligação dos elétrons externos em um átomo e seu íon negativo correspondente.

Em seguida, o conceito da *equalização* da eletronegatividade³³ afirmava que durante a formação de uma ligação química, os elétrons sofreriam igual atração se os átomos fossem ajustados de modo a equalizar a eletronegatividade durante o processo de combinação para a formação da ligação química. Ou seja, a eletronegatividade do átomo depende do *ambiente* desse átomo na molécula.

Relacionando a energia total (E) de todos os elétrons ao redor do núcleo de número atômico Z , sendo E obtida a partir dos valores de afinidade eletrônica e do potencial de ionização, com n , onde n é o número de elétrons ao redor do núcleo menos o número atômico ($n = n - Z$), a eletronegatividade passou a ser definida³⁴ como o negativo da tangente do gráfico de E x n , no ponto $n = 0$,

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{n=0}, \quad (3.28)$$

para a energia dos átomos em vários estados de ionização definida como um funcional de n

$$E(n) = a n + b n^2 + c n^3 + d n^4. \quad (3.29)$$

³¹ Pauling, L., "The Nature Of The Chemical Bond", 3ª ed., Cornell University Press, 1960, capítulo 4.

³² Mulliken, R.S., *J. Chem. Phys.*, **2** (1934), 782.

³³ Sanderson, R.T., *J. Chem. Educ.*, **31** (1954), 2.

³⁴ Iczkowski, R.P. e Margrave, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961), 3547.

Como as contribuições para $E(n)$ vêm principalmente dos coeficientes a e b , a equação (3.29) pode ser aproximada para

$$E(n) = an + bn^2. \quad (3.30)$$

Baseado na definição inicial da eletronegatividade³¹ e suportado na equação (3.28), a *eletronegatividade do orbital*³⁵ foi definida, de modo análogo, como uma medida da tendência de um átomo, como deve existir também em uma molécula, em atrair um elétron em um dado orbital para si. Assim sendo

$$\chi_j = - \left(\frac{\partial E}{\partial n_j} \right) \quad (3.31)$$

sendo χ_j a *eletronegatividade do orbital j*, e a energia E dependendo do número de elétrons no orbital j , n_j , melhor ajustada como

$$E(n_j) = a + bn_j + cn_j^2, \quad n_j = 0, 1 \text{ e } 2. \quad (3.32)$$

Quando n_j é igual a 1, o valor obtido pela inclinação da curva resultante, ou seja a *eletronegatividade do orbital*, é idêntico ao obtido pela equação (3.27). O que quer dizer que a eletronegatividade definida por Mulliken³² é um caso particular da *eletronegatividade do orbital*.

Quando a eletronegatividade foi avaliada sob o ponto de vista do funcional de densidade³⁶, verificou-se³⁷ que a eletronegatividade era igual para todos os orbitais em um átomo ou molécula no estado fundamental e o potencial químico μ , obtido pela teoria do funcional de densidade era equivalente à *eletronegatividade do orbital*

$$\chi = -\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{pe} \quad (3.33)$$

sendo pe o potencial externo de uma partícula. Quer dizer, todos os orbitais naturais têm o mesmo potencial químico, conseqüentemente todas as *eletronegatividades dos orbitais* são iguais. De um modo análogo à termodinâmica

³⁵ (a) Hinze, J. e Jaffé, H.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962), 540; (b) Hinze, J., Whitehead, M.A. e Jaffé, H.H., *ibid*, **85** (1963), 148; (c) Hinze, J. e Jaffé, H.H., *J. Phys. Chem.*, **67** (1963), 1501.

³⁶ Hohenberg, P. e Kohn, W., *Phys. Rev. Sec. B*, **136** (1964), 864.

³⁷ Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M. e Palk, W.E., *J. Chem. Phys.*, **68** (1978), 3801.

macroscópica, os elétrons se distribuem entre os orbitais de tal forma a igualar o potencial químico.

Substituindo n pela carga parcial δ_α , a energia E do átomo α , definida na equação (3.30), pode ser reescrita como

$$E_\alpha(\delta_\alpha) = a\delta_\alpha + \frac{b}{2}\delta_\alpha^2 \quad (3.34)$$

onde a é a *eletronegatividade inerente* e b o *coeficiente de carga*, definidos por

$$a = \frac{PI + AE}{2} \quad \text{e} \quad b = PI - AE \quad (3.35)$$

sendo AE a *afinidade eletrônica* e PI o *potencial de ionização*. A eletronegatividade do orbital é agora, nesta notação, redefinida como

$$\chi_\alpha = \frac{dE_\alpha}{d\delta_\alpha} = a + b\delta_\alpha \quad (3.36)$$

Estimar a transferência de cargas entre dois átomos consiste em igualar as funções de eletronegatividade³⁸, definidas para cada átomo segundo a equação acima. Para a molécula de SiH_4 , por exemplo, tem-se que $4\delta_H + \delta_{Si} = 0$. Substituindo-se os valores de χ ³⁹ para H e Si, obtém-se, então, os valores da carga parcial resultante do ganho ou da perda de elétrons (δ_α).

Este modelo foi utilizado para interpretar as intensidades vibracionais de metanos halo-substituídos¹, obtendo uma relação linear entre a derivada dipolar média $\bar{p}_C$ e a carga parcial δ_C no átomo de carbono. No entanto, como será abordado adiante, esta relação não é obedecida quando este modelo é aplicado para os fluorossilanos, cujo ajuste, ao invés de linear, é quadrático entre as variáveis $\bar{p}_{Si}$ e δ_{Si} .

Estimando as cargas em equilíbrio em uma molécula, as mudanças na energia atômica como função da carga³⁴ foram utilizadas para estabelecer o modelo de *equilíbrio de cargas*⁴⁰ (QEq), cuja energia é dada pela equação (3.34). Neste caso, ao invés de δ , será utilizado q , para diferenciar a metodologia empregada. Os termos a e b são referidos como χ_A^0 e J_{AA}^0 , respectivamente. O

³⁸ Huheey, J.E., *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 3284.

³⁹ Escala de eletronegatividade de Mulliken³².

⁴⁰ Goddard III, W.A. e Rappé, A.K., *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 3358.

primeiro é a eletronegatividade do átomo A , e o segundo termo a repulsão de Coulomb entre dois elétrons no orbital ϕ_A . Estes termos não são definidos fora da faixa que corresponde à camada de valência eletronicamente vazia ou preenchida. A equação (3.34), de acordo com a nova formulação pode ser escrita como

$$E_A(q) = E_{A0} + \chi_A^o q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^o q_A^2 \quad (3.37)$$

para E_{A0} a energia atômica em $q = 0$,

Em um sistema contendo n átomos quaisquer, o funcional de cargas pode ser definido por

$$E_q(q_1 \dots q_n) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^o q_A) + \frac{1}{2} \sum_{A,B} q_A q_B J_{AB} \quad (3.38)$$

com J_{AB} representando a interação de Coulomb entre as cargas nos centros A e B . Este potencial de Coulomb corresponde a

$$J_{AB}(r_{AB}) = \frac{14,4}{r_{AB}} \quad (3.39)$$

sendo r_{AB} a distância entre os centros A e B em angstrons (J em eletrôn-volt).

Logo

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_A} \right) = \chi_A(q_1 \dots q_n) = \chi_A + J_{AA}^o q_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} q_B \quad (3.40)$$

sendo χ_A uma função das cargas em todos os átomos. As n equações simultâneas para o equilíbrio auto-consistente de cargas são montadas com as $n-1$ condições

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_n \quad (3.41)$$

e com a condição para a carga total

$$q_{tot} = \sum_{\alpha=1}^n q_{\alpha} \quad (3.42)$$

Os valores de cargas atômicas obtidas pelo modelo de *equilíbrio de cargas* (QEq) foram, também, utilizados para interpretar as intensidades vibracionais do espectro de infravermelho dos metanos halo-substituídos⁶ à partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, cuja relação linear obtida entre $\bar{p}_C$ e q_C confirmam o modelo de eletronegatividade proposto. Este modelo também é verificado para os fluorossilanos quando $\bar{p}_{Si}$ e q_{Si} são correlacionados entre si.

4. CÁLCULOS

Os tensores polares atômicos obtidos através de dados experimentais foram calculados com os programas GVIB e TPOLAR¹¹. Os cálculos de orbitais moleculares *ab initio* foram realizados com os programas GAUSSIAN 92¹⁸ e GAMESS²⁹ (este último na contração da base Universal). Todos os cálculos foram executados em estações de trabalho IBM RISC 6000 no Instituto de Química e no Centro de Computação (CENAPAD), da Unicamp,.

5. TENSORES POLARES PARA OS HIDRETOS DO GRUPO IV E SiF₄

5.1. À Partir de Intensidades Vibracionais do Infravermelho

O cálculo dos TPA à partir dos dados experimentais pode ser dividido em três partes:

- i. Obtenção da matriz $\mathbf{G}$;
- ii. Obtenção da matriz $\mathbf{L}^{-1}$;
- iii. Obtenção dos TPA para cada conjunto de sinais de $\partial \vec{P} / \partial Q_i$.

A matriz $\mathbf{G}$ é definida pelos elementos G_{ij} ⁴¹ de modo que

$$G_{ij} = \sum_{\alpha} b_i^{\alpha} \cdot b_j^{\alpha} / m_{\alpha} \quad (5.1)$$

m_{α} corresponde à massa do átomo α e os coeficientes b_i^{α} são os elementos da matriz $\mathbf{B}$. Esta matriz relaciona as coordenadas internas $\mathbf{R}$ às coordenadas cartesianas do átomo α , conforme a equação (3.11).

Para a obtenção da matriz $\mathbf{G}$ são fornecidos ao programa TPOLAR a geometria no equilíbrio da molécula, as coordenadas internas, as massas atômicas e a matriz $\mathbf{U}$, montada com base nas coordenadas de simetria interna utilizadas. No apêndice II consta um exemplo de entrada para o cálculo da matriz $\mathbf{G}$ para a molécula de CH₄. As coordenadas de simetria, geometria e os comprimentos de ligação constam do apêndice I.

Uma vez obtida, a matriz $\mathbf{G}$ juntamente com as frequências observadas no espectro de infravermelho e as constantes de força obtidas nas coordenadas de simetria adequadas, são utilizadas para o cálculo da matriz $\mathbf{L}^{-1}$. Os elementos desta matriz, tabela 2, são usados para converter os valores de $\partial \vec{P} / \partial Q_i$ em valores do tensor polar. Quando da obtenção da matriz $\mathbf{L}^{-1}$ pelo programa GVIB, o campo de força empregado é verificado se satisfaz à equação secular vibracional. Ou seja, todos os campos de força obtidos da literatura satisfizeram à essa condição. As frequências e as constantes de força constam do apêndice I, enquanto que um exemplo para o cálculo da matriz $\mathbf{L}^{-1}$, usando o programa GVIB, para a molécula de CH₄ consta do apêndice III.

⁴¹ Wilson Jr., E.B., *J. Chem. Phys.*, 7 (1939), 1047.

Tabela 2 - Elementos da matriz L^{-1}

	CH₄		SiH₄		GeH₄		SnH₄		SiF₄	
	S_3	S_4	S_3	S_4	S_3	S_4	S_3	S_4	S_3	S_4
Q_3	0,9557	-0,0211	0,9794	-0,0983	0,9949	-0,0315	0,9980	-0,0307	2,8704	-0,0307
Q_4	-0,0994	0,6472	0,0805	0,6724	0,0196	0,6965	0,0279	0,7013	2,4770	2,4770
	CD₄		SiD₄		GeD₄		SnD₄			
	S_3	S_4	S_3	S_4	S_3	S_4	S_3	S_4		
Q_3	1,2851	-0,0062	1,3652	-0,1272	1,3953	-0,0400	1,4040	-0,0410		
Q_4	-0,3048	0,8585	0,0262	0,9172	-0,0115	0,9685	0,0152	0,9811		

A matriz L^{-1} relaciona as coordenadas de simetria às coordenadas normais, equação (3.7), que pode ser estendida para as equações

$$Q_3 = L_{11}^{-1}S_3 + L_{21}^{-1}S_4 \quad (5.2a)$$

$$Q_4 = L_{12}^{-1}S_3 + L_{22}^{-1}S_4. \quad (5.2b)$$

Substituindo os valores dos elementos da matriz L^{-1} , tabela 2, nas equações (5.2), tem-se que à exceção de Q_4 para SiF_4 , as coordenadas normais são representadas basicamente pela coordenada de simetria correspondente. Ou seja, S_3 para a coordenada Q_3 e S_4 para Q_4 . Os modos normais são praticamente puros e essa tendência vai aumentando no sentido $CH_4 \Rightarrow SnH_4$, devido à diferença entre as massas atômicas do hidrogênio e do elemento central. Já para o SiF_4 , a coordenada normal Q_4 apresenta uma grande contribuição tanto de S_3 quanto de S_4 , uma vez que a diferença entre as massas atômicas de Si e F não é tão grande quanto entre Si e H, caracterizando uma mistura das coordenadas de simetria em Q_4 .

Para os cálculos dos tensores polares atômicos, são utilizados, além da matriz L^{-1} , o termo $3c^2/N\pi d_i$, equação (3.5), os valores das intensidades vibracionais do espectro de infravermelho e os termos já definidos para o cálculo da matriz G . Estes valores, bem como simetria, geometria molecular e orientação foram mantidos constantes para todos os cálculos. As intensidades constam do apêndice I. No apêndice IV está um exemplo de entrada dos dados no programa TPOLAR para o cálculo dos TPA para a molécula de CH_4 .

A matriz $\mathbf{P}_q$ para estas moléculas é, efetivamente, 3×2 , uma vez que apenas os dois modos normais ativos no infravermelho são utilizados no cálculo dos TPA. Estes modos normais pertencem ao subgrupo F_2 triplamente degenerado. Neste caso, o tensor polar para o elemento central é uma matriz diagonal que pode ser representada apenas pelo elemento tensorial $\mathbf{P}_{xx}^{(\alpha)}$.

Os elementos tensoriais para os átomos substituintes estão relacionados entre si por transformações rotacionais, de modo que os valores dos tensores polares para um único átomo são suficientes para descrever completamente a dependência do sinal das derivadas do momento de dipolo. Para SiH_4 e SiD_4 , cuja simetria usada foi C_{3v} , apenas os elementos tensoriais $\mathbf{P}_{xx}$ e $\mathbf{P}_{zz}$ são suficientes. Para as outras moléculas, simetria T_d , apenas $\mathbf{P}_{xx}$ e $\mathbf{P}_{xy}$.

Com isto, todos os TPA calculados em cada conjunto de sinais das derivadas do momento de dipolo para as moléculas em estudo constam do apêndice V. Apenas os tensores polares para o elemento central e para um dos átomos substituintes são mostrados, por razões já definidas acima.

5.2. À Partir de Cálculos de Orbitais Moleculares *ab initio*

A qualidade de uma propriedade qualquer obtida como resultado de um cálculo molecular depende, basicamente, da utilização de uma função de base adequada para representar os orbitais, além da inclusão do efeito de correlação eletrônica. As funções de base utilizadas, exceto [4s2p] para carbono e flúor, incluíam funções de polarização do tipo *d*. A inclusão do efeito de correlação eletrônica (MP2), de um modo geral, apresentou melhores resultados para os elementos tensoriais, à exceção de SnH_4 . Para os fluorossilanos este efeito não foi incluído.

No que se refere aos cálculos feitos utilizando a base Universal, a inclusão do *pseudo-potencial* HW levou a melhores resultados quando comparados aos obtidos com o SBK, exceto para SiH_4 . Há de se comentar que quando a única alteração na função de base é o *pseudo-potencial*, HW ou SBK, os resultados não são discordantes. Quer dizer, a escolha dos sinais das derivadas do momento de dipolo para a definição dos TPA cujas respostas apresentam significado físico será a mesma, independentemente se o *pseudo-potencial* utilizado for HW ou SBK.

