



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**WAGNER EDUARDO RICHTER**

**INTENSIDADES CARACTERÍSTICAS DO GRUPO CARBONILA:  
PARTIÇÕES ATÔMICAS, Q<sub>TAIM</sub>/C<sub>CFDF</sub> E Q<sub>TAIM</sub>/C<sub>CCTCP</sub>**

**CAMPINAS**

**2016**

**WAGNER EDUARDO RICHTER**

**INTENSIDADES CARACTERÍSTICAS DO GRUPO CARBONILA:  
PARTIÇÕES ATÔMICAS, QTAIM/CCFDF E QTAIM/CCTCP**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos  
exigidos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

**Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO  
WAGNER EDUARDO RICHTER, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS.**

**CAMPINAS**

**2016**

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 140711/2013-9

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

R535i Richter, Wagner Eduardo, 1989-  
Intensidades características do grupo carbonila : partições atômicas,  
QTAIM/CCFDF e QTAIM/CCTCP / Wagner Eduardo Richter. – Campinas, SP:  
[s.n.], 2016.

Orientador: Roy Edward Bruns.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Química.

1. Intensidades vibracionais. 2. QTAIM (Teoria Quântica de Átomos em  
Moléculas). 3. CCFDF (Modelo carga-fluxo de carga-fluxo de Dipolo). 4.  
CCTCP (Modelo carga-transferência de carga-contrapolarização). 5. Grupos  
funcionais. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Characteristic IR intensities of the carbonyl group : atomic,  
QTAIM/CCFDF and QTAIM/CCTCP partitions

**Palavras-chave em inglês:**

Infrared intensities  
QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)  
CCFDF (Charge-charge flux-dipole flux)  
CCTCP (Charge-charge transfer-counterpolarization)  
Atomic partitions  
Functional groups

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:**

Roy Edward Bruns [Orientador]  
Roberto Luiz Andrade Haiduke  
Thiago Costa Ferreira Gomes  
Pedro Antonio Muniz Vazquez  
Diego Pereira dos Santos

**Data de defesa:** 01-04-2016

**Programa de Pós-Graduação:** Química

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Roy Edward Bruns (Orientador)

Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke (IQSC-USP)

Prof. Dr. Thiago Costa Ferreira Gomes (ITA – São José dos Campos)

Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez (IQ-UNICAMP)

Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do(a) aluno(a).

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **WAGNER EDUARDO RICHTER**, aprovada pela Comissão Julgadora em 01 de abril de 2016.

Do fundo do meu coração para você,

*Lígia Rocco.*

*"When you learn how to feel comfortable in the worst case scenario,  
there is no more a worst case scenario."*

**Gracie Jiu-Jitsu**

*"Diversos animais possuem vantagens físicas sobre o homem: veem, ouvem e têm um olfato melhor, são mais rápidos ou batem e mordem com mais força. Também são fisicamente mais robustos, mais resistentes e não precisam de casas para sobreviver às intempéries. Sem seus adornos, o homem é um macaco nu, que treme de frio, sente pontadas de fome e sede e sofre a dor do medo e da solidão.*

*Mas o homem tem conhecimento, e com ele dominou o mundo por completo. Com o conhecimento ele aprendeu a ser mais rápido, a ver melhor e a morder mais forte do que qualquer animal. O conhecimento o diferenciou."*

**Charles Van Doren**

## Agradecimentos

- Primeiramente à Deus, Aquele que rege minha vida e de quem me é querido;
- Aos meus familiares: meus pais, Elemar e Lone, e minha irmãzinha Mariely. O amor de vocês é a rocha que nunca desgasta, nunca se modifica, mas permanece. Obrigado por entenderem que todo o tempo que não estive com vocês foi por algo maior, que beneficiará a todos nós;
- À minha noiva, Lígia, por entender que a distância não afasta, mas aproxima, e por entender que os sacrifícios do agora vêm por tranquilidade do amanhã. Seu amor é sublime e sinto-me abençoado por tê-la encontrado;
- Aos meus sogros, Amílcar e Izilda, pela hospitalidade com que sempre me receberam, pelas caronas as cinco da manhã e cafezinhos as cinco da tarde;
- Aos meus amigos de todas as épocas, cujo companheirismo e cujas risadas me fizeram esquecer os problemas que me rodeavam. Em especial ao Arnaldo, dado que ainda não entendo como tanta inteligência e tanto bom humor podem existir simultaneamente em apenas um metro e setenta de altura;
- Ao professor Doutor Roy Edward Bruns, por ter me ensinado muito mais do que apenas ciência. O senhor sempre será, não apenas para mim mas para todos que o conheceram, o exemplo definitivo de excelência em um professor e cientista;
- Aos professores Doutores Adalberto Bassi, Nelson Morgon, Pedro Vazquez, Rogerio Custódio, Ataulpa Braga e Luciano Vidal. Talvez o principal fator na escolha do local para cursar a pós-graduação tenha sido o corpo de professores, e dado quem foram é fácil perceber que a escolha foi excelente. Também agradeço aos professores Roberto Rittner e Claudio Tormena pela amizade e ajuda com alguns dos cálculos desta tese;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelas bolsas de estudo que desfrutei tanto no mestrado quanto no doutorado;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, por ter custeado quase todo o equipamento de que fiz uso durante a pós-graduação;
- Ao Instituto de Química da UNICAMP por toda a infraestrutura disponibilizada, em especial à Izabel Calasso pela imediata ajuda sempre que necessário;
- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) pela permissão de uso de seu parque computacional.

## Resumo

Intensidades de bandas de estiramento da carbonila no espectro infravermelho foram estudadas através dos modelos Carga-Fluxo de Dipolo (QTAIM/CCFDF) e Carga-Transferência de Carga-Contrapolarização (QTAIM/CCTCP), além da metodologia de partição de intensidades em contribuições atômicas recentemente desenvolvida em nosso grupo. Ao todo, catorze moléculas monocarboniladas e três dicarboniladas foram estudadas nos níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ. O protocolo computacional estabelecido há uma década foi aperfeiçoado, envolvendo agora os programas Gaussian09, AIMAll e a nova versão do programa Placzek. Foram encontrados bons acordos entre os dados experimentais e calculados tanto para as frequências e intensidades das bandas como para as geometrias e momentos de dipolo moleculares, em ambos os níveis de teoria. A partir dos resultados dos modelos CCFDF e principalmente CCTCP, percebe-se que a carga tem papel de destaque na descrição das intensidades do estiramento da carbonila em todas as moléculas, em acordo com o que era esperado em função da alta polaridade da ligação C=O. Isso é ainda mais pronunciado nas moléculas com átomos eletronegativos ligados à carbonila, como F<sub>2</sub>CO e H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Já nas moléculas orgânicas, as cargas menos pronunciadas implicam em intensidades menores, mas ainda majoritariamente descritas pela componente de carga dos dois modelos. A variação da intensidade do estiramento carbonila com a troca dos substituintes a ela adjacentes é descrita por padrões simples envolvendo a semelhança dos substituintes que são permutados. Trocas envolvendo hidrogênios por metilas, por exemplo, não afetam muito a intensidade total, mas a troca de hidrogênios ou metilas por grupos eletronegativos como halogênios ou hidroxilas muda bastante a intensidade total da banda. No entanto, as proporções relativas das diferentes contribuições CCFDF e CCTCP mantêm-se essencialmente constantes. Em claro paralelo com isso estão as contribuições atômicas do carbono e oxigênio carbonílicos, que variam tanto quanto as intensidades totais, mas que representam basicamente o mesmo percentual da intensidade total em todas as moléculas. Verifica-se que em cada uma das moléculas estudadas as contribuições atômicas do carbono e oxigênio estão muito próximas de  $\frac{2}{3}$  e  $\frac{1}{3}$ , respectivamente, da intensidade total do estiramento C=O, e esse valor varia muito pouco com a mudança no substituinte adjacente à carbonila. Os comportamentos sistemáticos envolvendo as proporções das contribuições em todos os modelos de partição empregados (CCFDF, CCTCP e partições atômicas) podem ser interpretados como característicos do grupo carbonila, uma observação inédita a respeito de intensidades no infravermelho. De fato, as intensidades variam muito entre diferentes moléculas, mas as proporções relativas entre as contribuições são características para um grupo funcional, permitindo a discriminação de bandas no espectro infravermelho com base nas proporções de suas contribuições segundo os modelos CCFDF, CCTCP e partições atômicas. Isso está de acordo com publicações relativas a outros grupos funcionais, como ligações C-H em hidrocarbonetos, ligação O-H em compostos hidroxilados e ligações C-X (X=F, Cl) em clorofluorometanos, indicando que as intensidades apresentam comportamentos tão característicos quanto as frequências de vibração, embora isso só possa ser acessado por meio de modelos de partição ao invés das intensidades totais das bandas.

## Abstract

Infrared intensities of carbonyl stretching bands were studied using charge-charge flux-dipole flux (QTAIM/CCFDF), charge-charge transfer-counterpolarization (QTAIM/CCTCP) and atomic partition models, all of them developed by our group. Fourteen monocarbonyl and three dicarbonyl molecules were analyzed at MP2/6-311++G(3d,3p) and QCISD/cc-pVTZ levels of theory. The computational protocol established a decade ago was upgraded and now employs Gaussian09, AIMAll and the new release of Placzek programs. Good agreements were found between calculated and experimental molecular geometries, dipole moments, infrared frequencies and intensities of the carbonyl stretching band, in both levels of theory. The results, mainly from the CCTCP model, indicate a major importance of the charge term,  $C^2$ , to the correct description of the total carbonyl stretching intensity, in agreement with the high polarity of the C=O bond in all molecules. This is particularly dramatic when the carbonyl is surrounded by highly electronegative groups like fluorine and hydroxyl. Furthermore, the smaller charge separation in the less polar organic molecules lead to weaker total intensities, but the dominance of the charge term is verified for these molecules as well. Differences in intensities of two given molecules can be explained by simple models concerning the similarity of the neighboring groups; for example, substituting a hydrogen by a methyl group has a negligible effect in the intensities, but substituting a hydrogen or methyl by a fluorine or hydroxyl dramatically increases the total intensity, as well the CCFDF and CCTCP contributions. Nonetheless, the proportions between the different contributions are quite constant. The same is verified for the atomic contributions to the intensities, which are almost completely distributed between the carbon and oxygen atoms that compose the carbonyl group. Even though the atomic contributions of carbon and oxygen vary quite a lot with substituent change, their proportions to the total intensity always approach  $\frac{2}{3}$  and  $\frac{1}{3}$ , respectively. The proportions among the contributions are quite constant for the three different partition models (CCFDF, CCTCP and atomic), suggesting that they are characteristic patterns of the intensities of the carbonyl group, in a clear parallel with frequencies. Since this is a feature that was also verified for other chemical groups like C-X (X=F, Cl), O-H and C-H in hydrocarbons, one can look the proportions between the contributions as a fingerprint of the intensities in the IR spectra, even though they are not as readily visualized as the patterns in the frequencies. These patterns can be used to pin point vibrations in the IR spectra since they are characteristic of the group since they are as intrinsic of a given vibration as its vibrational frequency.

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Distâncias de ligação C=O (Å), grupos de ponto e momentos de dipolo molecular (D) experimentais e calculados (MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ) para as moléculas estudadas.....	43
<b>Tabela 2.</b> Números de onda associados às frequências de absorção no IV experimentais e calculadas, em níveis QCISD e MP2, para os estiramentos das carbonilas, em $\text{cm}^{-1}$ .....	46
<b>Tabela 3.</b> Intensidades de absorção no IV experimentais e calculadas com os programas Gaussian e Placzek, nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	51
<b>Tabela 4.</b> Partição CCFDF para as intensidades de absorção dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, em nível MP2/6-311++G(3d,3p), em $\text{km mol}^{-1}$ . .....	56
<b>Tabela 5.</b> Partição CCFDF para as intensidades de absorção dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, em nível QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	56
<b>Tabela 6.</b> Partição CCTCP para as intensidades dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, calculadas em nível MP2/6-311++G(3d,3p), em $\text{km mol}^{-1}$ .....	66
<b>Tabela 7.</b> Partição CCTCP para as intensidades dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, calculadas em nível QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	67
<b>Tabela 8.</b> Partição atômica das intensidades dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, em níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ , e percentual representativos da intensidade total do estiramento da carbonila.....	72
<b>Tabela 9.</b> Partição CCFDF atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível MP2/6-311++G(3d,3p), em $\text{km mol}^{-1}$ .....	79
<b>Tabela 10.</b> Partição CCFDF atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	79
<b>Tabela 11.</b> Partição CCTCP das intensidades atômicas do carbono e oxigênio no nível MP2/6-311++G(3d,3p), em $\text{km mol}^{-1}$ .....	80
<b>Tabela 12.</b> Partição CCTCP das intensidades atômicas do carbono e oxigênio no nível QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	80
<b>Tabela 13.</b> Partições QTAIM/CCTCP e ChelpG/ECCF das intensidades para estiramentos C=O e C-H em moléculas selecionadas, calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	89

