



WAGNER EDUARDO RICHTER

Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF ao
estudo das estruturas eletrônicas do BF_3 e BCl_3

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

WAGNER EDUARDO RICHTER

Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF ao
estudo das estruturas eletrônicas do BF_3 e BCl_3

ORIENTADOR: PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Química da UNICAMP para
obtenção do título de Mestre em Química
na área de Físico-Química.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida por
Wagner Eduardo Richter, orientada pelo Prof. Dr. Roy Edward Bruns.

Prof. Dr. Roy Edward Bruns

CAMPINAS
2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

R511a Richter, Wagner Eduardo (1989-).
Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF ao estudo das
estruturas eletrônicas do BF_3 e BCl_3 / Wagner Eduardo
Richter. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Roy Edward Bruns.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. QTAIM. 2. CCFDF. 3. Infravermelho.
4. Intensidades. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Application of the QTAIM/CCFDF model to study the electronic structures
of BF_3 and BCl_3

Palavras-chave em inglês:

QTAIM
CCFDF
Infrared
Intensities

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora:

Roy Edward Bruns [Orientador]
Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi
Luciano Nassif Vidal

Data de defesa: 18/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedicada àquela que mudou
a minha vida por completo,

Lígia Rocco.

“ A prática não leva à perfeição,
mas a prática perfeita sim.”

Pavel Tsatsouline

“Muito sem Deus não adianta nada, é o ditado que o povo diz;
pouco com Ele a gente faz a festa, canta e é feliz.”

Jessé Gomes da Silva Filho

Agradecimentos

Meus agradecimentos são para:

- Deus, pela guarda, pela bênção e por todas as oportunidades que me oferece a cada dia;
- minha família: Lone, Elemar e Mariely. Apoio constante desde muito antes da graduação, e que se estenderá para sempre mesmo depois da pós. Sem vocês eu não teria hoje uma formação superior, tampouco fé, caráter, personalidade e honestidade;
- minha namorada Lígia, dona do bom humor, da beleza, do carinho e do companheirismo que foram grande parte de toda a minha inspiração para estudar. Obrigado pela paciência e por acreditar que a distância não seria obstáculo, e sim algo que nos deixaria ainda mais próximos;
- ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns. Ao redor do mundo o sr. é reconhecido com distinção tanto pelo trabalho como pela sua personalidade, e ser aluno de um Professor Emérito resume isso;
- ao pessoal do Grupo de Pesquisa do Prof. Bruns, por me propiciarem um ótimo ambiente de trabalho e de crescimento intelectual. Agradecimentos especiais ao Sr. Arnaldo, cuja ajuda foi indispensável em quase tudo que fiz nestes dois anos em Campinas e cujo bom humor é poucas vezes encontrado em uma única pessoa;
- aos professores Drs. Rogério Custódio, Nelson Morgon, Pedro Vazquez, Adalberto Bassi e Francisco Pessine, pelos cursos ministrados. Em especial aos professores Adalberto Bassi e Rogério Custódio, pela inesgotável paciência em responder minhas milhares de perguntas, ainda quem estas nem sempre fossem pertinentes;
- aos colegas de corredor, pela companhia e por ajudarem em muitos problemas cotidianos;
- ao Grupo ECO e ao Grupo PET - UEM, pela amizade e conhecimentos desenvolvidos.
- a todos os meus amigos de Marechal Cândido Rondon, de Maringá e de Campinas, que comemoraram comigo momentos felizes e me consolaram em momentos tristes sempre com o mesmo sorriso no rosto;
- a equipe da Unidade de Emergência e da Ortopedia do Hospital de Clínicas da UNICAMP, em especial ao médico Doutor Guilherme Mouraria e à Técnica Lucimar dos Santos Figueiredo, pelo atendimento e cuidado exemplar;
- e ao CNPq, pela bolsa de estudos que permitiu meus estudos na UNICAMP.

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome: Wagner Eduardo Richter
Nascimento: 26 / 10 / 1989
Naturalidade: Marechal Cândido Rondon – PR
Endereço atual: Rua Maria Adame Pattaro, 146, CEP 13.084-280
Bairro: Vila Modesto Fernandes, distrito de Barão Geraldo
Cidade: Campinas – SP
e-mail: wagner.richter@iqm.unicamp.br

Formação acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química
Instituição: Universidade Estadual de Maringá – UEM
Cidade: Maringá – PR
Período: 02 / 2007 até 12 / 2010

Mestrado: Mestrado em Química
Instituição: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Cidade: Campinas – SP
Período: 03 / 2011 até 02 / 2013

Formação complementar

Atividade: Programa de Educação Tutorial – PET
Instituição: Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá
Período: 11 / 2008 até 12 / 2010
Tutor: Prof. Dr. Vagner Roberto de Souza
Bolsista do: Ministério da Educação – MEC

Atividade: Iniciação Científica
Instituição: Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá
Período: 02 / 2008 até 02 / 2011
Orientadora: Profa. Dra. Gisele de Freitas Gauze

Atividade: Aluno voluntário do Programa de Estágio Docente – QF 536
Instituição: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Período: 08 / 2011 até 12 / 2011
Orientador: Prof. Dr. Nelson Henrique Morgon

Atividade: Aluno bolsista do Programa de Estágio Docente – QF 431
Instituição: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Período: 03 / 2012 até 07 / 2012
Orientador: Prof. Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine

Projetos de pesquisa desenvolvidos

Título: Estudo das intensidades vibracionais e das estruturas eletrônicas dos trihaletos de boro através do modelo QTAIM/CCFDF.

Nível: Mestrado acadêmico

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Título: Metodologia com baixo custo computacional para o cálculo de constantes de acoplamento $^3J_{HH}$ em moléculas orgânicas simples, complexas e produtos naturais.

Nível: Iniciação científica

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Meneghetti Pontes

Título: Obtenção do melhor nível de teoria para o cálculo de constantes de acoplamento $^1J_{CH}$ em anéis rígidos usando análise fatorial.

Nível: Iniciação científica

Orientadora: Profa. Dra. Gisele de Freitas Gauze

Artigos publicados em periódicos indexados

Silva, A. F. ; **Richter, W. E.** ; Meneses, H. G. C. ; Faria, S. H. D. M. ; Bruns, R. E. *How accessible is atomic charge information from infrared intensities? A QTAIM/CCFDF interpretation. The Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, p. 8238-8249, 2012.

Richter, W. E. ; Pontes, R. M. ; Abiko, L. A.; Gauze, G. F. ; Basso, E. A. *Computation of $^3J_{HH}$ coupling constants with a combination of density functional theory and semiempirical calculations. Application to complex molecules. Computation and Theoretical Chemistry*, v. 1001, p. 7-14, (2012).

Richter, W. E., Basso, E. A., Gauze, G. F., Pontes, R. M., Rozada, T. C., *Levels of theory modifications and their effects on $^1J_{CH}$ sscs calculations: A factorial design analysis. Computational and Theoretical Chemistry*, p. 116-120, (2010).

Resumo

Nesta dissertação de mestrado foram estudadas as estruturas eletrônicas do trifluoreto e tricloreto de boro através da metodologia QTAIM/CCFDF. O critério de qualidade dos resultados foi o erro médio quadrático para a soma das intensidades fundamentais, sendo o conjunto de base 6-31G(2d,2p) (nos níveis MP2 e QCISD) o que obteve melhor performance para o BF_3 , gerando erros inferiores a 20 km.mol^{-1} nos dois casos. Para o BCl_3 isso infelizmente não pôde ser feito, pois os dados teóricos disponíveis põe em dúvida a validade das medidas experimentais. Após uma análise estatística de diversos níveis de teoria, viu-se que os melhores níveis para o BF_3 poderiam funcionar para o BCl_3 também. As cargas QTAIM calculadas seguiram o esperado, com maior magnitude nos átomos do BF_3 frente aos do BCl_3 (para o boro, $2,48e$ versus $2,02e$), fruto da maior diferença de eletronegatividade entre boro e flúor. Estas magnitudes foram tamanhas que é até possível interpretar a ligação B-F como sendo iônica. As intensidades fundamentais, obtidas da função de onda, foram reproduzidas com boa precisão para o BF_3 e para as bandas Q_2 e Q_4 do BCl_3 , e a concordância destas com as respectivas CCFDF foi quase perfeita, comprovando a robustez da integração feita pelo programa MORPHY. As contribuições CCFDF para os modos normais ressaltaram o caráter altamente polar das ligações, com cargas de fluxo zero sempre preponderantes, em maior grau no BF_3 . Por outro lado, as contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar de cada átomo apresentaram termos dinâmicos bastante significativos para todos os átomos em ambas as moléculas, resultado interpretado como possível evidência de uma retrodoação na molécula BF_3 e inexistente na molécula BCl_3 . Esta hipótese foi testada com uso dos Orbitais Naturais de Ligação, sendo que por meio dela ficou claro que a retrodoação no BF_3 existe e é bastante intensa (55 kcal.mol^{-1} por ligação), além dos motivos de sua ausência no BCl_3 . De fato, a doação $X \rightarrow B$ parece existir nas duas moléculas, mas envolve orbitais diferentes nas duas, fazendo com que o ciclo doação-retrodoação seja completo apenas no BF_3 , fator este que tem influência direta na acidez de Lewis destas moléculas. Como os parâmetros QTAIM, bem como as contribuições CCFDF para os modos normais, apontam para estruturas predominantemente iônicas, e sendo a retrodoação um fenômeno conceitualmente covalente, foi dada uma interpretação alternativa baseada em estruturas de ressonância para o BF_3 , reunindo ambos os comportamentos dentro de uma única proposta.

Abstract

In this master's dissertation the electronic structures of boron trifluoride and trichloride were analyzed through the QTAIM/CCFDF model. The quality criterion for the results was the root mean square error for the sum of the fundamental intensities, and Pople's 6-31G(2d,2p) basis set was chosen due to its best performance. The errors with both MP2 and QCISD correlation methods were less than 20 km.mol⁻¹ for BF₃. Unfortunately, the theoretical data put in doubt the validity of the experimental measurements for BCl₃. It was necessary to carry out a statistical analysis to determine the best level of theory, and the conclusion was that the same levels of theory for BF₃ would work for BCl₃. The QTAIM charges calculated at these levels show no surprises, with a greater magnitude for the atoms that compose BF₃ than BCl₃ (2.48e vs. 2.02e for boron, with MP2), due to the large electronegativity difference between boron and fluorine. Moreover, the charges on boron and fluorine in BF₃ were so large that it is possible to classify the B-F bond as ionic. The infrared intensities were determined with good precision for BF₃ and for the Q₂ and Q₄ bands of BCl₃. The agreement between the wave function intensities and the CCFDF ones is almost perfect, attesting to the robustness of the MORPHY98 integration algorithm. The CCFDF contributions to the normal modes highlighted the extension of the polarization attributed to the B-F bond, with zero flux charges always having greater values than the dynamical terms, mainly in BF₃. Furthermore, the CCFDF contributions to the mean dipole moment derivatives of each atom show a different pattern, with significant values for at least one dynamical contribution for all the atoms in both molecules. This result supports the hypothesis of a back-donation mechanism in the BF₃ molecule, nonexistent in the BCl₃ molecule. This hypothesis was tested with Natural Bond Orbital calculations, from which one can conclude that back-donation really exists in BF₃, with great influence on the bond energy (55 kcal.mol⁻¹ per bond), whereas this possibility is excluded for BCl₃. Indeed X→B donation is predicted to exist in both molecules, but involves different orbitals in each one with the cycle only being completed in BF₃. This fact has a direct impact on their Lewis acidities. Since the QTAIM parameters, like the CCFDF contributions, point to predominantly ionic bonds, and the back-donation mechanism is a purely covalent concept, an alternative interpretation was given based on resonance structures for BF₃, merging both ionic and covalent observations in a unique model.

Índice

Seção	Página
I. Abreviações.....	xiv
II. Símbolos.....	xv
III. Lista de Tabelas.....	xvi
IV. Lista de Figuras.....	xvii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	5
3. Fundamentos teóricos.....	7
3.1 Retrospecto.....	7
3.2 Intensidades das bandas de absorção no infravermelho.....	9
3.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.....	12
3.4 Do momento de dipolo QTAIM ao modelo CCFDF.....	17
3.5 Transformações entre sistemas de coordenadas.....	21
3.6 Obtenção computacional das contribuições CCFDF.....	23
4. Cálculos.....	24
5. Apresentação e discussão dos resultados.....	26
5.1 Intensidades fundamentais a partir da função de onda.....	26
5.2 Análise dos Tensores Polares experimentais e calculados.....	29
5.3 Cargas e momentos de dipolo QTAIM.....	33
5.4 Contribuições CCFDF a partir dos parâmetros AIM.....	35
5.5 Acidez de Lewis dos compostos de boro.....	46
5.6 Considerações relevantes sobre os compostos BX_3	53
6. Conclusões.....	60
7. Perspectivas futuras.....	62
8. Apêndice.....	64

I. Abreviações

ECCF	-	<i>Equilibrium Charge-Charge Flux</i> Carga de Equilíbrio-Fluxo De Carga
CCFO	-	<i>Charge-Charge Flux-Overlap</i> Carga-Fluxo de Carga-Sobreposição
CCFDF	-	<i>Charge-Charge Flux-Dipole Flux</i> Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo
QTAIM	-	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
GAPT	-	<i>Generalized Atomic Polar Tensor</i> Tensor Polar Atômico Generalizado
QCISD	-	<i>Quadratic Configuration Interaction with Singles and Doubles Excitations</i> Interação de Configurações Quadrática com Excitações Simples e Duplas
MP2	-	<i>Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory</i> Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem
NBO	-	<i>Natural Bond Orbitals</i> Orbitais Naturais de Ligação
rms	-	<i>root-mean-square error</i> Erro médio quadrático

II. Símbolos

A_i	-	Intensidade da banda referente ao i -ésimo modo vibracional;
Q_i	-	o i -ésimo modo vibracional;
α	-	o α -ésimo átomo de uma molécula;
σ	-	eixo cartesiano (x , y ou z)
$\rho(r)$	-	valor da densidade eletrônica em um ponto r da molécula;
q_α	-	a carga atômica do átomo α ;
$m_{\alpha,\sigma}$	-	componente σ do momento de dipolo atômico do átomo α ;
p_σ	-	componente σ do momento de dipolo molecular permanente (na geometria de equilíbrio);
$\mathbf{P}_X^{(\alpha)}$	-	tensor polar atômico do átomo α ;
\mathbf{P}_Q	-	tensor polar molecular em coordenadas normais;
$\overline{p_\alpha^2}$	-	derivada média do momento dipolar referente ao átomo α ;
β_α^2	-	anisotropia atômica referente ao átomo α ;
χ_α^2	-	carga efetiva referente ao átomo α ;

III. Lista de Tabelas

Tabela 5.1. Erros rms associados à todas as combinações de método e conjunto de base.....	26
Tabela 5.2. Frequências (em cm^{-1}), simetrias e intensidades dos modos experimentais (em km.mol^{-1}) para BF_3 e BCl_3 , calculadas com o conjunto de bases 6-31G(2d,2p).....	27
Tabela 5.3. Intensidades para o BCl_3 calculadas com o método MP2 (km.mol^{-1}).....	29
Tabela 5.4. Tensores polares atômicos experimentais para as moléculas de BF_3 e BCl_3	30
Tabela 5.5. Tensores polares atômicos para BF_3 e BCl_3 , calculados com os métodos MP2 e QCISD e o conjunto de bases 6-31G(2d,2p).....	30
Tabela 5.6. Tensores polares atômicos para BF_3 e BCl_3 , calculados com os métodos MP2 e QCISD e o conjunto de bases D95.....	31
Tabela 5.7. Propriedades invariantes dos tensores polares atômicos, experimentais e calculadas nos níveis MP2/6-31G(2d,2p) e QCISD/6-31G(2d,2p), para BF_3 e BCl_3	32
Tabela 5.8. Cargas AIM calculadas pelo programa MORPHY98 para BF_3 e BCl_3 , usando o método MP2 (em e).....	34
Tabela 5.9. Contribuições CCFDF para cada modo normal de BF_3 e BCl_3 , no nível MP2/6-31G(2d,2p) (em km.mol^{-1}).....	36
Tabela 5.10. Contribuições CCFDF para cada modo normal de F_2CO e Cl_2CS , no nível MP2/6-31G(2d,2p) (em km.mol^{-1}).....	38
Tabela 5.11. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar (em e) para BF_3 e BCl_3 , nível MP2/6-31G(2d,2p).....	39
Tabela 5.12. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar (em e) de cada átomo nos compostos F_2CO e Cl_2CS , nível MP2/6-31G(2d,2p).....	44
Tabela 5.13. Interações NBO para os trihaletos de boro (energias em kcal.mol^{-1}).....	50
Tabela 5.14. Ocupação dos orbitais aceptores de densidade eletrônica, para os trihaletos de boro.....	51
Tabela 5.15. Energias de ligação para vários tipos de ligações químicas.....	58

IV. Lista de Figuras

Figura 3.1. Mapa de contorno bidimensional para a densidade eletrônica no BF_3 ...	14
Figura 3.2. Linhas de gradiente de densidade eletrônica para a molécula de BF_3	15
Figura 5.1. Orientação no espaço Cartesiano para as moléculas BF_3 e BCl_3	30
Figura 5.2. Gráfico de barras para as contribuições CCFDF individuais e sua soma, para o átomo de boro, ao longo da série BF_3 - BCl_3	41
Figura 5.3. Gráfico de barras para as contribuições CCFDF individuais e sua soma, para o átomo de flúor, ao longo da série BF_3 - BCl_2F	41
Figura 5.4. Gráfico de barras para as contribuições CCFDF individuais e sua soma, para o átomo de cloro, ao longo da série BClF_2 - BCl_3	42
Figura 5.5. Visualização do mecanismo de doação de densidade eletrônica $\text{F} \rightarrow \text{B}$	48
Figura 5.6. Híbridos de ressonância do ozônio.....	54
Figura 5.7. Ressonância do tipo <i>no bond-double bond</i> no CF_4	55
Figura 5.8. Ressonância do tipo <i>no bond-double bond</i> no BF_3	56
Figura 5.9. Ressonância do tipo <i>no bond-double bond</i> no BF_3	56
Figura 5.10. Ressonância do tipo <i>double no bond-double bond</i> no BF_3	57

1. Introdução

Analisando em seu espectroscópio amostras de minerais, Robert Bunsen provavelmente não imaginava que a Espectroscopia, área em que foi pioneiro ainda no século XIX, menos de um século depois estaria tão desenvolvida, tão avançada, tão precisa e tão intimamente relacionada com as mais diversas descobertas tecnológicas. Isso se deve ao papel fundamental que a Espectroscopia (na qualidade de área de estudo da interação entre radiação e matéria) teve durante o período de concepção e amadurecimento da Mecânica Quântica.