Os tensores polares obtidos constam do apêndice VI, sendo que para SiHF_3 , SiH_2F_2 e SiH_3F , apenas o tensor polar para o átomo de silício é incluído. Para as outras moléculas segue-se o modelo do apêndice V.

5.3. Componentes Principais dos TPA

Com base nos dados dos apêndices V e VI foram obtidos os gráficos das componentes principais, conforme o procedimento do item (3.2.1), para os hidretos do grupo IV e SiF_4 , figuras 2, 3, 4, 5 e 6. Pelos gráficos pode-se concluir que, à exceção de CH_4 e CD_4 , todas as outras moléculas apresentam sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo. Este resultado para CH_4 e CD_4 está em perfeito acordo com resultados já obtidos⁴².

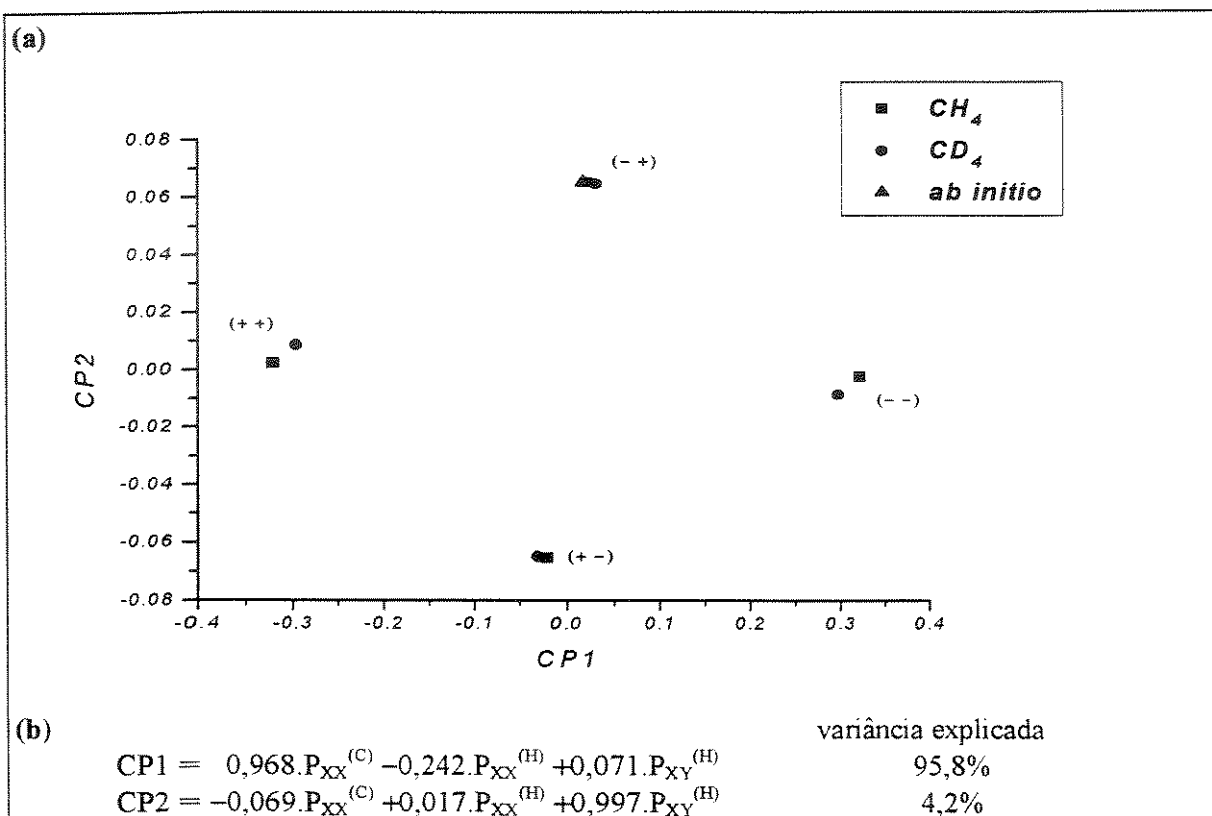


figura 2 - (a) gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais de CH_4 e CD_4 obtidos à partir de intensidades vibracionais no infravermelho e de cálculos *ab initio*; (++) e (--) correspondendo aos sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo e (-+) e (+-) correspondendo aos sinais opostos; *ab initio* refere-se ao cálculo para CH_4 com a função de base [4s2p/5s4p1d]; **(b)** equações dos componentes principais, com a variância explicada por cada componente.

⁴² Heicklen, J., *Spectrochim. Acta*, 17 (1961), 201.

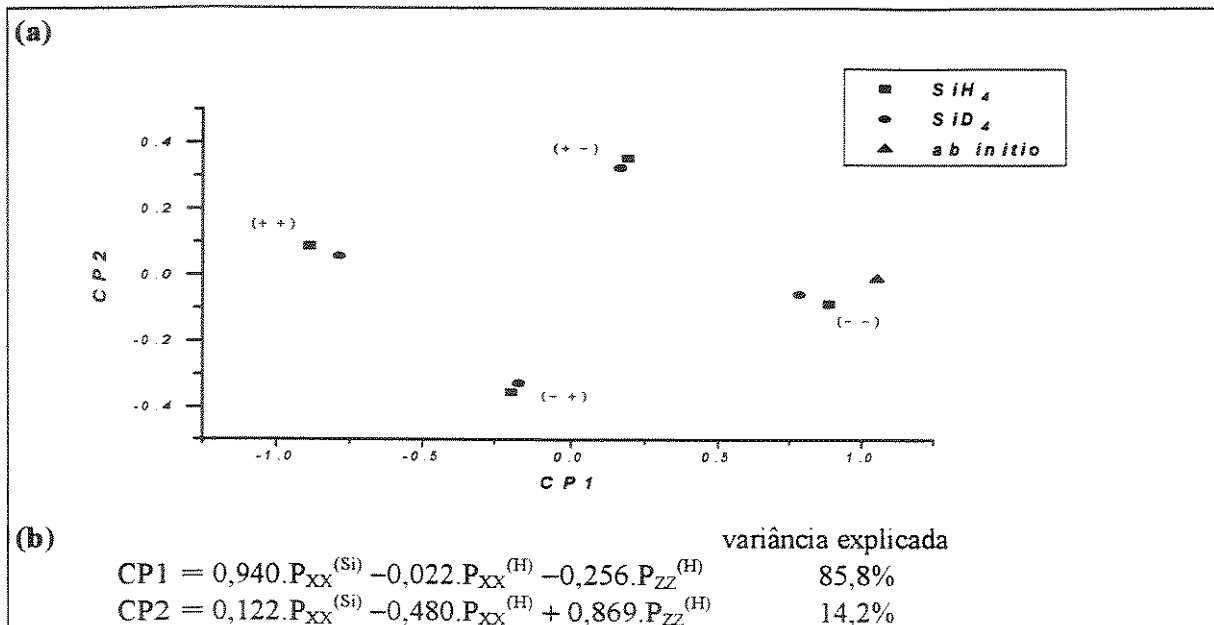


figura 3 - (a) gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais de SiH_4 e SiD_4 obtidos à partir de intensidades vibracionais no infravermelho e de cálculos *ab initio*; (+ +) e (- -) correspondendo aos sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo e (- +) e (+ -) correspondendo aos sinais opostos; *ab initio* refere-se ao cálculo para GeH_4 com a função de base [8s8p4d/5s4p1d]; **(b)** equações dos componentes principais, com a variância explicada por cada componente.

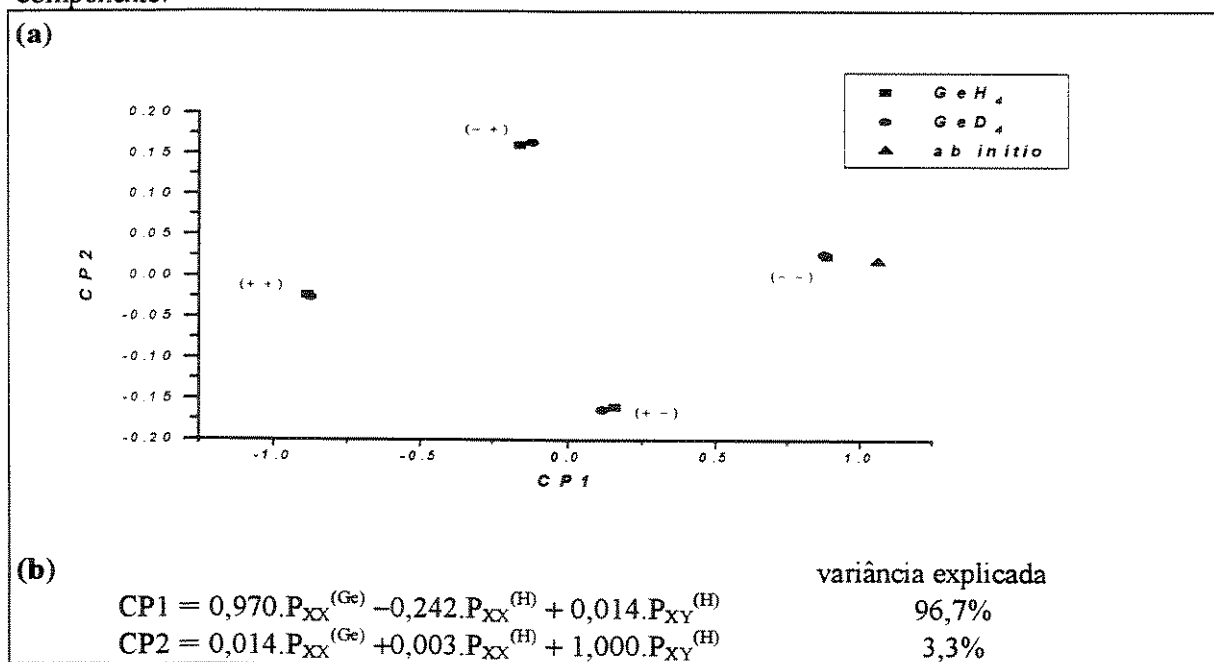


figura 4 - (a) gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais de GeH_4 e GeD_4 obtidos à partir de intensidades vibracionais no infravermelho e de cálculos *ab initio*; (+ +) e (- -) correspondendo aos sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo e (- +) e (+ -) correspondendo aos sinais opostos; *ab initio* refere-se ao cálculo para GeH_4 com a função de base [8s8p4d/5s4p1d]; **(b)** equações dos componentes principais, com a variância explicada por cada componente.

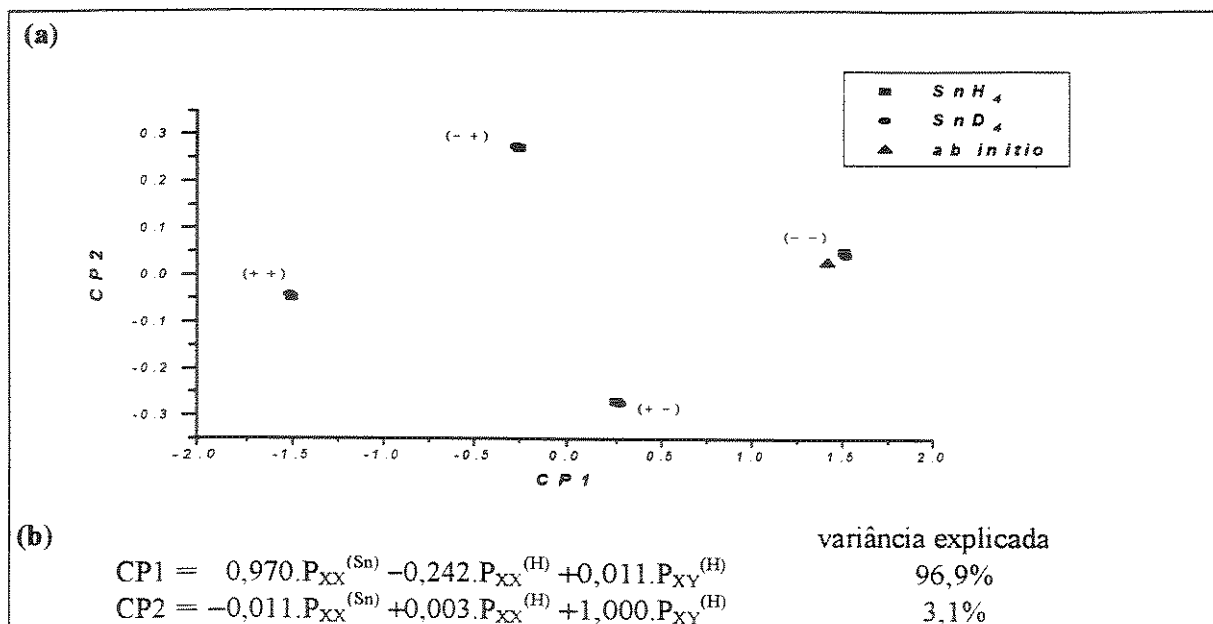


figura 5 - (a) gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais de SnH_4 e SnD_4 obtidos à partir de intensidades vibracionais no infravermelho e de cálculos *ab initio*; (+ +) e (- -) correspondendo aos sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo e (- +) e (+ -) correspondendo aos sinais opostos; *ab initio* refere-se ao cálculo para SnH_4 com a função de base [8s8p4d/5s4p1d]; **(b)** equações dos componentes principais, com a variância explicada por cada componente.

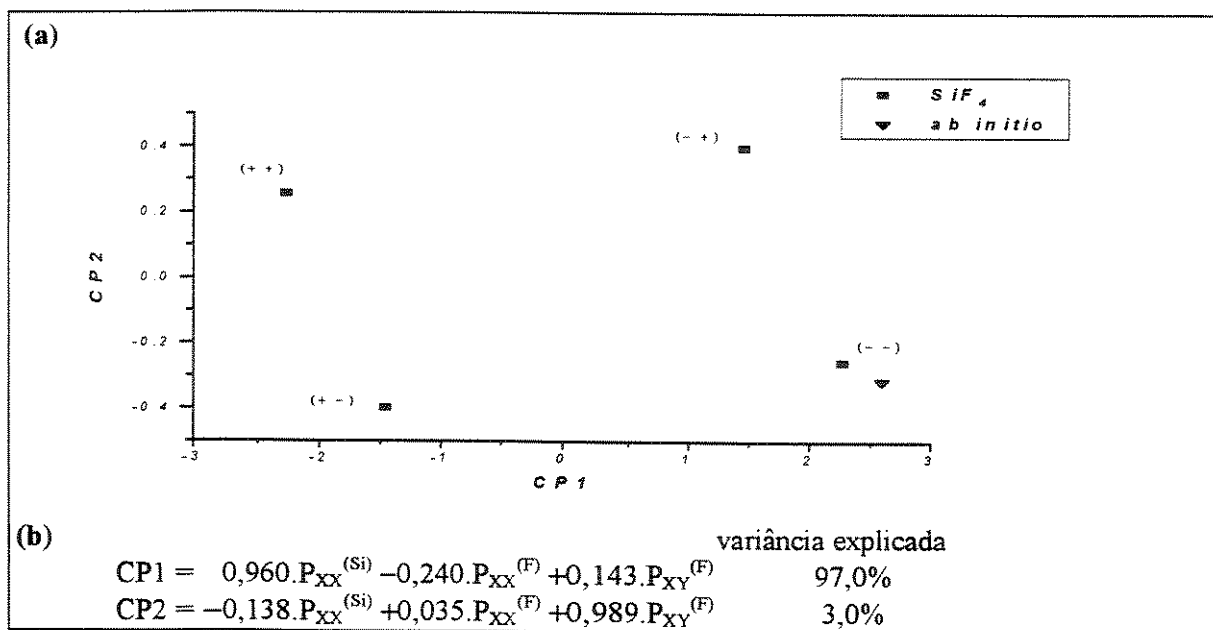


figura 6 - (a) gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais de SiF_4 obtidos à partir de intensidades vibracionais no infravermelho e de cálculos *ab initio*; (+ +) e (- -) correspondendo aos sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo e (- +) e (+ -) correspondendo aos sinais opostos; *ab initio* refere-se ao cálculo para SiF_4 com a função de base [8s8p4d/4s2p]; **(b)** equações dos componentes principais, com a variância explicada por cada componente.