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estruturas das moléculas tratadas no texto.....	17
<b>Figura 2.1.</b> Linhas de gradiente da densidade eletrônica para o HFCO.....	24
<b>Figura 2.2.</b> Superfície de fluxo zero entre o carbono e o de oxigênio no HFCO.....	25
<b>Figura 2.3.</b> Aspecto tridimensional do átomo de oxigênio no HFCO .....	26
<b>Figura 3.1.</b> Fluxograma operacional para obtenção das intensidades particionadas segundo os modelos QTAIM/CCFDF e QTAIM/CCTCP.....	41
<b>Figura 4.1.</b> Correlação entre a soma dos fluxos ( $CF^2 + DF^2$ ) e a interação entre eles ( $2xCxDF$ ) para os níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).....	65
<b>Figura 4.2.</b> Correlação entre a intensidade total do estiramento C=O e a soma das parcelas $C^2 + 2xCxCF + 2xCxDF$ para os níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).....	65
<b>Figura 4.3.</b> Contribuições atômicas para as intensidades do estiramento C=O, em $\text{km mol}^{-1}$ .....	74
<b>Figura 4.4.</b> Correlação entre as contribuições totais de carbono e oxigênio e a soma ( $C^2 + CxCTCP + CTCPxC$ ) para os níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).....	83
<b>Figura 4.5.</b> Correlação entre a soma ( $C^2 + CxCTCP + CTCPxC$ ) para carbono e oxigênio e a soma ( $C^2 + 2xCxCTCP$ ) para o estiramento da carbonila, nos níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).....	85
<b>Figura 4.6.</b> Soma ( $C^2 + CxCTCP + CTCPxC$ ) para carbono e oxigênio contra a intensidade total do estiramento C=O, nos níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).....	87

# Sumário

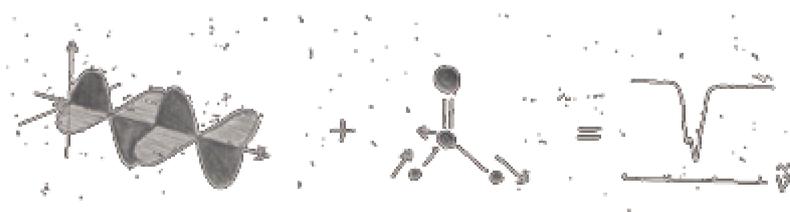
I. Introdução.....	13
I.1 Histórico.....	14
I.2 Objetivos gerais.....	15
II. Metodologia Teórica.....	18
II.1 Retrospecto.....	19
II.2 Aspectos teóricos gerais.....	20
II.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas – QTAIM.....	21
II.4 QTAIM como base dos modelos CCFDF e CCTCP.....	29
II.5 Contribuições CCFDF e CCTCP para as intensidades .....	33
II.6 Contribuições atômicas para as intensidades.....	34
III. Protocolo Computacional.....	38
III.1 Considerações gerais.....	39
IV. Resultados.....	42
IV.1 Parâmetros vibracionais experimentais e calculados.....	43
IV.2 Estiramento da carbonila: partição QTAIM/CCFDF.....	55
IV.3 Estiramento da carbonila: partição QTAIM/CCTCP.....	66
IV.4 Estiramento da carbonila: contribuições atômicas.....	72
IV.5 Contribuições CCFDF e CCTCP atômicas.....	78
IV.6 A polarização QTAIM na descrição das intensidades.....	88
V. Conclusões e Perspectivas Futuras.....	92
Referências Bibliográficas.....	96
Apêndices.....	101

---

## Capítulo I

# *Introdução*

---



## I.1 Histórico

A revolução científica ocorrida na virada do século XIX para o século XX, quando a hipótese atomista de John Dalton finalmente venceu o ceticismo e passou a ser encarada como realidade, deve muito de si à espectroscopia. Quando praticamente tudo o que se conhecia da natureza podia ser explicado usando as teorias clássicas de que os cientistas dispunham na época, tanto na química quanto na física, apenas uns poucos problemas ainda resistiam às explicações dadas por elas. Não obstante, os mais conhecidos (os problemas dos espectros atômicos de emissão/absorção, da radiação do corpo negro e do efeito fotoelétrico) não por acaso envolvem justamente a radiação interagindo com a matéria.

Teorias que tentaram explicar a radiação iam e vinham basicamente entre os dois extremos possíveis: hipóteses completamente discretas e corpusculares, ou totalmente contínuas e ondulatórias. Certo cientista realizava certo experimento, e constatava um comportamento; depois outro cientista propunha um outro experimento, e observava o comportamento oposto. Com o passar do tempo, os cientistas se convenceram, provavelmente com muita surpresa, que nenhum dos experimentos estava errado. Consequentemente, também nenhum deles poderia fornecer conclusão de todo corretas, pois a conclusão direta da afirmação anterior é de que o que estava faltando, de fato, era um critério unívoco para julgar o que era certo ou errado a respeito da radiação; diferentes experimentos podiam ser internamente coerentes, teórica e experimentalmente, mas contraditórios uns com os outros. O auge dessas divergências veio exatamente no fim do século XIX.

Juntamente com a necessidade de explicar a natureza da radiação e de sua interação com a matéria veio a necessidade de resolver de uma vez por todas o que era ou não correto a respeito destes problemas. Essa necessidade criou modelos que foram continuamente aperfeiçoados em uma velocidade maior que em qualquer outra época histórica; tão rapidamente que os modelos atômicos de Thomson, Rutherford e Bohr, propostos para descrever os átomos, se tornariam obsoletos apenas alguns anos após suas revolucionárias concepções. Destes trabalhos é que veio a constatação de que eles não estavam, em definitivo, errados, mas que aquilo era o melhor que se podia fazer com a teoria vigente; a limitação era mesmo a teoria.

*“É difícil descrever o que aconteceu a seguir, porque tudo aconteceu muito rapidamente. Durante trinta e cinco anos a Física Clássica foi sacudida até seus alicerces mais básicos”,* escreveu Castellan sobre este período<sup>1</sup>. A referência à época do surgimento da Mecânica Quântica é bastante oportuna, pois foi somente esta nova teoria que fez possível um novo olhar para o átomo, para a matéria e, claro, para a radiação. Desnecessário dizer que estas mesmas décadas, no início do século XX, também foram responsáveis pelo florescimento da igualmente importantíssima Teoria da Relatividade, e justamente a incorporação de seus efeitos, por Dirac, na Mecânica Quântica, no fim da década de 30, marcou o fim do período de grandes explosões de conhecimento, voltando a se estabelecer uma fase de avanço mais lento, porém gradual e constante, tanto na teoria como na experimentação. O surgimento quase simultâneo das duas teorias foi benéfico para ambas pois os jovens e brilhantes cientistas da época, involuntariamente, se dedicavam e contribuíam aos dois campos simultaneamente. A espectroscopia, que nos tempos de Bunsen e Balmer era muito mais empírica do que qualquer outra coisa, ganhou fôlego com a Mecânica Quântica e rapidamente desabrochou-se em um campo de pesquisa com teoria sólida e experimentação precisa. A grande competência de seus pioneiros também produziu livros-texto que são literatura padrão na área até os dias de hoje, como as referências clássicas assinadas por Herzberg e Wilson, Decius e Cross.

Nesse sentido, esta tese de doutorado visa acrescentar novas ideias à espectroscopia, em particular ao campo da espectroscopia no infravermelho, técnica destacada mundialmente em virtude de sua simplicidade e baixo custo operacional. A característica mais lembrada desta técnica, é claro, é sua capacidade de assinalar a presença de grupos funcionais característicos nas moléculas, e de fato este será o sujeito central do qual o texto irá tratar.

## 1.2 Objetivos Gerais

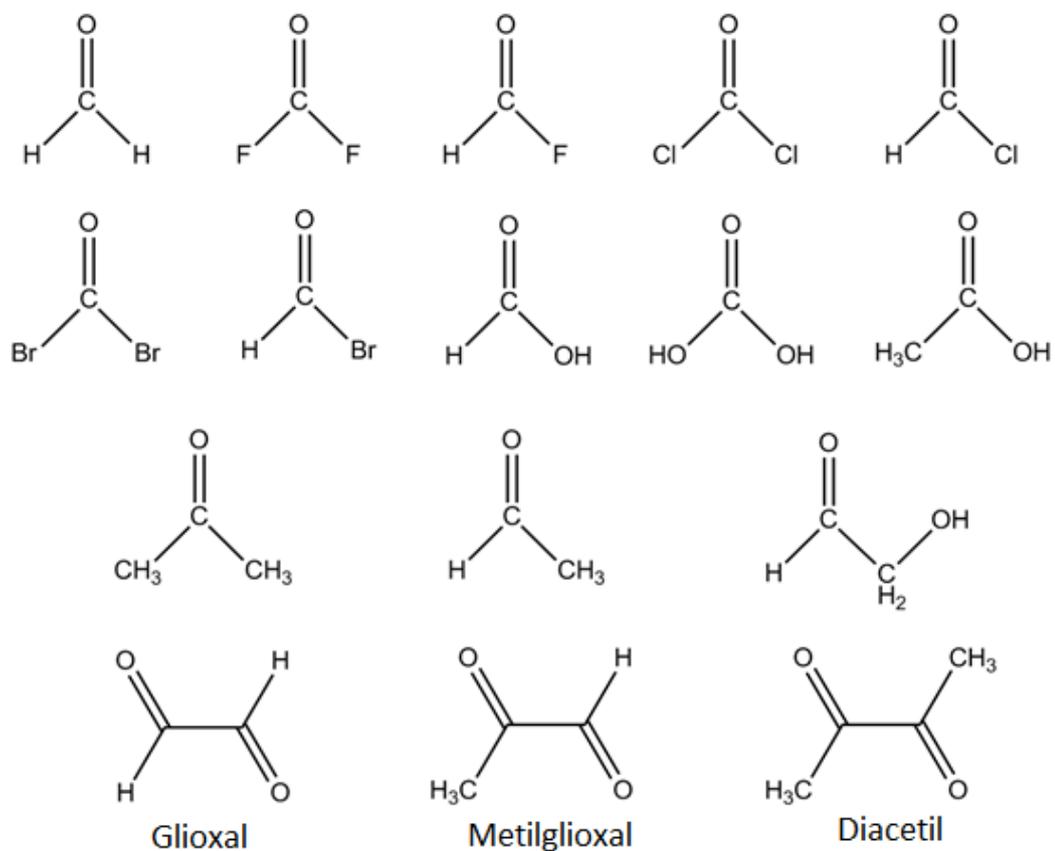
O foco desta tese está concentrado sobre a assinatura molecular impressa nos espectros vibracionais de moléculas, em particular, aqueles em fase gasosa. Sabe-se muito bem que espectros vibracionais provêm este tipo de assinatura por meio das frequências de vibração características de grupos funcionais, que variam dentro de uma estreita faixa expressa em números de onda por questão das diferenças no ambiente eletrônico provocadas

por diferentes substituintes vizinhos ao grupo. Sendo assim, o primeiro objetivo é verificar se tal assinatura, em termos de frequência, também é acompanhada por um valor característico na intensidade desta banda, igualmente deslocado para maiores ou menores valores em decorrência da variação do grupo vizinho. Devido à sua relevância central para a Química em geral e por já ter sido extensivamente estudado por diversos meios experimentais, o grupo funcional escolhido para a análise foi o grupo carbonila (C=O).

Procuraremos entender a razão de as intensidades no infravermelho para o estiramento deste grupo funcional aparentemente não guardarem nenhuma relação de semelhança em diferentes moléculas, tal como feito pelas respectivas suas frequências, que são semelhantes o suficiente para assinalar inequivocamente a presença de tal grupo como presente ou não em uma molécula. Por outro lado, conhecer a intensidade de um modo não permite caracterizar a presença da carbonila em uma molécula mesmo que se tenha certeza de que carbono e oxigênio fazem parte de sua estrutura. Isso ocorre porque as intensidades variam ao longo de uma janela bastante ampla de magnitudes, muitíssimo mais ampla que a respectiva janela dentro da qual caem os valores das frequências para os mesmos estiramentos.

Visando esses objetivos, os modelos QTAIM/CCFDF e o recentemente desenvolvido QTAIM/CTCP serão utilizados neste trabalho, os quais se mostraram absolutamente frutíferos na interpretação das intensidades de estiramentos C–H, C–F e C–Cl em uma série de hidrocarbonetos e haletos de metila. Ainda que ambos sejam dotados de ótimas capacidades de previsão para dados de intensidades, mostrando ótimo acordo numérico com os dados teóricos comuns, as suas habilidades interpretativas são ainda melhores e esperamos que, por meio delas, sejam alcançadas novas e originais ideias a respeito do comportamento vibracional do grupo carbonila.

Um conjunto bastante representativo de moléculas carboniladas foi escolhido para este trabalho. Nele estão inseridos aldeídos (formaldeído, acetaldeído e glic aldeído), uma cetona (acetona), ácidos carboxílicos (ácidos fórmico, acético e carbônico), haletos de carbonila ( $F_2CO$ ,  $Cl_2CO$  e  $Br_2CO$ ), haletos de formila (HFCO, HClCO e HBrCO), além do monóxido de carbono e mais três moléculas dicarboniladas (glioxal, metilglioxal e diacetil). As estruturas moleculares de todas as moléculas (exceto o CO) são apresentadas na Figura 1.1. A figura também revela as conformações utilizadas nos cálculos para as geometrias de equilíbrio das moléculas com liberdade rotacional.