Sendo anterior ao primeiro esboço de hipótese quântica, a Espectroscopia experimentou grande alteração em seus pilares após o advento da Mecânica Quântica. Principalmente porque as observações que foram base para a criação da nova teoria partiram justamente de experimentos envolvendo interação de radiação e matéria. Então a Espectroscopia, antes empírica e meramente qualitativa, passou a ser um campo de ciência exata, com teoria sólida e experimentação precisa. Isso tudo, a contar da hipótese de Planck (1900), em cerca de apenas 50 anos. Na verdade, algumas áreas particulares de espectroscopia tiveram um avanço tão rápido que, ao fim destes 50 anos, já possuíam livros didáticos que são referência ainda nos dias de hoje.

A espectroscopia molecular na região do infravermelho é um exemplo disso. O livro *Molecular structure and molecular spectra I*¹, de autoria do prêmio Nobel Gerhard Herzberg, foi publicado pela primeira vez ainda em 1939. *Molecular Vibrations*², de Wilson,

¹ G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*. Prentice Hall, Inc., 1939.

² E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York, 1955.

Decius e Cross, em 1955. De lá para cá, embora muito avanço tenha surgido na parte tecnológica, ou seja, avanços dos equipamentos em si, o cerne da espectroscopia vibracional continua cravado em cima das três principais informações que um espectro infravermelho fornece: a frequência, a intensidade e a forma de cada uma de suas bandas. Claro que, embora a espectroscopia vibracional tenha a vantagem de que parte de seu tratamento básico possa ser feito com uso da Física Clássica (osciladores harmônicos, anarmônicos e Teoria de Grupo), todo este tratamento ainda depende da resolução da Equação Secular para o movimento vibracional; já as intensidades das bandas necessitam explicitamente de um tratamento teórico que envolva o formalismo quântico.

há um bom tempo já sabe-se que as intensidades das bandas no infravermelho são ligadas diretamente com a estrutura eletrônica molecular. Porém, obter uma medida precisa das intensidades é uma tarefa muito mais difícil do que obter medida das frequências, pois para que o efeito do ambiente seja mínimo a ponto de ser desprezado, estas devem ser medidas em fase gasosa. Infelizmente muitas substâncias não possuem as características físicas e químicas necessárias para que um espectro bom em fase gasosa seja efetuado. Por isso, apenas um pequeno grupo de moléculas possui todos os seus modos vibracionais com intensidades bem determinadas, e algumas destas moléculas dispõem apenas de medidas efetuadas há mais de 40 anos.

Mesmo com o problema da medição, muitos pesquisadores já se empenharam na tarefa de reproduzir matematicamente os valores das intensidades a partir de equações. Para isso, propõem-se e utilizam-se modelos teóricos que visam relacionar e explicar as intensidades com as alterações na estrutura eletrônica promovidas pelo movimento vibracional. A equação básica envolvida neste procedimento é

$$A_i = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)_0^2 \quad (1.1)$$

sendo A_i a intensidade da i -ésima banda vibracional, N_A a constante de Avogadro, c a velocidade da luz no vácuo e \vec{p} o momento dipolar molecular³. Sendo o primeiro termo entre parênteses todo constante, então a qualidade da intensidade calculada dependerá da

³ B. S. Galabov, T. Dudev. *Vibrational Spectra and Structure vol. 22 – Vibrational Intensities*. Elsevier, 1996.

precisão com que são definidos o momento dipolar molecular e os modos normais de vibração, Q_i , o que hoje em dia é feito satisfatoriamente empregando computadores. Já nas décadas de 50 e 60, a tarefa contrária de obtenção das derivadas da equação (1.1) a partir das intensidades experimentais era altamente trabalhosa.

Atualmente, a grande confiabilidade fornecida por cálculos *ab initio* torna mais segura a atribuição e posterior interpretação do fenômeno vibracional. Nesse sentido, resta ao espectroscopista a tarefa de escolher com cuidado a sua ferramenta de trabalho, ou seja, o modelo que irá aplicar neste procedimento. O modelo QTAIM/*Charge-Charge Flux-Dipole Flux*^{4,5,6,7}, desenvolvido dentro do nosso grupo de pesquisa, desempenha esta função com grande eficiência. Não só reproduz com alta precisão os dados para as intensidades vibracionais experimentais e teóricas obtidas diretamente da função de onda, como também fornece subsídio para interpretação das mesmas na forma de contribuições clássicas, que são diretamente relacionadas com a intensidade de cada banda. A sigla QTAIM refere-se à Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*)⁸.

Neste trabalho, foi objetivado avaliar as estruturas eletrônicas dos trihaletos de boro, em particular o trifluoreto e tricloreto, por meio das intensidades de suas bandas no infravermelho. A motivação principal para este trabalho era avaliar um sistema diferente das tradicionais moléculas orgânicas avaliadas pelo modelo até então. Além disso, o conhecido “buraco de na camada de valência” apresentado nos compostos de boro em geral torna a química e a física destas moléculas muito rica e interessante. Sempre que possível, as interpretações físicas dadas a partir dos dados experimentais e calculados será correlacionada com o comportamento experimental destas moléculas, visto que são catalisadores importantes na indústria química e na pesquisa acadêmica. Mesmo com esta importância, ainda é desafiador estudar os compostos de boro pelas intrigantes propriedades que eles apresentam. Entre elas, podemos citar a ordem experimental

⁴ R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 2680 (2005).

⁵ P. H. César, S. H. D. M. Faria, J. V. da Silva Jr., R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *Chemical Physics*, 317, 35 (2005).

⁶ J. V. da Silva Jr., R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 4839 (2006).

⁷ A. F. Silva, W. E. Richter, S. H. D. M. Faria, H. G. C. Meneses, R. E. Bruns. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 8238 (2012).

⁸ R. F. W. Bader, *Atoms in molecules: a quantum theory*. Clarendon Press, Oxford (1990).

(inversa à ordem esperada por eletronegatividade) da acidez de Lewis, $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$, e a alta solubilidade de um composto rigorosamente apolar como o BF_3 em água.

2. Objetivos

Nesta dissertação de mestrado pretende-se aplicar o modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo (QTAIM/CCFDF) ao estudo das intensidades vibracionais relativas às transições fundamentais no infravermelho do trifluoreto e tricloreto de boro. Espera-se que o modelo reproduza satisfatoriamente os valores das intensidades vibracionais, e que por meio deste acordo, possam ser feitas interpretações do comportamento da estrutura eletrônica dos trihaletos de boro, durante o movimento vibracional.

Para isto, uma série de conjuntos de funções de base será combinada com diferentes métodos de correlação eletrônica, buscando o melhor nível de teoria para o cálculo das intensidades fundamentais. Munidos deste melhor nível, a aplicação da metodologia QTAIM/CCFDF será conduzida utilizando-o, e as intensidades obtidas deste modelo serão comparados com os resultados obtidos diretamente da função de onda gerada por este melhor nível.

Como conjuntos de base com características completamente diferentes estarão em uso neste trabalho, poderão ser feitas algumas afirmações a respeito do efeito de cada uma das características do conjunto para o resultado final, *i.e.*, como as funções difusas e/ou de polarização alteram, contribuem ou pioram o resultado final, e as razões desses efeitos serem observados.

Utilizando os dados calculados também para o diclorofluoreto e clorodifluoreto de boro (BCl_2F e BClF_2), será feita a avaliação do comportamento de cada contribuição ao longo da série, verificando se há ou não linearidade. Na mesma linha de raciocínio, serão

comparados os valores das intensidades obtidas da função de onda e do modelo QTAIM/CCFDF para BF_3 e BCl_3 com os análogos obtidos para as moléculas isoeletrônicas F_2CO e Cl_2CS . Espera-se observar alguma correlação entre os dados referentes às moléculas isoeletrônicas entre si.

Por fim, será feita uma interpretação dos dados CCFDF, juntamente com dados de análise populacional por Orbitais Naturais de Ligação (NBOs), buscando entender a ordem inversa de acidez de Lewis dos trihaletos de boro, algo bem conhecido experimentalmente mas ainda não completamente compreendido ou explicado.

3. Fundamentos teóricos

3.1 Retrospecto

Newton foi o primeiro cientista a tratar a luz através de uma metodologia científica clara e objetiva. Mas o primeiro a perceber que existia radiação para além da faixa visível estudada pela óptica newtoniana foi Herschel, em 1800. Cem anos depois, Coblenz obteve espectros de absorção na região do infravermelho para mais de uma centena de moléculas dos mais variados tipos, orgânicas e inorgânicas. Este foi um trabalho notável, se levarmos em conta que os conceitos de átomo, molécula e radiação, na época, ainda eram rudimentares e por si só bastante confusos.

Da reunião dos dados obtidos por Coblenz surgiu a constatação de que grupos funcionais em moléculas podem ter associados à si frequências de absorção no infravermelho, cada qual com valores específicos. Mais do que mero interesse de pesquisa, a espectroscopia no infravermelho lança-se então como uma ferramenta poderosíssima na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos. Passa a ser a prática rotineira na identificação de novas moléculas em sínteses orgânicas, substituindo sempre que possível os rudimentares testes químicos usados até então, e isso muito antes de a espectroscopia de ressonância magnética nuclear surgir. Até hoje, a espectroscopia vibracional não perdeu, nem imagino que perderá, seu espaço em virtude da simplicidade de uso, rapidez, confiabilidade e, principalmente, baixo custo operacional.

Vários modelos compõem a trajetória histórica de tentativas de interpretação das intensidades no infravermelho em termos do comportamento da estrutura eletrônica. Os

modelos do momento de ligação⁹, *Equilibrium Charge-Charge Flux* (ECCF)^{10,11} e *Charge-Charge Flux-Overlap* (CCFO)¹² foram os primeiros a tentar explicar esse tipo de fenômeno com uma base teórica. Vinte anos depois de o modelo CCFO ser proposto originalmente, alguns grupos ainda o utilizavam, como visto nos trabalhos de Choi e Kertesz¹³ e de Rusu *et al.*¹⁴

O detalhe que não tornou o modelo CCFO definitivo no campo das intensidades era a dificuldade de interpretar o termo de sobreposição, o *overlap*. Os termos de carga e fluxo de carga podem ser interpretados classicamente, mas o termo de sobreposição foi apenas considerado como um resultado tipicamente quântico, sem análogo clássico. Isso tornava a explicação de um fenômeno menos convincente do que seria, caso todos os termos do modelo fossem interpretados de modo claro e direto.

Neste sentido, o surgimento do modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo (*Charge-Charge Flux-Dipole Flux*, CCFDF^{4,5,6}) representou um grande avanço em relação ao modelo CCFO. Ele mantém os dois termos clássicos, mas seu formalismo substitui o *overlap* por outro termo clássico, um fluxo de dipolo. Isto é obtido utilizando o formalismo proposto pela Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM)⁸ na definição do momento dipolar molecular. Com três termos essencialmente clássicos, o modelo CCFDF logo se mostrou promissor como ferramenta na análise de estruturas eletrônicas de moléculas através das intensidades de suas bandas no infravermelho. Além disso, sua formulação matemática está diretamente relacionada com o formalismo dos tensores polares atômicos discutidos por Morcillo, Biarge e Herranz¹⁵ e Person e Newton¹⁶, tornando sua utilização ainda mais conveniente.

⁹ G. E. Hyde, D. F. Hornig, *Journal of Chemical Physics* 57, 647 (1952).

¹⁰ J. C. Decius, *Journal of Molecular Structure*, 57, 348 (1975).

¹¹ M. Gussoni, P. Jona, G. Zerbi, *Journal of Chemical Physics* 78, 6802 (1983).

¹² W. T. King, G. B. Mast, *The Journal of Physical Chemistry* 80, 2521 (1976).

¹³ C. H. Choi, M. Kertesz, *Chemical Physics Letters*, 263, 697 (1996).

¹⁴ V. H. Rusu, M. N. Ramos, J. B. P. Silva, *International Journal of Quantum Chemistry*, 106, 2811 (2006).

¹⁵ J. F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo. *Annales de la Royal Sociedad Española de Física y Química A*, 57, 81 (1961).

¹⁶ W. B. Person, J. H. Newton, *Journal of Chemical Physics*, 61, 1040 (1974).

3.2 Intensidades das bandas de absorção no infravermelho

A formulação mecânico-quântica do problema do oscilador harmônico, embora simples, é muito conveniente para o estudo de vibrações moleculares. Podemos considerar a molécula em um estado vibracional inicial, definido pela função ψ_m , que após absorver um fóton com energia associada à radiação infravermelha é excitada até um estado vibracional descrito pela função ψ_n .

Neste caso, a probabilidade de absorção do fóton, e de sua posterior emissão, podem ser descritas por meio dos chamados coeficientes (de absorção/emissão) de Einstein². Estes coeficientes estão relacionados com as seguintes quantidades:

$$(\mathbf{p}_X)_{mn} = \int \psi_m p_x \psi_n d\tau \quad (3.1a)$$

$$(\mathbf{p}_Y)_{mn} = \int \psi_m p_y \psi_n d\tau \quad (3.1b)$$

$$(\mathbf{p}_Z)_{mn} = \int \psi_m p_z \psi_n d\tau \quad (3.1c)$$

para as quais $(\mathbf{p}_X)_{mn}$, $(\mathbf{p}_Y)_{mn}$ e $(\mathbf{p}_Z)_{mn}$ são que as componentes x , y e z do momento de dipolo elétrico do sistema.

Como estão envolvidos dois estados vibracionais ψ_m e ψ_n diferentes, o movimento dos núcleos durante a transição certamente causará uma alteração compensatória na distribuição da densidade eletrônica molecular. Esta redistribuição deve, portanto, ter à si associado um momento de dipolo de transição¹⁷, e por esta razão é conveniente diferenciar estas componentes daquelas associadas a um sistema não perturbado. Por isso, chamaremos as equações (3.1a-c) de componentes Cartesianas do momento de transição de dipolo elétrico entre os estados ψ_m e ψ_n .

O momento de dipolo elétrico de um sistema de partículas carregadas (denotadas por i) é um vetor, e suas componentes cartesianas são, de modo geral, expressas em

¹⁷ O. Sala. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Editora da Unesp, 1996.

função da magnitude e da posição dos centróides de carga em cada eixo cartesiano (com expressões análogas para p_y e p_z):

$$p_x = \sum_i q_i x_i \quad (3.2)$$

Se o sistema em questão for uma molécula, então i serão os seus átomos, e q_i as suas cargas atômicas.

Neste ponto duas dificuldades surgem. A primeira é que, embora a carga seja uma propriedade bem definida no eletromagnetismo clássico como simplesmente múltiplos da carga elementar, ela não é um observável direto de um sistema quântico. Isto significa que não existe um operador mecânico-quântico que, quando aplicado sobre uma função de onda, resulte na carga do sistema descrito por esta função. A segunda dificuldade é que, como o movimento vibracional modifica a posição dos núcleos, a densidade eletrônica se reacomoda automaticamente e assim a carga associada a cada átomo deve mudar periodicamente, junto com o movimento de vibração. Por isso, o correto seria usar, dentro da expressão (3.2) uma “carga efetiva”, que contemple a influência do movimento vibracional em sua magnitude². A maneira mais simples de criar esta dependência diretamente na expressão do momento de dipolo elétrico é expandido-o em uma série de potência das coordenadas normais Q_i :

$$p_x = p_x^0 + \sum_i \left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_i} \right)_0 \cdot Q_i + \frac{1}{2!} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 p_x}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0 \cdot Q_i Q_j + \dots \quad (3.3)$$

com expressões análogas para p_y e p_z . Como o momento de dipolo se comporta linearmente para pequenos deslocamentos em relação à posição de equilíbrio de cada átomo, o desprezo dos termos de segunda ordem e maiores pode ser feito sem maiores problemas. Então a série, truncada em primeira ordem, pode ser substituída dentro das expressões (3.1a-c), obtendo-se:

$$(\mathbf{p}_X)_{mn} = \int \Psi_m \left[p_x^0 + \sum_i \left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_i} \right)_0 \cdot Q_i \right] \Psi_n d\tau \quad (3.4)$$

que é equivalente a

$$(\mathbf{p}_X)_{mn} = p_x^0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \sum_i \left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_i} \right)_0 \int \Psi_m Q_i \Psi_n d\tau \quad (3.5)$$

sendo as expressões para as componentes $(p_y)_{mn}$ e $(p_z)_{mn}$ análogas, bem como a do momento de transição total, $(\mathbf{p})_{mn}$. A equação 3.5 nos revela que:

- Para uma molécula que absorve radiação e sofre transição entre os estados ψ_m e ψ_n , o primeiro termo deve ser necessariamente nulo, devido à ortogonalidade das funções de onda quando $n \neq m$. Por outro lado, se $n=m$, então a integral não será nula, mas também não ocorrerá transição, pois os estados inicial e final serão os mesmos. Neste caso, o momento de transição de dipolo elétrico se reduz simplesmente ao momento de dipolo permanente da molécula no equilíbrio. Vemos então que o momento de dipolo permanente da molécula não determina sua atividade no infravermelho, nem influencia na probabilidade/intensidade da transição. Prova disso são as próprias moléculas deste trabalho, BF_3 e BCl_3 que, embora rigorosamente apolares por simetria, possuem modos ativos no infravermelho. Além disso, ainda que a integral do primeiro termo não precisasse ser nula, o momento de dipolo nulo destas moléculas tornaria o primeiro termo nulo de qualquer jeito.
- Sendo o primeiro termo sempre nulo, o segundo deve ser não nulo para que $(\mathbf{p}_x)_{mn} \neq 0$. Para isto, tanto $(\partial p_x / \partial Q)_0$ quanto a integral $\int \Psi_m Q \Psi_n d\tau$ devem ser não nulos. $(\partial p_x / \partial Q)_0$ será não nulo sempre que esta componente do momento de dipolo molecular for alterada pela movimentação dos núcleos segundo certo modo normal de vibração. Já a integral em questão será não nula sempre que m e n forem diferentes e tiverem diferentes paridades. No caso serem iguais, a paridade será a mesma e sendo Q função ímpar, a função $\psi_m Q \psi_n$

será ímpar e sua integral nula. Assim, apenas o primeiro restará e, como já visto, será apenas o momento de dipolo molecular no equilíbrio.

- Uma maneira clara de resumir o que foi dito até agora é dizer que $(p)_{mn}$ será o momento de dipolo elétrico molecular sempre que $n=m$ e será o momento de transição de dipolo elétrico sempre que $n \neq m$, visto que a equação (3.5) reduz-se às respectivas definições automaticamente quando leva-se em conta os efeitos de paridade e ortogonalidade.

Estas expressões para os momentos de transição de dipolo podem ser introduzidas diretamente dentro das expressões dos coeficientes de Einstein, fornecendo-nos a probabilidade de uma transição ocorrer. Certamente, quanto mais provável, mais intensa ela será. De fato, lembrando a Introdução, foi visto que a intensidade (A_i) do i -ésimo modo normal é diretamente relacionada com o quadrado de $(\partial p / \partial Q)_0$.