Pelas equações das variâncias explicadas por cada componente principal, verifica-se que em todos os casos a primeira componente, CP1, explica cerca de 90% da variância dos elementos tensoriais e que essa componente é descrita principalmente pelo termo $P_{XX}^{(\alpha)}$. O que significa afirmar que os sinais das derivadas do momento de dipolo para estas moléculas estão em grande parte relacionados a esse termo.

Os elementos dos tensores polares resultantes desta escolha constam da tabela 3. As invariantes tensoriais para estas moléculas são automaticamente determinadas, já que para o grupo pontual de simetria T_d , $(\chi_c^{ef})^2 = \bar{p}_\alpha^2$, e $\beta_\alpha^2 = 0$, para α o elemento central, conforme a equação (3.20). Sendo a derivada dipolar média definida pela equação (3.17), e o tensor polar para o elemento central uma matriz diagonal, tem-se que os valores de $P_{XX}^{(\alpha)}$ da tabela 3 representam, também, as medidas da derivada dipolar média e da carga efetiva para estes elementos.

Tabela 3 - Tensores polares atômicos (e) resultantes da escolha do sinal das derivadas do momento de dipolo

		$P_{XX}^{(\alpha)}/e$	$P_{XX}^{(H,F)}/e$	$P_{XY}^{(H,F)} P_{ZZ}^{(H)}/e$
CH ₄	so	$\pm 0,0155$	$\pm 0,0039$	$\pm 0,0666$
CD ₄	so	$\pm 0,0250$	$\pm 0,0062$	$\pm 0,0668$
SiH ₄	si	$\pm 0,8237$	$\pm 0,1573$	$\pm 0,3032$
SiD ₄	si	$\pm 0,7320$	$\pm 0,1487$	$\pm 0,2516$
GeH ₄	si	$\pm 0,8589$	$\pm 0,2147$	$\pm 0,0363$
GeD ₄	si	$\pm 0,8499$	$\pm 0,2125$	$\pm 0,0390$
SnH ₄	si	$\pm 1,4605$	$\pm 0,3651$	$\pm 0,0665$
SnD ₄	si	$\pm 1,4708$	$\pm 0,3677$	$\pm 0,0599$
SiF ₄	si	$\pm 2,2153$	$\pm 0,5538$	$\pm 0,0703$

α = elemento central; $P_{XX}^{(H,F)}$ refere-se a $P_{XX}^{(H)}$ para os hidretos e $P_{XX}^{(F)}$ para SiF₄;

$P_{XY}^{(H,F)}|P_{ZZ}^{(H)} \equiv P_{XY}^{(H,F)}$ exceto para SiH₄ e SiD₄, neste caso a notação é $P_{ZZ}^{(H)}$.

si = sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo

so = sinais opostos para as derivadas do momento de dipolo

À exceção do metano, a escolha das derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas normais, tabela 3, indica que estes sinais devem ser iguais. Esta escolha de sinais para o metano está em perfeito acordo com a literatura⁴² e com o *critério de estiramento da ligação CH*⁴³. Para este critério o vetor momento de dipolo é induzido pelo deslocamento dos átomos de hidrogênio na direção contrária ao estiramento da ligação. Para o estiramento da ligação CH estes sinais indicam que um fluxo de carga eletrônica deve resultar em direção ao átomo de hidrogênio.

⁴³ Kondo, S. e Koga, Y. *J. Chem. Phys.*, **69** (1978), 4022.

6. Modelo de Eletonegatividade

O modelo de equalização da eletonegatividade³³, seção 3.3, foi utilizado para interpretar as intensidades vibracionais do espectro de infravermelho dos metanos halo-substituídos¹ com base na relação linear obtida entre a derivada dipolar média $\bar{p}_C$, e a carga parcial δ_C , para o átomo de carbono. Este modelo, quando aplicado aos fluorossilanos, com os valores de $\bar{p}_{Si}$ obtidos de resultados de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, não revela um comportamento análogo ao obtido para os metanos similares, conforme a figura 7, cuja relação entre $\bar{p}_{Si}$ e δ_{Si} ajusta-se melhor ao modelo quadrático do que ao linear.

Isto decorre, provavelmente, de um aumento do caráter iônico das ligações dos fluorossilanos quando comparados aos metanos similares, uma vez que o modelo de equalização da eletonegatividade despreza as energias que decorrem das interações eletrostáticas. Valores do caráter iônico percentual obtidos pela equalização da eletonegatividade são menores que os experimentais obtidos a partir de constantes de acoplamento quadrupolar⁴⁴.

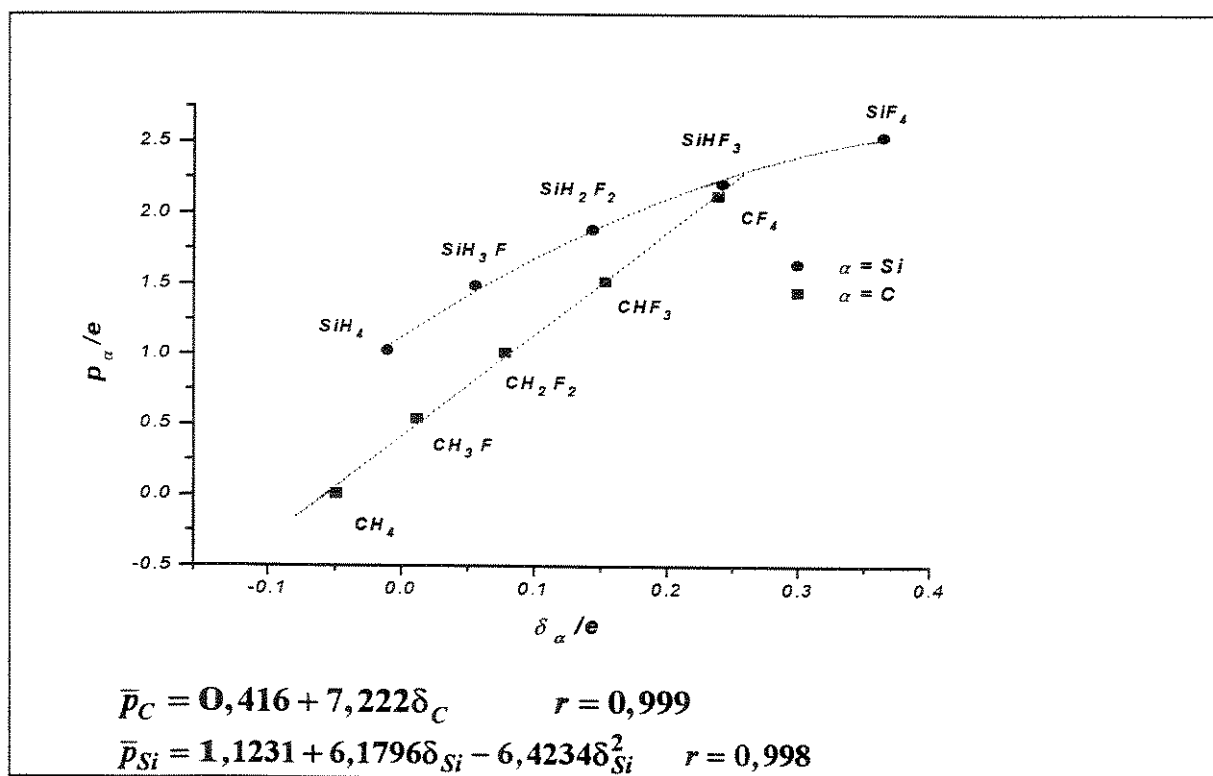


figura 7 - Gráfico da relação entre $\bar{p}_\alpha$ e δ_α , com $\alpha = C$ ou Si .

⁴⁴ Iczkowski, R.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964), 2329.

Os valores de $\bar{p}_\alpha$ ($\alpha = \text{C}$ ou Si), bem como os de carga obtidos para os átomos de flúor pelos modelos de equalização da eletronegatividade e equilibração de cargas, além das eletronegatividades médias^{35a} dos átomos substituintes constam da tabela 4. Todos os valores calculados para $\bar{p}_{\text{Si}}$ foram realizados no nível HF e constam do apêndice VI, à exceção de $\bar{p}_{\text{Si}}$ para SiH_4 . Uma descrição das funções de base utilizadas para os cálculos dos fluoro-silanos consta da seção 3.2.2.

Tabela 4 - Derivadas dipolares médias para os elementos centrais $\bar{p}_\alpha$ ($\alpha = \text{C}$ ou Si), cargas obtidas pelos modelos de equalização da eletronegatividade, δ_α , e equilibração de cargas, q_α , e eletronegatividades médias para os átomos substituintes, $\bar{E}_\gamma$.

	$\bar{p}_\alpha / e$	δ_α / e	q_α / e	q_F / e	$\bar{E}_\gamma / e.V.$
CH₄	0,01*	-0,05	-0,54		7,18
CH₃F	0,54*	0,01	0,09	-0,55	8,43
CH₂F₂	1,01*	0,08	0,65	-0,49	9,68
CHF₃	1,52*	0,15	1,15	-0,44	10,93
CF₄	2,12*	0,24	1,59	-0,40	12,18
SiH₄	1,03**	-0,01	0,17		7,18
SiH₃F	1,49***	0,06	0,65	-0,64	8,43
SiH₂F₂	1,89***	0,14	1,15	-0,61	9,68
SiHF₃	2,21***	0,24	1,64	-0,57	10,93
SiF₄	2,54***	0,36	1,98	-0,50	12,18

*valores obtidos à partir de intensidades experimentais no infravermelho⁶.

** valor teórico obtido com as mesmas funções de base utilizadas para os fluoro-silanos.

*** valores teóricos obtidos, à partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, do apêndice VI

Apesar do modelo eletrostático para os fluoro-silanos não apresentar o mesmo padrão que para os fluoro-metanos, cabe avaliar se este desvio decorre da equalização da eletronegatividade e/ou do parâmetro δ_α . Pela figura 8, tem-se que a relação entre $\bar{p}_{\text{Si}}$ e a quantidade $\bar{E}_\gamma$, obtida à partir da média das eletronegatividades dos átomos substituintes, ressalta a dependência linear entre estes dois parâmetros, com um coeficiente de correlação de 0,997. Uma relação similar entre $\bar{p}_\text{C}$ e $\bar{E}_\gamma$ também pode ser obtida, com uma correlação de 0,999. O que demonstra um excelente ajuste entre os parâmetros $\bar{p}_\alpha$ e $\bar{E}_\gamma$. Levando a crer que a relação obtida entre $\bar{p}_\text{C}$ e δ_C deve-se, principalmente, à pequena diferença entre as eletronegatividades dos átomos substituintes quando comparadas com a do átomo de carbono.

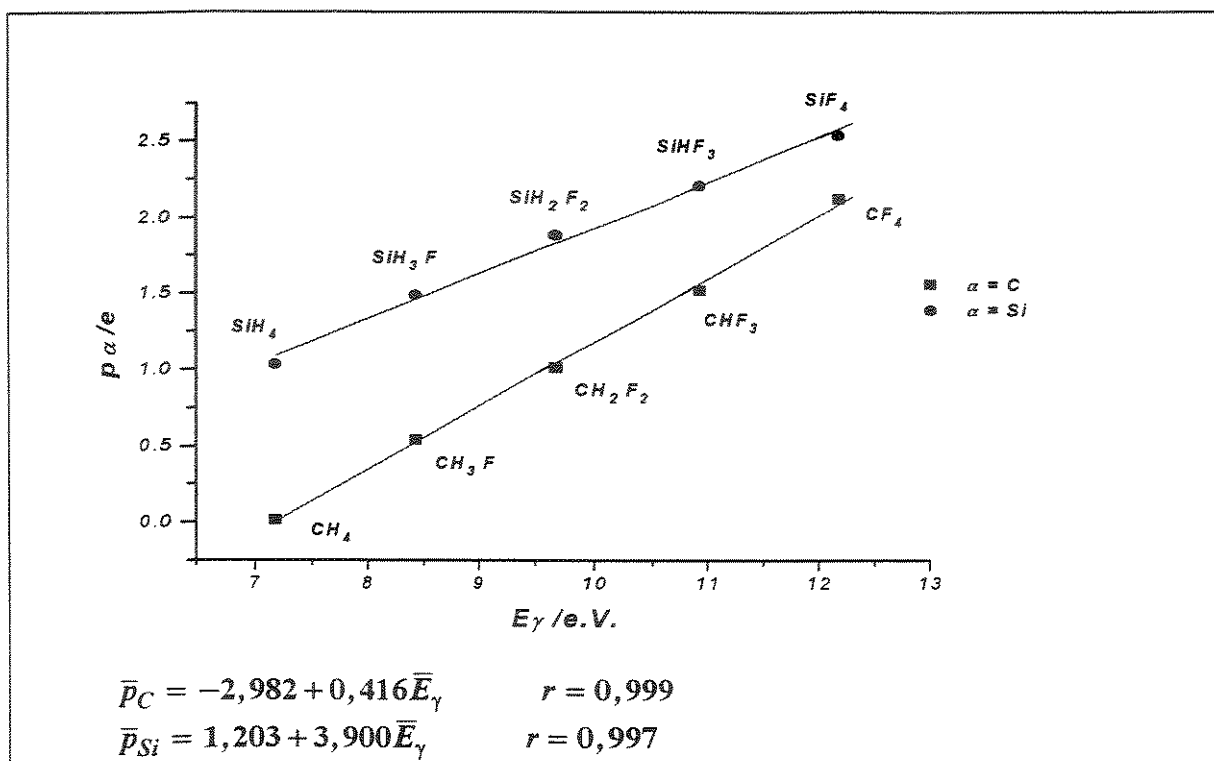


figura 8 - Gráfico de $\bar{p}_{\alpha}$ versus $\bar{E}_{\gamma}$, com $\alpha = C$ ou Si.

De um modo mais simples, esta mesma relação é válida quando, ao invés do parâmetro $\bar{E}_{\gamma}$, utiliza-se o número de átomos, neste caso, de flúor, substituintes, nF , como ilustrado na figura 9. Os valores de $\bar{p}_{\alpha}$ obtidos por este modelo são idênticos aos obtidos entre $\bar{p}_{\alpha}$ e $\bar{E}_{\gamma}$, figura 8.