**Figura 1.1.** Estruturas das moléculas tratadas no texto.

---

Capítulo II

*Metodología Teórica*

---

*"The most incomprehensible thing about the universe is that it is comprehensible."*

**Albert Einstein**

## II.1 Retrospecto

William Coblentz talvez não seja um nome muito conhecido entre os químicos em geral, mas seu trabalho faz parte do cotidiano global relacionado a análises químicas. Enquanto aluno da *Cornell University*, ele não só construiu e calibrou seus próprios espectrômetros no infravermelho (alguns dos primeiros equipamentos no mundo todo, totalmente artesanais) como também registrou, com eles, os espectros de mais de uma centena de moléculas orgânicas e inorgânicas. O grande compêndio de dados experimentais obtido por Coblentz foi responsável por fundamentar a observação de que certos "agrupamentos moleculares", hoje chamados grupos funcionais, pareciam absorver a radiação infravermelha em regiões bastante características do espectro. Tal constatação, muitas vezes chamada de "impressão digital" daquele grupo, foi rapidamente assimilada por químicos, físicos e analistas em geral como meio de obter informações sobre estruturas moleculares. Juntando os blocos que correspondiam à cada banda no espectro, era possível inferir a respeito de possíveis estruturas moleculares para um composto químico de interesse.

As posições das bandas no espectro eram, e ainda são, divulgadas em termos de um único número, convencionado como sendo o valor da frequência observado para o centro da banda. Em contrapartida, a quantidade de radiação absorvida por este grupo, chamada de intensidade da banda, nunca pareceu ter valores tão bem determinados quanto as respectivas frequências, mesmo em moléculas simples e parecidas. Percebeu-se, então, que a estrutura eletrônica molecular poderia afetar as intensidades em uma extensão muito maior que as frequências, e interpretar as intensidades por meio de parâmetros de estrutura eletrônica se tornou o cerne de tal campo de pesquisa. Nesse âmbito, vários modelos surgiram ao longo do tempo, como: *Bond Moment*, *Equilibrium Charge-Charge Flux* (ECCF)<sup>2</sup>, *Charge-Charge Flux-Overlap* (CCFO)<sup>3</sup>, *Charge-Charge Flux-Dipole Flux* (CCDF)<sup>4,5</sup> e *Charge-Charge Transfer-Counterpolarization* (CCTCP)<sup>6</sup>. Os dois últimos, em particular, foram desenvolvidos pelo nosso grupo e extensivamente explorados em um número de publicações na literatura<sup>7-10</sup>.

## II.2 Aspectos teóricos gerais

Independentemente de o momento de dipolo elétrico da molécula estudada ser nulo ou não, nos parece bastante sensato pensar que, se o movimento vibracional não possuir características de simetria muito específicas, a magnitude deste vetor irá se alterar conforme a molécula vibra, ou seja, desloca-se positiva e negativamente ao longo da coordenada normal; a magnitude dessa alteração está diretamente relacionada com a intensidade da banda. Sendo assim, qualquer que seja o modelo escolhido para interpretar as intensidades de um sistema molecular no infravermelho, todos eles estão relacionados à dependência da intensidade de uma banda com a tendência de variação do momento dipolar com os deslocamentos nucleares ao longo da coordenada normal. Matematicamente, podemos representar esta frase como<sup>11</sup>:

$$A_j = \left( \frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{Q=0}^2 \quad (1)$$

Nesta equação,  $\vec{p}$  é o momento de dipolo molecular,  $Q_j$  é a coordenada normal relativa ao modo de vibração considerado,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $c$  é a velocidade da luz e. A Eq. (1) diz que a intensidade de um modo vibracional é proporcional ao quadrado da derivada do momento dipolar molecular em relação à coordenada normal. Se um modo vibracional apresentar degenerescência, a intensidade da banda experimental será relacionada ao grau de degenerescência apresentado, sendo que cada modo degenerado apresentará sua própria intensidade de acordo com a Eq. (1). Embora bastante simples e absolutamente geral, a Eq. (1) pode ser escrita de modo equivalente segundo diversas perspectivas. Isso ocorre porque o vetor momento de dipolo elétrico,  $\vec{p}$ , é uma propriedade *molecular* e a sua decomposição em termos de parâmetros eletrônicos e estruturais *atômicos* pode ser feita de diversas maneiras diferentes.<sup>1</sup> Cada uma dessas maneiras emprega um critério diferente ao assinalar a população eletrônica (o número de elétrons) associado a cada um dos átomos na molécula, caracterizando assim os diferentes modelos de carga disponíveis na literatura. Entre

---

<sup>1</sup> A Eq. (1) pode ser escrita de modo equivalente segundo diversas perspectivas diferentes (os diferentes modelos de carga), mas os diferentes modelos de carga não são equivalentes entre si. Não raramente são o oposto disso, ou seja, fornecem valores e até sinais algébricos diferentes, ainda que os momentos dipolares resultantes calculados por eles sejam numericamente idênticos.

eles, citam-se Mulliken,<sup>12</sup> ChelpG,<sup>13</sup> NPA,<sup>14</sup> GAPT,<sup>15</sup> Löwdin,<sup>16</sup> Hirschfeld,<sup>17</sup> Voronoi,<sup>18</sup> QTAIM<sup>19,20</sup> etc. Nesse trabalho foi usada a QTAIM e a escolha por esta teoria será justificada a seguir.

## II.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas – QTAIM

Em meio a miríade de diferentes modelos de cargas disponíveis, a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas<sup>20</sup> (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM) merece destaque devido a um número de aspectos. Por fazer uso da densidade eletrônica sem, no entanto, restringir a maneira como esta é obtida, não apenas densidades calculadas por metodologias *ab initio* ou DFT podem ser usadas como também densidades eletrônicas experimentais obtidas por meio de experimentos de difração de raios-X. Atualmente, densidades eletrônicas experimentais podem ser obtidas com considerável resolução em experimentos de rotina, enquanto o estado-da-arte na área, chamado de regime subatômico, tipicamente exibe resolução abaixo de  $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ . Ainda que tal resolução talvez não permita o mesmo grau de precisão permitido pelas densidades eletrônicas calculadas (não há problema de resolução com as densidades obtidas teoricamente), o fato de que as propriedades QTAIM *podem* ser obtidas de modo análogo para densidades teóricas e experimentais torna a comparação entre essas quantidades muito mais direta. A literatura conta com diversos estudos a respeito de propriedades topológicas de densidades eletrônicas experimentais,<sup>21,22</sup> e mesmo os atratores não nucleares, que foram motivo de controvérsia por décadas, já foram detectados e caracterizados experimentalmente por meio desta técnica.<sup>23</sup> Dessa forma, a comparação entre teoria e experimento é direta e pode inclusive indicar o nível de confiabilidade dos dados teóricos na reprodução da densidade eletrônica experimental.

Outro aspecto que distingue a QTAIM de suas pares é o fato de nenhuma de suas propriedades possuir dependência com o método de correlação eletrônica ou conjunto de bases empregado,<sup>24</sup> uma qualidade desejável em qualquer teoria física da natureza e que não é satisfeita por vários dos outros modelos de carga citados anteriormente.<sup>25</sup> Isso deve-se justamente ao fato de que a origem da densidade eletrônica usada não é importante para a teoria. Os erros relacionados à incompletude dos conjuntos de base ou do truncamento dos métodos de correlação faz com que a dependência da QTAIM com esses fatores seja, na

verdade, indireta. Na situação hipotética de uma densidade eletrônica ideal, obtida experimentalmente com a melhor densidade eletrônica possível ou teoricamente com um método exato e um conjunto de bases completo, os valores das propriedades QAIM obtidos dessas duas densidades eletrônicas seriam, de fato, exatos.

Além disso, a sua sólida formulação matemática, baseada inteiramente nos primeiros princípios, permite que interpretações fundamentalmente teóricas sejam dadas aos resultados, mesmo que eles tenham vindo de densidades eletrônicas experimentais. Esse paralelo é muito importante para diversas propriedades, mas é ainda mais destacado para o caso das cargas atômicas, haja vista que muitos autores ainda sustentem a afirmação de que esta propriedade não é um observável na mecânica quântica. De fato, Bader aponta que *“embora a comunidade científica pareça ter dificuldade em aceitar, tanto as cargas atômicas como quaisquer outras propriedades calculadas segundo a QAIM dentro da região espacial dominada por um núcleo atômico são observáveis mecânico-quânticos, em estrito acordo com o conceito de observável estabelecido por Dirac.”*<sup>19</sup> Observáveis são valores esperados de operadores Hermitianos, sejam eles mensuráveis experimentalmente ou não. Críticos da QAIM apoiam seus argumentos justamente na ausência de um operador de carga dentro da mecânica quântica ondulatória, mas o formalismo baseado na densidade eletrônica implica que a população eletrônica (que está em paralelo direto com a carga) seja o resultado da aplicação do *operador número* sobre a densidade eletrônica; o resultado de tal operação é a determinação da parcela da densidade de carga total que está compreendida na região em que o operador está atuando,<sup>19</sup> o que pode ser visto grosseiramente como uma “contagem” de elétrons naquela região. Isto aplica-se tanto ao sistema molecular completo como um todo como a qualquer um dos subsistemas atômicos. A metodologia de cálculo de cargas atômicas por meio da QAIM introduz ainda um conceito adicional, a polarização (calculada na forma de um momento de dipolo atômico), que deve ser contabilizada para uma correta descrição do momento de dipolo molecular. O monóxido de carbono<sup>26</sup> é um exemplo clássico na demonstração das limitações de modelos de carga baseados apenas em cargas pontuais ajustadas e será particularmente importante na demonstração de alguns dos resultados desta tese.

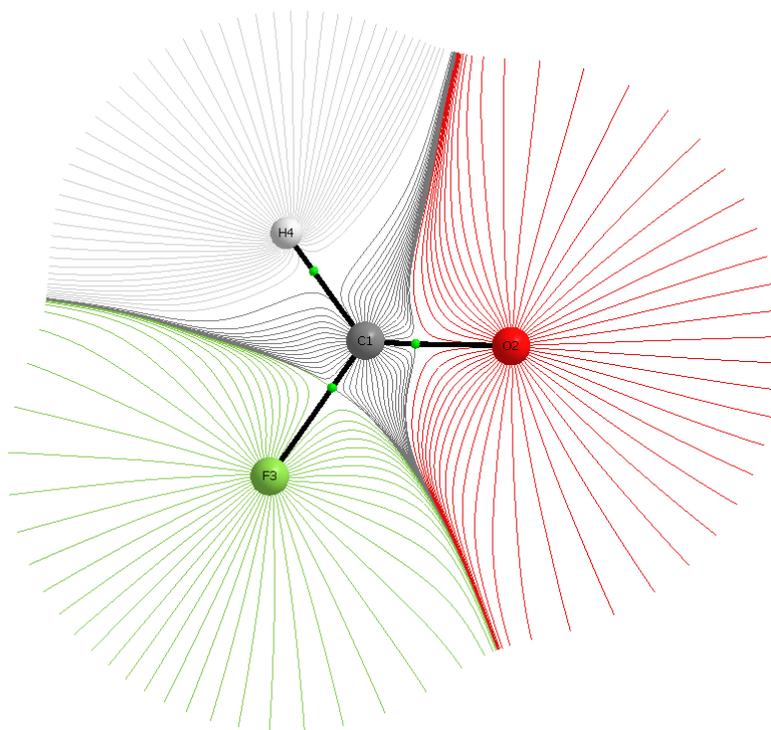
Uma análise crítica bastante construtiva dos modelos de carga disponíveis na literatura é dada pelo próprio Prof. Bader.<sup>19,27,28</sup> Observando trabalhos pioneiros da mecânica quântica, ele demonstra como os próprios autores de alguns modelos de carga hoje amplamente utilizados já percebiam suas limitações inerentes. A respeito dos problemas reconhecidamente

comuns das cargas de Mulliken (alta dependência com o conjunto de bases e os valores aparentemente irrealistas para diversos sistemas químicos, indo contra as ordens previstas de eletronegatividade), o próprio Mulliken já havia alertado previamente que “*é possível evitar tais inconsistências e resultados insatisfatórios computando-se cargas diretamente a partir da densidade eletrônica*”.<sup>28</sup> Schrödinger também já havia sugerido, no último de seus quatro notáveis artigos de 1926, que a densidade eletrônica ( $\psi^*\psi$ ), ao invés da sua função de onda  $\psi$ , é que idealmente deveria ser usada para modelar as propriedades elétricas e magnéticas de um sistema.<sup>19</sup> A generalização dos Teoremas de Hohenberg e Kohn para subsistemas atômicos<sup>29</sup> (como são os átomos da QTAIM) também mostra que a densidade eletrônica pertencente à este subdomínio descreve tão univocamente suas propriedades atômicas quanto a densidade eletrônica molecular descreve as propriedades de uma molécula. Disso decorre o fato de que todas as propriedades na QTAIM são aditivas, ou seja, são independentemente calculadas dentro de cada subsistema atômico e então somadas sobre todos os átomos a fim de fornecer o valor molecular, além de implicar em uma alta (embora não total) transferibilidade de propriedades atômicas e de grupos funcionais (a transferibilidade perfeita é um limite inatingível<sup>29,30</sup>). Uma comparação direta e imparcial entre os modelos de carga mais populares na literatura atestou a preferência dos autores pelas cargas (e dipolos atômicos) da QTAIM,<sup>25</sup> e por tudo o que foi dito nos últimos parágrafos elas foram escolhidas para uso no presente trabalho. Para finalizar, é oportuno destacar a afirmação feita por Koritsanszky e Coppens<sup>31</sup> a respeito dos diferentes modelos de carga na literatura e de como a comparação entre eles se encontra: *em geral, a definição de carga atômica introduz uma variação conceitual muito maior do que as incertezas numéricas, tanto nos experimentos quanto nas teorias. No atual estado-da-arte, diferenças entre teoria e experimento para uma dada molécula parecem pequenas quando comparadas às definições alternativas disponíveis.*