No entanto, neste trabalho uma forma diferente para o momento de dipolo elétrico molecular será considerada nos cálculos, tratando-se do momento de dipolo segundo a QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, em português Teoria Quântica de Átomos em Moléculas). A utilização do momento de dipolo da QTAIM nas derivadas faz surgir automaticamente a divisão de contribuições característica do modelo QTAIM/CCFDF. Devido à sua importância central para o modelo, lhe será feita uma breve introdução.

3.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

De fato, quando sua forma finalizada é comparada à Teoria Quântica tradicional, da década de 1920, a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (que a partir de agora será chamada apenas de QTAIM) é uma das mais recentes, tanto que tem menos idade do que muitas das pessoas que a estudam; mas tal como a sua velha mãe centenária, está

ganhando cada vez mais adeptos, e o número de trabalhos que aplicam-na cresce em ritmo veloz.

A QTAIM deve ser vista como apenas uma poderosa extensão da Teoria Quântica fundamental, calculando os observáveis do sistema a partir de uma abordagem diferente. De fato, como ferramenta teórica ela depende de funções de onda calculadas por tradicionais códigos *ab initio*, como GAUSSIAN¹⁸ e GAMESS¹⁹, mas a partir desta função de onda obtêm os valores dos observáveis de uma maneira inteiramente nova. Richard Bader foi, com certeza, uma mente muito criativa.

A QTAIM foca sua análise na topologia, ou seja, na forma e na distribuição da densidade eletrônica em uma molécula. Semelhantemente ao modelo dos momentos de ligação, ela assume que qualquer propriedade molecular é nada mais que a soma desta propriedade calculada dentro do limite de cada átomo. Assim, a molécula (que é o sistema) nada mais é do que um conjunto de subsistemas, cada qual sendo um dos átomos que a compõe. A propriedade molecular manifesta-se de modo parcial dentro de cada subsistema, seu cálculo é feito dentro de cada um e o resultado é então somado sobre todos os subsistemas atômicos do sistema completo. Por isso, a definição do volume atômico, da interface entre átomos adjacentes e do limite externo de um átomo, no caso de uma molécula isolada, são muito bem estabelecidos (a partir dos primeiros princípios). E mesmo que os cálculos mostrem que as definições são bastante sensatas e coerentes, há quem diga que são arbitrárias, exageradas ou conflitantes.²⁰

¹⁸ GAUSSIAN03, Revision D.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

¹⁹ GAMESS Version 21 Nov. 1995. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.J.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery *J.Comput.Chem.* 14, 1347-1363 (1993).

²⁰ Por exemplo: F. De Proft; C. Van Alsenoy; A. Peeters; W. Langenaker; P. Geerlings, *J. Comput. Chem.* 23, 1198 (2002); A. Haaland; T. U. Helgaker; K. Ruud; D. J. Shorokhov, *J. Chem. Educ.* 77, 1076 (2000); F. Jensen. *Introduction To Computational Chemistry*; John Wiley and Sons: New York, 1999; C. F. Guerra; J.-W. Handgraaf; E. J. Baerends; F. Bickelhaupt, *J. Comput.Chem.* 25, 189-210 (2003).

A Figura 3.1 (gerada com auxílio do programa AIMALL²¹) mostra o esqueleto da molécula de BF_3 , planar, envolta pelas linhas de contorno que representam a magnitude da densidade eletrônica em torno da molécula. Tal como um mapa de contorno geográfico, pontos sobre uma mesma linha têm associados a si o mesmo valor de densidade eletrônica, e a superfície tridimensional relacionada à cada linha é chamada de superfície de isodensidade.

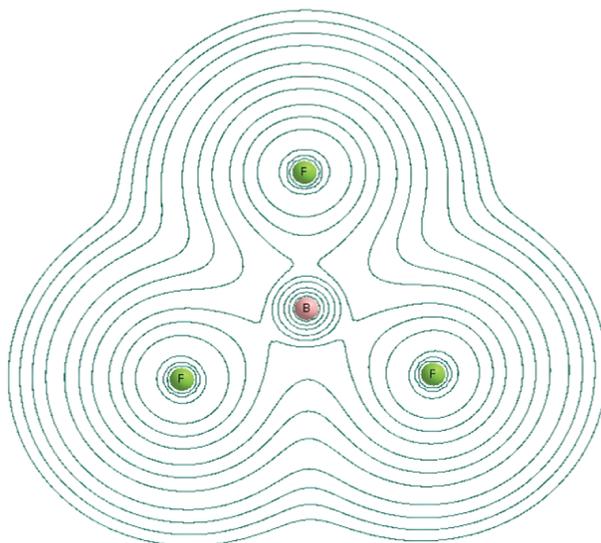


Figura 3.1. Mapa de contorno bidimensional para a densidade eletrônica no BF_3 .

A QTAIM, focando prioritariamente a topologia da densidade eletrônica, procura entender como esta varia ao longo do espaço. Então, nada mais conveniente do que tomar o gradiente da densidade eletrônica, que mostra a direção de maior variação no módulo desta densidade ao longo do espaço. A figura que mostra as linhas de gradiente é mostrada na Figura 3.2.

²¹AIMALL (version 11.12.19), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2011 (aim.tkgristmill.com).

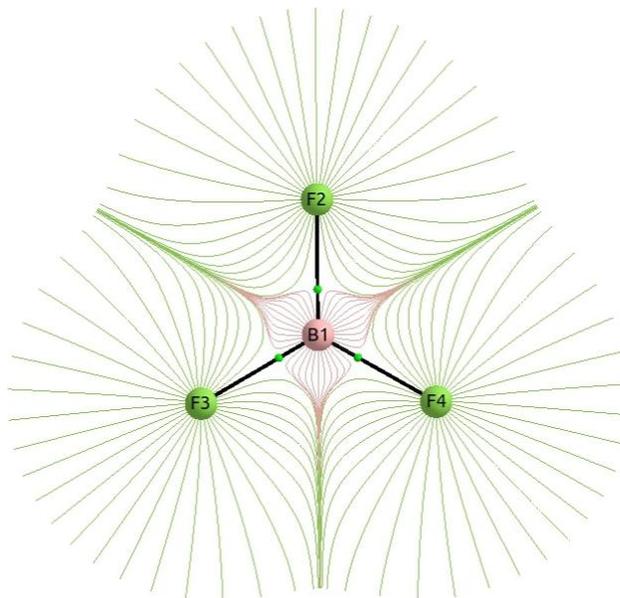


Figura 3.2. Linhas de gradiente de densidade eletrônica para a molécula de BF_3 .

Com o auxílio das cores podemos perceber que as linhas de gradiente de átomos diferentes nunca se cruzam. No limite da aproximação elas apenas se tangenciam, e o local onde isso ocorre é chamado de superfície interatômica, ou seja, a interface entre átomos vizinhos, e a região espacial dentro da qual um átomo encontra-se é chamada de bacia atômica. Do ponto de vista da topologia, os locais mais importantes para a descrição da molécula são onde formam-se pontos com gradientes nulos (máximos e mínimos absolutos, ou pontos de sela), chamados de pontos críticos. Nas moléculas estudadas neste trabalho existem apenas dois tipos deles, nomeados de acordo com as suas características:

- (3, -3): um máximo absoluto de densidade eletrônica – o núcleo de um átomo;
- (3, -1): um máximo local de densidade eletrônica – uma ligação química;

Na Figura 3.2, cada núcleo, marcado com os rótulos B1 e F2-4, é um ponto (3, -3), e cada esfera verde sobre os eixos internucleares é um ponto crítico de ligação, (3, -1).

Sendo os limites internos definidos de acordo com a topologia da densidade eletrônica, resta definir o limite externo de um átomo. Foi demonstrado que quando consideramos o limite externo de um átomo como sendo a superfície de isodensidade com $\rho(r) = 0.001$ u.a., estaremos considerando com segurança mais do que 99,9% da

densidade eletrônica total daquela região. Repetindo isso pra todos os átomos, a densidade eletrônica não considerada será desprezível e os erros associados à esta escolha serão menores que os próprios erros numéricos dos cálculos computacionais.

Tendo esse limite externo estabelecido, podemos obter o valor de qualquer propriedade molecular de nosso interesse calculando-a dentro do limite de cada átomo, e depois somando seus valores para todos os átomos. A carga atômica, por exemplo, é obtida pela diferença entre a carga nuclear e a população eletrônica dentro de cada volume atômico, sendo a população eletrônica a própria densidade eletrônica integrada:

$$q_{\alpha} = \left(Z_{\alpha} - \int_{\alpha} \rho(\vec{r}) d\tau \right) e \quad (3.6)$$

sendo Z_{α} a carga nuclear do α -ésimo átomo. A validade da equação (3.6) implica na validade de seu somatório sobre todos os átomos, ou seja, a carga da molécula deve ser reproduzida pela soma das cargas de todos os átomos calculados desta maneira.

Contudo, examinando a Figura 3.2 novamente, percebemos que o volume de um átomo usualmente se afasta muito da forma esférica usualmente imaginada quando pensamos em estruturas moleculares. Logo, as implicações deste afastamento devem ser levadas em conta.

Podemos exemplificar isso com a própria carga atômica: seu valor algébrico pode facilmente ser determinado pela equação (3.6), mas a distribuição da densidade eletrônica dentro da bacia atômica usualmente faz com que o centróide de carga não coincida espacialmente com o núcleo atômico. Isso automaticamente gera um pequeno momento de dipolo atômico, que deve ser calculado para qualquer átomo cuja bacia não apresente uma simetria que anule este efeito. Voltando à Figura 3.2, vemos que o centróide de carga do átomo de boro deve, por simetria, coincidir com o núcleo atômico, e portanto seu momento de dipolo atômico na geometria de equilíbrio deve ser nulo. Mas para os três átomos de flúor isso não ocorre, e os dipolos atômicos devem ser considerados na determinação do dipolo molecular. Cada componente $\sigma(x, y$ ou $z)$ do momento de dipolo atômico do átomo α é calculada com uso da seguinte expressão:

$$m_{\alpha,\sigma} = -e \int_{\alpha} r_{\alpha,\sigma} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (3.7)$$

sendo $r_{\alpha,\sigma}$ a componente σ do vetor com origem no núcleo do átomo α . A expressão do momento de dipolo molecular toma a forma da equação (3.8), que mostra a dependência de cada componente σ do momento de dipolo molecular com as posições das cargas naquele eixo, e as respectivas componentes dos momentos de dipolo atômicos, somadas sobre todos os átomos:

$$p_{\sigma} = \sum_{\alpha} q_{\alpha} R_{\alpha,\sigma} + \sum_{\alpha} m_{\alpha,\sigma} \quad (3.8)$$

Nesta equação $R_{\alpha,\sigma}$ é a posição do núcleo α no eixo σ .

3.4 Do momento de dipolo QTAIM ao modelo CCFDF

Independentemente de uma molécula ser polar ou apolar, seu momento dipolar irá respeitar a equação (3.8). De fato, examinando a Figura 3.2, vemos que embora cada átomo de flúor tenha um momento de dipolo atômico não nulo, suas orientações devem ser tais que o somatório que os engloba, na equação (3.8), seja nulo. Portanto, alterações nas coordenadas dos átomos que compõe a molécula, em virtude de vibrações, por exemplo, irão alterar o momento dipolar observado, uma vez que as coordenadas estão inseridas dentro da equação. Para o caso do BF_3 e BCl_3 , isso acontecerá para todos os modos vibracionais exceto para aquele que é composto dos estiramentos simétricos (A_1') B-X (X = F, Cl).

Para contabilizar o efeito da variação no momento de dipolo com a variação nas coordenadas de cada átomo em uma molécula, derivemos a equação (3.8) em relação às três orientações Cartesianas. Se a componente σ do momento de dipolo molecular for

derivada em relação a um deslocamento na mesma direção σ , teremos a equação (3.9); caso seja em uma direção γ qualquer, perpendicular a σ , teremos a equação (3.10):

$$p_{\sigma\sigma}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_{\sigma}}{\partial \sigma_{\alpha}} = q_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial \sigma_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \frac{\partial m_{\alpha,\sigma}}{\partial \sigma_{\alpha}} \quad (3.9)$$

$$p_{\sigma\gamma}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_{\gamma}}{\partial \sigma_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial \sigma_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \frac{\partial m_{\alpha,\gamma}}{\partial \sigma_{\alpha}} \quad (3.10)$$

Na equação (3.9), os três termos da direita são chamados, respectivamente, de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Já na equação (3.10), só existem os termos de fluxo de carga e fluxo de dipolo. Eventualmente a equação (3.9) pode vir a ser composta de fluxos nulos, restando apenas a contribuição de carga; neste caso, ela será então chamada de carga de fluxo zero. Nas discussões subsequentes, o termo ‘carga de fluxo zero’ será usado com frequência como sinônimo para a contribuição de carga do modelo CCFDF, tornando a leitura menos confusa.

Estando a molécula em um espaço definido pelos três eixos Cartesianos, podemos tomar as derivadas das três componentes do momento de dipolo em relação ao deslocamento de cada átomo nas mesmas três direções do espaço. Podemos arranjar estas derivadas em uma matriz 3x3 chamada de Tensor Polar Atômico^{15,16} (do átomo α):

$$\mathbf{P}_{\mathbf{X}}^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(\alpha)} & p_{xy}^{(\alpha)} & p_{xz}^{(\alpha)} \\ p_{yx}^{(\alpha)} & p_{yy}^{(\alpha)} & p_{yz}^{(\alpha)} \\ p_{zx}^{(\alpha)} & p_{zy}^{(\alpha)} & p_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Visto que as equações (3.9) e (3.10) decompõe cada termo do tensor polar atômico, é natural que possamos fazer o mesmo com ele próprio. De fato, esta decomposição gera

três tensores individuais, um para cada contribuição de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo:

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} q_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & q_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & q_\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum x_\alpha \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum x_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial y_\alpha} & \sum x_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial z_\alpha} \\ \sum y_\alpha \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum y_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial y_\alpha} & \sum y_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial z_\alpha} \\ \sum z_\alpha \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum z_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial y_\alpha} & \sum z_\alpha \frac{\partial q_\alpha}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial m_{\alpha,x}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{\alpha,x}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{\alpha,x}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{\alpha,y}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{\alpha,y}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{\alpha,y}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{\alpha,z}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{\alpha,z}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{\alpha,z}}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

A justaposição dos tensores polares de todos os átomos de uma molécula leva ao Tensor Polar Molecular, que conterà em si toda a informação relativa à dependência do momento de dipolo molecular com a movimentação dos núcleos da molécula. Facilmente nota-se que o Tensor Polar Molecular também pode ser decomposto em tensores individuais para as contribuições CCFDF.

O tensor polar atômico apresentado na equação (3.11) possui várias propriedades interessantes, responsáveis por seu sucesso dentro do campo das intensidades fundamentais. O seu uso permite sistematizar de modo claro e conciso a análise de intensidades vibracionais e reduzir consideravelmente o tempo gasto nesta análise, além de reduzir também ambiguidades nos cálculos numéricos, que tem origem nas relações entre os sistemas de coordenadas externas (com $3N$ dimensões, sendo N o número de átomos) e internas (com $3N-6$ dimensões).

Já na época em que os tensores foram propostos, havia grande esforço dos pesquisadores em dar significado físico a eles, ou a algum observável que se pudesse obter deles, e de verificar se estas propriedades eram transferíveis entre moléculas semelhantes. Caso fossem, os tensores polares atômicos de uma molécula poderiam ser usados na previsão de propriedades de outras moléculas relacionadas à ela. Assim, King propôs uma expressão para calcular a *carga atômica efetiva*, ξ_α^2 , de um átomo como:

$$\xi_\alpha^2 = \mathbf{Tr}[\mathbf{P}_X^{(\alpha)} \mathbf{P}_X^{(\alpha)'}] \quad (3.13)$$

que pode ser manipulada algebricamente para

$$\xi_{\alpha}^2 = 3\overline{(p^{\alpha})^2} + \frac{2}{3}\beta_{\alpha}^2 \quad (3.14)$$

para a qual

$$\overline{p^{\alpha}} = \frac{1}{3}\left(p_{xx}^{(\alpha)} + p_{yy}^{(\alpha)} + p_{zz}^{(\alpha)}\right) \quad (3.15)$$

é a derivada média do momento dipolar e

$$\begin{aligned} \beta_{\alpha}^2 = & \frac{1}{2}\left[\left(p_{xx}^{(\alpha)} - p_{yy}^{(\alpha)}\right)^2 + \left(p_{yy}^{(\alpha)} - p_{zz}^{(\alpha)}\right)^2 + \left(p_{zz}^{(\alpha)} - p_{xx}^{(\alpha)}\right)^2\right] \\ & + \frac{3}{2}\left[p_{xy}^{(\alpha)2} + p_{yz}^{(\alpha)2} + p_{xz}^{(\alpha)2} + p_{zx}^{(\alpha)2} + p_{yx}^{(\alpha)2} + p_{zy}^{(\alpha)2}\right] \end{aligned} \quad (3.16)$$

é a anisotropia atômica, sendo todas as equações desde (3.13) até (3.16) referentes à um átomo α e todas invariantes à rotação espacial.

Em 1989, Cioslowski propôs que a equação (3.15) fosse por si só interpretada como uma nova análise populacional, chamada por ele de Tensor Polar Atômico Generalizado²² (*Generalized Atomic Polar Tensor, GAPT*). Esta sugestão fez com que uma nova carga efetiva fosse definida, χ_{α}^2 tal que $\chi_{\alpha}^2 = \frac{1}{3}(\xi_{\alpha}^2)$, grafada diferente da anterior por uma diferença de fator 3 que a carga efetiva de King atribuía ao terço do traço:

$$\chi_{\alpha}^2 = (\overline{p^{\alpha}})^2 + \frac{2}{9}\beta_{\alpha}^2 \quad (3.17)$$

Sendo as cargas efetivas (3.13) e (3.17) importantes na formulação da regra G de Crawford para a soma das intensidades²³.

²² J. Cioslowski, *Journal of the American Chemical Society*, 11, 8333 (1989).

²³ B. Crawford Jr., *Journal of Chemical Physics*, 20, 977 (1952).

Estas diferentes formulações possuem aspectos muito interessantes em comum, principalmente a carga GAPT. Entre eles, destaca-se a possibilidade de também ser decomposta em contribuições CCFDF. Dessa forma, obtêm-se um modelo de carga que contempla em si explicitamente parcelas estáticas (a carga) e dinâmicas (os fluxos de carga e dipolo) em conjunto, algo desejado há bastante tempo por pesquisadores, que alertam para a limitação de modelos que expressam a carga como puramente estática. As outras grandezas podem ser importantes na análise complementar do tensor polar atômico, principalmente nos casos de moléculas que possuam elementos não-diagonais de magnitude importante. Além disso, a anisotropia atômica está relacionada com o grau de ionicidade de uma ligação química²⁴.