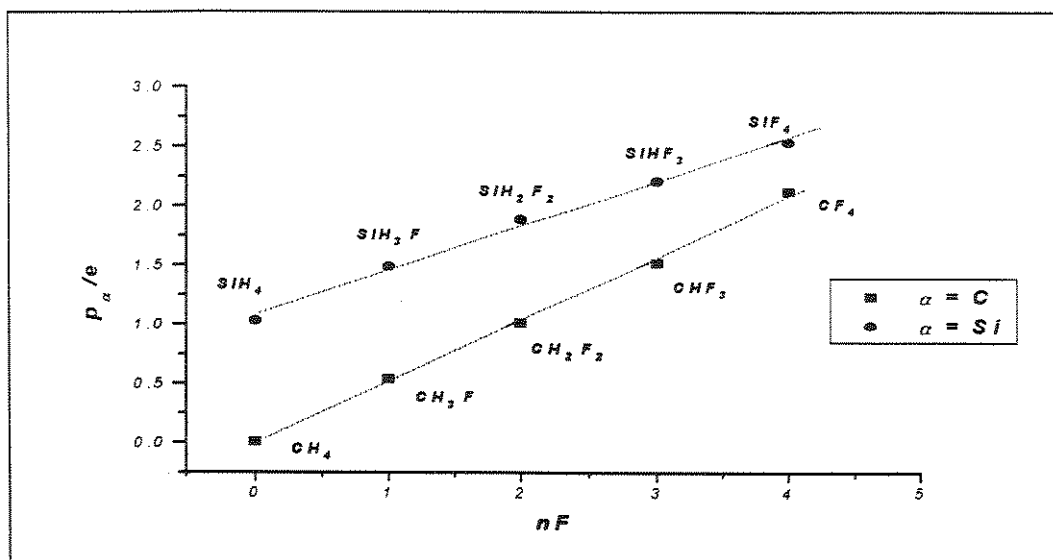


figura 9 - Gráfico de $\bar{p}_{\alpha}$ versus nF , com $\alpha = C$ ou Si.

O modelo de equilibração de cargas, seção 3.3, também baseia-se no critério de equalização da eletronegatividade, equação (3.41), sendo que, neste modelo, os valores do potencial de ionização e da afinidade eletrônica são corrigidos para as interações de troca presente em átomos, mas ausente nas moléculas⁴⁰. Os valores de carga obtidos por este modelo, q_α , são então relacionados com $\bar{p}_\alpha$, segundo a figura 10, com os coeficientes de correlação de 0,998 para $\alpha = \text{Si}$ e 0,995 para $\alpha = \text{C}$.

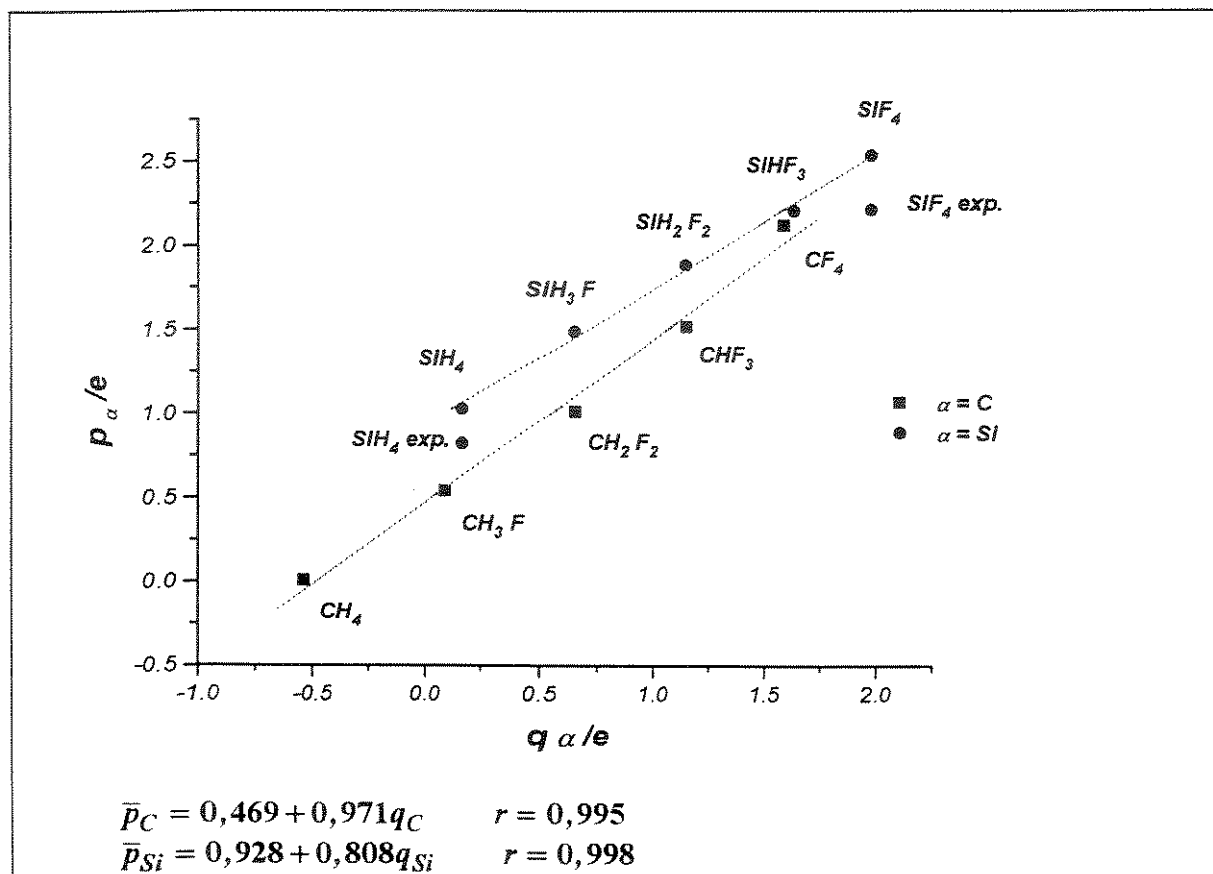


figura 10 - Gráfico de $\bar{p}_\alpha$ versus q_α , com $\alpha = \text{C}$ ou Si .

As figuras 7, 8, 9 e 10 deixam claro que, embora as derivadas dipolares médias não estejam linearmente relacionadas com valores de cargas atômicas obtidas pelos dois métodos apresentados (e porque não, outros que possam ser correlacionados), a sua relação com o número de substituintes e, conseqüentemente, com a eletronegatividade média destes, apresenta um comportamento adequado, possibilitando definir $\bar{p}_\alpha$ como uma medida da carga atômica que, de acordo com a figura 8, pode ser relacionada à eletronegatividade, não carecendo de uma correlação linear com valores de cargas atômicas obtidas por diferentes métodos.

Esta abordagem de carga atômica obtida à partir das derivadas dipolares médias também foi enfocada como uma análise populacional à partir dos tensores polares atômicos pelas cargas GAPT⁴⁵ (*General Atomic Polar Tensors*). Esta metodologia pode fornecer estes parâmetros com base nos valores teóricos obtidos à partir de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, como os que foram apresentados neste capítulo, além de serem extraídos de dados experimentais através das intensidades do espectro de infravermelho, como resultado no capítulo anterior. No entanto, esta metodologia so é adequada para moléculas cujos átomos apresentam grandes diferenças de eletronegatividade. Ou seja quando o modelo CCFO indica que a carga é predominante para a molécula investigada.

As conseqüências que advém dos modelos apresentados nas figuras 7 e 10 são claras quando evidenciam a obtenção de cargas atômicas à partir dos tensores polares atômicos, e vice-versa. Este raciocínio pode ser estendido até as somas de intensidades, conforme a equação (3.16), já que $(\chi_{\alpha}^{ef})^2$, a carga efetiva no formalismo dos TPA, está relacionada com $\bar{p}_{\alpha}$ através da equação (3.19). Logo, à partir de cargas atômicas resultantes de equações empíricas é possível estimar as somas das intensidades vibracionais no espectro de infravermelho para uma dada molécula, com base na relação entre as cargas atômicas e o parâmetro $\bar{p}_{\alpha}$, obtido de dados experimentais.

⁴⁵ Cioslowski, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989), 8333.

7. CONCLUSÃO

A determinação experimental dos tensores polares atômicos para os hidretos do grupo IV mostrou que, à exceção de CH_4 , todos os demais, SiH_4 , GeH_4 e SnH_4 , apresentam sinais iguais para as derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas normais. Este resultado, já conhecido para CH_4 , revela que a metodologia empregada, ou seja, a utilização de gráficos de componentes principais juntamente com o critério de invariância isotópica, é adequada para a determinação destes sinais e a obtenção, por fim dos tensores polares atômicos. Com base no critério de estiramento da ligação CH, sinais das derivadas do momento de dipolo indicam que um fluxo de carga elétrica na direção do átomo de hidrogênio deve resultar durante o estiramento desta ligação. Este comportamento também é evidenciado para o estiramento das ligações XH ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$ e Sn) dos demais hidretos.

A relação entre a derivada dipolar média, $\bar{p}_\alpha$, com $\alpha = \text{C}$ e Si , para fluorometanos e fluorosilanos, e cargas atômicas obtidas com base na equalização da eletronegatividade, deixa claro que ambas as propriedades apresentam um alto grau de correlação, podendo, esta correlação, ser utilizada para estimar valores de cargas atômicas e derivadas dipolares médias, como também de somas de intensidades vibracionais na região do infravermelho. No entanto, independente do padrão de correlação entre $\bar{p}_\alpha$ e os valores de cargas atômicas obtidas, a relação entre $\bar{p}_\alpha$ e $\bar{E}_\gamma$, ou quantitativamente nF , é adequada para explicar o modelo eletrostático para metanos e fluorsilanos.

A utilização de funções de base adequadas, montadas com a finalidade de melhor reproduzir os elementos tensoriais, em cálculos de orbitais moleculares *ab initio*, pode significar um passo importante na obtenção de modelos de eletronegatividade. Assim sendo, os resultados obtidos à partir de dados de intensidades vibracionais do espectro de infravermelho viriam por corroborar o modelo apresentado, uma vez que esses dados experimentais são ainda conhecidos para um número limitado de moléculas.

APÊNDICE I - Dados experimentais para o cálculo dos TPA

- Intensidades totais (km.mol^{-1}) e frequências (cm^{-1}) observadas para os hidretos do grupo IV e SiF_4 .

	frequência (cm^{-1})		intensidade (km.mol^{-1})	
	ν_3	ν_4	A_3	A_4
+CH ₄	3019 ⁴⁶	1306	69,74(2,08) ⁴²	33,36(1,01)
CD ₄	2259	996	33,12(0,99)	18,98(0,57)
*SiH ₄ ⁴⁷	2190,6	914,2	320,48(8,98)	296,38(21,67)
SiD ₄	1597	681	127,12(3,35)	136,47(8,31)
*GeH ₄ ⁴⁸	2113,6	819,3	313,02(8,03)	281,68(4,01)
GeD ₄	1522,2	596	171,40(0,91)	137,20(1,07)
*SnH ₄ ⁴⁹	1901,1	677	922,22(12,36)	778,35(13,13)
SnD ₄	1367,5	487	460,03(5,06)	419,11(26,49)
+SiF ₄	1044,2 ⁵⁰	389,8	591(59) ⁵¹	114(11)

+ valores das frequências e intensidades obtidos de referências diferentes, indicadas acima dos valores iniciais. As referências são as mesmas para os compostos deuterados.

* valores das frequências e intensidades obtidos da mesma referência, indicada acima da fórmula molecular. As referências são as mesmas para os compostos deuterados.

() Os valores entre parêntesis indicam o erro experimental da medida.

- Constantes de força ($\text{mdina/\AA}^\circ$) e comprimentos de ligação ($\text{\AA}^\circ$) utilizados para os hidretos do grupo IV e SiF_4 .

	constantes de força ($\text{mdina/\AA}^\circ$)			comprimento de ligação ($\text{\AA}^\circ$) ⁵²
	F ₃₃	F ₃₄	F ₄₄	
CH ₄ ⁴⁶	5,3704	-0,1880	0,4576	1,09
SiH ₄ ⁴⁷	3,0421	-0,2766	0,2682	1,48
GeH ₄ ⁴⁸	2,807	-0,083	0,207	1,527
SnH ₄ ⁴⁹	2,266	-0,064	0,143	1,701
SiF ₄ ⁵³	5,83	0,04	0,47	1,561

As referências obtidas para as constantes de força estão indicadas acima da fórmula molecular.

⁴⁶ Mills, J.M., *Mol. Phys.*, 1 (1958), 107.

⁴⁷ Levin, I.W. e King, W.T., *J. Chem. Phys.*, 37 (1962), 1375.

⁴⁸ Levin, I.W., *J. Chem. Phys.*, 42 (1965), 1244.

⁴⁹ Levin, I.W., *J. Chem. Phys.*, 46 (1967), 1176

⁵⁰ McDowell, R.S., Reisfield, M.J., Patterson, C.W., Krohn, B.J., Vasquez, M.C. e Laguna, G.A., *J. Chem. Phys.*, 77 (1982), 4337.

⁵¹ Schartz, P.N. e Hornig, D.F., *J. Chem. Phys.*, 21 (1953), 1516

⁵² "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", *Special Publication*, nº18, Londres, 1965.

⁵³ Duncan, J.L. e Mills, J.M., *Spectrochim. Acta*, 20 (1964), 1089.

- Coordenadas de Simetria

CH_4 , CD_4 , SiF_4 , GeH_4 , GeD_4 , SnH_4 e SnD_4 ⁴²

$$\Delta S_{3a} = \frac{1}{2} [\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_4]$$

$$\Delta S_{4a} = \frac{r}{\sqrt{2}} [\Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{14}]$$

$$\Delta S_{3b} = \frac{1}{2} [\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4]$$

$$\Delta S_{4b} = \frac{r}{\sqrt{2}} [\Delta \alpha_{34} - \Delta \alpha_{12}]$$

$$\Delta S_{3c} = \frac{1}{2} [\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4]$$

$$\Delta S_{4c} = \frac{r}{\sqrt{2}} [\Delta \alpha_{24} - \Delta \alpha_{13}]$$

- SiH_4 e SiD_4 ⁴⁷

$$\Delta S_{3a} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3]$$

$$\Delta S_{4a} = \frac{r}{\sqrt{12}} [\Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{34} - 2\Delta \alpha_{14} - \Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13} + 2\Delta \alpha_{23}]$$

$$\Delta S_{3b} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Delta r_2 - \Delta r_3]$$

$$\Delta S_{4b} = \frac{r}{2} [\Delta \alpha_{34} - \Delta \alpha_{24} - \Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{13}]$$

$$\Delta S_{3c} = \frac{1}{\sqrt{12}} [3\Delta r_4 - \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3]$$

$$\Delta S_{4c} = \frac{r}{\sqrt{6}} [\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{14} - \Delta \alpha_{24} - \Delta \alpha_{34}]$$

APÊNDICE II - Entrada do programa TPOLAR para o cálculo da matriz G para CH₄

CALCULO DA MATRIZ GS CH4

\$ORDEMISPR1=-2 IGMAT=1&

MATRIZ X

1 5 0.6292
1 2 0.6292
1 3 -0.6292
1 4 -0.6292
2 5 0.6292
2 2 -0.6292
2 3 0.6292
2 4 -0.6292
3 5 0.6292
3 2 -0.6292
3 3 -0.6292
3 4 0.6292

-1

COORDENADAS

1 1 1 2
2 1 1 3
3 1 1 4
4 1 1 5
5 -2 2 1 3
1.09
6 -2 4 1 5
1.09
7 -2 2 1 4
1.09
8 -2 3 1 4
1.09
9 -2 2 1 5
1.09
10 -2 3 1 5
1.09

-1

MASSAS

12.0000
1.0078
1.0078
1.0078
1.0078
-1.0

MATRIZ U

1 4 1.0
1 1 -1.0
1 2 -1.0
1 3 1.0
2 5 1.0
2 6 -1.0
3 4 1.0
3 1 1.0
3 2 -1.0
3 3 -1.0
4 8 1.0
4 9 -1.0
5 4 1.0
5 1 -1.0
5 2 1.0
5 3 -1.0
6 7 1.0
6 10 -1.0