Tão importante quanto a coerência matemática da teoria QTAIM são as interpretações conceituais de suas propriedades, que com frequência encontram paralelo direto com vários conceitos empregados pelo químico no seu dia-a-dia. Por exemplo, o conceito de grupo funcional como um conjunto bastante específico de átomos cujas propriedades são mais ou menos transferíveis entre diferentes moléculas é o cerne da presente tese, e a QTAIM é especialmente atrativa na descrição de grupos funcionais e do estudo da transferibilidade de propriedades de grupos em diferentes moléculas.<sup>32</sup> Grupos como metila e metileno apresentam características de transferibilidade muito próximas daquelas esperadas

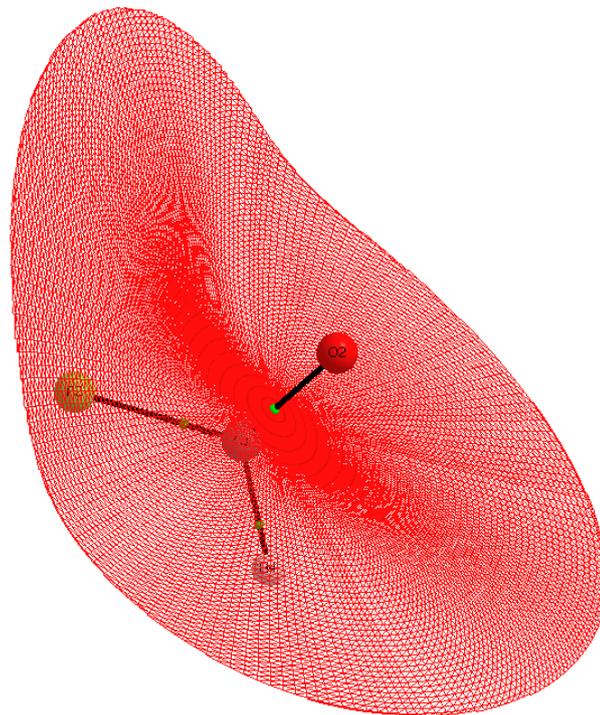
experimentalmente, e já foi demonstrado também como carbonilas de aldeídos e cetonas são distinguíveis entre si através de pequenas diferenças em torno de seus valores característicos.<sup>33</sup> Esse tipo de interpretação não possui análogo em abordagens teóricas baseadas em orbitais deslocalizados, para os quais não existe critério de separação atômica como aquele aplicado sobre a densidade eletrônica.

A utilização prática da QTAIM é baseada no estudo do comportamento e das propriedades de um sistema a partir análise da topologia da sua densidade eletrônica, avaliada, ponto-a-ponto, através do gradiente da densidade eletrônica molecular. Isso vale tanto para moléculas isoladas (isto é, finitas) quanto para sólidos (caracterizados pela repetição, em princípio infinita, de células unitárias). Na Figura 2.1 vemos as linhas de gradiente da densidade eletrônica para uma das moléculas tratadas nesta tese, o fluoreto de formila, HFCO. A figura foi gerada com auxílio do programa AIMAll<sup>34</sup>, que também foi o responsável pelos cálculos das propriedades QTAIM usadas nesta tese.



**Figura 2.1.** Linhas de gradiente da densidade eletrônica para o HFCO.

As linhas de gradiente mostram como a densidade eletrônica, que é um campo escalar, varia sua magnitude ao longo do esqueleto molecular. Vemos que as linhas de gradiente parecem organizar-se de modo a separar automaticamente a densidade eletrônica molecular em regiões dominadas por um dos núcleos da molécula. Isso também é mostrado na Figura 2.1, haja vista que a cor da linha indica a qual núcleo ela pertence. Há como provar, de fato, que quaisquer duas linhas de gradiente nunca haverão de se cruzar, quaisquer que sejam as linhas escolhidas. No limite da aproximação, elas apenas se tangenciarão, e a superfície tridimensional gerada por todas as linhas que possivelmente se tangenciam é chamada de superfície de fluxo zero; se esta superfície for gerada por linhas de gradiente oriundas de dois átomos diferentes, a superfície de fluxo zero será chamada alternativamente de superfície interatômica. A Figura 2.2 mostra uma visão de uma dessas superfícies no HFCO, a saber, aquela entre o carbono e o oxigênio.

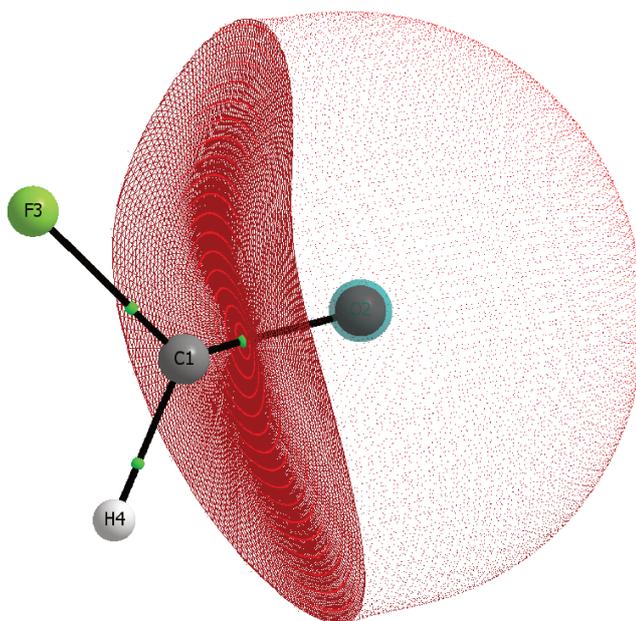


**Figura 2.2.** Superfície de fluxo zero entre o carbono e o oxigênio no HFCO.

É claro que não há como traçar superfícies de fluxo zero para além das extremidades de uma molécula, pois as linhas de gradiente que partem de qualquer um dos núcleos se estendem até o infinito. Nesse caso, convencionou-se que a superfície de isodensidade (a

superfície onde todos os pontos possuem o mesmo valor para a densidade eletrônica) com  $\rho = 0,001$  u.a. seria o limite externo de uma molécula, embora esse valor seja absolutamente arbitrário e possa ser modificado nos programas de cálculo QTAIM. No entanto, esse específico valor garante que no mínimo 99,99 % da densidade eletrônica seja contabilizada nos cálculos para a maioria das moléculas, o que fornece um bom compromisso entre precisão e tempo de cálculo.

O arranjo tridimensional obtido através das superfícies de fluxo zero e das superfícies de isodensidade externas divide a densidade eletrônica molecular total em regiões chamadas bacias (*basins*), sendo que cada bacia contém no máximo um núcleo atômico. De tal feita, a bacia composta por um núcleo e toda a sua vizinhança eletrônica até os limites das superfícies de fluxo zero (e da superfície de isodensidade, no caso de um átomo terminal) que o cercam é o que a QTAIM chama de átomo<sup>2</sup>; por isso, é usual na terminologia QTAIM a expressão bacia atômica (*atomic basin*). A Figura 2.3 mostra a bacia atômica do oxigênio, ou seja, o próprio átomo de oxigênio, no fluoreto de formila; note-se que a superfície de fluxo zero, definida na Figura 2.2, é o limite esquerdo da bacia, enquanto o limite aproximadamente esférico à direita é a referida superfície de isodensidade com  $\rho = 0,001$  u.a..



**Figura 2.3.** Aspecto tridimensional do átomo de oxigênio no HFCO.

<sup>2</sup> Uma bacia onde está presente apenas a densidade eletrônica, sem núcleo algum, é chamada atrator não nuclear.

Uma vez que os átomos são definidos por fronteiras bastante específicas (as superfícies de fluxo zero) e que essas fronteiras nos diferentes subsistemas apenas tocam umas às outras, mas não se penetram, então todos os átomos são, em certo sentido, *independentes* uns dos outros. Essa ideia é a chave no entendimento da terminologia anteriormente mencionada (o sistema molecular e seus subsistemas atômicos) e será importante quando as conclusões da tese forem apresentadas. De fato, para a QTAIM, o valor de uma propriedade molecular nada mais é do que a soma da manifestação desta propriedade dentro de cada átomo. Por exemplo, a densidade de carga eletrônica englobada por uma bacia atômica é dada por:

$$D_{\alpha} = \int_{\alpha} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (2)$$

para a qual  $D_{\alpha}$  é a população eletrônica dentro da bacia do átomo  $\alpha$ ,  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica no ponto definido pelo vetor  $\vec{r}$  e  $d\tau$  é o elemento de volume tridimensional, integrado dentro das fronteiras definidas pelas superfícies de fluxo zero e de isodensidade. Conseqüentemente, a população eletrônica total compreendida em toda a molécula é a soma das densidades eletrônicas de cada bacia atômica, que, é claro, deve ser igual ao número total de elétrons presentes na molécula. Se descontarmos a população eletrônica  $D_{\alpha}$  do número de prótons contido do núcleo daquela bacia, a diferença entre a carga líquida positiva e negativa será a carga líquida daquele átomo, chamada simplesmente de carga atômica:

$$q_{\alpha} = Z_{\alpha} - \int_{\alpha} \rho(\vec{r}) d\tau = Z_{\alpha} - D_{\alpha} \quad (3)$$

É claro que a soma dos valores de todas as cargas atômicas, incluindo aquelas pertencentes a eventuais atratores não nucleares (onde a Equação (3) terá  $Z_{\alpha} = 0$  e a carga atômica será igual à carga eletrônica) deve obrigatoriamente reproduzir a carga total da molécula, que é zero se ela for neutra:

$$\sum_{\alpha=1}^N q_{\alpha} = 0 \quad (\text{sistema molecular neutro}) \quad (4)$$

Em um modelo de cargas pontuais centradas nas posições dos núcleos atômicos, a soma dos produtos das cargas pelas posições dos núcleos fornece o momento de dipolo molecular ( $\vec{p} = \sum q_i \vec{R}_i$ ). Contudo, se tal procedimento for conduzido com os valores de cargas QTAIM obtidos da Eq. (3), não será obtido o momento de dipolo correto. Isso ocorre justamente porque a QTAIM não assume o caráter *pontual* das cargas; ao contrário, ela assume que a distribuição espacial das cargas desempenha um papel central na determinação das propriedades moleculares, entre elas o momento de dipolo.

Define-se o centroide de carga (positiva ou negativa) de modo análogo ao centro de massa de um objeto qualquer: é o ponto que concentra o equilíbrio de todas as cargas com aquele determinado sinal algébrico. Examinando a Figura 2.3 novamente, percebemos que a bacia do oxigênio no fluoreto de formila é anisotrópica, ou seja, é assimétrica em relação à posição do núcleo atômico, fazendo com que o centroide de carga negativa na bacia situe-se em uma posição diferente do núcleo, o qual é, por definição, o centroide de carga positiva<sup>3</sup>. Esta separação espacial entre os centroides cria, dentro da própria bacia, um momento de dipolo cuja magnitude dependerá da distância entre os dois e da magnitude de carga positiva e negativa em cada um deles, respectivamente. Matematicamente, o momento de dipolo atômico em uma bacia pode ser representado por:

$$\vec{m}_\alpha = - \int_\alpha \vec{r}_\alpha \cdot \rho(\vec{r}) d\tau \quad (5)$$

É claro que essa polarização da densidade eletrônica deve ser contabilizada no cálculo do momento de dipolo molecular total. Sendo assim, a expressão para ele torna-se:

$$\vec{p} = \sum_{\alpha=1}^N q_\alpha \vec{R}_\alpha + \sum_{\alpha=1}^N \vec{m}_\alpha \quad (6)$$

Se chamarmos  $q_\alpha \vec{R}_\alpha + \vec{m}_\alpha = \vec{p}_\alpha$ , então:

$$\vec{p} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{p}_\alpha \quad (7)$$

---

<sup>3</sup> De fato, apenas em moléculas altamente simétricas os centroides de carga negativa e positiva de uma bacia atômica irão coincidir espacialmente. Isso ocorre no carbono do CH<sub>4</sub> e no enxofre do SF<sub>6</sub>, por exemplo.

sendo  $\vec{p}_\alpha$  a contribuição do átomo  $\alpha$  para o momento dipolar total da molécula. A Eq. (7) não é uma equação de destaque dentro da QTAIM mas traz em si toda a sua essência: qualquer propriedade molecular é a soma da manifestação parcial desta propriedade dentro de cada átomo, sem interações com outros átomos. Ainda que os átomos, juntos, formem moléculas, cada um é um subsistema independente dos outros dentro do qual a propriedade molecular se manifesta apenas de modo parcial. Os átomos vizinhos vão, é claro, influenciar os valores das propriedades do átomo que nos interessa conforme as tendências periódicas (maiores ou menores volumes, maiores ou menores eletronegatividades, *etc.*), mas o cálculo de uma propriedade dentro de uma bacia atômica independe do cálculo nas outras bacias. Isso é bastante conveniente pois se estamos interessados apenas em alguns dos átomos, podemos restringir nossa investigação apenas a eles sem precisar efetuar a integração numérica nas outras bacias. Dado que estas integrações são consideravelmente custosas, isso pode se refletir em uma grande economia de tempo e de recursos computacionais.