3.5 Transformações entre sistemas de coordenadas

Toda a estrutura matemática proposta até agora foi apresentada para um sistema no espaço Cartesiano. Contudo, a equação (1.1), que é a que nos interessa prioritariamente, considera a derivada em relação ao modo normal de vibração, fazendo necessária uma transformação de sistema de coordenadas. A transformação pode ser sumarizada na seguinte equação, sendo \mathbf{L}' uma conhecida matriz de transformação entre coordenadas normais e Cartesianas atômicas obtida na literatura², e \mathbf{P}_X e \mathbf{P}_Q os tensores polares em coordenadas Cartesianas e normais, respectivamente:

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_X \mathbf{L}' = \left[\mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \right] \mathbf{L}' \quad (3.18)$$

Cada uma das colunas dos elementos deste tensor em coordenadas normais pode ser utilizada diretamente dentro da equação (1.1), gerando a intensidade fundamental absoluta daquele respectivo modo vibracional. Como cada elemento do tensor pode ser

²⁴ R. E. Bruns, R E. Brown. *Journal of Chemical Physics*, 68, 880-885 (1978).

algebricamente manipulado de forma a ser separado em contribuições CCFDF, podemos fazer com que a própria intensidade tenha seu valor separado da mesma maneira, mostrando se a carga domina o comportamento sozinho (termos dinâmicos pequenos e/ou que se anulem mutuamente) ou se os termos dinâmicos desempenham papel importante no resultado final.

Esta metodologia possui um ponto de vista bastante abrangente. Pode estudar diretamente como o modo vibracional está sendo afetado por contribuições dinâmicas e estáticas na molécula, bem como pode procurar qual a contribuição de cada átomo para o efeito global, pois se por um lado, na passagem de coordenadas normais para cartesianas, há a perda de informação a respeito de modos vibracionais separadamente, por outro lado conseguimos informações sobre o comportamento experimentado por cada átomo em relação à todos os modos vibracionais.

Matematicamente, a decomposição de cada modo normal em contribuições CCFDF é feita da seguinte forma:

$$\left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_0 = \left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_C + \left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{CF} + \left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{DF} \quad (3.19)$$

Como na equação (1.1) há uma dependência com o quadrado da expressão (3.19), podemos expandí-lo na forma:

$$\left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_0^2 = \left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{C^2} + \left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{CF^2} + \left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{DF^2} + 2\left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{C \times CF} + 2\left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{C \times DF} + 2\left(\frac{d\vec{p}}{dQ_i}\right)_{CF \times DF} \quad (3.20)$$

De forma que a intensidade é dividida de modo equivalente:

$$A_i = A_{i_{C^2}} + A_{i_{CF^2}} + A_{i_{DF^2}} + 2A_{i_{C \times CF}} + 2A_{i_{C \times DF}} + 2A_{i_{CF \times DF}} \quad (3.21)$$

A equação (3.21) mostra da forma mais clara, simples e objetiva a dependência das intensidades das bandas com cada uma das contribuições. Fazendo uso dela, podemos investigar quais parcelas contribuem positiva ou negativamente para a intensidade líquida, que é a observada no espectro, tendo assim informações valiosas a respeito do comportamento do sistema e da sua estrutura eletrônica.

3.6 Obtenção computacional das contribuições CCFDF

Computacionalmente, as equações (3.9) e (3.10) são calculadas de modo numérico através das seguintes expressões:

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial \sigma_\alpha} = \frac{q_\alpha^{(+)} - q_\alpha^{(-)}}{2\Delta\sigma_\alpha} \quad (3.22)$$

e

$$\frac{\partial m_{\alpha,\sigma}}{\partial \sigma_\alpha} = \frac{m_{\alpha,\sigma}^{(+)} - m_{\alpha,\sigma}^{(-)}}{2\Delta\sigma_\alpha} \quad (3.23)$$

para as quais $q_\alpha^{(+)}$ e $q_\alpha^{(-)}$ são as cargas AIM do átomo α após ser deslocado no sentido positivo e negativo de $\sigma(x, y$ ou $z)$, respectivamente, e $m_{\alpha,\sigma}^{(+)}$ e $m_{\alpha,\sigma}^{(-)}$ são os valores das componentes σ do momento de dipolo atômico AIM quando o átomo α for deslocado no sentido positivo e negativo de $\sigma(x, y$ ou $z)$, respectivamente.

4. Cálculos

Primeiramente, as intensidades das bandas fundamentais foram calculadas em diferentes combinações de conjuntos de bases com dois métodos de correlação eletrônica, MP2 e QCISD. Levando-se em conta todas as intensidades conjuntamente, foi calculado o erro médio quadrático (*root-mean-square*, rms) para cada nível de teoria testado, julgando o melhor como aquele que reproduzisse com menor erro rms as intensidades experimentais. Esta etapa foi realizada utilizando o programa GAUSSIAN03¹⁸ em uma estação de trabalho AMD Opteron 64.

De posse deste melhor nível de teoria, o modelo QTAIM/CCFDF foi aplicado, e os resultados analisados em comparação aos resultados previamente conhecidos, gerados diretamente da função de onda.

A obtenção das contribuições CCFDF segue a seguinte ordem:

- A geometria de equilíbrio, inicial, é fornecida em um arquivo de entrada do GAUSSIAN03;
- O programa PLACZEK^{25,26} executa o programa GAUSSIAN03, para que este obtenha, para a geometria em questão, a função de onda em um arquivo com extensão *.wfn*;
- O programa PLACZEK então executa o programa MORPHY98²⁷, que calcula os parâmetros AIM: monopolo e dipolo atômico, além do dipolo molecular;

²⁵ L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez, *QuimicaNova* 26(4), 507 (2003).

²⁶ L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez. *International Journal of Quantum Chemistry* 103(5), 632 (2005).

²⁷ MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, Manchester, England, EU (1998).

- O programa PLACZEK volta à geometria de equilíbrio, seleciona o primeiro átomo e desloca-o 0,01Å na direção positiva de um dos eixos de coordenadas;
- Esta geometria é usada pelo programa GAUSSIAN03 para gerar uma nova função de onda;
- Esta nova função de onda gera novos parâmetros AIM, calculados pelo programa MORPHY98;

Este processo é repetido até que cada átomo tenha sido deslocado nas direções positivas e negativas dos três eixos Cartesianos, a função de onda de cada uma dessas geometrias tenha sido calculada e os parâmetros AIM de cada geometria tenham sido obtidos. Então, o programa PLACZEK calcula, através das derivadas numéricas (3.22) e (3.23) as contribuições CCFDF para cada modo vibracional (através do tensor polar em coordenadas normais) e para cada átomo (através do tensor polar atômico), e recalcula as intensidades fundamentais, de modo que estas são comparadas com as obtidas diretamente do programa GAUSSIAN03. Assim, são $(6N+1)$ ciclos de geração de função de onda, cálculos AIM e obtenção de cargas e dipolos atômicos e moleculares.

Mas foi constatado (não pela primeira vez) que um pequeno erro numérico de integração no átomo central causa um desvio pronunciado nas contribuições CCFDF, evidenciado pela soma não nula das cargas atômicas. Como este erro é relativamente comum (em virtude de a superfície interatômica do átomo central ser muito mais irregular do que a dos átomos terminais), foi desenvolvido um programa para corrigi-lo, em colaboração minha com o Sr. Arnaldo. F. Silva.

5. Apresentação e discussão dos resultados

5.1 Intensidades fundamentais a partir da função de onda

Como dito, o início do trabalho foi avaliar sistematicamente métodos de correlação eletrônica e conjuntos de bases para determinar qual nível de teoria reproduziria melhor o ambiente molecular para as duas moléculas. O estudo envolveu dois destes métodos, MP2 e QCISD, vinte e dois conjuntos de bases, e os resultados em termos de erros rms são apresentados a seguir, na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Erros rms associados à todas as combinações de método e conjunto de base.

Conjunto de base	BF ₃		BCl ₃	
	MP2	QCISD	MP2	QCISD
3-21G	80,18	95,87	468,99	424,21
4-31G	92,57	84,76	446,06	398,79
6-21G	91,91	108,88	466,60	420,94
6-31G	96,47	84,20	486,13	433,82
6-31G(d,p)	85,82	84,92	578,43	542,01
6-31G(2d,2p)	17,84	23,69	534,35	503,38
6-31G(3d,3p)	127,10	127,20	481,71	453,67
6-311G	112,60	101,21	486,65	517,70
6-311G(d,p)	154,44	153,51	643,53	607,22
6-311G(2d,2p)	68,09	76,56	564,04	534,50
6-311G(3d,3p)	69,36	74,59	521,70	492,25
6-311++G	207,98	186,31	509,90	457,82

Tabela 5.1, *continuação*.

6-311++G(d,p)	263,79	254,84	601,83	566,02
6-311++G(2d,2p)	182,53	180,37	531,15	501,96
6-311++G(3d,3p)	157,41	154,65	512,86	483,87
cc-pVDZ	88,92	87,97	586,60	555,89
cc-pVTZ	105,44	112,90	512,48	490,52
aug-cc-pVDZ	146,05	137,63	501,08	471,16
aug-cc-pVTZ	154,66	155,10	496,08	472,65
D95	230,51	191,24	554,42	486,19
TVP	183,41	165,94	494,79	435,73
TZVP	250,14	245,97	578,31	541,93

Os dados da Tabela 5.1 mostram que o conjunto de bases 6-31G(2d,2p) é o que melhor reproduz as intensidades experimentais para o BF₃, com um erro total de apenas 17,8 km.mol⁻¹ com o método MP2. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores calculados para estas intensidades, para as duas moléculas, com este conjunto de base. Em contrapartida, os conjuntos testados mostraram desempenho muito longe do desejado para o cálculo das intensidades do BCl₃, com erros rms variando entre 398,8 e 643,5 km.mol⁻¹.

Tabela 5.2. Frequências (em cm⁻¹), simetrias e intensidades dos modos experimentais (em km.mol⁻¹) para BF₃ e BCl₃, calculadas com o conjunto de bases 6-31G(2d,2p).

Molécula	Modo	Frequência	Simetria	MP2	QCISD	Experimental ^{28,29}
BF ₃	Q ₂	720	A ₂ '	90,64	94,37	74,40
	Q ₃	1505	E'	744,34	749,67	737,00
	Q ₄	482		22,17	22,78	21,30
BCl ₃	Q ₂	460	A ₂ '	7,92	8,75	1,50
	Q ₃	956	E'	765,57	734,58	231,26
	Q ₄	243		1,96	1,97	0,78

Podemos notar que o acordo experimental-teórico para o BF₃ acontece para os três modos vibracionais. Há apenas um desvio significativo no modo Q₂, mas como o próprio autor

²⁸D. C. McKean, *Journal of Chemical Physics*, 24, 5, 1002 (1956). [BF₃]

²⁹O. Brioux de Mandirola, *Spectrochimica Acta A* 23, 767 (1967). [BCl₃]

admite um desvio de até 10% para as intensidades experimentais, vê-se que o acordo ainda é bastante satisfatório. Além disso, foi constatada pouca dependência deste resultado com o método de correlação, pois para uma mesma base a mudança do método variou o resultado final de forma muito pequena.

A inclusão de funções difusas aos átomos pesados mostrou-se insatisfatória para o BF_3 , aumentando o erro rms. Pode-se entender isso como resultado de a molécula do BF_3 ter uma estrutura mais “dura” (de acordo com a classificação HSAB – *Hard and Soft [Lewis] Acids and Basis* – de Pearson³⁰), ou seja, uma nuvem eletrônica mais densa, compacta e pouco polarizável. Isso é característico de compostos que envolvem átomos de flúor, resultado de sua alta eletronegatividade impedir a nuvem eletrônica de se espalhar longe dos núcleos. O fato de ser pouco polarizável não significa que ela seja ou esteja pouco polarizada, o que logicamente não pode ser verdade, visto que a ligação B-F tem um caráter muito polar (mas rigorosamente evidenciada como covalente, e isto será tratado no decorrer do capítulo). Dessa forma, as ligações são muito polarizadas, mas pouco polarizáveis sob influência de outras moléculas ou de campos elétricos e magnéticos externos. A alta polarização das ligações é evidenciada pela grande diferença de precisão dos conjuntos de base, quando comparamos os conjuntos 6-31G e 6-31G(2d,2p).

A alta divergência entre experimental e teórico para o BCl_3 , já constatada inclusive por outros autores³¹, levanta suspeitas a respeito da confiabilidade dos dados obtidos por Brioux de Mandirola. Por isso, de início descartou-se completamente basear a análise CCFDF do tricloreto de boro nos resultados da Tabela 5.1, e a primeira alternativa foi conduzir seus cálculos no mesmo nível de teoria do trifluoreto de boro. Depois, foi sugerido analisar o BCl_3 com o conjunto de bases D95, que reproduziu bem as intensidades experimentais do Cl_2CS , isoeletrônico ao BCl_3 , em um trabalho prévio do nosso grupo³². A Tabela 5.3 traz os dados de intensidades fundamentais do BCl_3 calculadas por estes dois níveis de teoria.

³⁰R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533 (1963).

³¹T. A. Ford, L. M. Nxumalo, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 236, 135-159 (1991).

³²S. H. D. M. Faria, *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2007.

Tabela 5.3. Intensidades para o BCl₃ calculadas com o método MP2 (km.mol⁻¹).

Modo	6-31G(2d,2p)	D95	Experimental
Q ₂	7,92	14,09	1,50
Q ₃	765,57	785,52	231,26
Q ₄	1,96	5,40	0,78

Podemos observar que *a priori* não há critério para distinguir o melhor ou pior desempenho de um conjunto de bases frente ao outro. Embora os afastamentos em relação aos modos Q₂ e Q₄ sejam até menores que o afastamento do modo Q₂ do BF₃, o perfil total das intensidades não permite afirmar que o menor erro rms determina o melhor conjunto, pois o erro associado ao modo Q₃ é grande demais e acaba tornando os erros dos outros modos insignificantes. Além disso, o modo Q₃ é duplamente degenerado, então qualquer imprecisão de sua medida será no mínimo duplicada, causando um aumento muito grande nos valores dos erros rms.

Os tensores polares moleculares experimentais para ambas as moléculas foram determinados há bastante tempo, e convém compará-los com os teóricos para auxiliar na determinação da descrição teórica mais coerente com o experimental.

5.2 Análise dos Tensores Polares experimentais e calculados

Embora os tensores polares de ambas as moléculas não tenham elementos de magnitude relevante fora de suas diagonais, é conveniente definir a orientação espacial das moléculas adotada no trabalho, por questão de rigor. A Figura 5.1 mostra as orientações adotadas:

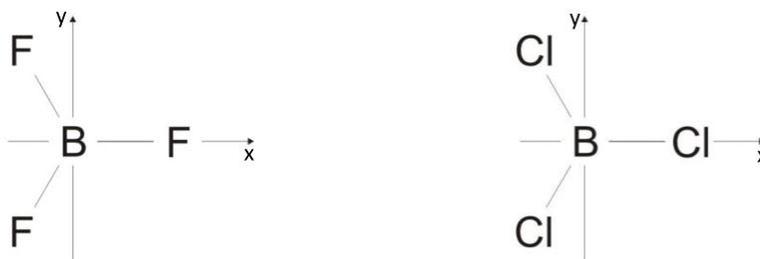


Figura 5.1. Orientação no espaço Cartesiano adotada para as moléculas BF_3 e BCl_3 .

Definida a orientação, as Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 mostram ambos os tensores polares atômicos, experimentais e calculados, para o BF_3 e BCl_3 . Em todos os casos, o tensor do halogênio refere-se àquele situado sobre o eixo x .

Tabela 5.4. Tensores polares atômicos experimentais³³ para as moléculas de BF_3 e BCl_3 .

BF_3					BCl_3				
		dPx	dPy	dPz			dPx	dPy	dPz
B	dx	1,86	0	0	B	dx	1,06	0	0
	dy	0	1,86	0		dy	0	1,06	0
	dz	0	0	0,83		dz	0	0	0,12
F	dx	-0,82	0	0	Cl	dx	-0,55	0	0
	dy	0	-0,42	0		dy	0	-0,15	0
	dz	0	0	-0,28		dz	0	0	-0,04

Tabela 5.5. Tensores polares atômicos para BF_3 e BCl_3 , calculados com os métodos MP2 e QCISD e o conjunto de bases 6-31G(2d,2p).

BF_3					BCl_3				
MP2		dPx	dPy	dPz	MP2		dPx	dPy	dPz
B	dx	1,888	0	0	B	dx	1,939	0	0
	dy	0	1,888	0		dy	0	1,938	0
	dz	0	0	0,926		dz	0	0	0,285
F	dx	-0,865	0	0	Cl	dx	-1,081	0	0
	dy	0	-0,393	0		dy	0	-0,210	0
	dz	0	0	-0,308		dz	0	0	-0,095

³³A. B. M. S. Bassi, R. E. Bruns, *Journal of Chemical Physics*, 64, 3053 (1976).

Tabela 5.5, continuação.

QCISD		dPx	dPy	dPz	QCISD		dPx	dPy	dPz
B	dx	1,898	0	0	B	dx	1,900	0	0
	dy	0	1,897	0		dy	0	1,900	0
	dz	0	0	0,951		dz	0		0,299
F	dx	-0,862	0	0	Cl	dx	-1,054	0	0
	dy	0	-0,398	0		dy	0	-0,212	0
	dz	0	0	-0,315		dz	0	0	-0,099

Tabela 5.6. Tensores polares atômicos para BF_3 e BCl_3 , calculados com os métodos MP2 e QCISD e o conjunto de bases D95.

BF₃					BCl₃				
MP2		dPx	dPy	dPz	MP2		dPx	dPy	dPz
B	dx	2,163	0	0	B	dx	1,974	0	0
	dy	0	2,163	0		dy	0	1,975	0
	dz	0	0	1,132		dz	0	0	0,378
F	dx	-0,960	0	0	Cl	dx	-1,055	0	0
	dy	0	-0,480	0		dy	0	-0,260	0
	dz	0	0	-0,376		dz	0	0	-0,127

QCISD		dPx	dPy	dPz	QCISD		dPx	dPy	dPz
B	dx	2,119	0	0	B	dx	1,889	0	0
	dy	0	2,119	0		dy	0	1,890	0
	dz	0	0	1,147		dz	0	0	0,385
F	dx	-0,926	0	0	Cl	dx	-0,999	0	0
	dy	0	-0,485	0		dy	0	-0,260	0
	dz	0	0	-0,383		dz	0	0	-0,129

Os valores para os elementos dos tensores polares mostram o que era esperado, ou seja, que para o trifluoreto de boro há uma boa concordância teórico-experimental, ao passo que para o tricloreto ela está muito aquém do desejável, embora os tensores teóricos possuam boa concordância entre si. Esta divergência teórico-experimental no BCl_3 não poderia ser menos pronunciada, visto que os tensores polares atômicos experimentais são obtidos a partir das intensidades experimentais. Caso estas tenham em si um erro de

integração ou atribuição intrínseco, este erro com absoluta certeza será propagado para o tensor com no mínimo a mesma magnitude.