-1

SIMETRIA

1
3
5
-1

APÊNDICE III - Entrada do programa GVIB para o cálculo da matriz L^{-1} para CH_4

```
-09
-09  1 5 3
    calculo de LI
    bloco F2
    molecula CH4
5.3704  -0.1880  0.4576
-06 2 1
    bloco 1
  1 1 1 1.0    1 2 2 1.0    2 2 3 1.0  -2
3019.0    1306.
  1 1 1.103372  1 2 0.222262  2 2 2.429828  -1
-06 2 1
    bloco 2
  1 1 1 1.0    1 2 2 1.0    2 2 3 1.0  -2
3019.    1306.
  1 1 1.103372  1 2 0.222262  2 2 2.429828  -1
-06 2 1
    bloco 3
  1 1 1 1.0    1 2 2 1.0    2 2 3 1.0  -2
3019.    1306.
  1 1 1.103372  1 2 0.222262  2 2 2.429828  -1
```

APÊNDICE IV - Entrada do programa TPOLAR para o cálculo das matrizes $P_X^{(\alpha)}$ para CH₄

CALCULO DOS TENSORES POLARES EXPERIMENTAIS CH4

\$ORDEM ISPR1=2 IGMAT=1 MOMDI=1 ISPR3=-1 ICRAW=1

ISINAL(1)=1 ISINAL(2)=1 ISINAL(3)=1&

MOLECULA CH4

INT MULTIP 1.02717e-03=PQ**2

INTENSIDADES

1 1 23.25

R

0.69

1 2 11.12

R

0.34

2 3 23.25

R

0.69

2 4 11.12

R

0.34

3 5 23.25

R

0.69

3 6 11.12

R

0.34

MATRIZ X

1 5 0.6292

1 2 0.6292

1 3 -0.6292

1 4 -0.6292

2 5 0.6292

2 2 -0.6292

2 3 0.6292

2 4 -0.6292

3 5 0.6292

3 2 -0.6292

3 3 -0.6292

3 4 0.6292

-1

COORDENADAS

1 1 1 2

2 1 1 3

3 1 1 4

4 1 1 5

5 -2 2 1 3

1.09

6 -2 4 1 5

1.09

7 -2 2 1 4

1.09

8 -2 3 1 4

1.09

9 -2 2 1 5

1.09
 10-2 3 1 5
 1.09
 -1
 MASSAS
 12.0000
 1.0078
 1.0078
 1.0078
 1.0078
 -1.0
 MATRIZ U
 3 4 1.0
 3 1 -1.0
 3 2 1.0
 3 3 -1.0
 4 7 1.0
 4 10 -1.0
 1 4 1.0
 1 1 1.0
 1 2 -1.0
 1 3 -1.0
 2 8 1.0
 2 9 -1.0
 5 4 1.0
 5 1 -1.0
 5 2 -1.0
 5 3 1.0
 6 5 1.0
 6 6 -1.0
 -1
 SIMETRIA
 1
 3
 5
 -1
 MATRIZ LI
 1 1 0.9557
 1 2 -0.0211
 2 1 -0.0994
 2 2 0.6472
 3 3 0.9557
 3 4 -0.0211
 4 3 -0.0994
 4 4 0.6472
 5 5 0.9557
 5 6 -0.0211
 6 5 -0.0994
 6 6 0.6472
 -1
 MOMENTOS

-1

APÊNDICE V - Matrizes $P_X^{(\alpha)}$ (e) para CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e SiF_4 calculadas pelo programa TPOLAR de acordo com os sinais das derivadas do momento de dipolo

Os elementos tensoriais estão distribuídos de acordo com a equação (3.3), o átomo número 1 corresponde ao elemento central e o número 2 ao substituinte. Apenas duas combinações de sinais para os elementos da matriz P_q são mostradas porque as outras duas são matrizes simétricas, onde a matriz número 3 é simétrica à número 2 e a número 4 simétrica à número 1.

• CH_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.310508	0.000000	0.000000
0.000000	-0.310508	0.000000
0.000000	0.000000	-0.310508

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.077627	-0.020539	-0.020539
-0.020539	0.077627	0.020539
-0.020539	0.020539	0.077627

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

0.015506	0.000000	0.000000
0.000000	0.015506	0.000000
0.000000	0.000000	0.015506

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.003877	0.066614	0.066614
0.066614	-0.003877	-0.066614
0.066614	-0.066614	-0.003877

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• CD_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.288012	0.000000	0.000000
0.000000	-0.288012	0.000000
0.000000	0.000000	-0.288012

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.072003	-0.012614	-0.012614
-0.012614	0.072003	0.012614
-0.012614	0.012614	0.072003

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

0.024978	0.000000	0.000000
0.000000	0.024978	0.000000
0.000000	0.000000	0.024978

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.006244	0.066778	0.066778
0.066778	-0.006244	-0.066778
0.066778	-0.066778	-0.006244

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• SiH_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.823655	0.000000	0.000000
0.000000	-0.823655	0.000000
0.000000	0.000000	-0.823646

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 4

0.157296	0.000000	0.000000
0.000000	0.157297	0.000000
0.000000	0.000000	0.303177

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.224839	0.000000	0.000000
0.000000	-0.224842	0.000000
0.000000	0.000000	-0.224735

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 4

0.213696	0.000000	0.000000
0.000000	0.213698	0.000000
0.000000	0.000000	-0.258761

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• SiD_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.731967	0.000000	0.000000
0.000000	-0.731964	0.000000
0.000000	0.000000	-0.731998

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 4

0.148720	0.000000	0.000000
0.000000	0.148721	0.000000
0.000000	0.000000	0.251571

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.196834	0.000000	0.000000
0.000000	-0.196827	0.000000
0.000000	0.000000	-0.196790

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 4

0.194681	0.000000	0.000000
0.000000	0.194683	0.000000
0.000000	0.000000	-0.241724

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• GeH_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.858917	0.000000	0.000000
0.000000	-0.858917	0.000000
0.000000	0.000000	-0.858917

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.214729	-0.036306	-0.036306
-0.036306	0.214729	0.036306
-0.036306	0.036306	0.214729

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.154371	0.000000	0.000000
0.000000	-0.154371	0.000000
0.000000	0.000000	-0.154371

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.038593	0.157696	0.157696
0.157696	0.038593	-0.157696
0.157696	-0.157696	0.038593

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• GeD_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.849880	0.000000	0.000000
0.000000	-0.849880	0.000000
0.000000	0.000000	-0.849880

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.212470	-0.039045	-0.039045
-0.039045	0.212470	0.039045
-0.039045	0.039045	0.212470

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.114059	0.000000	0.000000
0.000000	-0.114059	0.000000
0.000000	0.000000	-0.114059

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.028515	0.161696	0.161696
0.161696	0.028515	-0.161696
0.161696	-0.161696	0.028515

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• SnH_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-1.460497	0.000000	0.000000
0.000000	-1.460497	0.000000
0.000000	0.000000	-1.460497

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.365124	-0.066510	-0.066510
-0.066510	0.365124	0.066510
-0.066510	0.066510	0.365124

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.245062	0.000000	0.000000
0.000000	-0.245062	0.000000
0.000000	0.000000	-0.245062

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.061266	0.267231	0.267231
0.267231	0.061266	-0.267231
0.267231	-0.267231	0.061266

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• SnD_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-1.470824	0.000000	0.000000
0.000000	-1.470824	0.000000
0.000000	0.000000	-1.470824

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.367706	-0.059918	-0.059918
-0.059918	0.367706	0.059918
-0.059918	0.059918	0.367706

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-0.259172	0.000000	0.000000
0.000000	-0.259172	0.000000
0.000000	0.000000	-0.259172

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.064793	0.271181	0.271181
0.271181	0.064793	-0.271181
0.271181	-0.271181	0.064793

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

• SiF_4

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

-2.215257	0.000000	0.000000
0.000000	-2.215257	0.000000
0.000000	0.000000	-2.215257

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

0.553814	-0.070299	-0.070299
-0.070299	0.553814	0.070299
-0.070299	0.070299	0.553814

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 1 ***

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

1.346750	0.000000	0.000000
0.000000	1.346750	0.000000
0.000000	0.000000	1.346750

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.336687	0.602671	0.602671
0.602671	-0.336687	-0.602671
0.602671	-0.602671	-0.336687

***ESTES FORAM OS RESULTADOS RELATIVOS AO CONJUNTO DE SINAIS PARA OS ELEMENTOS DA MATRIZ P_q NUMERO 2 ***

APÊNDICE VI - Resultados de cálculos de orbitais moleculares *ab initio* para as matrizes $P_X^{(\alpha)}$ (e) para CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e SiF_4 , e $P_X^{(\text{Si})}$ (e) para SiH_3F , SiH_2F_2 e SiHF_3 , calculadas pelo programa GAUSSIAN 92.

Os elementos tensoriais estão distribuídos de acordo com a equação (3.3), o átomo número 1 corresponde ao elemento central e o número 2 ao substituinte.

• CH_4 MP2/4s2p/5s4p1d^f

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

0.0121754	0.	0.
0.	0.0121754	0.
0.	0.	0.0121754

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.0030439	0.0664821	0.0664821
0.0664821	-0.0030439	-0.0664821
0.0664821	-0.0664821	-0.0030439

• SiH_4 MP2-ECP(HW)/4s4p4d/5s4p1d

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

0.991073	0.	0.
0.	0.9910729	0.
0.	0.	0.991073

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.2317568	0.	0.
0.	-0.2317616	0.
0.	0.	-0.2798626

• SiF_4 HF-ECP(HW)/4s4p4d/4s2p

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

2.5362876	0.	0.
0.	2.5363076	0.
0.	0.	2.5363076

^f A ordem das funções de base utilizadas é de acordo com a massa atômica. Neste caso a função [4s2p] foi utilizada para o átomo de carbono, enquanto que (5s4p1d) para o hidrogênio.

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.6340813	0.061466	0.0614769
0.0614662	-0.634083	-0.0614684
0.0614343	-0.0614602	-0.6340969

• **GeH₄ MP2-ECP(HW)/4s4p4d/5s4p1d**

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

1.0296318	0.	0.
0.	1.029632	0.
0.	0.	1.029632

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.257431	0.0332803	0.0332865
0.0332879	-0.2574328	-0.0332807
0.0333017	-0.0332862	-0.2574335

• **SnH₄ HF-ECP(SBK)/4s4p4d/5s4p1d**

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 1

1.3731143	0.	0.
0.	1.3731143	0.
0.	0.	1.3731143

MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ÁTOMO NUMERO 2

-0.3433028	0.0419656	0.0419915
0.0419804	-0.3433136	-0.0419873
0.0419931	-0.0419793	-0.3433077

• **SiH₃F HF-ECP(HW)/4s4p4d/4s2p/5s4p1d**

1.3973491	0.	0.
0.	1.3973455	0.
0.	0.	1.6709664

• **SiH₂F₂ HF-ECP(HW)/4s4p4d/4s2p/5s4p1d**

1.8714935	0.	0.0605417
0.	1.9753627	0.
0.0652067	0.	1.8109998

• **SiHF₃ HF-ECP(HW)/4s4p4d/4s2p/5s4p1d**

2.2347255	0.	0.
0.	2.2347254	0.
0.	0.	2.1516856

**A Chemometric Analysis of *ab initio* Vibrational Frequencies
and Infrared Intensities of Methyl Fluoride**

Ana Luiza M. S. de Azevedo and Benício B. Neto

64bbn@npd.ufpe.br

Departamento de Química Fundamental

Universidade Federal de Pernambuco

50739, Recife, PE, Brazil

Ieda S. Scarminio

ieda@brfuel.bitnet

Departamento de Química

Universidade Estadual de Londrina

Londrina, PR, Brazil

Anselmo E. de Oliveira and Roy E. Bruns

elcana@iqm.unicamp.br and bruns@iqm.unicamp.br

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

CP 6154

13081-970 Campinas, SP, Brazil



ABSTRACT

Factorial design and principal component analyses are applied to CH₃F infrared frequencies and intensities calculated from ab initio wave functions. In the factorial analysis the quantitative effects of changing from a 6-31G to a 6-311G basis, of including polarization and diffuse orbitals and of correcting for electron correlation using the second order MØller-Plesset procedure are determined for all frequencies and intensities. The most significant main effect observed for the frequencies corresponds to the shift from Hartree-Fock to MP2 calculations, which tends to lower all frequency values by approximately 100 cm⁻¹. For the intensities the main effects are larger for the CF stretching and the CH₃ asymmetric stretching modes. Interaction effects between two or more of the four factors are found to be of minor importance, except for the interaction between correlation and polarization. The principal component analysis indicates that wave functions with polarization and diffuse orbitals at the second order MØller-Plesset level provide the best estimates for the harmonic frequencies, but not for the intensities. For the frequencies the first principal component distinguishes between MP2 and Hartree-Fock calculations, while the second component separates the wavefunctions with polarization orbitals from those without these orbitals. For the intensities the separation is similar, but less well defined. This analysis also shows that wave function optimization to calculate accurate intensities is more difficult than an optimization for frequencies.

INTRODUCTION

The selection of a wave function capable of providing accurate estimates of molecular vibrational frequencies and infrared intensities is a difficult task. A wave function providing accurate frequency values does not always yield good intensity values. Furthermore, wave functions resulting in accurate frequency and intensity values for some characteristic group vibrations do not necessarily provide good estimates for other characteristic groups. Wave function modifications that improve the agreement between the calculated and experimental values for some frequencies and intensities often result in poorer estimates for others.

The basis set dependence of calculated spectral parameters has been studied for a wide variety of small molecules. Stanton et. al.¹ reported Hartree-Fock (HF) and many-body perturbation results for the infrared intensities of methane, hydrogen cyanide, formaldehyde, ammonia, water and hydrogen fluoride, noting significant dependences on basis set characteristics and electron correlation treatment. In a study of thirteen molecules including those just mentioned Yamaguchi et. al.² emphasize the importance of using split valence polarized basis sets for accurate theoretical intensity predictions. Simandirus et. al.³ demonstrate the efficiency of correcting for electron correlation effects using the MP2 procedure. Miller et. al.⁴ state that polarization and diffuse functions on heavy atoms are essential for obtaining accurate infrared intensities and suggest the use of the MP2/6-

31+G(d) wave function as a reasonable compromise between computational expense and reliability.

Taken in its most general form, wave function optimization can be regarded as a multivariate statistical problem. The effects of several wave function characteristics, such as the type of basis set employed, the presence of polarization and/or diffuse orbitals and the treatment of electron correlation, must be examined for all the infrared frequencies and intensities. Multivariate statistical optimization procedures, which are becoming increasingly important in experimental investigations, could provide the foundations of a strategy for choosing wave function characteristics resulting in generally more accurate frequency and intensity values. The use of these procedures furnishes a systematic scheme for identifying the main difficulties involved in attempting to obtain accurate values for all the vibrational parameters of a given molecule.

In this work two multivariate statistical techniques, factorial design⁵ and principal component analysis⁶, are applied to the wave function optimization problem. Two-level factorial designs are used first to examine how wave function modifications affect the calculated infrared frequencies and intensities. Within the factorial scheme the effect of each type of wave function modification on the calculated values of all the frequencies and intensities can be quantitatively assessed. As a result, those modifications that are important for the accurate calculation of the frequencies and intensities of a given structural group can be identified. The other multivariate technique, principal component

analysis (PCA), provides a statistical criterion for choosing, out of a group of trial functions, the one that best reproduces all the infrared frequency and intensity values. The PCA results are conveniently represented in two-dimensional graphs that can be used to evaluate the overall ability of each wave function in reproducing the experimental results. The information obtained from the two kinds of statistical analysis complement each other, as we shall see.