## II.4 QTAIM como base dos modelos CCFDF e CCTCP

É fácil notar que a Eq. (6), que descreve o momento de dipolo molecular, pode ser inserida diretamente dentro da Eq. (1), permitindo-nos prever intensidades no infravermelho. No entanto, obter as derivadas do momento de dipolo molecular com respeito ao deslocamento de toda a estrutura molecular através da coordenada normal não é uma tarefa trivial. Sendo assim, parece-nos mais conveniente tomar as derivadas do momento dipolar com respeito aos deslocamentos Cartesianos dos átomos que compõem a molécula, e posteriormente realizar uma transformação de coordenadas para obter as derivadas originalmente desejadas.

Para tratar adequadamente o movimento vibracional, precisamos efetuar o deslocamento de cada um dos átomos da molécula nas três direções Cartesianas, e avaliar o impacto desses deslocamentos nas três componentes Cartesianas do momento dipolar. Por exemplo, o efeito, na componente  $x$  do momento dipolar molecular, da movimentação do  $\alpha$ -ésimo átomo ao longo da coordenada  $x$  pode ser escrito como<sup>4</sup>:

$$p_{xx}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} = q_\alpha + \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_\alpha} \quad (8)$$

O somatório em  $i = [1;N]$  existe em virtude do movimento de um átomo alterar, em princípio, toda a estrutura eletrônica molecular; desse modo, deve-se contabilizar o efeito da movimentação do  $\alpha$ -ésimo átomo sobre todos os outros átomos. Analogamente, o efeito da movimentação do  $\alpha$ -ésimo átomo ao longo da coordenada  $y$  na componente  $x$  do momento dipolar molecular pode ser escrito como:

$$p_{xy}^{(\alpha)} = \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,x}}{\partial y_\alpha} \quad (9)$$

Equações análogas envolvendo todos as possíveis combinações de deslocamentos e componentes afetadas podem ser obtidas diretamente. Os três termos do lado direito da Eq. (8) são chamados, respectivamente, de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Já na Eq. (9), apenas os termos fluxo de carga e fluxo de dipolo permanecem. Dessa nomenclatura vêm a sigla do modelo, QTAIM/CCFDF, relacionada à nomenclatura inglesa dos termos: *Charge–Charge Flux–Dipole Flux*.

É possível arranjar todas as nove combinações possíveis de derivadas em uma matriz 3x3 chamada Tensor Polar Atômico<sup>35</sup>:

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(\alpha)} & p_{xy}^{(\alpha)} & p_{xz}^{(\alpha)} \\ p_{yx}^{(\alpha)} & p_{yy}^{(\alpha)} & p_{yz}^{(\alpha)} \\ p_{zx}^{(\alpha)} & p_{zy}^{(\alpha)} & p_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Expandindo a Eq. (10) segundo as Eqs. (8) e (9), esta toma a seguinte forma:

$$\mathbf{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} q_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & q_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & q_\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum_{i=1}^N y_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum_{i=1}^N z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum_{i=1}^N z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum_{i=1}^N z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_\alpha} & \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,x}}{\partial y_\alpha} & \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,x}}{\partial z_\alpha} \\ \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_\alpha} & \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,y}}{\partial y_\alpha} & \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,y}}{\partial z_\alpha} \\ \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,z}}{\partial x_\alpha} & \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,z}}{\partial y_\alpha} & \sum_{i=1}^N \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} \quad (11)$$

Por fim, a justaposição dos tensores polares atômicos de todos os átomos em uma única entidade nos fornece o chamado tensor polar molecular, cuja forma é:

$$\mathbf{P}_X = \left[ \mathbf{P}_X^{(1)} \mid \mathbf{P}_X^{(2)} \mid \dots \mid \mathbf{P}_X^{(N-1)} \mid \mathbf{P}_X^{(N)} \right] \quad (12)$$

É fácil perceber que também este tensor molecular pode ser separado em três outros tensores independentes relacionados às parcelas CCFDF. O tensor  $\mathbf{P}_X$  contém toda a informação a respeito de como a magnitude do momento de dipolo molecular depende da movimentação (no espaço Cartesiano) de cada um dos átomos que compõe a molécula. No entanto, sabendo que o movimento real da molécula se dá ao longo de coordenadas normais ao invés de coordenadas Cartesianas, é necessária uma transformação entre os sistemas de coordenadas para que a informação contida no tensor  $\mathbf{P}_X$  possa ser relacionada com as intensidades. Essa transformação pode ser descrita como<sup>35</sup>:

$$\mathbf{P}_X = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{B} + \mathbf{P}_\rho \boldsymbol{\beta} \quad (13.a)$$

ou

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_X \mathbf{A} \mathbf{U}' \mathbf{L} \quad (13.b)$$

sendo  $\mathbf{P}_Q$  o tensor polar vibracional, em coordenadas normais. As matrizes  $\mathbf{L}^{-1}$ ,  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{B}$  são responsáveis pelas transformações entre coordenadas normais e de simetria, de simetria e internas e de internas para Cartesianas, respectivamente; já a matriz  $\mathbf{A}$  é a inversa de  $\mathbf{B}$ . Por fim, o termo  $\mathbf{P}_\rho \boldsymbol{\beta}$  trata dos movimentos rotacionais e translacionais que existem no espaço Cartesiano, onde há um referencial externo, e que deixam de existir quando se passa para os sistemas de referência interna, relacionados às coordenadas internas, de simetria e normais. Enquanto o tensor  $\mathbf{P}_X$  possui dimensões [ 3 x 3N ], o tensor  $\mathbf{P}_Q$  possui, em geral, dimensões [ 3 x 3N-6 ], sendo N sempre o número de átomos na molécula. No especial caso de moléculas lineares, as dimensões do tensor  $\mathbf{P}_Q$  são [ 3 x 3N-5 ]. O aspecto geral do tensor  $\mathbf{P}_Q$  é o seguinte:

$$\mathbf{P}_Q = \left[ \begin{array}{c|c|c} \left( \frac{\partial p_x}{\partial Q_1} \right) & \left( \frac{\partial p_x}{\partial Q_2} \right) & \dots & \left( \frac{\partial p_x}{\partial Q_{3N-6}} \right) \\ \left( \frac{\partial p_y}{\partial Q_1} \right) & \left( \frac{\partial p_y}{\partial Q_2} \right) & & \left( \frac{\partial p_y}{\partial Q_{3N-6}} \right) \\ \left( \frac{\partial p_z}{\partial Q_1} \right) & \left( \frac{\partial p_z}{\partial Q_2} \right) & & \left( \frac{\partial p_z}{\partial Q_{3N-6}} \right) \end{array} \right] \quad (14)$$

Agora a relação com a Eq. (1) parece bem direta. Cada vetor coluna no tensor  $\mathbf{P}_Q$  contém as três possíveis orientações para a variação do momento dipolar com respeito à coordenada normal. Tal como no caso do tensor Cartesiano, tanto o tensor  $\mathbf{P}_Q$  como cada um de seus elementos também pode ser decomposto em contribuições CCFDF:

$$\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) = \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_C + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{CF} + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{DF} \quad (15)$$

o que, de fato, mostra-se muito útil na análise de intensidades no infravermelho.

No entanto, o programa Placzek, utilizado nesta tese, realiza um procedimento um pouco diferente<sup>36,37</sup>. Munido da matriz Hessiana, cujos elementos são  $f_{mn} = (\partial^2 E / \partial \tau_m \partial \tau_n)$ , o programa Placzek pondera-a pela massa dos respectivos átomos ( $\mathbf{F}_W = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{F}_T \mathbf{M}^{-1/2}$ ) e então diagonaliza a matriz  $\mathbf{F}_W$  para obter os autovalores (relacionados às frequências fundamentais) e autovetores (as coordenadas normais de vibração). Os autovalores são relacionados com as frequências fundamentais de vibração através de:

$$\tilde{\nu}_j = \sqrt{\frac{\lambda_k}{4\pi^2 c^2}} \quad (16)$$

Já a transformação entre os tensores CCFDF descritos em coordenadas Cartesianas e normais é feita diretamente por meio dos autovetores  $\mathbf{L}_{Qj}$  obtidos na diagonalização de  $\mathbf{F}_W$ .<sup>37</sup>

$$\left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) = \mathbf{P}_X \mathbf{L}_{Qj} \quad (17)$$

## II.5 Contribuições CCFDF e CCTCP para as intensidades

Embora bastante simples, a Eq. (15) mostra grande utilidade quando substituída dentro da derivada da Eq. (1):

$$\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{Q=0}^2 = \left(\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_C + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{CF} + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{DF}\right)_{Q=0}^2 \quad (18)$$

Expandindo, temos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{Q=0}^2 &= \left(\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_C\right)_{Q=0}^2 + \left(\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{CF}\right)_{Q=0}^2 + \left(\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{DF}\right)_{Q=0}^2 \\ &+ \left[2\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_C \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{CF}\right]_{Q=0} + \left[2\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_C \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{DF}\right]_{Q=0} + \left[2\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{CF} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j}\right)_{DF}\right]_{Q=0} \end{aligned} \quad (19)$$

Esta forma não é muito amigável se pensarmos nas unidades destas derivadas, e tabelar estes valores não seria conveniente pois a análise dos dados seria por demasiado complicada. No entanto, se multiplicarmos a derivada total pela constante  $(N_A \pi / 3c^2)$ , teremos a intensidade do modo; conseqüentemente, multiplicando cada um dos seis termos da expansão pela mesma constante, obtemos<sup>5</sup>:

$$A_j = A_j^{(C^2)} + A_j^{(CF^2)} + A_j^{(DF^2)} + A_j^{(2 \times C \times CF)} + A_j^{(2 \times C \times DF)} + A_j^{(2 \times CF \times DF)} \quad (20)$$

A Eq. (20) representa a forma mais conveniente de partição das intensidades no infravermelho segundo o modelo QTAIM/CCFDF. Essa partição pode ser feita para qualquer molécula, independentemente de quantos sejam seus átomos e modos normais de vibração e qualquer que seja sua geometria ou simetria. A maior vantagem de utilizar a Eq. (20) é representar a intensidade total da banda como uma soma de termos em que todos são expressos na mesma unidade da intensidade total. Isso faz com que a comparação e interpretação dos dados das diferentes contribuições seja muito simples porque pode-se medir diretamente o impacto da contribuição para a intensidade total comparando os dois valores.

O extensivo uso da metodologia CCFDF mostrou que os três termos de fluxo na Eq. (20) relacionam-se entre si de maneira notável, haja vista que a soma dos fluxos de carga e de dipolo ( $CF^2 + DF^2$ ) correlaciona-se negativamente com o respectivo termo de interação ( $2 \times CF \times DF$ ) em diversos conjuntos de moléculas. Isso torna conveniente o agrupamento dos dois fluxos da Eq. (15) em uma única parcela, chamada de transferência de carga–contrapolarização (*charge transfer–counterpolarization*, CTCP), conforme proposto por pelo próprio Prof. Richard Bader quando investigava o momento de dipolo molecular<sup>26</sup>. O agrupamento dos fluxos na Eq. (15) resulta no consequente agrupamento dos três mencionados termos na Eq. (20). A soma dos fluxos de carga e de dipolo com a sua interação compõe agora uma única parcela chamada transferência de carga–contrapolarização. Já as interações entre a carga e cada um destes fluxos compõe o novo termo de interação carga–transferência de carga–contrapolarização, ao passo que o termo de carga puro,  $C^2$ , permanece individualizado. Portanto, matematicamente, a Eq. (20) seria rearranjada como:

$$A_j = A_j^{(C^2)} + \left( A_j^{(CF^2)} + A_j^{(DF^2)} + A_j^{(2 \times CF \times DF)} \right) + \left( A_j^{(2 \times C \times CF)} + A_j^{(2 \times C \times DF)} \right) \quad (21)$$

Ou seja,

$$A_j = A_j^{(C^2)} + A_j^{(CTCP^2)} + A_j^{(2 \times C \times CTCP)} \quad (22)$$

As duas análises, CCFDF e CCTCP, serão conduzidas em paralelo nesta tese, buscando interpretações para as intensidades dos estiramentos das carbonilas que sejam as mais completas e profundas possíveis.