Nota-se que há uma defasagem por um fator próximo de 2 entre os elementos do tensor polar experimental do BCl_3 e os ambos os tensores polares teóricos. Além disso, como o tensor polar atômico é dado em função das coordenadas Cartesianas do sistema, um erro grande em apenas um dos modos vibracionais será suficiente para que o tensor como um todo sofra imprecisão, pois cada modo normal é um movimento acoplado de vários, se não todos, os átomos da molécula. É justamente o caso do BCl_3 , pois mesmo desconsiderando os erros relativos às intensidades dos modos Q_2 e Q_4 , o erro do modo Q_3 cria um afastamento muito grande entre os tensores teóricos e experimentais.

A Tabela 5.7 traz um resumo das propriedades tensoriais invariantes à rotação calculadas nos dois métodos de correlação em conjunto com a base 6-31G(2d,2p). A grande proximidade das propriedades calculadas reitera a pequena dependência dos resultados frente à troca entre os métodos.

Tabela 5.7. Propriedades invariantes dos tensores polares atômicos, experimentais e calculadas nos níveis MP2/6-31G(2d,2p) e QCISD/6-31G(2d,2p), para BF_3 e BCl_3 .

Molécula	Propriedade	Átomo	MP2	QCISD	Experimental
BF_3	\bar{p}_α	B	1,568	1,582	1,516
		F	-0,522	-0,525	-0,506
	β_α^2	B	0,925	0,895	1,061
		F	0,270	0,261	0,235
	χ_α^2	B	2,663	2,703	2,655
		F	0,333	0,334	0,308
BCl_3	\bar{p}_α	B	1,388	1,367	0,746
		Cl	-0,463	-0,456	-0,246
	β_α^2	B	2,734	2,563	0,883
		Cl	0,872	0,817	0,216
	χ_α^2	B	2,533	2,439	0,752
		Cl	0,408	0,389	0,108

Já era esperado que as propriedades invariantes dos tensores polares BCl_3 não se aproximassem das calculadas, enquanto que no BF_3 elas deveriam ser muito próximas, o que de fato é observado. Além disso, as propriedades invariantes dos tensores teóricos na

verdade foram calculadas com uso de um programa, que usa como *input* os tensores polares atômicos providos pelo programa PLACZEK. Nestes tensores, os termos fora da diagonal são muito pequenos, mas não rigorosamente nulos por simetria. Ainda assim, o acordo teórico-experimental é bastante satisfatório.

Infelizmente os tensores polares atômicos, bem como as intensidades experimentais (que se relacionam entre si) são as únicas informações que podem ser usadas, neste trabalho, como critério de julgamento da qualidade dos cálculos. Vemos que para o BCl_3 os dois níveis de teoria se aproximam muito mais entre si do que do respectivo experimental, e por isso a análise QTAIM/CCFDF feita nesta dissertação foi acompanhada por uma nova análise sistemática de bases. A sensibilidade do modelo QTAIM/CCFDF à mudança do conjunto de base foi colocada à prova e os resultados serão apresentados à seguir.

5.3 Cargas e momentos de dipolo QTAIM

Uma vez que foi constatado que a dependência dos resultados frente à mudança de método é quase nula, a análise sistemática de bases para o modelo CCFDF foi feita empregando apenas o método MP2, por conta o menor tempo de máquina exigido pelos cálculos de geração de função de onda (com o programa GAUSSIAN03) usando este método. A Tabela 5.8 traz os dados de cargas atômicas AIM calculadas pelo programa MORPHY98 para as funções de onda respectivas às geometrias de equilíbrio.

Tabela 5.8. Cargas AIM calculadas pelo programa MORPHY98 para BF₃ e BCl₃, usando o método MP2 (em unidades de carga elementar, *e*).

Conjunto de base	BF ₃		BCl ₃	
	q _B	q _F	q _B	q _{Cl}
4-31G	2,263	-0,754	1,159	-0,386
6-31G	2,252	-0,750	1,292	-0,430
6-31G(d,p)	2,509	-0,836	2,049	-0,683
6-31G(2d,2p)	2,487	-0,829	2,025	-0,675
6-31G(3d,3p)	2,501	-0,833	2,076	-0,692
6-31+G(2d,2p)	2,490	-0,830	2,023	-0,674
6-31++G(2d,2p)	2,490	-0,830	2,023	-0,674
6-31+G(3d,3p)	2,505	-0,835	2,070	-0,690
6-31++G(3d,3p)	2,505	-0,835	2,070	-0,690
6-311G	2,236	-0,743	1,398	-0,466
6-311G(d,p)	2,416	-0,805	2,011	-0,670
6-311G(2d,2p)	2,487	-0,829	2,051	-0,683
6-311G(3d,3p)	2,467	-0,822	2,015	-0,671
6-311+G(3d,3p)	2,466	-0,822	-	-
6-311++G(3d,3p)	2,466	-0,822	-	-
cc-pVDZ	2,421	-0,807	2,040	-0,680
cc-PVTZ	2,522	-0,840	2,140	-0,713
D95	2,278	-0,759	1,205	-0,401

Os valores desta tabela mostram que o resultado irá depender da presença de funções de polarização mas será indiferente à presença de funções difusas. Excluindo os conjuntos 4-31G, 6-31G, 6-311G e D95, todos os outros apresentam resultados oscilando dentro de uma margem estreita de valores, para ambas as moléculas.

Os momentos dipolares atômicos também seguem a mesma tendência. Não foram apresentados aqui, pelo excessivo volume de dados relacionados à relativa pouca informação que trariam; para uma precisão de até três casas após a vírgula, todos

reproduziram momentos de dipolo nulos tanto para o átomo de boro como para a molécula (para a geometria de equilíbrio). Além disso, o mesmo fenômeno a respeito dos 4 conjuntos mencionados acima foi observado, ou seja, seus valores destoaram de uma média à qual todos os outros se ajustam muito bem.

A falta de confiança a respeito dos dados experimentais para o BCl_3 faz com que seja necessário buscar uma maneira alternativa de decidir qual o nível de teoria ótimo para continuar o estudo. De fato, poder-se-ia até testar a precisão de cada nível no cálculo do momento dipolar molecular, mas a alta simetria da molécula torna todos eles equivalentes nesse quesito, pois todos reproduzem o momento de dipolo nulo para a molécula em sua geometria de equilíbrio.

Por isso, em vez de buscar o melhor nível em si, optou-se por validar estatisticamente a escolha de um nível de teoria em particular, e continuar os estudos usando apenas ele. A escolha claramente recaiu sobre o conjunto de bases 6-31G(2d,2p) juntamente com os métodos de correlação MP2 e QCISD. Feita uma análise de componentes principais com os dados de carga QAIM dispostos na Tabela 5.8, além de parâmetros de fluxo de carga e fluxo de dipolo, verificou-se que a escolha por este nível é justificável em virtude de os quatro conjuntos de base mencionados acima (4-21G, 6-31G, 6-311G e D95) constituírem *outliers* (pontos de desvio extremo), e serem estatisticamente diferentes dos outros. Os outros níveis de teoria, da mesma forma, são praticamente equivalentes, e como o erro rms do conjunto de bases 6-31G(2d,2p) é o menor para o somatório das intensidades de todas as bandas, ele foi preferido dentro do grupo. Portanto, as seções seguintes tratarão apenas dos dados obtidos com os níveis de teoria MP2/6-31G(2d,2p) e QCISD/6-31G(2d,2p).

5.4 Contribuições CCFDF a partir dos parâmetros AIM

Visto que as intensidades das bandas estão relacionadas com as variações no momento dipolar molecular com relação às respectivas coordenadas normais de vibração,

convém apresentar primeiramente os valores das contribuições CCFDF para cada um dos modos normais. Estes serão apresentados segundo a Equação (3.21), mostrando os termos absolutos e suas interações já multiplicados pela constante de proporcionalidade ($N_A \cdot \pi / 3c^2$). Dessa forma, cada coluna mostra a parcela da intensidade total que lhe diz respeito, e a soma de todas estas resulta na intensidade total calculada para cada um dos modos. Como temos dois pares de modos degenerados, apenas um modo de cada par será apresentado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Contribuições CCFDF para cada modo normal de BF_3 e BCl_3 , no nível MP2/6-31G(2d,2p) (em $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Modo				C^2	CF^2	DF^2	$2(\text{C} \times \text{CF})$	$2(\text{C} \times \text{DF})$	$2(\text{CF} \times \text{DF})$	Total
BF_3	Q_2	δ_o	A_2''	651,79	0,00	257,35	0,00	-819,12	0,00	90,02
	Q_{3a}	ν_a	E'	588,09	5,63	6,23	-115,04	-121,10	11,84	375,65
	Q_{4a}	δ_s		64,34	0,12	25,88	5,50	-81,62	-3,50	10,74
BCl_3	Q_2	δ_o	A_2''	400,23	0,00	295,73	0,00	-688,06	0,00	7,89
	Q_{3a}	ν_a	E'	374,43	98,50	101,62	-394,01	390,14	-200,10	380,50
	Q_{4a}	δ_s		25,24	0,81	24,62	9,08	-49,86	-8,98	0,93

Estes valores mostram que, em todos os modos vibracionais, a contribuição que mais influi no valor da intensidade observada é a carga, a componente estática. Sendo assim, o modo Q_3 do BF_3 , por exemplo, aproxima-se de poder ser descrito por um sistema de cargas pontuais vibrando no espaço, pois as contribuições dinâmicas pouco afetam a magnitude da soma total dos termos. Isso está de acordo com a descrição de um sistema com ligações bastante polares e com características próximas a um composto iônico, onde a separação de cargas seria completa, não havendo fluxo de carga. Já no caso do BCl_3 , o modo Q_3 já possui contribuições dinâmicas de magnitudes razoáveis, e com uma interação de sinal contrária que anula por completo o próprio fluxo de carga. Essa diferença é marcante entre as duas moléculas, sendo no BF_3 as interações dinâmicas com a carga ambas negativas, e entre si positivas, ao passo que para o BCl_3 elas anulam-se quase perfeitamente umas às outras, remanescendo apenas a carga de fluxo zero quase inalterada. Embora não esperássemos de antemão essa anulação quase completa de termos, esperávamos por contribuições importantes envolvendo os fluxos, visto que os átomos de cloro, mais

difusos, e participando de ligações menos polares, devem levar o sistema a um caráter mais covalente que o visto no BF_3 .

Os modos Q_4 das duas moléculas, por outro lado, possuem todos os termos em magnitudes tão baixas que nenhum pode ser desprezado, ainda que sejam pequenas frações das contribuições observadas para os outros modos. Isso vai de acordo com as pequenas intensidades relacionadas à estes modos, e que mesmo somadas são muito inferiores às outras intensidades observadas para a molécula. Disto extrai-se que estes modos não alteram gravemente o momento dipolar molecular e tampouco a estrutura eletrônica do sistema como um todo. Já o modo Q_2 de ambas as moléculas traz fluxos de carga nulos por simetria, mas fluxos de dipolo não nulos, evidenciando que o fenômeno de acomodação de densidade eletrônica não precisa ser necessariamente acompanhado por um fluxo de carga.

Também é interessante comparar as contribuições CCFDF em coordenadas normais destes dois trihaletos com seus análogos isoeletrônicos F_2CO e Cl_2CS . O primeiro fato a ser considerado é o nível de teoria em que foram calculados. Por possuírem geometrias parecidas, além do mesmo número de elétrons, F_2CO e BF_3 são melhor descritos pelo mesmo conjunto de bases, 6-31G(2d,2p). Justamente por esse motivo foi avaliada qual a possível descrição que seria dada ao BCl_3 pela base D95, uma vez que esta mostrou bom desempenho para o seu análogo isoeletrônico, o Cl_2CS .

Como já foi demonstrado que a base D95 afasta-se do comportamento médio de todo o resto do conjunto (algo que não acontece no estudo análogo com o Cl_2CS , onde o desempenho da base D95 é muito próximo de outras bases), as contribuições CCFDF em coordenadas normais para esta molécula diferem um pouco das do BCl_3 . Mas para os fluoretos elas seguem uma tendência bastante coerente. Estes dados são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Contribuições CCFDF para cada modo normal de F₂CO e Cl₂CS, no nível MP2/6-31G(2d,2p) (em km.mol⁻¹).

	Modo			C ²	CF ²	DF ²	2(C×CF)	2(C×DF)	2(CF×DF)	Total
F ₂ CO	Q ₁	v _{CO}	A ₁	492,55	200,95	125,46	-629,22	497,18	-317,56	369,37
	Q ₂	v _F		19,49	9,18	33,81	-26,76	51,34	-35,24	51,84
	Q ₃	δ _{CF}		28,42	4,13	25,37	21,68	-53,7	-20,48	5,42
	Q ₄	v _{CF}	B ₁	537,51	751,62	541,41	-1271,22	1078,92	-1275,82	362,40
	Q ₅	δ _{OCF}		90,91	10,95	105,99	63,1	-196,32	-68,12	6,49
	Q ₆	δ _{OCF}	B ₂	581,55	0,00	342,80	-0,02	-892,98	0,02	31,36
Cl ₂ CS	Q ₁	v _{CS}	A ₁	8,13	2277,19	876,86	-272,1	168,84	-2826,16	232,78
	Q ₂	v _{Cl}		1,92	0,84	18,22	-2,54	11,84	-7,84	22,45
	Q ₃	δ _{CCl}		0,85	0,03	0,07	-0,34	-0,48	0,1	0,22
	Q ₄	v _{CCl}	B ₁	3,18	210,57	4,88	-51,72	-7,88	64,14	223,17
	Q ₅	δ _{OCF}		4,85	0,14	2,00	-1,66	-6,24	1,06	0,17
	Q ₆	δ _{OCF}	B ₂	5,23	0,00	1,08	0,00	-4,76	0,00	1,55

Enquanto que para o BF₃ predominam termos com pequeníssimos fluxos de carga e de dipolo, no F₂CO estes já aumentam, em acordo com um maior caráter covalente das ligações. No caso do modo Q₁, por exemplo, a característica de dupla ligação torna os fluxos importantes, pois há claramente nas ligações múltiplas um caráter mais dinâmico do que em ligações simples, ainda que sejam bastante polarizadas como esta. Já o modo Q₄, que possui análogo no BF₃ (estiramento C-F) mostrou grande diferença para o estiramento B-F, visto que o fluxo de carga e dipolos não são apenas igualmente altos à carga, mas sobrepujam a mesma em magnitude. A razão pode ser o caráter menos eletronegativo do carbono (e portanto tendência a formar ligações mais covalentes) comparado ao eletropositivo do boro (que tende a compostos mais iônicos), criando contribuições dinâmicas mais relevantes para os compostos de carbono e contribuições estáticas majoritárias para os compostos de boro. É interessante ver como este comportamento bastante diferenciado é observado para átomos vizinhos na Tabela Periódica.

Para o Cl₂CS, as contribuições de todos os modos são muito pequenas, exceto para Q₁ e em menor grau para Q₄. Mas Q₁ claramente ganha mais atenção por seu altíssimo fluxo de carga, ultrapassando os dois mil km.mol⁻¹, fluxo de dipolo em quase mil, e uma

interação CF \times DF com quase 3 mil km.mol⁻¹ e sinal contrário. Vê-se como esta interação faz um efeito grande no resultado, pois se não fosse ela, a intensidade medida para esta banda ultrapassaria 3 mil km.mol⁻¹. Assim, sem dúvida, é um modo vibracional que em todos os aspectos perturba muito mais a estrutura eletrônica molecular do que os outros.

Com as transformações adequadas, obtemos dos tensores em coordenadas normais os tensores polares atômicos para as duas moléculas, e a partir deles as contribuições CCFDF das derivadas médias do momento dipolar de cada átomo. A Tabela 5.11 mostra estas contribuições, para os trihaletos simples e mistos também. A inclusão dos trihaletos mistos foi feita para se observar a variação de cada contribuição atômica ao longo da série de substituição dos halogênios, buscando verificar se há linearidade na variação das contribuições e, também, se há maior ou menor sensibilidade de cada átomo em relação aos seus vizinhos.

Tabela 5.11. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar (em e) de cada átomo nos compostos BCl $_x$ F $_{3-x}$, no nível MP2/6-31G(2d,2p).

Molécula	Átomo	Carga	Fluxo de Carga	Fluxo de Dipolo	C+CF+DF
BF ₃	B	2.487	-0.140	-0.779	1.567
	F	-0.829	0.046	0.260	-0.522
BClF ₂	B	2.371	-0.230	-0.631	1.509
	F	-0.833	0.032	0.247	-0.553
	Cl	-0.703	0.165	0.136	-0.401
BCl ₂ F	B	2.215	-0.398	-0.360	1.456
	F	-0.835	0.021	0.236	-0.578
	Cl	-0.689	0.188	0.061	-0.439
BCl ₃	B	2.025	-0.632	-0.004	1.388
	Cl	-0.675	0.210	0.001	-0.462

Os valores encontrados para a derivada média total do BF₃ concordam muito bem com seus respectivos experimentais listados na Tabela 5.7. Para o cloro, como já foi apontado, a diferença observada relaciona-se com uma razão calculado/experimental bem próxima de dois. Apesar de os valores calculados não concordarem exatamente com o experimental, a tendência com que se apresentam segue o esperado.

Os dados da Tabela 5.11 mostram que BF_3 e BCl_3 podem ser muito parecidos sob um ponto de vista e muito diferentes sob outro. São parecidos pois, entre todos os casos em que o modelo QTAIM/CCFDF já foi aplicado, as duas moléculas são as primeiras em que os fluxos de carga e de dipolo das derivadas médias do momento dipolar não tendem a anular-se; mais que isso, eles sequer possuem sinais algébricos diferentes. Para os trihaletos de boro, as contribuições dinâmicas atuam conjuntamente para atenuar as contribuições de carga sempre preponderantes, características de ligações bastante polarizadas como as B-X, em função da grande diferença de eletronegatividade dos átomos envolvidos.

Por outro lado, comparadas diretamente uma a outra, suas estruturas eletrônicas parecem comportar-se segundo mecanismos completamente diferentes, embora apresentem movimentos vibracionais semelhantes. Enquanto o BCl_3 experimenta fluxos de carga altos e quase nenhum fluxo de dipolo, o BF_3 experimenta o contrário. Ainda que os dois fluxos, tal como a carga de fluxo zero, tenham como unidade a da carga elétrica (para que suas somas seja matemática e fisicamente equivalentes à carga GAP), é possível que suas naturezas sejam fundamentalmente diferentes.

A visualização dos dados da Tabela 5.11 fica mais interessante quando estes são plotados em um gráfico, sendo estes apresentados nas Figuras 5.2 para o boro, 5.3 para o flúor e 5.4 para o cloro. Optou-se por adicionar, também, a soma dos dois fluxos (de carga e de dipolo), pois eles possuem os mesmos sinais e, portanto, contribuem conjuntamente para o resultado visto na derivada média total (C+CF+DF).