Our main objective is to investigate how multivariate statistical methods can be used to provide more accurate wave functions for chemical problems dealing with a relatively large number of molecular properties. Although the present work is only concerned with spectral data, the methods employed here are generally applicable to all the properties normally obtained from molecular wave functions. To illustrate the use of these multivariate techniques we selected the vibrational frequencies and infrared intensities of methyl fluoride. These data have been chosen for two reasons. First, they are well-known, having been subjected to extensive experimental⁷⁻¹¹ and theoretical¹²⁻¹⁴ investigations. Secondly, the fluorine atomic polar tensor in methyl fluoride is important for empirical intensity calculations for a variety of fluorine-containing molecules¹⁵⁻¹⁷.

Sosa and Schlegel¹² have calculated all the fundamental vibrational frequencies and infrared intensities of methyl fluoride using some 30 different wave functions, in an attempt to evaluate the importance of correcting for electron correlation in the calculation of these quantities, as well as to estimate the effects of including multiple sets of

polarization and diffuse functions in the atomic basis sets. Their work showed that treatment of electron correlation at the second order MØller-Plesset (MP2) level results in overall improvement in the agreement between the calculated vibrational frequencies and the harmonic frequencies determined from the observed vibrational bands. Infrared intensity values were shown to be more sensitive than the frequencies to the size and the nature of the basis set employed.

CALCULATIONS

Ab initio calculations of the CH₃F fundamental vibrational frequencies and infrared intensities were performed as prescribed by the 2⁴ factorial design in Table I. Four wave function characteristics (or factors, in statistical terminology) were investigated at two levels: (1) the use of a 6-31G or a 6-311G wave function, (2) the presence or absence of polarization orbitals in the basis set, (3) the presence or absence of diffuse orbitals and (4) the use (or not) of second-order MØller-Plesset perturbation corrections to the Hartree-Fock level calculations. The sixteen wave functions obtained by all combinations of the two levels of these four factors were used to calculate the CH₃F vibrational frequencies and infrared intensities.

The main effect of a given factor on the calculated parameters is defined by

$$(\varepsilon f)_i = (\overline{R}_+)_i - (\overline{R}_-)_i, \quad (1)$$

where $(\varepsilon f)_i$ is the effect of the i^{th} factor and $(\overline{R}_+)_i$ and $(\overline{R}_-)_i$ are the average results (that is, calculated frequencies or intensities for a given vibrational mode) at the high (+) and low (−) levels of this factor. Interaction effects of two or more factors are calculated using the same equation, except that the (+) and (−) levels are determined by multiplying the signs in the columns of the factors involved in the interaction⁵.

This simple equation can be used to calculate main and interaction effects because the factorial design in Table I is orthogonal. Each level of each factor is included in half of

the sixteen calculations performed. The quantities $\overline{R}_+$ and $\overline{R}_-$ are averages of eight values in all cases. For example, the effect, on a given frequency or intensity, of including polarization orbitals in the basis set is given by the difference between the average frequency or intensity values calculated from the eight wave functions containing polarization orbitals in their basis sets and the average of the values calculated without these orbitals. Since all possible combinations of the high and low levels of the other three factors are present in both $\overline{R}_+$ and $\overline{R}_-$, this difference represents the average change on the calculated frequency or intensity produced by the inclusion of polarization orbitals. In all, four main effects (one for each factor) plus six second-order, four third-order and one fourth-order interaction effects can be calculated for each of the CH₃F spectral parameters, using the sixteen MO calculations listed in Table I.

Principal components, which were calculated separately for the vibrational frequencies and intensities, are the eigenvectors of the matrix product $X^t X$, where X^t is the transpose of the X matrix. The X matrix has 16 rows, corresponding to the 16 wave functions in the factorial design of Table I, and six columns, one for each of the six fundamental frequencies or infrared intensities. The original data matrices were preprocessed before the eigenvector calculations. The intensity values were centered on their respective means, while the frequency values were autoscaled⁷. The resulting matrices can be represented in a multidimensional space, as shown in Fig. 1. Each coordinate axis represents one of the preprocessed frequencies (or intensities) and the results of the molecular orbital calculations correspond to points in this space. The doubly

degenerate E vibrational modes are represented by only three columns, because the three additional columns needed to express this degeneracy would be identical to three columns already present in the X matrix.

The first eigenvalue of the matrix product $X^t X$ is equal to the amount of statistical variance explained by the first eigenvector⁶. This eigenvector, which defines the first principal component axis, points in the direction of maximum statistical variance, as indicated in Figure 1. The second eigenvector (the second principal component) is perpendicular to the first one and explains a maximum amount of the residual variance in the data, that is, variance not explained by the first eigenvector. If the first two eigenvectors explain a significant amount of the total variance, a principal component score plot in which they are the coordinate axes provides a faithful two-dimensional projection of the six-dimensional frequency or intensity space. In such situations two-dimensional plots can be used to assess the quality of wave functions for calculating accurate frequency and intensity values.

The factorial design and principal component calculations were carried out using computer programs developed in our laboratories¹⁸. The *ab initio* molecular orbital calculations were performed with the Gaussian 92 computer package¹⁹ on an IBM RISC 6000 workstation. The frequencies and intensities were calculated using optimized equilibrium geometries for each wave function.

FACTORIAL EFFECTS ON THE INFRARED FREQUENCIES AND INTENSITIES

The CH_3F infrared frequency and intensity values obtained from the sixteen molecular orbital calculations specified by the 2^4 factorial design are presented in Tables II and III, respectively. The experimental infrared intensities^{8,9} and the estimated harmonic frequencies¹¹ are included for comparison. The most important main and interaction effects of the wave function modifications on the calculated frequencies are reported in Table IV. Effects with absolute values smaller than 10 cm^{-1} are not included in this table.

The inclusion of second order Møller-Plesset perturbation (MP2) is the most important of the four wave function modifications. This procedure lowers the calculated frequencies by $90 - 120\text{ cm}^{-1}$, as can easily be confirmed by inspection of the values in Table II. For any of the frequencies a comparison between results of calculations differing only in the fourth sign, that is, $(- - - -)$ and $(- - - +)$, $(+ - - -)$ and $(+ - - +)$, etc., shows differences of about 100 cm^{-1} , with the MP2 results always lower than the corresponding Hartree-Fock values. The importance of applying the Moller-Plesset procedure to wave functions used to calculate frequency values has already been pointed out by several workers¹⁻⁴. For methyl fluoride Sosa and Schlegel¹² have shown that the MP2/6-311G(d,p) frequencies are, on average, about 50 cm^{-1} lower than those calculated with a HF/6-311G(d,p) function. Their results differ from ours because they used a fixed

equilibrium geometry calculated from a CISD/6-31G(d) for both the Hartree-Fock and the Moller-Plesset calculations.

The other three wave function modifications are also important for accurate frequency estimates, although their effects are less significant and vary noticeably from one vibrational mode to another. For example, the change from a 6-31G to a 6-311G basis set reduces the CH₃ symmetric and asymmetric stretches by about 40 cm⁻¹, on average, but lowers the CH₃ asymmetric bending by only 19 cm⁻¹ and leaves the other modes practically unaffected.

The main effects of including polarization and diffuse functions have opposite signs for the ν_2 , ν_3 and ν_6 vibrational modes. The inclusion of polarization functions, which corresponds to positive effects, tends to increase the frequencies of these modes, especially the CF stretching frequency, while the inclusion of diffuse functions tends to decrease them. The CH₃ stretching modes, on the other hand, are relatively insensitive to these effects, except for the asymmetric mode, whose frequency is slightly raised by the inclusion of diffuse functions.

The only significant interaction effect involves the polarization orbitals and the second order MØller-Plesset perturbation procedure. This effect can best be interpreted with the diagrams presented in Figure 2. In these diagrams the four possible combinations of the two levels of the modifications (including or not polarization functions and applying

or not the MP2 correction) are located at the corners of a square. The numerical values in each corner are the average frequencies corresponding to the respective level combinations. Differences between these values taken along one side of the square represent the effect corresponding to a particular wave function modification. As shown in Table IV, both CH₃ stretching modes have positive correlation-polarization interaction effects of about 35 cm⁻¹. They also exhibit very large correlation main effects, but no significant polarization main effects. The diagrams in Figure 2 help to explain why this is so. When the MP2 correction is introduced, there is a lowering of both stretching frequencies, regardless of the inclusion of polarization functions in the basis set. When these functions are present, though, the Møller-Plesset main effect is approximately halved, falling from -154.7 cm⁻¹ to -88.5 cm⁻¹ in the symmetric mode and from -140.4 cm⁻¹ to -64.5 cm⁻¹ in the asymmetric mode, as a consequence of the strong interaction between the two wave function modifications. The effect of introducing polarization functions is also significant, for a given level of the MP2 factor. However, this effect is positive when the MP2 correction is applied, and negative when it is not. Since the magnitude of these two effects is more or less the same, they cancel each other out in the overall calculation, resulting in a non-significant polarization main effect, as indicated in Table IV. This could possibly be interpreted as meaning that the inclusion of polarization functions has no effect at all on the calculated frequencies. The significant value observed for the polarization-correlation interaction effect acts as a warning against such an interpretation.

The effects of the wave function modifications on the infrared intensity values are more varied than those observed for the frequencies. As can be seen in Table V, the MP2 correction has negative main effects on all intensities. For the CH₃ asymmetric stretch and the CF stretch they are very significant: -23.2 km.mol⁻¹ and -43.6 km.mol⁻¹. These are large values indeed, considering that the experimental intensities measured for these vibrations are 61.0 and 95.0 km.mol⁻¹. For the CH₃ rock the MP2 main effect is only -3 km.mol⁻¹, but this band is very weak, having an experimental intensity value even smaller, 2.7 km.mol⁻¹. A similar MP2 effect is calculated for the CH₃ symmetric stretching, that is nearly ten times stronger. This is in contrast with the regularity of the Møller-Plesset effects calculated for the vibrational frequencies, which were relatively constant, varying from 3 to 10% of the harmonic frequency values.

Substituting the 6-311G for the 6-31G basis has comparatively small effects on the intensity values, but the inclusion of polarization orbitals produces very significant changes. The CH₃ asymmetric bending intensity is lowered by 4.6 km.mol⁻¹, whereas all the other intensities are increased by values ranging from 2.2 km.mol⁻¹ for the CH₃ rock to 33.6 km.mol⁻¹ for the CF stretch. The inclusion of diffuse functions has opposite effects on the CH₃ asymmetric stretch and the CF stretch, lowering the former intensity by 24.2 km.mol⁻¹ and raising the latter by 20.6 km.mol⁻¹. Again, most of these effects correspond to substantial contributions to the calculated intensity values. The only significant interaction occurs for the CH₃ asymmetric stretch and involves the correlation and polarization main effects, as in the frequency analysis.

The values of the effects in Tables IV and V help to explain why accurate intensities are more difficult to calculate than accurate frequencies. Not only are the effects on the intensities, relative to their experimental values, much larger than these for the frequencies, but there is more variation from one vibrational mode to another. For example, while the MP2 correction results in calculated frequencies in better agreement with the harmonic frequencies for all modes, for the intensities the same effect leads to significant improvement in the A_3 , A_4 and A_6 values only, and even yields slightly worse values for the A_5 band.

The existence of interaction effects can explain deviations from the additive models that are sometimes used to estimate molecular properties for complex wave functions based on results obtained from simpler wave functions^{20,21}. One such example is the calculation done by Sosa and Schlegel¹² to estimate frequency and intensity values for CH_3F at the MP2/6-311++G(3d,3p) level. Their procedure is conceptually equivalent to adding only the main effect values to the HF/6-31G wave function results. If significant interaction effects are present, then one expects to find discrepancies between the results given by the additive model and those obtained from the full molecular orbital calculation.

In Table VI estimated MP2/6-311++G(d,p) frequency and intensity values calculated using the HF/6-31G results in Tables II and III plus the main effects in Tables IV and V are compared with the MP2/6-311++G(d,p) and experimental values. All the estimated frequency values are within 10 cm^{-1} of the values calculated from the full

MP2/6-311++G(d,p) wave function except ν_4 and ν_5 , for which the estimated values are 16 and 11 cm^{-1} larger than the corresponding molecular orbital results. In general the estimated values are almost in as good an agreement with the experimental results as are the results calculated from the MP2/6-311++G(d,p) wave function. A similar situation holds for the intensities, although in this case the agreement of both the estimated and the molecular orbital values with experiment is less impressive. One may conclude, then, that for methyl fluoride an additive model can be successfully employed to estimate results from more sophisticated quantum chemical calculations, the savings in computer time compensating for the small loss of accuracy in the estimated results.

PRINCIPAL COMPONENT RESULTS

The first two principal component equations for the calculated frequencies and intensities are presented in Table VII. For the frequencies they explain 97.1% of the total variance in the original data. Since the remaining four components together account for only 2.9% of this variance, the corresponding equations are not shown in Table VII. The high amount of variance described by the first two components implies that a plot having them as coordinate axes provides a very accurate projection of the six-dimensional frequency data. In other words, the swarm of data points in the original multidimensional frequency space, each point locating the six calculated frequencies for each of the 16 wave functions in Table I, has an almost exactly planar structure, with the plane being defined by the first two principal components. The distribution of the frequency points in this bidimensional projection is presented in Figure 3.

The first principal component, which corresponds to the abscissa in Figure 3, is essentially an average of all six frequency values. The MP2 results occupy the left portion of the plot, whereas the Hartree-Fock values are on the right. This separation could have been anticipated, since the first principal component accounts for most of the statistical variance and the MP2 effect values in Table IV have large magnitudes for all the frequencies. The Møller-Plesset results are located on the left side of the plot because all the MP2 effects are negative, while the PC_1 coefficients are all positive.

The second principal component discriminates between frequencies obtained from wave functions with polarization orbitals and frequencies calculated without these orbitals. Large positive polarization effects were determined for the ν_3 and ν_6 frequencies. Since the ν_3 and ν_6 terms in the second principal component have positive coefficients, the results calculated with polarization orbitals have larger PC_2 scores than those calculated without polarization orbitals. They are therefore located in the upper part of the plot.

The coordinates of the point corresponding to the experimental values are obtained by simply substituting the autoscaled harmonic frequency values in the principal component equations. Since this point is in closest proximity to the (+ + + +) point, the experimental values are in best agreement with the frequencies obtained with the MP2/6-311++G(d,p) wave function. This is confirmed by the values in Table II. The four points closest to the experimental one all correspond to results calculated at the MP2 level with wave functions containing polarization orbitals. Of the four factors studied here, these two are thus the most important to obtain better overall agreement between the calculated and the experimental frequencies of CH_3F .

The six-dimensional intensity data can also be accurately represented by a bidimensional principal component projection, which explains 98.3% of the total data variance. The plot of the scores on the first two principal components, shown in Figure 4, is an accurate projection of the almost planar distribution of the intensity data points in the original multidimensional intensity space.

The two principal component equations for the intensities contain significant contributions from the A_3 and A_4 intensities only. All other terms have coefficients with absolute values less than 0.15 and are not shown in Table VII. This can be easily understood by examining the calculated intensity values in Table III. Since the A_3 and A_4 values have much larger statistical variances than the calculated intensities for the other vibrational modes, their contribution to the first component should be correspondingly dominant. The first principal component (PC_1) accounts for 74% of the variance and is a linear combination of A_3 and A_4 , with a larger contribution from A_3 . The results for wave functions at the MP2 level occupy the left hand portion of the plot and the Hartree-Fock results appear toward the right, although this separation is not as clearcut as for the frequencies. This geometrical arrangement is consistent with the factorial design results indicating that the MP2 correction is responsible for the largest of the four main effects calculated. Since the MP2 treatment lowers the A_3 intensities and A_3 enters into the PC_1 equation with a positive sign, the right-left distribution of the data points could have been anticipated. The other term also tends to enhance this horizontal distribution, due to the negative MP2 effect on A_4 .