## II.6 Contribuições atômicas para as intensidades

Paralelamente às intensidades de modos normais e aos seus métodos de partição, foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa uma abordagem de partição das intensidades de um modo normal em contribuições atômicas, ou seja, o quanto cada átomo contribui, em  $\text{km mol}^{-1}$ , para a intensidade de cada referida banda<sup>10</sup>. A intensidade de uma banda é a soma do

quadrado da derivada de cada uma das componentes Cartesianas do vetor momento de dipolo com respeito àquela coordenada normal. Portanto:

$$A_j = \left( \frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^2 = \left( \frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left[ \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) \right] \quad (23)$$

Cada uma destas  $3N-6$  derivadas do momento dipolar com relação à  $j$ -ésima coordenada normal pode ser expressa através da Eq. (24):

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\tau=x,y,z} \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial \tau_\alpha} \right) \left( \frac{\partial \tau_\alpha}{\partial Q_j} \right) = \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^{(\alpha)} \quad (24)$$

Substituindo uma das derivadas do momento dipolar na Eq. (23) pela definição dada na Eq. (24), obtém-se:

$$A_j = \left( \frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^2 = \left( \frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left[ \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^{(\alpha)} \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) \right] \quad (25)$$

As Eqs. (24) e (25) implicam que:

$$A_j^{(\alpha)} = \left( \frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left[ \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^{(\alpha)} \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) \right] \quad (26)$$

A interpretação da Eq. (26) é bastante interessante. A contribuição atômica do  $\alpha$ -ésimo átomo para a intensidade do  $j$ -ésimo modo normal de vibração é nada mais que o produto escalar entre a sua participação no vetor derivada do momento dipolar por este próprio vetor. Isso pode ser avaliado individualmente para cada um dos  $3N-6$  modos normais de vibração, ou de uma só vez para a soma de todas as intensidades na molécula. A soma das intensidades de todas as bandas respeita uma expressão chamada de Regra G da Soma de Crawford<sup>38</sup>, escrita usando as cargas efetivas propostas por King<sup>39</sup>:

$$\sum_{j=1}^{3N-6} A_j + \Omega = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2}\right) \sum_{\alpha=1}^N \frac{\xi_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \quad (27)$$

O termo  $\Omega$  é uma correção rotacional que, para fins práticos, é geralmente muito menor que a soma das intensidades em si. Além disso, ele será rigorosamente nulo para qualquer molécula apolar, de modo que é possível ignorá-lo sem grandes problemas para os cálculos. Portanto, desprezando  $\Omega$  e igualando as Eqs. (25) e (27):

$$\left(\frac{N_A \pi}{3c^2}\right) \sum_{j=1}^{3N-6} \left[ \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^{(\alpha)} \right] \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2}\right) \sum_{\alpha=1}^N \frac{\xi_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \quad (28)$$

Suprimindo a constante e também o somatório em  $\alpha$  nos dois membros da equação:

$$\sum_{j=1}^{3N-6} \left[ \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)^{(\alpha)} \right] \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right) = \frac{\xi_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \quad (29)$$

A carga efetiva do  $\alpha$ -ésimo átomo é, portanto, a soma (ponderada pela massa) dos produtos escalares entre as contribuições atômicas do  $\alpha$ -ésimo átomo para cada derivada do momento dipolar em relação à cada uma das derivadas do momento dipolar dos  $3N-6$  modos normais de vibração. A magnitude desse produto escalar indica a maior ou menor relevância de cada átomo para a intensidade de cada um dos modos normais. Se desejado, ambos os vetores (total e atômico) nestas equações ainda podem ser particionados em contribuições CCFDF e CCTCP, permitindo que se avaliem as contribuições atômicas para as intensidades em termos de seus efeitos na estrutura eletrônica molecular. Neste ponto, no entanto, surge uma peculiaridade. Considerando a expansão da Eq. (26) segundo a Eq. (15):

$$A_j^{(\alpha)} = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2}\right) \left[ \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_C^{(\alpha)} + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{CF}^{(\alpha)} + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{DF}^{(\alpha)} \right] \left[ \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_C + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{CF} + \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_j} \right)_{DF} \right] \quad (30)$$

não é difícil perceber que os termos no primeiro colchete são diferentes dos termos do segundo, haja vista que os termos no primeiro referem-se às contribuições atômicas para a

derivada do momento dipolar, portanto aos átomos, enquanto os termos no segundo referem-se à coordenada normal como um todo, ou seja, à molécula. É claro, também, que se os termos no primeiro colchete forem somados sobre  $\alpha$ , obter-se-ão termos iguais aos do segundo.

Uma consequência direta desta diferença entre os termos no primeiro e segundo colchetes é que os termos de interação entre as contribuições CCFDF, que na Eq. (19) (pág. 33) são iguais, não o são agora. A contribuição CxCF é, agora, diferente de CFxC e, *mutatis mutandis*, o mesmo vale para as interações envolvendo C e DF e CF e DF. Dessa forma, no caso das contribuições atômicas, a Eq. (30) torna-se:

$$A_j^{(\alpha)} = A_j^{(\alpha, C^2)} + A_j^{(\alpha, CF^2)} + A_j^{(\alpha, DF^2)} + A_j^{(\alpha, C \times CF)} + A_j^{(\alpha, CF \times C)} + A_j^{(\alpha, C \times DF)} + A_j^{(\alpha, DF \times C)} + A_j^{(\alpha, CF \times DF)} + A_j^{(\alpha, DF \times CF)} \quad (31)$$

O arranjo destes termos para obtenção das contribuições CCTCP é afetado por este resultado da mesma forma, de modo que o seguinte é válido no caso CCTCP atômico:

$$A_j^{(\alpha)} = A_j^{(\alpha, C^2)} + A_j^{(\alpha, CTCP^2)} + A_j^{(\alpha, C \times CTCP)} + A_j^{(\alpha, CTCP \times C)} \quad (32)$$

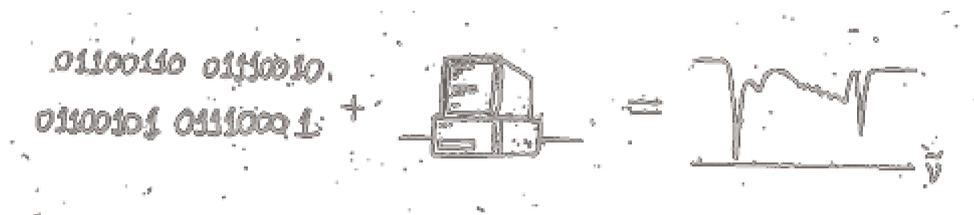
Embora o número de termos pareça demasiado grande para a análise que virá, ver-se-á que apenas alguns deles são necessários para uma descrição coerente das intensidades do grupo carbonila.

---

## Capítulo III

# *Protocolo Computacional*

---



### III.1 Considerações gerais

Os resultados aqui descritos foram obtidos durante um período de transição de metodologias em nosso laboratório. Tudo aquilo que foi iniciado, ainda no curso de mestrado, com o protocolo envolvendo os programas Placzek<sup>9</sup>, Gaussian03<sup>40</sup> e Morphy98<sup>41</sup> foi gradativamente substituído por um novo protocolo envolvendo os programas Placzek, Gaussian09<sup>42</sup> e AIMAll *Professional*<sup>34</sup>. Nesse ínterim, percebeu-se que o uso do programa AIMAll apresenta vantagens notáveis em relação ao anteriormente usado Morphy98, principalmente nos quesitos eficiência e exatidão, além do fato da formatação de seu arquivo de saída ser tal que facilite, e muito, a coleta dos dados.

A diferença de tempo de cálculo entre os dois programas é tamanha que muitas moléculas não tiveram seus dados obtidos com o programa Morphy simplesmente por se pensar que a tarefa total demandaria tempo demais. Assim, para não tabelar os dados das moléculas menores obtidos com os dois programas, e os dados das moléculas maiores obtidos apenas com o AIMAll, deu-se preferência ao último e os resultados preliminares com o programa Morphy foram desconsiderados e descartados. Já as diferenças envolvendo a substituição do programa Gaussian03 pelo seu sucessor, Gaussian09, recaíram sobretudo no tempo de cálculo, visto que a nova versão possui algoritmos mais eficientes e gerencia melhor a memória distribuída do computador. Os resultados numéricos, no entanto, mantiveram-se essencialmente idênticos.

Os resultados das partições QTAIM/CCFDF e QTAIM/CCTCP são calculados de modo essencialmente semelhante, haja vista que o modelo CCTCP pode ser obtido diretamente do modelo CCFDF por meio de um rearranjo de seus termos. Todo o processo começa com a otimização das geometrias, no nível de teoria desejado, utilizando-se o programa Gaussian09. As geometrias iniciais usadas nesta etapa foram, sempre que possível, as experimentais, providas pelo banco de dados *Computational Chemistry Comparison Benchmark Database*, CCCBDB<sup>43</sup>. Após a etapa de otimização são realizados os cálculos de parâmetros vibracionais, também utilizando o programa Gaussian e no mesmo nível de teoria da otimização. Nesta etapa também é gerada a matriz Hessiana que será utilizada pelo programa Placzek para computação das frequências. É importante destacar que a computação de parâmetros vibracionais em um nível de teoria diferente do nível da otimização não é um procedimento

correto haja vista que os mínimos de energia dos dois níveis são, em geral, diferentes. Como a análise vibracional só é válida se computada na situação em que a primeira derivada da energia com relação à movimentação dos átomos é nula (e essa é a característica principal da geometria de mínima energia, ou seja, da geometria otimizada), a utilização, na análise vibracional, de um nível de teoria diferente da otimização não faz sentido pois a análise vibracional estará sendo feita empregando-se uma geometria que não é a geometria de mínima energia deste nível de teoria.

Por fim, o programa Placzek entra em cena para a computação das derivadas do momento dipolar segundo a partição CCFDF. Partindo também da geometria otimizada, o programa Placzek desloca os átomos, um a um, 0,01 Å nos sentidos positivo e negativo de cada eixo Cartesiano, obtendo, assim, 6N geometrias diferentes (sendo N o número de átomos); somando estas 6N com a própria geometria de equilíbrio, vê-se que são necessárias 6N+1 geometrias para a computação do procedimento CCFDF e/ou CCTCP completo. Para cada uma dessas geometrias o programa Gaussian irá obter sua função de onda, imprimindo-a em termos da matriz densidade em um arquivo *wfn*. Então o programa AIMAll *Professional* irá calcular os parâmetros QTAIM a partir dessa matriz densidade, os quais são lidos pelo programa Placzek para computação das derivadas do momento dipolar CCFDF. No caso de a molécula apresentar simetria molecular, esta pode ser explorada no Placzek de modo a reduzir o número de geometrias deslocadas de 6N para 6n, sendo n o número de átomos simetricamente únicos na molécula. Deve-se tomar cuidado para que, no caso de a simetria ser explorada, a ordem dos átomos simetricamente únicos deve ser tal que, depois de feitas as operações de simetria, a geometria total seja idêntica àquela que refere-se à matriz Hessiana.

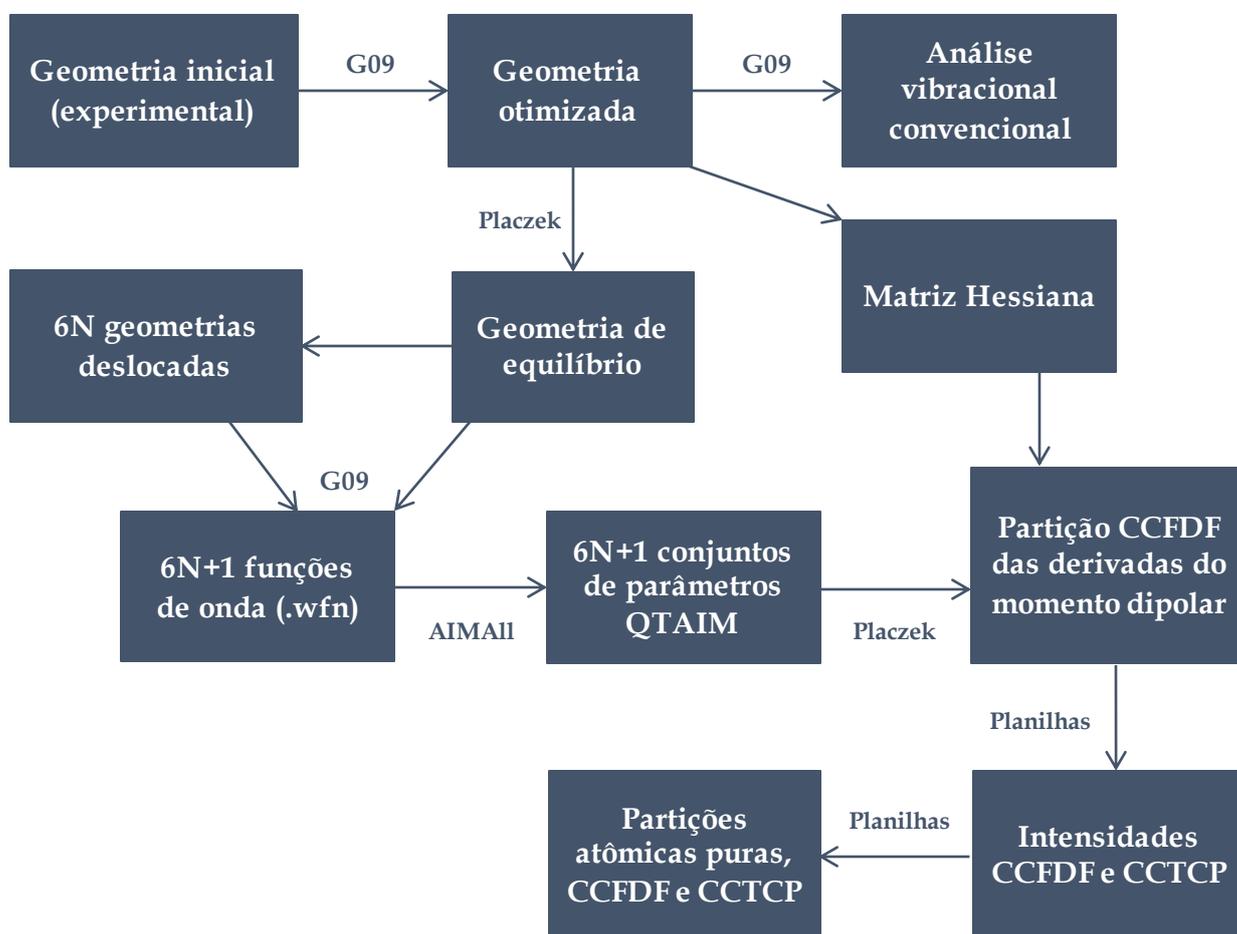
As derivadas são calculadas numericamente através dos valores obtidos nos deslocamentos positivos e negativos de cada átomo em cada eixo Cartesiano:

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_\alpha} = \frac{q_i^{(+)} - q_i^{(-)}}{2\Delta r_\alpha} \quad (33)$$

e

$$\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_\alpha} = \frac{m_{i,r}^{(+)} - m_{i,r}^{(-)}}{2\Delta r_\alpha} \quad (34)$$

Vê-se que o procedimento completo (deslocamentos Cartesianos, aquisição da função de onda, integração QTAIM e computação das derivadas), embora factível, é extremamente laborioso se desenvolvido manualmente, mas o gerenciamento de todas essas etapas pelo programa Placzek é automatizado e bastante eficiente. O fluxograma apresentado a seguir sumariza o procedimento de obtenção dos dados desta tese de modo mais conciso. Já os detalhes dos arquivos de entrada envolvendo o novo protocolo empregando o programa AIMAll *Professional* são dados no Apêndice desta tese.