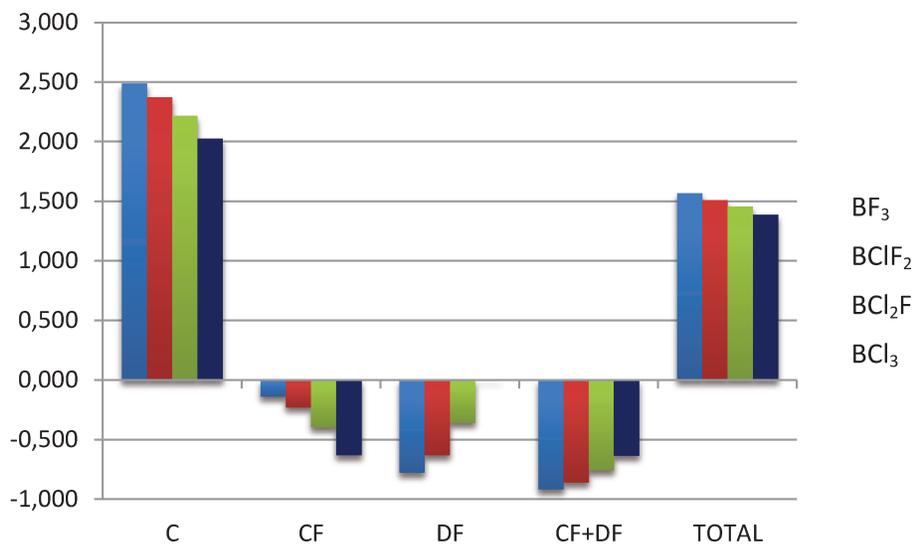


Figura 5.2. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar do átomo de boro, ao longo da série BF₃-BCl₃.

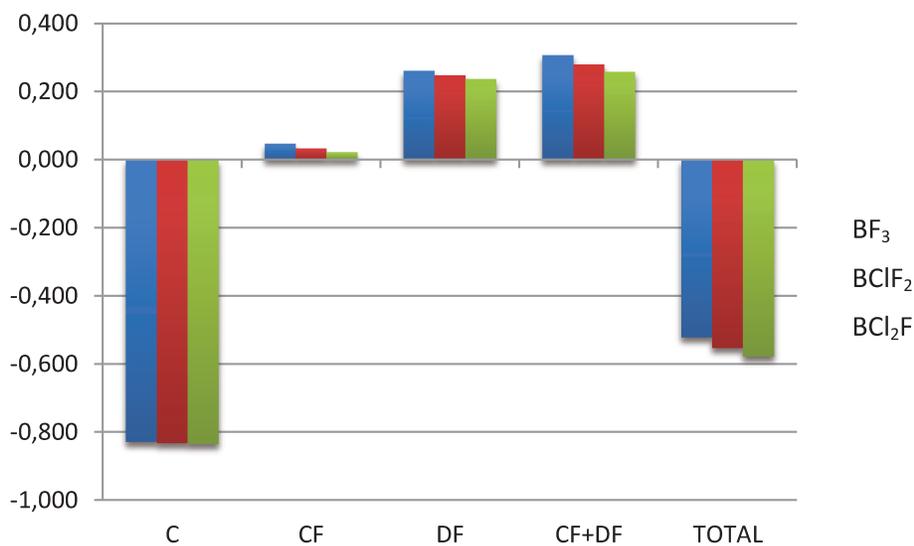


Figura 5.3. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar do átomo de flúor, ao longo da série BF₃-BCl₂F.

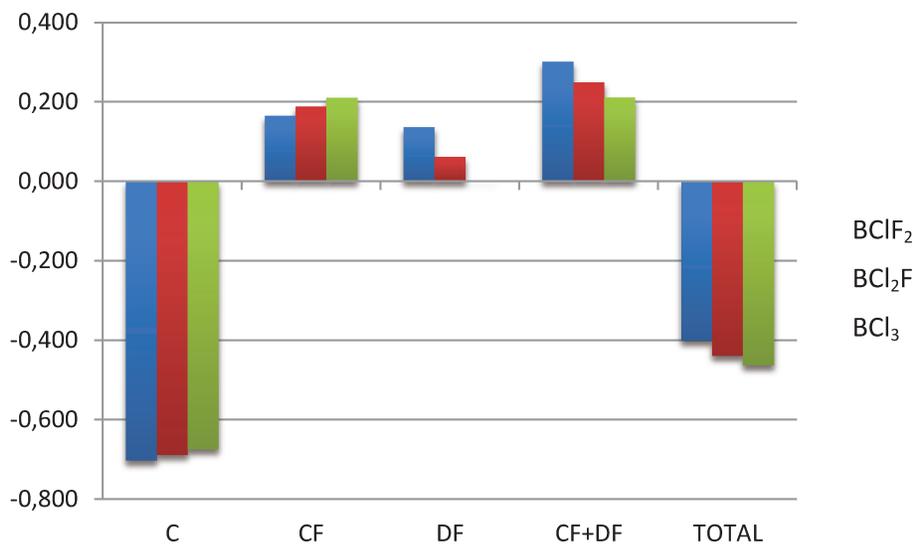


Figura 5.4. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar do átomo de cloro, ao longo da série BCIF₂-BCl₃.

Nota-se que a mudança nos valores das contribuições CCFDF para os átomos de boro, ao longo da série, é mediada pelas contribuições dos átomos a ele ligados. Comparativamente, os átomos de cloro notam a presença de diferentes átomos movimentando-se próximos a eles melhor do que os de flúor, para os quais as propriedades pouco são afetadas pela troca de seus vizinhos. Esta constatação já foi feita em outros trabalhos do grupo, ou seja, de que o flúor apresenta muito menos sensibilidade à troca de seus vizinhos (isto é, suas propriedades são mais transferíveis entre moléculas semelhantes) do que o cloro, ou eventuais outros átomos.

Nestas figuras também fica claro notar uma diferença tênue entre o comportamento dos átomos de cloro e flúor na série. No cloro, as contribuições dinâmicas possuem o mesmo sinal algébrico, mas variam de forma complementar, isto é, quando uma aumenta, a outra diminui. Já no flúor, ocorre o oposto, pois mesmo que a variação dos seus fluxos na série seja quase nula, ela existe e se dá no mesmo sentido para ambos, que então aumentam ou diminuem cooperativamente seu contraponto à carga de fluxo zero. Esta cooperação é tanto maior quanto maior o número de átomos de flúor vicinais entre si, tal como se eles interagissem entre si de alguma forma. De fato, embora boro e carbono apresentem propriedades físicas e químicas bastante diferentes, também nos

fluorometanos e clorofluorometanos existe uma relação entre a magnitude da soma dos fluxos de carga e dipolo dos átomos de flúor e o número de átomos de flúor vicinais entre si presentes³⁴.

Outro aspecto a ser considerado é a soma $C+CF+DF$, que é o próprio terço do traço do tensor polar atômico de cada átomo, interpretado por si só como um modelo carga, a carga GAPT. O fato de a carga GAPT do flúor ser mais negativa quanto menos átomos de flúor estiverem presentes na molécula vai de acordo com o fato de que a menor eletronegatividade dos átomos de cloro torna a disputa de densidade eletrônica favorável aos átomos de flúor. Quando mais de um átomo de flúor encontra-se presente na molécula, eles competirão de igual para igual pela densidade eletrônica oriunda principalmente da bacia atômica do boro, mas quando apenas um flúor está presente, sua preferência nesta atração vai ser sempre maior do que a de qualquer um dos átomos de cloro. Isto pode inclusive ser generalizado, pois deve ser coerente com qualquer modelo de cargas que se queira.

Para uma molécula com átomos de cloro e flúor vicinais, esta conclusão implica sempre uma carga menos negativa para os átomos de cloro, quanto mais de seus átomos estiverem presentes, e vice-versa. Este comportamento é apresentado tanto pela carga de fluxo zero quanto pela carga GAPT para o boro e o flúor, mas não é o que ocorre com a carga de fluxo zero para o cloro. Nesse sentido, embora a validade, utilidade e confiabilidade do modelo CCFDF já tenha sido devidamente comprovada, vê-se aqui uma clara evidência de que apenas parcelas estáticas não definem bem um sistema molecular não estático. Parece sensato que num sistema estacionário seja possível definir uma carga estática para cada um de seus átomos constituintes, mas se o sistema em questão passar a movimentar-se, então o movimento criará uma dependência dinâmica para a carga que deve ser obrigatoriamente levada em conta.

Dos gráficos nós também notamos que a carga de fluxo zero nos trihaletos de boro é sempre atenuada pelas componentes dinâmicas, pois a sua magnitude é sempre maior que o dobro da soma dos fluxos. No flúor, particularmente, este efeito não depende em nada da própria carga de fluxo zero, pois ela mantém-se praticamente constante ao longo da série. Sendo assim, o efeito deve-se justamente à diminuição das parcelas dinâmicas

³⁴ A. F. da Silva Filho, *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2011.

sobre estes átomos, proporcional ao número de átomos de cloro presentes. Isto é equivalente a dizer que o flúor experimenta interações dinâmicas mais intensas quanto mais átomos de flúor estão presentes, e alternativamente pode ser visto como um indício de que os átomos de flúor interagem com outros átomos de flúor mais intensamente do que com átomos de cloro. Veremos adiante que isto é um fato experimental já notado em vários compostos polifluorados. Comparativamente, a soma dos fluxos sobre o átomo de cloro decai à medida que o número de átomos de cloro na molécula aumenta. Por analogia, isto seria uma sugestão de que os átomos de cloro não parecem interagir fortemente uns com os outros, ao contrário dos átomos de flúor.

Já nas moléculas isoeletrônicas F_2CO e Cl_2CS , observa-se um comportamento totalmente diferente para as contribuições CCFDF da derivada média do momento dipolar. A Tabela 5.12 lista-as, de acordo com os dados fornecidos na literatura³⁵.

Tabela 5.12. Contribuições CCFDF para a derivada média do momento dipolar (em e) de cada átomo nos compostos F_2CO e Cl_2CS , nível MP2/6-31G(2d,2p).

Molécula	Átomo	Carga	Fluxo de Carga	Fluxo de Dipolo	C+CF+DF
F_2CO	C	2.391	-1.255	0.355	1.492
	O	-1.165	0.609	0.010	-0.546
	F	-0.613	0.323	-0.183	-0.473
Cl_2CS	C	-0.228	2.067	-0.834	1.005
	S	0.445	-1.371	0.659	-0.267
	Cl	-0.108	-0.348	0.087	-0.369

Vemos, a partir desta tabela, que o difluoreto de carbonila até possui algumas semelhanças em relação ao seu análogo, o trifluoreto de boro, mas apresenta ainda mais diferenças. Ambos possuem as cargas de fluxo zero como contribuições majoritárias, e de maior magnitude que a carga GAP, efeito este causado por um ou mais fluxos com sinal contrário ao da carga de fluxo zero. Tem-se, também, que a carga de fluxo zero do flúor no BF_3 é, aproximadamente, a média aritmética das respectivas cargas do oxigênio e do flúor no F_2CO . Isso pode ter relação com o comportamento do átomo central ser mediado pelo comportamento dos átomos terminais, pois vemos que, embora as cargas dos átomos

³⁵ S. H. D. M. Faria. *Dissertação de mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2008.

terminais variem consideravelmente de uma molécula para a outra, as cargas dos átomos centrais boro e carbono são surpreendentemente próximas (tanto a carga de fluxo zero quanto a GAP). Já os fluxos possuem sinais contrários uns aos outros (exceto para o oxigênio no F_2CO , mas como um dos valores é muito próximo de zero, o erro numérico inerente ao cálculo cria incerteza também no sinal), atribuídos a uma relaxação da densidade eletrônica durante o movimento de vibração. Embora o flúor seja mais eletronegativo que o oxigênio, todas as contribuições deste são mais pronunciadas do que as do flúor, com destaque para a carga de fluxo zero, que é cerca de 50% maior. As parcelas dinâmicas, embora não sigam um padrão de reconhecimento imediato, eram esperadas maiores para o F_2CO devido ao caráter de ligação dupla formal que existe na carbonila. Sendo o fluxo de dipolo quase nulo, vemos que quase toda a dinâmica de densidade eletrônica nesta molécula é devida ao fluxo de carga, de modo que podemos intuir que tanto a ligação σ quanto a ligação π possuem polarização no sentido $C \rightarrow O$.

A comparação dos dados do par BF_3-F_2CO é muito mais simples e direta do que a comparação do par BCl_3-Cl_2CS . Isto ocorre porque o melhor conjunto de bases para as duas moléculas do primeiro par é o mesmo (6-31G(2d,2p)), mas para as moléculas do segundo par eles são bastante diferentes. Como foi verificado (Tabela 5.3) que existe uma dependência considerável da função de onda com o conjunto de bases que a gerou, e como esta função é o ponto de partida para os cálculos QTAIM e depois CCFDF, é difícil colocar estas moléculas em paralelo. Não notamos basicamente nenhum aspecto em comum entre os dados das tabelas 5.11 e 5.12 para BCl_3 e Cl_2CS , mas alguns testes mostraram que algumas semelhanças apareceriam entre as duas moléculas caso ambas fossem descritas pela base D95. Embora esta tenha sido a melhor base para o Cl_2CS , não foi sequer próxima das melhores para o BCl_3 e, portanto, a comparação para este par de moléculas será deixada em aberto até que se tenham dados experimentais confiáveis para o BCl_3 , que permitam determinar uma função de onda precisa o suficiente para que se conclua esta análise.

Pensando agora nas intensidades das bandas como a magnitude da modificação da estrutura eletrônica em função daquele modo vibracional, o modo Q_3 dos trihaletos de boro deve ser o maior responsável pelas contribuições atômicas observadas na Tabela 5.11. Isto porque este modo possui intensidade ordens de grandeza maior do que a intensidade dos outros modos, o que significa que o momento dipolar (e conseqüentemente a estrutura

eletrônica de um modo geral) é muito mais alterado por este movimento vibracional do que de qualquer outro individualmente ou em conjunto. Dessa forma, as contribuições atômicas da Tabela 5.11 devem refletir mais o comportamento deste modo específico do que dos outros.

Contudo, a Tabela 5.9 mostra que as contribuições dinâmicas para este modo no BF_3 são muito baixas (o que equivale a dizer que o modo seria razoavelmente bem descrito usando um modelo de cargas pontuais), enquanto que no BCl_3 elas são grandes parcelas do total. Além disso, notamos que para o carbono e oxigênio no F_2CO apenas o fluxo de carga possui magnitude considerável (Tabela 5.12), sendo o fluxo de dipolo quase nulo, e esperar-se-ia que ambos fossem elevados, pelo caráter formalmente covalente de suas ligações. Em contrapartida, a ligação fortemente polarizada do BF_3 seria esperada como bem descrita apenas pela carga de fluxo zero, e no entanto ela envolve átomos com fluxos de dipolo de magnitude bastante alta.

Sobre estas contribuições dinâmicas aparentemente contraditórias e com características bastante diferentes, algumas analogias podem ser feitas com a aplicação experimental mais usual dos trihaletos de boro, e que aparecem nos livros didáticos antes ainda do clássico exemplo da hibridação sp^2 : a acidez de Lewis.

5.5 Acidez de Lewis dos compostos de boro

A acidez de Lewis é uma característica marcante de quase todos os compostos que envolvem o boro, devido à deficiência natural de elétrons que este elemento possui. Nos trihaletos isso é ainda mais pronunciado, devido ao caráter retirador de elétrons forte que os halogênios possuem, resultado de suas altas eletronegatividades. Por isso, ainda que a energia de ionização para a formação do íon B^{3+} seja muito alta e por isso os trihaletos não sejam sais iônicos verdadeiros, as ligações B-X devem possuir um caráter iônico bastante alto e o átomo de boro em um trihaleto possivelmente terá uma carga eletrônica positiva com magnitude bastante grande, fato verificado segundo a Tabela 5.8.

Classicamente se imaginaria que a acidez de Lewis de uma molécula está relacionada à magnitude da deficiência em elétrons que existe sobre o átomo que irá ser coordenado à base. Neste caso, a acidez de Lewis do BF_3 deveria ser maior que a do BCl_3 devido à maior carga positiva concentrada sobre o boro do BF_3 (Tabela 5.11). Além disso, é sensato pensar que quanto menor forem os grupos ligados à este átomo, maior será sua acidez pois haverá menos repulsão devido ao efeito estérico no processo de piramidalização da molécula, necessário para a aproximação da base na formação do aduto³⁶. Por outro lado, comparando explicitamente BF_3 e BCl_3 , a mais negativa carga eletrônica dos átomos de flúor confinada em um volume menor torna a sua densidade de carga bem mais elevada que a do cloro, o que poderia resultar em uma maior repulsão entre os átomos de flúor do que entre os átomos de cloro, durante a aproximação. Estas duas repulsões (estérica e de densidade de carga) aparentemente coexistem.

Observando os efeitos de deficiência eletrônica e repulsão (estérica e de densidade de carga), é mais natural intuir que o BF_3 é o ácido de Lewis mais forte entre todos os trihaletos simples, e experimentalmente observa-se justamente o oposto. Na série que vai do flúor até o iodo, a ordem de acidez experimental³⁷ é $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$, sendo esta série bem determinada e não sujeita a erros de medida ou interpretação. Claro que a maior ou menor tendência ácida de Lewis depende da base em questão ser boa ou má doadora de elétrons, mas comparando todos os trihaletos à uma mesma base padrão (amônia ou trimetilamina, por exemplo), a ordem mantém-se como apresentada. Esta aparente contradição motivou vários trabalhos^{38,39,40,41}, que buscaram entendê-la para melhor compreender os próprios processos de coordenação e de catálise nos quais esse fenômeno possui papel destacado.

A explicação mais corrente para esse fenômeno fala que a população eletrônica nos arredores dos átomos de flúor está em situação de alta repulsão eletrostática consigo mesma, proporcional à eletronegatividade e inversamente proporcional ao volume deste

³⁶ R. S. Mulliken, W. B. Person. *Molecular complexes, a lecture and reprint volume*. Wiley & Sons, New York, 1969.

³⁷ Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1965.

³⁸ Franca, C. A., Diez, R. P. *Journal of the Argentine Chemical Society*, 97, 119 (2009).

³⁹ Frenking, G., Fau, S., Marchand, C. M., Grützmacher, H. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 6648 (1997).

⁴⁰ Buslaev, Y. A., Kravchenko, E. A., Kolditz, L. *Coordination Chemistry Reviews* 82, 9 (1987).

⁴¹ Brink, T., Murray, J. S., Politzer, P., *Inorganic Chemistry*, 32, 2622 (1993).

halogênio. Paralelamente a isso, a crescente diferença de energia entre o orbital $2p_z$ do boro e os orbitais np_z ($n = 2, 3, 4, 5$) dos halogênios é responsável por um recobrimento mais efetivo entre os orbitais de boro e flúor do que entre os orbitais do boro com os outros halogênios. Assim, uma transferência de carga do tipo *back-bonding* no sentido $F \rightarrow B$ atenuaria esta repulsão, devolvendo a densidade eletrônica retirada do boro. Este retorno da densidade eletrônica manteria o orbital $2p_z$ do boro progressivamente mais ocupado quanto mais leve fosse o halogênio, impedindo que este orbital seja livre para receber os elétrons de uma base de Lewis e se coordene a ela. A Figura 5.5 mostra visualmente este fenômeno.