The separation, along the PC_1 axis, of results calculated with and without polarization orbitals is less well-defined. Intensities calculated using polarization orbitals are situated more to the right of the plot, because both A_3 and A_4 have positive polarization factorial effects. This separation, however, is evident only for points on the

extreme left and right sides of the graph. The middle portion contains results from both types of calculation.

The second principal component explains 24.3% of the variance and is also a linear combination of A_3 and A_4 , the A_4 intensity being the dominant contribution. The largest factorial effect for A_4 is a negative one for the diffuse functions, while the A_3 intensities have a significant positive diffuse function effect. Since the coefficients of A_3 and A_4 in the second principal component have opposite signs, these effects reinforce each other and displace toward the lower part of the graph the points representing calculations with diffuse functions.

The point representing the experimental intensity values is also shown in Figure 4. Its location is easily calculated by substituting the experimental A_3 and A_4 intensity values of Table III (mean-centered) in the second set of principal component equations in Table VII. The theoretical point closest to the experimental one is identified by the (---) sign combination, which surprisingly corresponds to a simple HF/6-31G calculation. The intensities obtained from this wave function present the smallest sum of squares deviation from the experimental values, as can be verified using the values in Table III. The (-++) and (++++) points, corresponding to the MP2/6-31++G(d,p) and MP2/6-311++G(d,p) wave functions, are the next closest to the experimental point. These results contrast with those derived from the PC frequency analysis. Whereas the experimental frequencies are in closest agreement with the values obtained in MP2 calculations with

polarization orbitals in the basis set, the experimental intensities agree best with the results of very diverse calculations, the HF/6-31G and MP2/6-311++G(d,p) functions. This clearly demonstrates that optimizing molecular wave functions to calculate accurate CH_3F intensities is more difficult than achieving an optimization aimed at accurate frequencies. A similar result can probably be expected for most other molecules, in view of the difficulties usually found in attempts to calculate accurate infrared intensities from molecular orbital wave functions.

Acknowledgments

The authors acknowledge partial financial support from the agencies CNPq, FAPESP and FACEPE. A.E.O. is indebted to CNPq for a fellowship.

REFERENCES

1. J.F. Stanton, W.N. Lipscomb, D.H. Mayers and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 90, 3241 (1989).
2. Y. Yamaguchi, M. Frisch, J.F. Gaw, H.F. Schaefer and S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, 84, 2262 (1986).
3. E.D. Simandirus, R.D. Amos and N.C. Handy, *Chem. Phys.*, 114, 9 (1987).
4. M.D. Miller, F. Jansen, O.L. Chapman and K.N. Honk, *J. Phys. Chem.*, 93, 4495 (1989).
5. G.E.P. Box, W.G. Hunter and J.S. Hunter, "Statistics for Experimenters", Wiley, N.Y. 1978.
6. K.V. Mardia, J.T. Kent and J.M. Bibby, "Multivariate Analysis", Academic Press, London, 1979, chapter 8; E. Suto, M.M.C. Ferreira and R.E. Bruns, *J. Comput. Chem.*, 12, 885 (1991).
7. G.M. Barrow and D.C. McKean, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 213, 27 (1952).
8. J.W. Russell, C.D. Needhan and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 45, 3383 (1966).
9. S. Kondo and S. Saeki, *J. Chem. Phys.*, 76, 809 (1982).
10. C. Dilauro and I.M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.*, 21, 386 (1966).
11. J. Duncan, D.C. McKean and G.K. Spiers, *Mol. Phys.*, 24, 553 (1972).
12. C. Sosa and H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, 86, 6937 (1987).
13. E. Suto, H.P. Martins F^o and R.E. Bruns, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 282, 81 (1993).

14. C.E. Blom and A. Muller, *J. Mol. Spectrosc.*, 70, 449 (1978).
15. W.B. Person in "Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy", edited by W.B. Person and G. Zerbi (Elsevier, Amsterdam, 1982), chap. 14.
16. J.H. Newton and W.B. Person, *J. Chem. Phys.*, 64, 3036 (1976).
17. W.B. Person and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 66, 1442 (1977).
18. I.S. Scarminio and R.E. Bruns, *Trends Anal. Chem.*, 8 326 (1989).
19. Gaussian 92 (Revision C), M.J. Frisch, J.S. Binkley, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, C.F. Melius, R.L. Martin, J.J.P. Stewart, F.W. Bobrowicz, C.M. Rohlfing, L.R. Kahn, D.J. Defrees, R. Saeger, R.A. Whiteside, D.J. Fox, E.M. Fleuder, J.A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburg, PA, 1992
20. J.A. Pople, B.T. Luke, M.J. Frisch and S.J. Binkley, *J. Phys. Chem.*, 89, 2198 (1985).
21. J.A. Pople and L.A. Curtis, *J. Phys. Chem.*, 91, 155 (1987)

Table 1 - A 2⁴ factorial design for the calculation of the CH₃F vibrational frequencies and intensities.

Factors	Levels	
	–	+
1. Basis set	6-31G	6-311G
2. Polarization functions	absent	present
3. Diffuse functions	absent	present
4. Electron correlation	Hartree-Fock	Møller-Plesset 2

	Wave Function	Factorial designation
1	HF/6–31G	– – – –
2	HF/6–311G	+ – – –
3	HF/6–31G**	– + – –
4	HF/6–311G**	+ + – –
5	HF/6–31++G	– – + –
6	HF/6–311++G	+ – + –
7	HF/6–31++G**	– + + –
8	HF/6–311++G**	+ + + –
9	MP2/6–31G	– – – +
10	MP2/6–311G	+ – – +
11	MP2/6–31G**	– + – +
12	MP2/6–311G**	+ + – +
13	MP2/6–31++G	– – + +
14	MP2/6–311++G	+ – + +
15	MP2/6–31++G**	– + + +
16	MP2/6–311++G**	+ + + +

Table II - Calculated and experimental fundamental vibrational frequencies for CH₃F (cm⁻¹). Sign combinations as in Table I.

Wave Function	ν_1 A ₁ CH ₃ str.	ν_2 A ₁ CH ₃ bend	ν_3 A ₁ CF str.	ν_4 E, CH ₃ str.	ν_5 E, CH ₃ def.	ν_6 E, CH ₃ d
-----	3245.6	1633.4	1097.4	3344.5	1659.2	1267.2
+-----	3212.4	1621.4	1080.8	3309.0	1644.7	1264.0
-+----	3203.5	1637.0	1186.1	3286.3	1633.0	1307.2
++--	3190.3	1625.2	1169.9	3271.6	1613.7	1301.1
--+-	3251.7	1608.6	1047.2	3359.5	1644.7	1254.3
+--+	3209.4	1602.3	1049.2	3310.8	1638.5	1257.2
-++-	3214.9	1618.2	1153.6	3304.3	1623.8	1298.7
+++--	3193.5	1610.9	1156.6	3276.9	1614.0	1295.5
----+	3096.2	1534.6	996.2	3202.2	1569.6	1172.4
+---+	3049.3	1522.6	975.7	3162.8	1549.0	1161.8
-+-+	3132.8	1554.5	1112.5	3237.5	1563.1	1227.0
++-+	3087.6	1536.6	1105.6	3186.3	1519.1	1224.0
--++	3105.0	1498.4	923.9	3225.6	1548.3	1147.8
+--+	3050.4	1495.4	924.4	3171.9	1541.9	1144.6
-+++	3143.5	1525.3	1056.7	3259.6	1548.5	1211.8
++++	3093.5	1516.5	1075.7	3197.6	1520.6	1215.3
Exptl. ^a	3031.2	1490.2	1059.2	3131.5	1497.8	1206.4

a) Estimated harmonic frequencies obtained from observed anharmonic frequencies. See ref. 7.

Table III - Calculated and experimental fundamental infrared intensities for CH₃F (km.mol⁻¹). Sign combinations as in Table I.

Wave Function	A ₁ CH ₃ str.	A ₂ CH ₃ bend	A ₃ CF str.	A ₄ CH ₃ str.	A ₅ CH ₃ def.	A ₆ CH ₃ def.
-----	18.9	5.1	95.3	76.4	8.2	2.6
+-----	23.9	6.2	108.8	85.6	10.6	4.4
-+----	28.3	10.9	126.5	85.0	2.2	6.2
++----	31.4	7.9	140.0	113.8	6.0	6.8
--+-	22.7	3.0	118.2	52.6	14.6	3.6
+--+-	26.5	4.1	121.9	69.0	14.0	4.2
-++-	38.4	6.5	153.3	90.0	6.8	6.6
+++--	37.2	5.7	157.5	95.0	8.8	6.8
----+	18.6	5.2	53.3	73.4	5.2	0.8
+---+	20.9	5.0	61.9	69.8	7.8	1.8
-+-+	31.4	10.5	85.3	113.8	1.8	2.8
++-+	28.3	6.7	94.1	82.0	5.2	3.4
--++	20.7	2.5	75.4	42.4	10.8	1.2
+--++	22.9	3.1	78.2	48.8	11.0	1.6
-++++	32.8	5.1	111.2	54.2	6.4	2.8
+++++	32.6	4.3	114.0	60.4	8.0	3.0
Exptl. ^a	24.7	0.9	95.3	61.0	8.7	2.7

a) Average values of the measured intensities reported in refs. 4 and 5.

Table IV - Main and interaction effects of wave function modifications on the fundamental CH₃F vibrational frequencies (cm⁻¹)^a.

Effects	V ₁ CH ₃ sym. str.	V ₂ CH ₃ sym. bend	V ₃ CF str.	V ₄ CH ₃ asym. str.	V ₅ CH ₃ asym. bend	V ₆ CH ₃ rock
Basis Set	-38.4	—	—	-41.6	-18.6	—
Polarization Functions	—	13.4	115.2	—	-20.0	51.4
Diffuse Functions	—	-23.8	-42.2	13.2	—	-12.4
MP2 Correlation	-120.4	-96.6	-96.2	-102.4	-89.0	-92.6
Correlation-Polarization	34.2	—	17.3	38.0	—	11.5

a) Effects with absolute values less than 10 cm⁻¹ are not included in this Table.

Table V - Main and interaction effects of wave function modifications on the fundamental CH₃F infrared intensities (km.mol⁻¹)^a.

Effects	A ₁ CH ₃ sym. str.	A ₂ CH ₃ sym. bend	A ₃ CF str.	A ₄ CH ₃ asym. str.	A ₅ CH ₃ asym. bend	A ₆ CH ₃ rock
Basis Set	—	—	7.2	—	1.9	—
Polarization Functions	10.6	3.0	33.6	22.8	-4.6	2.2
Diffuse Functions	4.0	-2.8	20.6	-24.2	4.2	—
MP2 Correlation	-3.2	—	-43.6	-23.2	-1.9	-3.0
Correlation-Polarization	—	—	—	-11.0	—	—

a) Effects with absolute values less than 1 km.mol⁻¹ are not included in this Table.

Table VI - Comparison of MP2/6-311++G(d,p) and experimental results with estimates calculated using the HF/6-31G results and the factorial design main effect values.

	HF/6-31G ^a	MP2/6-311++G(d,p) ^b estimated	MP2/6-311++G(d,p) ^c	Exptl.
v ₁	3245.6	3086.8	3093.5	3031.2
v ₂	1633.4	1526.4	1516.5	1490.2
v ₃	1097.4	1074.2	1075.2	1059.2
v ₄	3344.5	3213.7	3197.6	3131.5
v ₅	1659.2	1531.6	1520.6	1497.8
v ₆	1267.2	1213.6	1215.3	1206.4
A ₁	18.9	30.3	32.6	24.7
A ₂	5.1	5.3	4.3	0.9
A ₃	95.3	113.1	114.0	95.3
A ₄	76.4	51.8	60.4	61.0
A ₅	8.2	9.7	8.0	8.7
A ₆	2.6	1.8	3.0	2.7

a) Calculated values using a HF/6-31G wave function.

b) Estimated values using the HF/6-31G result and the principal effect values in Table IV and V.

c) Calculated values using the MP2/6-311++G(d,p) wave function.

Table VII - Principal component equations for the calculated frequencies and intensities^a.

Frequencies:	Explained Variance
$PC_1 = 0.432 \nu_1 + 0.437 \nu_2 + 0.340 \nu_3 + 0.407 \nu_4 + 0.407 \nu_5 + 0.418 \nu_6$	83.5%
$PC_1 = -0.234 \nu_1 + 0.712 \nu_3 - 0.386 \nu_4 - 0.385 \nu_5 + 0.374 \nu_6$	13.6%

Intensities:	Explained Variance
$PC_1 \cong 0.904 A_3 + 0.393 A_4$	74.0%
$PC_2 \cong -0.397 A_3 + 0.904 A_4$	24.3%

a) Equations for the third through sixth principal components are not included because they explain insignificant amounts of the total variance

FIGURE CAPTIONS

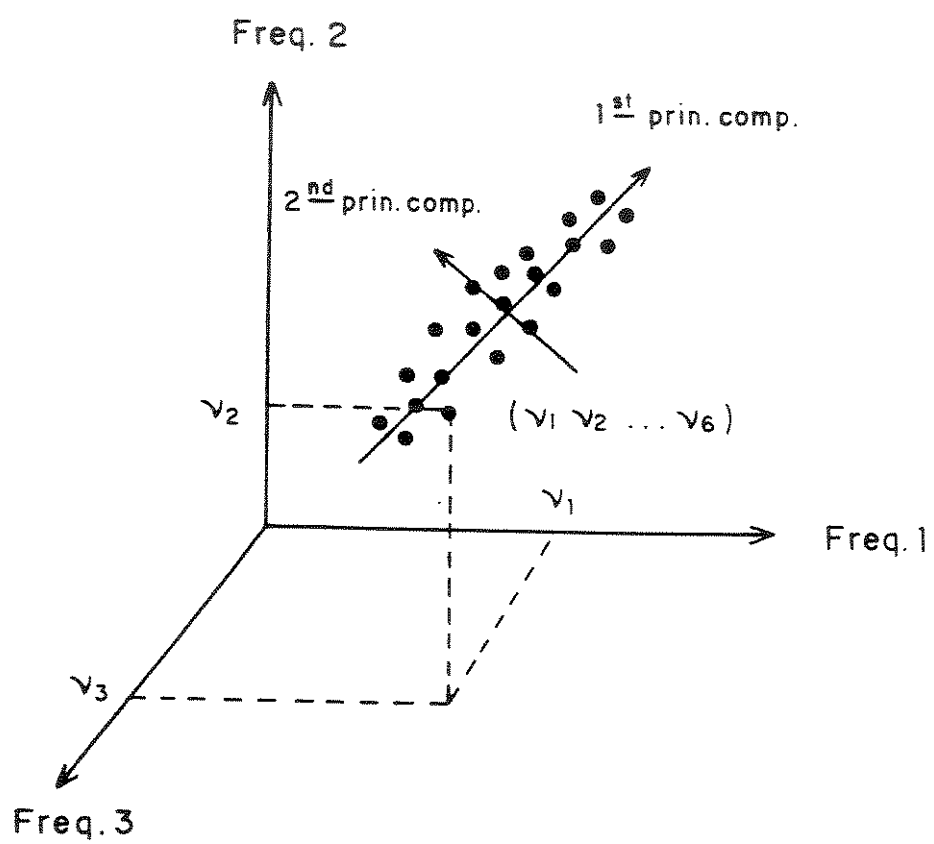
Figure 1. A three dimensional representation of the six dimensional frequency space. The six dimensional intensity space has coordinate axes specifying the intensity values rather than the frequency values, as in this figure.