**Figura 3.1.** Fluxograma operacional para obtenção das intensidades particionadas segundo os modelos QTAIM/CCFDF e QTAIM/CCTCP.

---

## Capítulo IV

# *Resultados*

---

*Experience is what you get when you don't get what you want.*

Dan Stanford

## IV.1 Parâmetros vibracionais experimentais e calculados

Obter teoricamente valores precisos para frequências e intensidades de vibração é tarefa obrigatoriamente antecedida pela aquisição de uma geometria otimizada. Encontrar a geometria mais próxima possível da experimental deveria, em princípio, melhorar os resultados dos parâmetros vibracionais. A Tabela 1 apresenta as simetrias moleculares, os comprimentos de ligação C=O e os momentos de dipolo moleculares das diversas moléculas estudadas. Os dados experimentais, sempre que possível, referem-se às moléculas em fase gasosa, para que a comparação com o cálculo, no qual a molécula é considerada isolada, seja mais coerente.

**Tabela 1.** Distâncias de ligação C=O (Å), grupos de ponto e momentos de dipolo molecular (D) experimentais e calculados (MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ) para as moléculas estudadas.

Molécula	Simetria Molecular	R <sub>c=O</sub>			$\vec{p}$		
		MP2/	QCISD/	Exp.	MP2/	QCISD/	Exp.
<b>CO</b>	<i>C<sub>∞h</sub></i>	1,1375	1,1313	1,1283 <sup>44</sup>	0,2593	0,1101	0,1098 <sup>44</sup>
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	<i>C<sub>2v</sub></i>	1,175	1,171	1,172 <sup>44</sup>	0,909	1,058	0,95 <sup>44</sup>
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	<i>C<sub>2v</sub></i>	1,184	1,177	1,179 <sup>44</sup>	1,185	1,159	1,17 <sup>44</sup>
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	<i>C<sub>2v</sub></i>	1,181	1,175	1,178 <sup>44</sup>	1,127	1,150	–
<b>HFCO</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,183	1,179	1,181 <sup>45</sup>	2,091	2,090	2,081 <sup>44</sup>
<b>HCICO</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,189	1,183	–	1,825	1,854	–
<b>HBrCO</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,187	1,182	–	1,754	1,792	–
<b>HCOOH</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,204	1,197	1,202 <sup>44</sup>	1,414	1,430	1,425 <sup>44</sup>
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<i>C<sub>2v</sub></i>	1,206	1,201	1,214 <sup>a</sup>	0,149	0,186	–
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,209	1,203	1,214 <sup>44</sup>	1,640	1,624	1,70 <sup>44</sup>
<b>Acetona</b>	<i>C<sub>2v</sub></i>	1,219	1,211	1,213 <sup>44</sup>	2,963	2,841	2,88 <sup>44</sup>
<b>Acetaldeído</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,214	1,206	1,210 <sup>44</sup>	2,787	2,688	2,750 <sup>44</sup>
<b>Formaldeído</b>	<i>C<sub>2v</sub></i>	1,212	1,204	1,208 <sup>44</sup>	2,394	2,331	2,332 <sup>44</sup>
<b>Glicolaldeído</b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,216	1,208	1,209 <sup>44</sup>	2,523	2,418	2,73 <sup>44</sup>
<b>Glioxal</b>	<i>C<sub>2h</sub></i>	1,214	1,205	1,212 <sup>44</sup>	0,001	0,001	0,000 <sup>b</sup>
<b>Metilglioxal<sup>c</sup></b>	<i>C<sub>s</sub></i>	1,220	1,210	1,22 <sup>46</sup>	0,943	0,857	0,975 <sup>46</sup>
<b>Metilglioxal<sup>d</sup></b>		1,213	1,205	1,21 <sup>46</sup>			
<b>Diacetil</b>	<i>C<sub>2h</sub></i>	1,220	1,210	1,215 <sup>44</sup>	0,000	0,000	0,000 <sup>b</sup>

a – distância média C=O em ácidos carboxílicos em fase cristalina<sup>44</sup>;

b – Momento de dipolo nulo por simetria;

c – referente à carbonila de cetona;

d – referente à carbonila de aldeído.

Do que foi apresentado na Tabela 1, pode-se concluir que ambos os níveis de teoria fornecem resultados coerentes com seus análogos experimentais. Não há, à primeira vista, uma preferência absoluta por um nível ou outro, estando ora um, ora outro, mais próximo da referência experimental. No entanto, estão em maior número os casos em que as distâncias de ligação e também os momentos de dipolo molecular previstos pelo nível QCISD/ aproximam-se mais efetivamente das referências experimentais do que as contrapartidas calculadas em nível MP2/. Em particular, destaca-se o caso do monóxido de carbono, cujo momento de dipolo é previsto com notável exatidão pelo nível QCISD/ e com notável inexatidão pelo nível MP2/. Este resultado vai de acordo com a observação geralmente encontrada na literatura de que o nível QCISD/ é melhor na previsão de propriedades moleculares do que o nível MP2/.

Também verifica-se que os resultados calculados para as distâncias de ligação usualmente concordam melhor com a referência experimental do que os dados para os momentos de dipolo, pois os resultados para daquela propriedade flutuam de modo aparentemente aleatório, tanto acima como abaixo dos valores calculados. Em vários casos, a referência experimental é exatamente a média entre os dois valores teóricos, como nos exemplos de brometo de carbonila e acetaldeído. Entende-se isso pensando que a variação dos métodos e conjuntos de base proporciona variações muito menos expressivas nos comprimentos de ligação de uma molécula do que as variações encontradas para a distribuição da densidade eletrônica ao longo de sua estrutura. Conjuntos de base com ou sem funções adicionais de difusão e/ou polarização podem descrever o comportamento da densidade eletrônica molecular de modos bastante distintos, e isso se refletirá em variações mais diretas na distribuição da densidade eletrônica (e, portanto, na magnitude do momento de dipolo) do que nas próprias distâncias e ângulos de ligação.

O padrão individual de comportamento dos dois níveis também muda quando estes fazem a descrição das duas propriedades citadas. No caso das distâncias de ligação, vemos que, embora os dois níveis mostrem resultados numéricos muito parecidos, em todos os casos apresentados a distância de ligação calculada QCISD/ possui valor menor que a sua análoga calculada em nível MP2/. Tendências semelhantes também são encontradas para outras propriedades comentadas no decorrer da tese. Já no caso da previsão dos momentos de dipolo, a situação é totalmente diferente: os dois níveis se alternam apresentando valores maiores ou menores que o experimental. As discrepâncias também são bem maiores; no caso do glicolaldeído, os momentos de dipolo calculados estão numericamente 0,2 e 0,3 D aquém

da referência (algo entre 10 e 20% de desvio), enquanto que os valores das distâncias de ligação não se afastam, em nenhum caso, mais do que 0,02 Å do valor experimental (apenas 1~2%).

Outro fato que corrobora as melhores previsões para distâncias em relação aos dipolos é que a distância de ligação C=O está menos livre para variar do que o dipolo, e os casos do glicolaldeído, glioxal e diacetil são os melhores exemplos disso. Nessas moléculas há liberdade de rotação em torno da ligação central C–C, e a conformação adotada influencia diretamente a magnitude do dipolo. Tanto isto é verdade que glioxal e diacetil possuem momentos de dipolo nulos na configuração *trans*, que também é a mais estável, enquanto na configuração *cis* o dipolo não é nulo. Já no caso do glicolaldeído, além da liberdade de rotação C–C, há também a liberdade rotacional da hidroxila, cuja orientação preferencial, voltada para a carbonila, também não é rígida, e cuja rotação também altera bastante o dipolo molecular total; a posição do hidrogênio da hidroxila é igualmente importante para o momento de dipolo dos ácidos carboxílicos. Dessa forma, os momentos de dipolo experimentais usualmente são medidos de tal modo que o valor encontrado é uma função da população das diferentes conformações moleculares possíveis. Já as distâncias de ligação variam muito menos quando diferentes conformações se convertem umas nas outras.

Analisando estes dados como um todo, as variações encontradas para ambas as propriedades não são muito extensas. Dessa forma, entende-se que os resultados obtidos em ambos os níveis de teoria possuem precisão satisfatória e são coerentes com o que se esperaria deles, e que as demais propriedades, calculadas com estes níveis no decorrer da tese, serão previsões igualmente confiáveis dos valores experimentais.

A Tabela 2 traz as frequências de vibração para o(s) estiramento(s) da(s) carbonila nas moléculas selecionadas no trabalho, em unidades de números de onda. Haja vista que, a cada novo átomo adicionado à uma molécula não linear três novos graus de liberdade vibracionais são a ela acrescentados, o número de modos normais nas moléculas maiores cresce muito rapidamente. Portanto, optou-se por não apresentar os dados referentes a todos os modos vibracionais calculados em virtude de eles preencherem tabelas com várias páginas sem serem efetivamente discutidos no texto. As torções na ligação central C–C do glicolaldeído e do glioxal são exemplos claros disso. Os resultados apresentados compreendem tanto os dados experimentais quanto os teóricos, em ambos os níveis de teoria considerados (QCISD/cc-pVTZ e MP2/6-311++G(3d,3p)). Os dados experimentais encontrados na literatura são

acompanhados dos respectivos dados extraídos dos espectros de alta resolução disponíveis no banco de dados do *Pacific Northwest National Laboratory*.<sup>47</sup> Tanto na tabela como também nas discussões que seguem as frequências serão expressas segundo o usual, em  $\text{cm}^{-1}$ , tendo em mente, porém, que tal unidade não é, de fato, uma unidade de frequência. Expressá-las segundo esta unidade é comum na área de espectroscopia no infravermelho porque os valores numéricos possuem magnitude tal que tornam a discussão muito mais fácil e conveniente.

**Tabela 2.** Números de onda associados às frequências de absorção no IV experimentais e calculadas, em níveis QCISD e MP2, para os estiramentos das carbonilas, em  $\text{cm}^{-1}$ .

Molécula	Tipo	Simetria	MP2	QCISD	Experimental	PNNL <sup>47</sup>
<b>CO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	$\Sigma$	2108	2187	2143 <sup>47</sup>	2142
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A <sub>1</sub>	1944	2007	1928 <sup>48</sup>	1944
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A <sub>1</sub>	1809	1883	1827 <sup>48</sup>	1827
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A <sub>1</sub>	1807	1878	1828 <sup>48</sup>	–
<b>HFCO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1842	1906	1837 <sup>49</sup>	–
<b>HCICO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1778	1846	1784 <sup>50</sup>	–
<b>HBrCO</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1779	1842	1789 <sup>51</sup>	–
<b>HCOOH</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1789	1852	1770 <sup>52</sup>	1776
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A <sub>1</sub>	1828	1881	1783 <sup>53</sup>	–
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1805	1863	1788 <sup>54</sup>	1790
<b>Acetona</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A <sub>1</sub>	1749	1829	1738 <sup>55</sup>	1740
<b>Acetaldeído</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1758	1828	1746 <sup>56</sup>	1745
<b>Formaldeído</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A <sub>1</sub>	1749	1816	1746 <sup>57</sup>	1745
<b>Glicolaldeído</b>	$\nu_{\text{C=O}}$	A'	1748	1814	1750 <sup>58</sup>	1754
<b>Glioxal</b>	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{EF}}$	A <sub>g</sub>	1733	1830	–	–
	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{FF}}$	B <sub>u</sub>	1718	1799	1731 <sup>59</sup>	1731
<b>Metilglioxal</b>	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{EF}}$	A'	1729	1827	1733 <sup>59</sup>	1733
	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{FF}}$	A''	1726	1805	1729 <sup>59</sup>	1731
<b>Diacetil</b>	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{EF}}$	A <sub>g</sub>	1725	1821	–	–
	$\nu_{\text{C=O}}^{\text{FF}}$	B <sub>u</sub>	1728	1805	1729 <sup>59</sup>	1729
<b>Erro médio quadrático</b>			17,6	73,1	(com os dados da literatura)	
			13,6	72,5	(com os dados do PNNL)	

EF = em fase, FF = fora de fase.