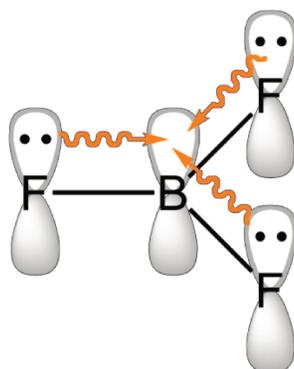


Figura 5.5. Visualização do mecanismo de doação de densidade eletrônica $F \rightarrow B$.

Seguindo este raciocínio, como no BF_3 o boro está ligado aos átomos de flúor com ligações σ e também com interações π (referentes à retrodoação), sua estrutura planar fica muito mais rígida do que a todos outros trihaletos. Esta maior rigidez relaciona-se com uma maior energia requerida no processo de distorção da geometria planar até a forma piramidal, necessária para coordenação com a base de Lewis. Assim, é muito difícil distorcer o BF_3 e esta dificuldade diminui progressivamente à medida que o tamanho do halogênio aumenta. Embora simples e elegante, esta hipótese baseada em recobrimento de orbitais não resistiu aos resultados teóricos posteriores, que apontaram um recobrimento ainda maior envolvendo orbitais difusos dos halogênios pesados e o orbital do boro do que o recobrimento experimentado pelos do flúor⁴¹.

Supondo a hipótese de existir um fenômeno do tipo *back-bonding* mas sem considerar que ele seja devido a um recobrimento entre orbitais (pois a QTAIM não utiliza

o conceito de orbitais), essa diferença cria a seguinte situação: no BCl_3 , em virtude da maior disponibilidade do boro para receber elétrons de uma base (fato experimental)³⁷, qualquer transferência intramolecular de densidade eletrônica será na forma de uma doação de carga, pois a densidade eletrônica vai se deslocar de uma bacia atômica (boro) para outra (cloro), e não tende a voltar por algum processo associado qualquer. Já no BF_3 , como existe um mecanismo interno semelhante a um *back-bonding*, a carga tende a se transferir de uma bacia (boro) para outra (flúor), mas imediatamente é realocada de volta para o local de onde veio. Sendo assim, a transferência líquida de carga é muito pequena, evidenciada por um fluxo de carga baixíssimo, mas o fluxo de dipolo é alto justamente por causa de fluxos de carga dos dois átomos em direções opostas. No BCl_3 o fluxo de carga que a molécula experimenta não é atenuado, pois não há um mecanismo de *back-bonding*, de forma que ele se mantém elevado e o fluxo de dipolo que o acompanha é baixo, quase nulo.

O resultado disso é o BF_3 ser um ácido de Lewis muito mais fraco que os outros trihaletos, pois embora a carga sobre o átomo de boro seja maior do que a carga do mesmo boro no BCl_3 , sua estrutura eletrônica está muito menos apta a receber elétrons de uma base e muito menos apta a se distorcer até uma geometria que favoreça isso. Como trufo, essa explicação não leva em conta a magnitude do recobrimento entre os orbitais envolvidos.

Para explorar a validade dessa hipótese, uma análise NBO (*Natural Bond Orbitals*) foi feita com o objetivo de traçar o caminho das transferências de carga observadas. A Tabela 5.13 traz um resumo das interações observadas, estendida para os trihaletos mistos de boro também⁴².

⁴² No BF_3 , os três átomos de flúor são quimicamente equivalentes, e por isso apresentarão interações equivalentes também. Em todos os casos em que existirem átomos equivalentes na molécula, apenas as interações de um destes átomos é mostrada na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Interações NBO[‡] para os trihaletos de boro (energias em kcal.mol⁻¹).

Molécula	Orbital doador (i)	Orbital aceptor (j)	Energia	E(i) - E(j)
BF ₃	LP(2) F	BD*(1) B-F	15,45	1,39
	LP(3) F	LP*(1) B	55,68	0,78
BClF ₂	LP(2) Cl	BD*(1) B-F	12,46	1,12
	LP(2) F	BD*(1) B-F	17,57	1,32
	LP(2) F	BD*(1) B-Cl	52,19	0,79
BCl ₂ F	LP(3) F	BD*(1) B-Cl	54,94	0,75
	LP(2) Cl	BD*(1) B-F	14,42	1,07
	LP(3) Cl	BD*(1) B-Cl	45,96	0,57
BCl ₃	LP(3) Cl	BD*(1) B-Cl	50,78	0,52
BBrF ₂	LP(2) Br	BD*(1) B-F	13,14	0,96
	LP(3) Br	BD*(1) B-Br	43,38	0,49
	LP(3) F	BD*(1) B-Br	50,76	0,72
BBr ₃	LP(3) Br	BD*(1) B-Br	48,63	0,45

[‡] - LP = par eletrônico não compartilhado, LP* = orbital (2p_z) puro e vazio, BD = orbital ligante, BD* = orbital antiligante, RY* = Rydberg antiligante (um orbital com número quântico principal maior do que o respectivo número em qualquer orbital ocupado no estado fundamental; é um orbital bastante afastado do núcleo e usualmente maior do que o próprio tamanho do átomo em questão).

Estes resultados apontam na mesma direção dos resultados prévios, com observações importantes. Em química orgânica, por exemplo, estuda-se o efeito de interações hiperconjugativas sobre constantes de acoplamento, ${}^nJ_{AB}$, através de análises NBO (interações com energia entre 5 e 10 kcal.mol⁻¹ e maiores já são relevantes nestes casos). Aqui observam-se interações até dez vezes mais energéticas, mostrando que o efeito doador-aceptor de densidade eletrônica dos orbitais não pode ser descartado em hipótese alguma.

Embora outras interações com energias entre 10 e 18 kcal.mol⁻¹ também tenham aparecido, não foram apresentadas por não envolverem os orbitais mais importantes para esta discussão. Vê-se que todas as interações mostradas envolvem densidade eletrônica partindo de pares de elétrons livres nos átomos halogênicos (em acordo com a hipótese da

repulsão eletrônica em suas nuvens) e algum orbital do qual o átomo de boro participa. A diferença mais importante está justamente na natureza do orbital que recebe a densidade eletrônica. Os orbitais que recebem essa densidade, bem como o valor da análise populacional eletrônica neles, é dado na Tabela 5.14.⁴³

Tabela 5.14. Ocupação dos orbitais aceptores de densidade eletrônica, para os trihaletos de boro.

Molécula	Orbital	Ocupação (<i>e</i>)
BF₃	LP*(1) B	0,258
	BD*(1) B1-F2	0,043
BClF₂	RY*(12) B	0,000
	BD*(1) B1-F3	0,050
	BD*(1) B1-Cl2	0,183
BCl₂F	RY*(9) B	0,000
	BD*(1) B1-F2	0,061
	BD*(1) B1-Cl3	0,211
BCl₃	RY*(8) B	0,000
	BD*(1) B1-Cl2	0,256
BBrF₂	RY*(11) B	0,000
	BD*(1) B1-F3	0,064
	BD*(1) B1-Br2	0,214
BBr₃	RY*(9) B	0,000
	BD*(1) B1-Br3	0,277

Quando apenas átomos de flúor estão presentes, os orbitais antiligantes B-F parecem não ter muita afinidade para receber a densidade eletrônica que parte dos pares eletrônicos não-compartilhados. Então, uma interação da ordem de 55 kcal.mol⁻¹ se forma entre os pares eletrônicos do halogênio e o orbital com orientação favorável a recebê-la, o 2p_z puro e vazio do boro. Essa doação massiva de densidade acaba povoando este orbital

⁴³ Nesta tabela, os orbitais pertencentes apenas ao átomo de boro são aqueles identificados como o orbital p_z puro e vazio. Seu percentual de composição *p* é usualmente bem próximo de 100%.

(sua ocupação chega a ser de 0,258 e), tornando-o menos disponível à interação com a base de Lewis, além de dificultar a piramidalização num processo de coordenação.

Mas, se apenas um átomo de flúor for substituído por um átomo de cloro, a situação se altera drasticamente. O orbital antiligante B-Cl é melhor aceitador de densidade eletrônica do que o orbital $2p_z$ puro do boro, e a densidade eletrônica passa a ser direcionada a ele majoritariamente. Assim, o orbital $2p_z$ continua livre para receber elétrons, fenômeno evidenciado por sua população eletrônica muito próxima a zero. Como o orbital antiligante B-F continua não sendo um bom aceptor, o cloro não consegue relaxar a repulsão eletrônica em sua nuvem e a respectiva interação não passa das 13 kcal/mol. Analogamente, isso se repete para a molécula de BCl_2F , mas agora com dois orbitais antiligantes B-Cl aceitando densidade eletrônica. Com o BCl_3 , a doação torna-se equivalente para os três átomos, todas elas partindo dos pares não compartilhados em direção aos antiligantes B-Cl.

Usando, agora, o bromo no lugar do cloro, repete-se o mesmo fenômeno, com doações massivas partindo dos átomos de flúor, mas estes não conseguindo captar as doações que partem dos átomos de bromo. Tal como no caso do cloro, mesmo que apenas um bromo esteja presente, observa-se isso. A conclusão a que chegamos é que o flúor possui sim uma situação de certa instabilidade por conta da alta repulsão eletrônica ao redor de si, e que a transferência de cargas tende a atenuar isso. Mas essa mesma repulsão ocorre nos átomos halogênicos mais pesados, só que ela não pode ser atenuada como no flúor porque o orbital antiligante $\text{BD}^*(\text{B-F})$ não é bom aceitador, sendo então as doações apenas frações daquelas experimentadas pelos átomos de flúor.

Alguns testes já foram feitos para o CCFDF envolvendo o tribrometo de boro, para o qual agora existem dados no infravermelho gasoso, mas a estrutura eletrônica composta de 110 elétrons em uma nuvem eletrônica muito difusa torna a função de onda muito difícil de ser integrada pelo programa MORPHY98. Porém, a análise QTAIM/CCFDF do BBr_3 enriqueceria e muito esta discussão e, de fato, será desenvolvida por completo num futuro próximo.

Visto que as Figuras 5.2-4 mostram a quase perfeita linearidade com que variam as contribuições CCFDF atômicas nos trihaletos $\text{BCl}_x\text{F}_{3-x}$ (coeficientes $R^2 > 0,99$), seria interessante calcular a continuação da série com substituições individuais até o BBr_3 , passando por BBrCl_2 e BBr_2Cl . Isso permitiria conferir se os fluxos (de carga e de dipolo da

derivada média do momento dipolar de cada átomo), nesse caso, mantém-se nulos ou se seguem a linearidade, passando para valores positivos no átomo de boro e negativos nos halogênios.

5.6 Considerações finais sobre os compostos BX_3

Segundo apontado por B. M. Mahan⁴⁴, a química do boro deve ser essencialmente covalente em virtude da altíssima energia requerida para a ionização de um átomo de boro até o estado B^{3+} (3660 kJ.mol^{-1}), fazendo este íon instável demais para compor uma molécula iônica tal como um sal. Esta instabilidade adviria da densidade de carga extremamente alta do íon B^{3+} , que portaria uma carga grande demais para o seu tamanho. De acordo com isto está a constatação experimental de que o potencial de redução $B^{3+} + 3e^- \rightarrow B(s)$ ainda não é conhecido.

Dessa forma, mesmo que pudesse ser formado no meio reacional e existisse brevemente, sua capacidade de atrair elétrons de um átomo vizinho seria tão grande que rapidamente se formaria uma ligação entre os dois, com o intuito de minimizar esta instabilidade. A ligação formada, caracterizada pelo compartilhamento de elétrons disputados entre um átomo mais eletronegativo que o boro e o íon boro com carga elevada deve, portanto, ser necessariamente covalente. Além disso, no estado sólido seus haletos encontram-se dispostos em unidades independentes BX_3 , ao invés de retículos iônicos sequenciais positivos e negativos, tal como cristais iônicos.

Na verdade, não se conhece nenhum sal típico formado pelo boro, mesmo que suas ligações sejam muito mais polarizadas do que o necessário para serem chamadas de iônicas. Considerando as eletronegatividades de Pauling, a diferença observada entre átomos de flúor e de boro ($3,98 - 2,04 = 1,94$) no BF_3 é maior do que em algumas iônicas e que em qualquer ligação covalente imaginável. A título de comparação, a diferença entre as eletronegatividades do hidrogênio e flúor no HF é ($3,98 - 2,20 = 1,78$) e hidrogênio e

⁴⁴B. M. Mahan, R. J. Myers. *Química, um curso universitário*. Tradução da quarta edição americana, quarta reimpressão. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 2006.

oxigênio na água é $(3,44 - 2,20 = 1,24)$, enquanto que a ligação tipicamente iônica do AgCl envolve a diferença $(3,16 - 1,93 = 1,23)$ ⁴⁵.

Ainda assim, ele forma os mais diversos hidretos com uma facilidade assustadora, e óxidos minerais bastante estáveis também, mas sais comuns não tomam parte em sua química, seja qual for o ânion. Isso indica que não só o cátion B^{3+} não é observável na sua forma independente (leia-se não coordenada), mas os cátions B^+ e B^{2+} também não parecem ser. Suas energias de ionização, contudo, são de magnitude bem mais brandas que a energia que gera o B^{3+} ($I_1 = 801$ e $I_2 = 2427$ kJ.mol⁻¹). Mas o fato de não ser experimentalmente *observável* não significa que rigorosamente não exista. Para analisar esta afirmação, façamos a seguinte analogia.

O ozônio é uma molécula covalente bastante conhecida. Sabe-se perfeitamente que sua estrutura compreende uma ressonância eletrônica, da qual fazem parte dois híbridos de ressonância.

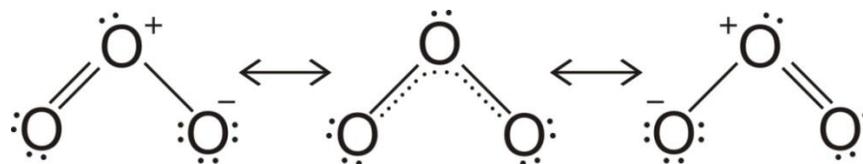


Figura 5.6. Híbridos de ressonância do ozônio.

Não observamos, experimentalmente, nenhuma diferença física ou química ente os oxigênios terminais do ozônio. As distâncias de ligação são rigorosamente iguais e ambas intermediárias aos respectivos comprimentos de ligações simples e duplas. A distribuição de cargas também é simétrica, com polarizações equivalentes para os átomos terminais.

Um tipo parecido de ressonância, particularmente importante aqui pois envolve primariamente átomos de flúor, foi sugerido para explicar alguns fatos interessantes a respeito dos polifluorometanos⁴⁶. A diferença reside no fato de que ao invés de coexistirem ligações simples e duplas em uma forma de ressonância, coexistem a forma iônica e a forma covalente, num esquema chamado de *no bond–double bond resonance*:

⁴⁵ Dados de eletronegatividades retirados do *The CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition*. CRC Press, Florida, 2003.

⁴⁶ J. Hine, *Journal of the American Chemical Society* 85 (20), 3239 (1963).

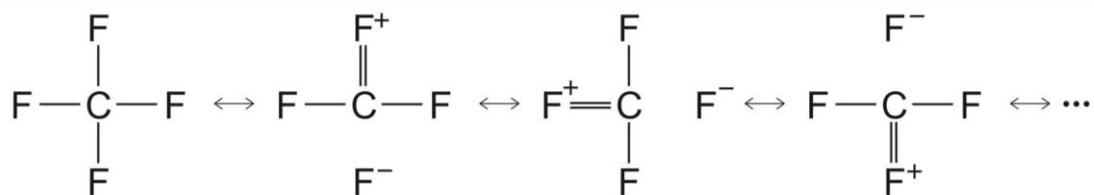


Figura 5.7. Ressonância do tipo *no bond–double bond* no CF_4 .

O autor⁴⁶ argumenta que aceitar estas estruturas, bem como o efeito estabilizante que existe quando dois átomos de flúor coexistem ligados a um mesmo átomo central, explica uma série de constatações experimentais, entre elas calores de reação e comprimentos de ligação incompatíveis com os valores esperados para muitas espécies de compostos polifluorados.

Sem entrar a fundo nos méritos deste trabalho, apenas apliquemos esta hipótese ao caso do BF_3 . Já vimos na seção anterior que os átomos de flúor parecem interagir conjuntamente, pois suas contribuições CCFDF dinâmicas são maiores quanto mais átomos de flúor estão ligados vicinalmente. Suas ligações também são mais curtas do que o esperado para ligações simples em uma molécula livre, e variam de modo sistemático quando a molécula está coordenada a uma base de Lewis em um aduto³⁶. Assume-se que este comprimento de ligação mais curto do que o esperado para uma ligação simples pode ser explicado através de um mecanismo de doação de densidade eletrônica no sentido $\text{B} \rightarrow \text{F}$ e retrodoação no sentido $\text{F} \rightarrow \text{B}$, caracterizando-o como um composto com ação de doação-recepção nos dois sentidos.³⁶

De fato, foi demonstrado anteriormente, através das análises CCFDF e de orbitais naturais, que existe uma interação altamente energética entre estes átomos no BF_3 , de doação de densidade eletrônica no sentido $\text{F} \rightarrow \text{B}$. O único problema é que esta interação possui um caráter por definição covalente, e isto está em claro desacordo com a altíssima polarização existente nesta ligação, maior do que na ligação tipicamente iônica $\text{Ag}-\text{Cl}$. Claro que a inexistência de um critério unívoco para classificação de ligações como iônicas ou covalentes é um problema ainda em aberto, mas devemos ser sensatos ao observar que se existisse essa classificação, ela deveria de algum modo ser relacionada com a polarização de uma ligação química. Nesse caso, a hipótese do *no bond–double bond* fornece subsídio para ambas as constatações.

Suponhamos que a molécula de BF_3 esteja sujeita a um mecanismo de ressonância do tipo *no bond-double bond*. Teríamos então estruturas do seguinte tipo:

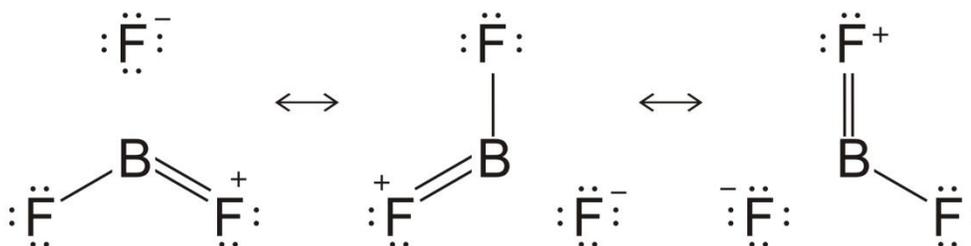


Figura 5.8. Ressonância do tipo *no bond-double bond* no BF_3 .