Figure 2. Analysis of the MP2 and polarization main and interaction effects on the calculated frequencies of CH_3F . (a) CH_3 symmetric stretching. (b) CH_3 asymmetric stretching.

Figure 3. Principal component plot of the calculated and experimental frequencies of CH_3F .

Figure 4. Principal component plot of the calculated and experimental intensities of CH_3F .

Fig. 1



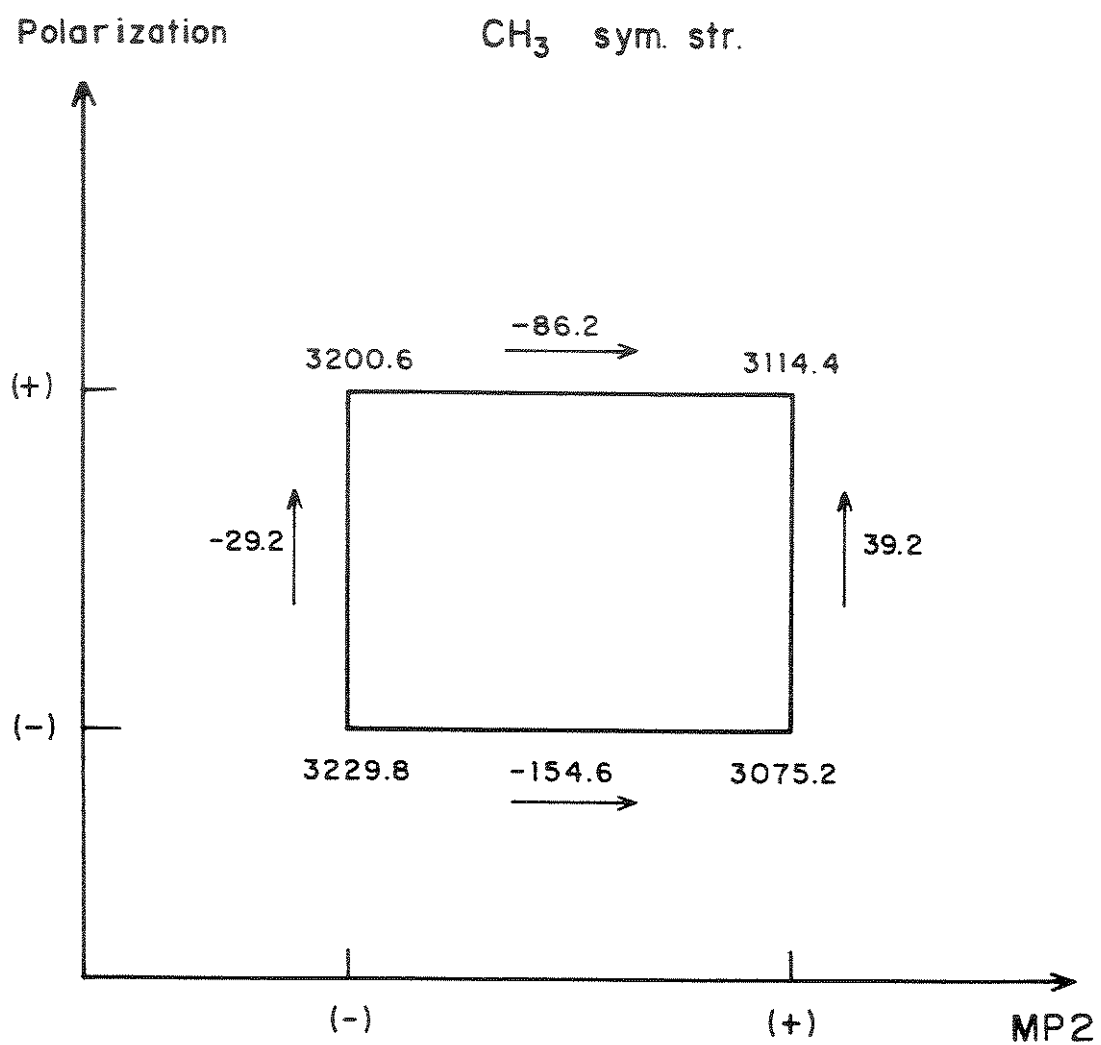
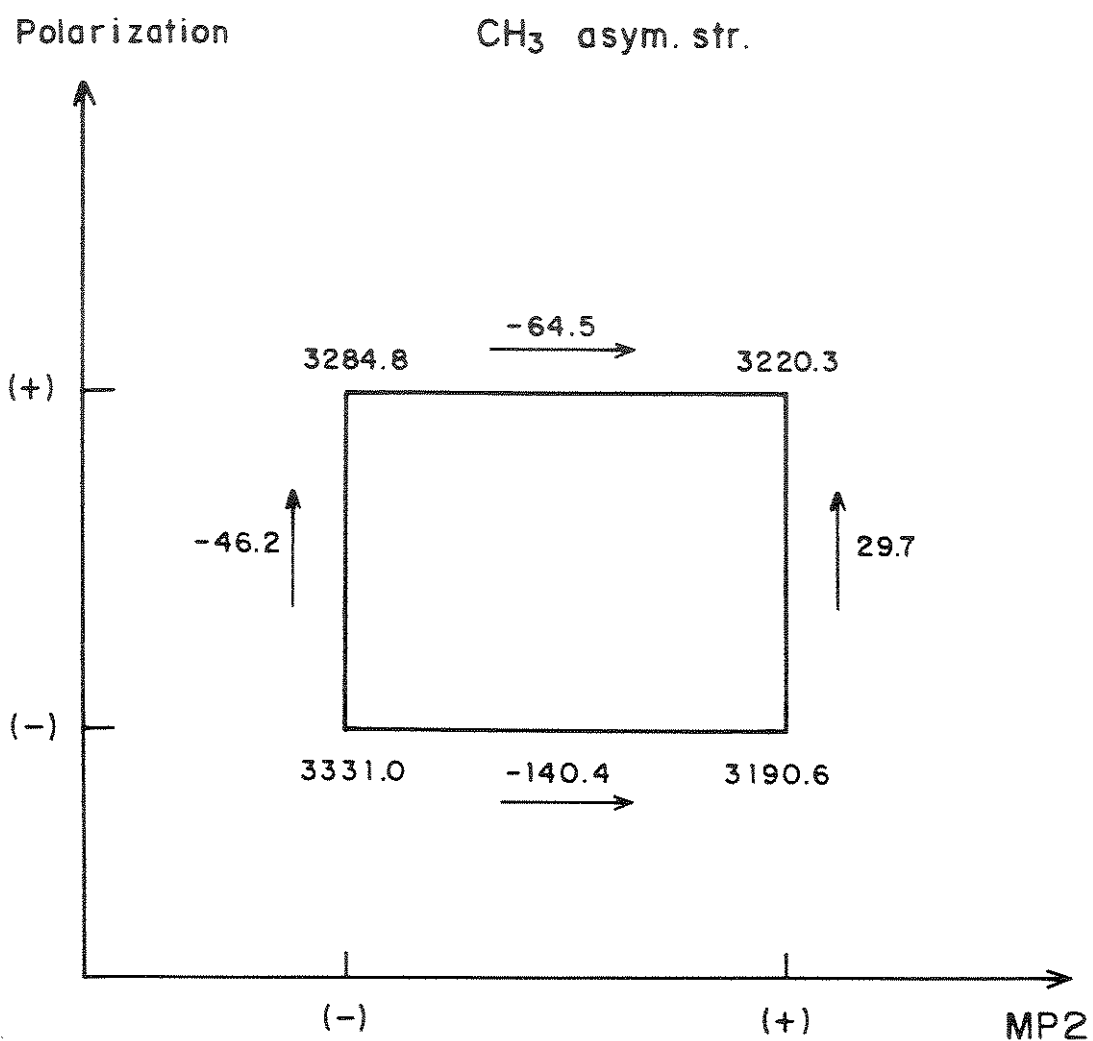
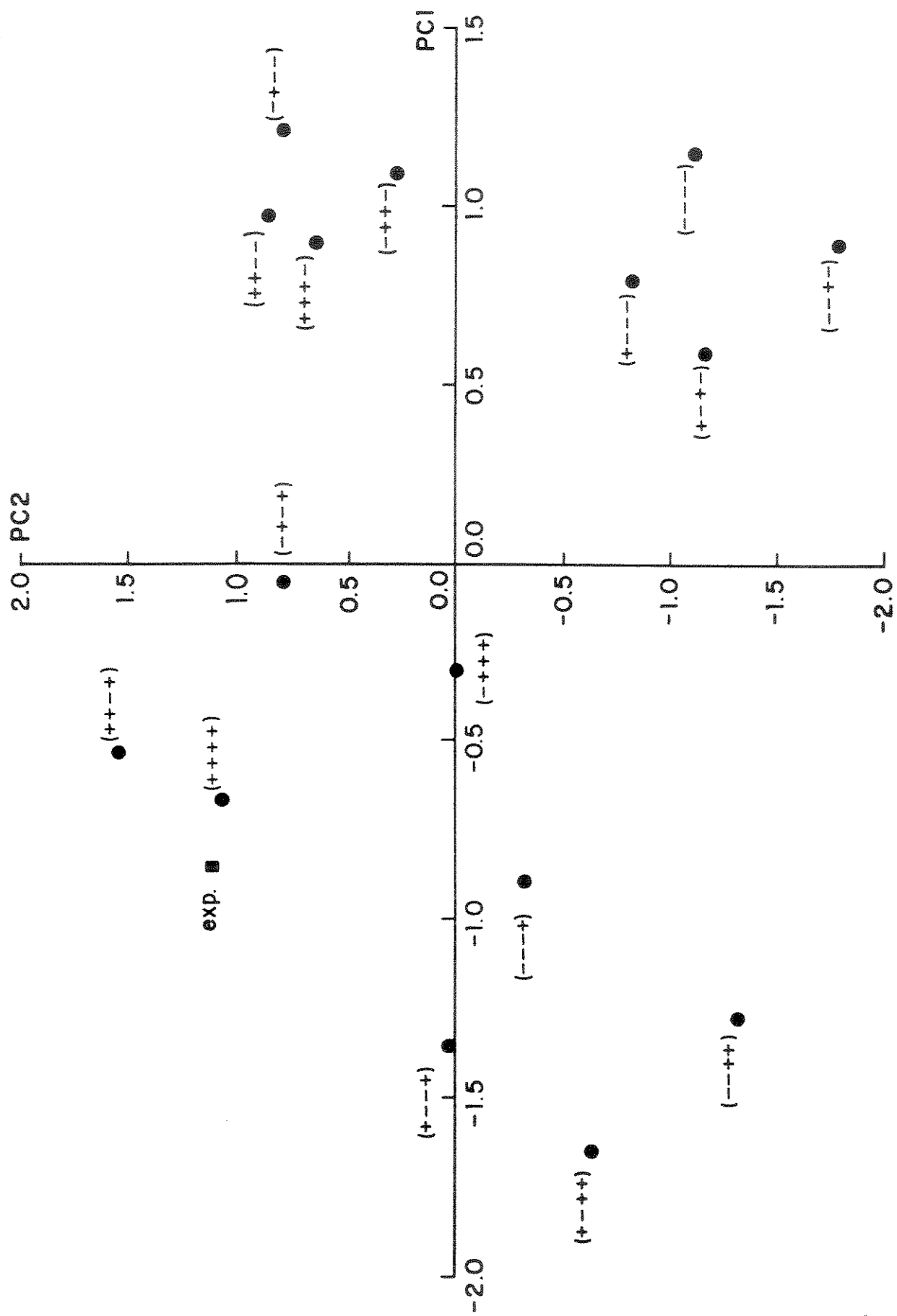


Fig. 2a Azevedo, Neto, Scarmilio, Oliveira, Burns



26 Azevedo, Neto, Scorninico, Oliveira, Burns



142

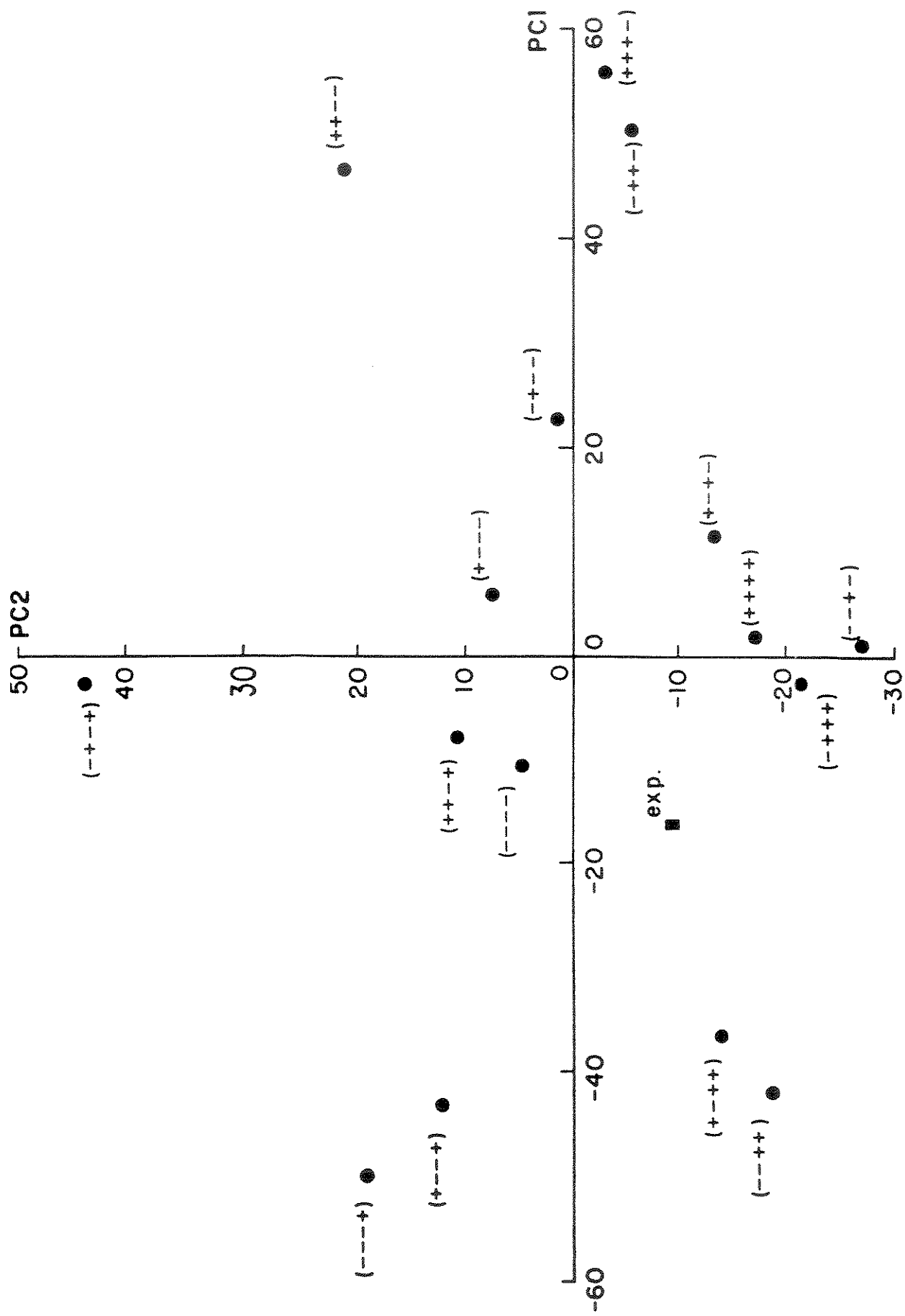


Fig. 4. Principal Component Analysis of the Data