Estas estruturas se adequam ao fato de existir algum mecanismo de interação π entre os átomos de boro e flúor, como também à polaridade das ligações B-F ser maior do que o esperado em uma ligação iônica, porque de fato elas são parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, através da ressonância partilhada entre os átomos de flúor equivalentes.

Sendo a primeira energia de ionização do boro não tão alta, podemos imaginar também que as seguintes estruturas existam, pois sendo o boro um metal, deve existir nele a capacidade de suportar bem cargas formais positivas (embora suporte negativas também quando em um aduto, para atingir o octeto), embora isso não se adeque às constatações de interação π entre boro e flúor:

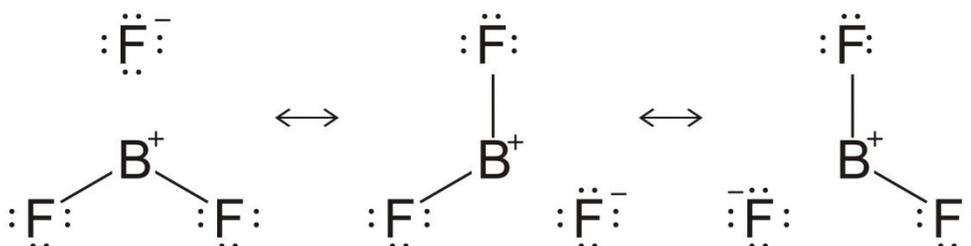


Figura 5.9. Ressonância do tipo *no bond-double single bond* no BF_3 .

Combinando ambos os esquemas de ressonância, podemos sugerir que as estruturas a seguir existem, pois embora *a priori* instáveis (pelo fato de aprendermos sempre que a melhor estrutura de Lewis é aquela com o menor número de cargas formais), estão em completa ressonância, e assim as cargas formais não se localizam de fato sobre átomo algum:

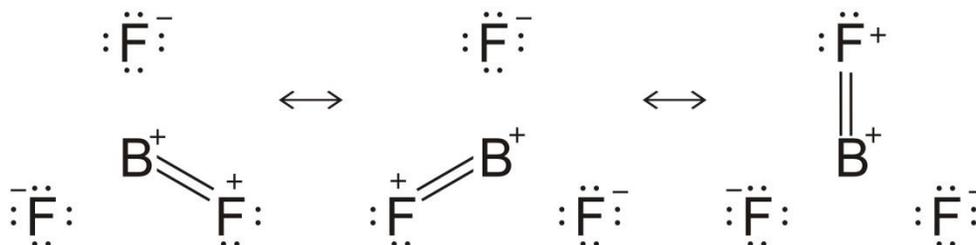


Figura 5.10. Ressonância do tipo *double no bond*-*single double bond* no BF_3 .

Estas estruturas adequam-se bem às observações feitas para as moléculas, pois todas elas apresentam comprimento de ligação menor do que uma ligação simples (pois o caráter de dupla ligação presente em ressonância tende a aproximar os átomos de boro e flúor), e polarizações perfeitamente coerentes com ligações iônicas (pois de fato são iônicas em certo sentido).

Além disso, embora as ligações iônicas tendam a possuir distâncias iguais a soma dos raios de van der Waals dos íons, existirá uma força eletrostática atrativa de um núcleo com vários outros núcleos simultaneamente, que fará com que todos os átomos se aproximem entre si, tornando todas elas comparativamente mais curtas. Não só os átomos de boro e flúor irão se atrair, mas os de flúor deverão atrair-se uns aos outros também, mas sem que esta interação apareça nas interações NBO, pois atração eletrostática é via potencial atrativo e não via doação real de densidade eletrônica.

Esta interação entre halogênios vicinais pode ter relação com a energia de ligação bastante alta para estas ligações, especialmente a ligação B-F. De fato, os dados de energias de ligação estão de acordo com a hipótese de que possam existir, ainda que em ressonância, ligações com caráter σ e π entre boro e flúor. Estes dados são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Energias de ligação⁴⁷ para vários tipos de ligações químicas.

Ligação	Energia (kJ/mol)	Ligação	Energia (kJ/mol)
H-H	432	C-N	305
H-B	389	C=N	615
H-O	459	C≡N	887
H-F	565	N-N	167
B-B	293	N=N	418
B-O	536	N≡N	942
B-F	613	O-O	142
B-Cl	456	O=O	494
B-Br	377	S=O	522
C-C	346	F-F	155
C=C	602	Cl-Cl	240
C≡C	835	Br-Br	190

Vemos que a energia de ligação boro-flúor é maior do que em ligações tipicamente duplas como C=C, N=N, O=O e S=O, e praticamente igual à ligação C=N. Paralelamente, o efeito é observado em menor magnitude para as ligações B-O e até H-F, que possuem energias muito maiores do que típicas ligações simples como C-C e H-H. Isto parece levar à conclusão de que a repulsão eletrônica nas bacias de átomos muito eletronegativos tende a obrigar a densidade eletrônica a ficar mais longe deste núcleo, sendo atraída então para a região internuclear e fortalecendo a ligação, o que conseqüentemente leva ao aumento da respectiva energia de ligação.

Voltando aos trihaletos e à hipótese do *double no bond-double bond resonance*, o deslocamento da densidade eletrônica por meio da ligação π explica muito bem a ocupação do orbital $2p_z$ vazio do boro. Esta ocupação torna-o menos apto a receber densidade eletrônica de uma base de Lewis, embora a carga deste átomo seja bastante positiva (como visto tanto na análise NBO como na análise CCFDF) e dê a impressão de que sua aceitabilidade de elétrons seja alta. Na verdade, supondo a existência destas estruturas, os orbitais que estariam dispostos a receber elétrons seriam os orbitais sp^2

⁴⁷ J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity*. 4ed. New York: Harper, 1997.

híbridos direcionados aos átomos de flúor, que claramente são bloqueados por estes para qualquer ação doadora de uma base de Lewis.

Mulliken³⁶ friza também que o mecanismo doador-aceptor visto em particular no BF_3 também concorda com o fato de que os trihaletos de boro não se dimerizam, ao passo que os hidretos (como o borano), cujos hidrogênios não possuem densidade eletrônica para doar, tendem a dimerizar-se para que os seus átomos atinjam a estabilidade eletrônica. As variadas formas de coordenar os boranos, para que atinjam suas respectivas estabilidades eletrônicas, explicam a diversa gama de composições e geometrias para estes oligômeros.

6. Conclusões

Embora apareçam em livros didáticos de todas as disciplinas como exemplos rotineiros para a Química Geral, os trihaletos de boro revelam dentro de si mecanismos complexos para o comportamento de suas estruturas eletrônicas. Os fenômenos de coordenação e catálise nos quais estas moléculas são bastante aplicadas se beneficiam e muito de estudos como este e vários outros, que relacionam as novas abordagens da Química Teórica como ferramentas para explicar comportamentos e observações experimentais.

Na descrição particular dos trifluoreto e tricloreto de boro, viu-se que o método de correlação utilizado pouco influi nos resultados. Isso permite a escolha do método MP2 por ser mais veloz e porque ele gera resultados que reproduzem muito bem seus respectivos experimentais. No caso do BCl_3 , acredita-se que o método reproduza bem os experimentais também, mas que as intensidades de que a literatura dispõe até agora (particularmente para o modo Q_3) não são de todo confiáveis. No campo dos conjuntos de base, a importância das funções adicionais de polarização foi evidente, gerando uma melhora muito grande nas intensidades, enquanto que a inclusão ou não de funções de difusão passou despercebida aos resultados.

Os tensores polares atômicos foram determinados com precisão para o BF_3 , e seus respectivos tensores polares CCFDF atômicos e em coordenadas normais deram uma interpretação nova e bastante interessante a respeito das duas moléculas. O modelo QTAIM/CCFDF novamente mostrou-se plenamente apto a interpretar com muita clareza

e simplicidade as modificações na estrutura eletrônica de moléculas em função de suas vibrações, sem perder com isso robustez ou eficiência.

Ainda que os modelos da teoria AIM e da teoria quântica convencional, envolvendo orbitais, não sejam diretamente relacionáveis, a linha de raciocínio de ambas as abordagens, na explicação da ordem de acidez de Lewis, é paralela. Admitidas as considerações de cada abordagem, pode-se notar bastante semelhança nas interpretações, principalmente quando as interações NBO entre orbitais são levadas em consideração. Também, ambas as abordagens apontam para interações aparentemente estabilizantes entre átomos de flúor nas moléculas polifluoradas, algo já sugerido a partir de dados experimentais. É importante para a Química, principalmente a Química Teórica, que suas teorias sejam coerentes e cooperativas entre si, mesmo que partam de pontos de vista diferentes.

Por fim, embora não seja próximo do que é convencionalmente proposto para estruturas de ressonância, o esquema *double no bond single double bond resonance* parece ter êxito na tarefa de explicar dados aparentemente conflitantes para os trihaletos de boro. De fato, como visto, alguns dados experimentais indicam que as ligações devem ser predominantemente iônicas, enquanto outros apontam as mesmas como indiscutivelmente covalentes, com energias de ligação compatíveis até com ligações duplas convencionais. Dispondo de cautela, isto tudo pode ser compreendido dentro da proposta de ressonância apresentada, com a vantagem de que a proposta é válida tanto para teorias baseadas em um modelo de orbitais localizados (NBO), quanto de densidade eletrônica distribuída continuamente na molécula (QTAIM), uma vez que surgiu de uma cooperação entre as duas teorias.

7. Perspectivas futuras

Espera-se continuar os estudos nesta frente para entender melhor e buscar novas evidências que colaborem com as hipóteses aqui destacadas. Isso trará mais clareza à interpretação do fenômeno de coordenação de Lewis do qual estas moléculas participam ativamente, principalmente quando em reações de catálise.

Para um futuro próximo, deseja-se completar a série de estudos QTAIM/CCFDF dos trihaletos de boro, passando para os trihaletos simples e mistos envolvendo o bromo. Mas para isso, as intensidades do BBr_3 devem ser calculadas a partir dos espectros disponibilizados pelo PNNL e pelo NIST. Esta tarefa pode ser acompanhada de uma nova integração das intensidades do BCl_3 , visto que os dois laboratórios mediram também o espectro no desta molécula novamente. Assim, talvez, o problema da aferição das intensidades possa ser solucionado e a verificação da validade do modelo QTAIM/CCFDF, para esta molécula, devidamente comprovada.

O segundo passo seria estudar como este comportamento dinâmico da densidade eletrônica é afetado pelo processo de coordenação, visto que estudamos apenas moléculas isoladas. Como dispõe-se de dados no infravermelho gasoso para algumas bases de Lewis padrão (como amônia, por exemplo, para a qual inclusive a análise QTAIM/CCFDF já foi feita também), podemos estender o entendimento do processo de coordenação comparando os dados CCFDF para as moléculas isoladas com os dados do complexo neutro. Espera-se observar intensa modificação das contribuições CCFDF e que estas sejam também coerentes com a maior e menor acidez de Lewis do BCl_3 e BF_3 , respectivamente.

Por fim, o último passo para conclusão desta linha de raciocínio seria a aplicação do modelo QTAIM/CCFDF aos sistemas que possuem notavelmente mecanismos de *back-bonding* bem documentados e com grande significância para a Química: os compostos de coordenação envolvendo metais de transição. Particularmente, as carbonilas metálicas são as campeãs em magnitudes para as intensidades absolutas, e muito da força das ligações Fe-CO ou Fe-CN, por exemplo, é creditada à mecanismos como esse. Esperamos que o modelo crie uma estrutura com fluxos de carga e dipolo característicos e ajude a dar uma nova e interessante interpretação para este fenômeno.

8. Apêndice

8.1 Tensores polares atômicos referentes às contribuições CCFDF

Os tensores polares moleculares de BF_3 e BCl_3 já foram apresentados no capítulo 5. Seguem agora os tensores polares atômicos referentes às contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para os átomos nas espécies BF_3 e BCl_3 .

Tabela A1. Tensores polares atômicos de carga, nível MP2/6-31G(2d,2p), para BF_3 e BCl_3 .

BF_3					BCl_3				
		dPx	dPy	dPz		dPx	dPy	dPz	
B	dx	2.488	0	0	B	dx	2.025	0	0
	dy	0	2.488	0		dy	0	2.025	0
	dz	0	0	2.488		dz	0	0	2.025
F	dx	-0.829	0	0	Cl	dx	-0.675	0	0
	dy	0	-0.829	0		dy	0	-0.675	0
	dz	0	0	-0.829		dz	0	0	-0.675

Tabela A2. Tensores polares atômicos de fluxo de carga, nível MP2/6-31G(2d,2p), para BF_3 e BCl_3 .

BF_3					BCl_3				
		dPx	dPy	dPz		dPx	dPy	dPz	
B	dx	-0.210	0	0	B	dx	-0.948	0	0
	dy	0	-0.210	0		dy	0	-0.948	0
	dz	0	0	0		dz	0	0	0
F	dx	0.160	0	0	Cl	dx	0,685	0	0
	dy	0	-0.019	0		dy	0	-0,053	0

dz	0	0	0	dz	0	0	0
----	---	---	---	----	---	---	---

Tabela A3. Tensores polares atômicos de fluxo de dipolo, nível MP2/6-31G(2d,2p), para BF₃ e BCl₃.

BF ₃		dPx	dPy	dPz	BCl ₃		dPx	dPy	dPz
B	dx	-0.389	0	0	B	dx	0.862	0	0
	dy	0	-0.389	0		dy	0	0.861	0
	dz	0	0	-1.561		dz	0	0	-1.740
F	dx	-0.196	0	0	Cl	dx	-1.092	0	0
	dy	0	0.455	0		dy	0	0.518	0
	dz	0	0	0.521		dz	0	0	0.579

Tabela A4. Tensores polares atômicos de carga, nível QCISD/6-31G(2d,2p), para BF₃ e BCl₃.

BF ₃		dPx	dPy	dPz	BCl ₃		dPx	dPy	dPz
B	dx	2.503	0	0	B	dx	2.025	0	0
	dy	0	2.503	0		dy	0	2.025	0
	dz	0	0	2.503		dz	0	0	2.025
F	dx	-0.832	0	0	Cl	dx	-0.675	0	0
	dy	0	-0.832	0		dy	0	-0.675	0
	dz	0	0	-0.832		dz	0	0	-0.675

Tabela A5. Tensores polares atômicos de fluxo de carga, nível QCISD /6-31G(2d,2p), para BF₃ e BCl₃.

BF ₃		dPx	dPy	dPz	BCl ₃		dPx	dPy	dPz
B	dx	-0.202	0	0	B	dx	-0.987	0	0
	dy	0	-0.202	0		dy	0	-0.987	0
	dz	0	0	0		dz	0	0	0
F	dx	0.153	0	0	Cl	dx	0.713	0	0
	dy	0	-0.018	0		dy	0	-0.055	0
	dz	0	0	0		dz	0	0	0

Tabela A6. Tensores polares atômicos de fluxo de dipolo, nível QCISD /6-31G(2d,2p), para BF₃ e BCl₃.

BF ₃					BCl ₃				
		dPx	dPy	dPz		dPx	dPy	dPz	
B	dx	-0.403	0	0	B	dx	0.863	0	0
	dy	0	-0.403	0		dy	0	0.863	0
	dz	0	0	-1.551		dz	0	0	-1.725
F	dx	-0.183	0	0	Cl	dx	-1.093	0	0
	dy	0	0.451	0		dy	0	0.518	0
	dz	0	0	0.517		dz	0	0	0.575

8.2 Código do programa INWARIANT

Neste apêndice é apresentado o código do programa Invariant, escrito em linguagem Fortran90. Este programa calcula os parâmetros que são invariantes à rotação da molécula no espaço cartesiano, ou seja, a derivada média do momento dipolar (\bar{p}_α [pbar]), a anisotropia atômica (β_α^2 [beta]) e a carga efetiva (χ_α^2 [chi]). Sua execução é feita através de um script (escrito em bash) que cria o input *dados3* e executa o programa no diretório em questão.

```
PROGRAM INWARIANT

! Program to calculate the parameters that are invariant to the
! rotation of the molecule in the Cartesian space, i.e., the mean
! dipole moment derivative, the atomic anisotropy and the atomic
! effective charge. W. E. RICHTER and A. F. SILVA, June, 2012.

IMPLICIT NONE
INTEGER :: atoms, i
REAL :: pbar, beta, chi
REAL, DIMENSION (3,3) :: tn
CHARACTER :: nivel

! Informations about the molecular system.
PRINT*, "How many atoms compound the molecule?"
READ*, atoms
OPEN(UNIT=1, FILE='dados3', STATUS='OLD')
OPEN(UNIT=2, FILE='Invariant.out', STATUS='UNKNOWN')
```

```

WRITE(UNIT=2, FMT='("&
*****", /, &
" *****          OUTPUT FROM PROGRAM INWARIANT          *****", /, &
" *****", /, &
" W. E. RICHTER and A. F. SILVA, IQ-UNICAMP, June, 2012.",//)')

! Loop start.
DO i=1, atoms

! Calculations.
READ(UNIT=1, FMT='(F11.8,1X,F11.8,1X,F11.8, /&
&,F11.8,1X,F11.8,1X,F11.8,/,F11.8,1X,F11.8,1X,F11.8)') tn

! Mean dipole moment derivative:
pbar = ((tn(1,1)+tn(2,2)+tn(3,3))/3)

! Atomic anisotropy:
beta = ((0.5*((tn(1,1)-tn(2,2))**2)+((tn(2,2)-&
&tn(3,3))**2)+((tn(3,3)-tn(1,1))**2)))&
&+(1.5*((tn(1,2)**2)+(tn(1,3)**2)+(tn(2,1)**2)+&
&(tn(2,3)**2)+(tn(3,1)**2)+(tn(3,2)**2))))

! Atomic effective charge:
chi = ((pbar*pbar)+(2*beta)/9))

! Save the results of ith atom in the 'Invariant.out' file.
WRITE(UNIT=2, FMT='(" Mean dipole moment derivative: ", F11.8,/,&
&" Atomic anisotropy          : ", F11.8,/,&
&" Atomic effective charge     : ", F11.8,/)')&
&pbar, beta, chi

! Loop end.
END DO

! Level of theory information.
READ(UNIT=1, FMT='(A1)') nivel
IF (nivel .EQ. 'M' ) THEN
OPEN (UNIT=2, FILE='Invariant.out', STATUS="UNKNOWN")
WRITE(UNIT=2, FMT='(/,2X,"Level of theory of the calculated &
tensors: MP2",/)')

ELSE IF (nivel .EQ. 'Q') THEN
OPEN (UNIT=2, FILE='Invariant.out', STATUS="UNKNOWN")
WRITE(UNIT=2, FMT='(/,2X,"Level of theory of the calculated &
tensors: QCISD",/)')

ELSE
OPEN (UNIT=2, FILE='Invariant.out', STATUS="UNKNOWN")
WRITE(UNIT=2, FMT='(/,2X,"Look for some trouble in the input &
file.",/)')

END IF
END PROGRAM INWARIANT

```