Observando primeiramente os dados experimentais, constata-se que ambos possuem concordância excelente, diferindo por apenas alguns poucos números de onda na maioria dos casos. O único sistema no qual há apreciável diferença entre os dados experimentais das duas fontes é o fluoreto de carbonila, algo em torno de  $20 \text{ cm}^{-1}$ . É possível atribuir a diferença

encontrada nas medidas de Hopper *et al.* a um baixo poder de resolução do equipamento usado ( $2\text{ cm}^{-1}$  contra  $0,112\text{ cm}^{-1}$  no espectro fornecido pelo PNNL), fazendo com que o centro da banda seja assinalado na posição de máxima absorção, mas que não corresponde a uma transição puramente vibracional, e sim rotovibracional. Outra possibilidade envolve a conhecida ressonância de Fermi que afeta a banda do estiramento da carbonila no  $\text{F}_2\text{CO}$  e FCICO. Nielsen *et al.*<sup>60</sup> apontaram esse feito ainda em 1952, mostrando que as bandas experimentais, tanto do espectro infravermelho como Raman, exibem dois picos:  $1909$  e  $1944\text{ cm}^{-1}$ . A interpretação dada sugere que um dos picos corresponde à transição vibracional envolvendo o estiramento da carbonila e o outro envolve um sobretom, que para o  $\text{F}_2\text{CO}$  é  $2\nu_1$ , onde  $\nu_1$  corresponde aos estiramentos C–F em fase. O valor proposto por Nielsen *et al.* para a frequência não perturbada do estiramento C=O seria  $1928\text{ cm}^{-1}$ . Como Hopper *et al.* não apresentam nenhuma figura com essa região do espectro em seu artigo, nem indicam como foram feitas as atribuições das bandas, é plausível que tenham usado o valor proposto por Nielsen *et al.* para a banda não perturbada. De tal feita, não parece haver nenhum outro ponto que demande mais atenção na análise dos espectros experimentais da literatura e providos pelo PNNL, atestando a grande confiabilidade que os espectros desta última fonte fornecem.

Avaliando agora os resultados teóricos, e considerando que os mesmos foram obtidos dentro da aproximação harmônica, já era esperado algum afastamento entre eles e os respectivos dados experimentais. Na natureza as moléculas vibram de maneira invariavelmente anarmônica, sendo tal comportamento mais ou menos pronunciado dependendo do modo vibracional considerado, da estrutura molecular e dos átomos envolvidos. Dessa forma, estaremos aqui sempre tratando de vibrações harmônicas, mas tendo em mente que não existe, em absoluto, nenhum tipo de vibração molecular que seja assim na natureza. Por outro lado, ainda que os valores não apresentem concordância como aquela encontrada em resultados que empregam correções para a anarmonicidade, as tendências observadas nos valores permitem que a atribuição de cada modo seja feita sem grandes dificuldades.

Examinando a Tabela 2, vê-se que os dados no nível de teoria MP2/ aproximam-se mais dos valores das frequências de vibração experimentais nas moléculas estudadas. Seus valores situam-se tanto acima quanto abaixo dos experimentais, e bem mais próximos da referência que os respectivos valores QCISD/. Em contrapartida, as frequências calculadas no nível QCISD/ são invariavelmente representadas por valores maiores que as referências

experimentais. À primeira vista, perceber tais comportamentos relacionados às frequências pode criar a ideia de que o nível MP2/ é melhor na previsão destas quantidades do que o nível QCISD/. No entanto, quando lembramos que os dois cálculos foram feitos dentro de um protocolo com diversos tipos de aproximações (método truncado, conjunto de bases incompleto, harmonicidade mecânica, aproximação de Born–Oppenheimer e ausentes efeitos relativísticos, etc.), percebemos que tal desacordo não é realmente tão dramático.

Ter a *certeza* de que os dados de frequência serão tendenciosos pode ser vantajoso sob certos pontos de vista. De fato, foram muito populares, nas décadas de 1980–1990, trabalhos onde propunham-se fatores de escala para a correção de dados harmônicos em cálculos mecânico–quânticos, principalmente aqueles advindos de teorias como Hartree–Fock e MP2. O clássico trabalho de Scott e Radom<sup>61</sup>, por exemplo, disserta a respeito destes dois métodos e também de alguns funcionais de densidade que estavam se tornando populares exatamente nesta época. Entre eles estava aquele que por muito tempo foi o método de cálculo mais utilizado na comunidade científica mundial, o B3LYP.

Quando se calculam frequências vibracionais harmônicas, é natural esperar certo desacordo em relação ao dado experimental, visto que este é anarmônico; foi exatamente isso o observado na tabela anterior. No caso em que *todos* os valores calculados estão, por exemplo, acima do experimental, como os resultados do nível QCISD/, um fator de escala menor que a unidade pode ser multiplicado aos dados a fim de ajustá-los para mais próximo da referência. Era esse o procedimento usado em tais trabalhos, usando, para tal, conjuntos bastante grandes de moléculas, usualmente com mais de mil dados individuais de frequências vibracionais. Por outro lado, no caso dos dados calculados flutuarem randomicamente, tanto acima quanto abaixo dos valores experimentais (tal como os resultados do nível MP2/ na tabela anterior), um único fator de escala não poderá ser aplicado ao conjunto como um todo, pois para cada valor de frequência que for corrigido, haverá outro que se tornará ainda mais afastado do experimental.

Esse comportamento é interessante porque torna os resultados sempre mais previsíveis, o que é, de fato, uma vantagem quando se trabalha em Química Teórica. Entender o comportamento de um método em termos das suas tendências nas previsões é extremamente importante na hora de escolher o melhor método para uma análise. O trabalho de Scott e Radom, citado a pouco, alerta justamente sobre isso quando disserta sobre dados oriundos de cálculos DFT, pois notou-se que os dados *harmônicos* providos por diversos

funcionais concordavam muito bem com os dados experimentais, *anarmônicos*. Essa característica, uma das maiores responsáveis pela popularidade do método B3LYP entre químicos orgânicos, pode parecer um presente fortuito e gratuito do cálculo, mas pode se transformar em um grave problema porque eventualmente haverão sistemas em que o método não irá funcionar, e visto que não há nenhuma derivação direta de primeiros princípios para ele, os erros encontrados serão muito difíceis, ou até impossíveis, de serem corrigidos, mesmo usando fatores de escala empíricos.

Verificar como os dados da Tabela 2 *parecem* demonstrar a superioridade do nível MP2/ enquanto, na verdade, demonstram o *contrário* é tarefa deveras bastante simples: podemos notar que os maiores afastamentos dos resultados MP2/ em relação aos dados experimentais da literatura são  $45\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) e  $35\text{ cm}^{-1}$  (CO). Já no caso do nível QCISD/, o monóxido de carbono apresenta justamente o menor desvio (nada menos que  $44\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o maior desvio é de  $98\text{ cm}^{-1}$ , também para o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . No entanto, como os desvios no nível MP2/ compreendem valores positivos e negativos em relação ao valor experimental, vemos que a janela de desvios se estende justamente entre os dois valores supramencionados ( $-35\text{ cm}^{-1}$  para o monóxido de carbono e  $+45\text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), num total de  $70\text{ cm}^{-1}$ . Já para o nível QCISD/, como todos os desvios são positivos, o intervalo em que eles se distribuem é mais estreito, compreendendo apenas  $54\text{ cm}^{-1}$  (entre  $44$  e  $98\text{ cm}^{-1}$ , como mencionado no começo do parágrafo), ou seja,  $\frac{2}{3}$  da janela vinculada ao método MP2/. Uma conclusão essencialmente idêntica é obtida comparando os dados MP2/ e QCISD/ com os dados experimentais do PNNL.

Esse raciocínio é importante pois opõe-se aos dados quantitativos de dispersão representados pelos erros quadráticos médios (RMS). Os erros RMS para o nível MP2/ são muito menores que os respectivos erros para o nível QCISD/, mas como visto este aparente melhor desempenho na verdade ocorre devido à flutuações mais ou menos randômicas em torno dos valores-alvo. Haja vista que o nível QCISD/ apresenta dados com um padrão mais característico, sempre acima das referências, a correção usando fatores de escala é muito mais simples e eficiente para os dados QCISD/ do que para os dados MP2/.

Conclui-se, então, que quando comparamos níveis de teoria, uma maior proximidade com o valor experimental não é, necessariamente, uma vantagem; um método ou nível de teoria pode estar gerando resultados que, em geral, estão mais próximos do valor-alvo (ele é mais exato), porém seus valores estão distribuídos de modo menos concentrado em torno deste valor (ele é menos preciso). A exatidão pode, em princípio, ser melhorada (considerando

efeitos de correlação eletrônica, anarmonicidade, efeitos relativísticos, etc.), mas a precisão usualmente não pode ser melhorada facilmente, fazendo com que seja preferível optar pelo método mais preciso (e menos exato) em relação ao mais exato (e menos preciso).

Além disso, caso não seja tão fácil incluir os efeitos de anarmonicidade ou relativísticos nos cálculos (por demanda computacional, talvez) para melhorar os resultados daquele nível menos exato, podemos usar um fator de escala para corrigir seus valores, algo que não pode ser feito se o nível prover respostas melhores quando os dados crus são *menores e também maiores* que o dado experimental. Nestes casos o fator de escala fará com que alguns dados realmente se aproximem dos experimentais, mas igualmente fará outros se afastarem ainda mais, criando uma situação de desacordo absolutamente indesejável. Consequentemente, se for possível a inclusão de efeitos que melhorem a exatidão, podemos ter mais certeza que essas inclusões de fato melhorarão os resultados. Se não houver tendência alguma nos resultados, não podemos prever o efeito da inclusão da anarmonicidade, por exemplo, e mesmo depois de incluí-la, os resultados podem não melhorar, como de fato deveria acontecer.

Por fim, conhecer o comportamento tendencioso de um cálculo é útil na comparação de seus resultados com dados experimentais. Por exemplo, no caso de moléculas para as quais não existam referências de medidas de frequências de vibração, podemos inferir, em virtude de um conhecimento prévio adquirido, que seus resultados experimentais devem ser menores que os calculados se o nível empregado for o QCISD/. Porém, se for o nível MP2/ o escolhido, aparentemente não há uma forma de prever ou sequer sugerir se o resultado experimental estará acima ou abaixo do calculado. Tal situação faz com que a identificação de possíveis anomalias nos cálculos, ou até problemas relacionados à medição, seja impraticável com o nível MP2/, ao passo que seja factível, em princípio, com o QCISD/.

Tendo isso em mente, continuaremos a discussão com os dois níveis simultaneamente, pois cada qual apresenta a sua própria vantagem: o nível QCISD/ será mantido por ser o nível padrão em cálculos *ab initio* de alta qualidade para intensidades (o sujeito principal da tese), como apontado por Galabov<sup>62</sup>, e por ter sido superior na análise dos parâmetros estruturais e frequências vibracionais para o modo vibracional de maior relevância para esta tese (estiramento C=O). Este nível apresenta precisão suficiente, aliada à um custo computacional factível, frente aos diferentes tipos de moléculas e grupos funcionais, e mostra comportamento mais preciso (previsível) para os dados calculados. Já o nível MP2/ será mantido por ter sido

mais veloz na obtenção dos dados, além de eventualmente ser capaz de fornecer dados vibracionais de moléculas onde o nível QCISD/ é dispendioso demais para ser utilizado. É claro que, sempre que possível, os dois níveis serão confrontados entre si nas discussões para que sejam averiguadas suas tendências mútuas, de forma que possíveis falhas na descrição vibracional por um deles seja indicada pelo outro.

No caso das intensidades, os valores apresentados serão tanto aqueles calculados diretamente pelo programa Gaussian quanto seus análogos calculados pelo programa Placzek a partir da metodologia QTAIM/CCFDF. Ainda que Galabov *et al.*<sup>62</sup> tenham encontrado níveis de teoria ótimos para a predição de intensidades no infravermelho, as moléculas investigadas em seu trabalho são menores e mais simples do que as estudadas aqui. Por isso, os níveis de teoria ideais encontrados, empregando métodos como CCSD, QCISD e CCSD(T) e conjuntos de base aug-cc-pVXZ (X=T, Q, 5) não são praticáveis em todas as moléculas do presente estudo. Portanto, o nível QCISD/cc-pVTZ foi escolhido como mais próximo dos níveis ótimos encontrados por Galabov *et al.*, e ainda ser factível em todas as moléculas (permitindo a comparação direta entre seus resultados), e o nível MP2/6-311++G(3d,3p) foi escolhido pela sua rapidez e pelos seus bons resultados ao longo de diversos anos em nosso grupo de pesquisa.

As incertezas experimentais fornecidas nas referências envolvendo medidas de alta qualidade não serão informados aqui, mas em geral todas se inserem dentro da faixa comumente estabelecida e aceita para este tipo de erro, que é de 10%. Os dados de intensidades para os estiramentos observados na Tabela 2 são apresentados na Tabela 3. No caso das intensidades calculadas, as colunas referenciadas como *Gaussian* indicam as intensidades obtidas diretamente da análise vibracional convencional, conduzida com este programa por meio de um procedimento analítico. Já a coluna *Placzek* indica as intensidades obtidas através da derivação numérica utilizando as cargas e dipolos QTAIM. Vale a pena notar que além dos dados publicados de modo tradicional na literatura, estão incluídos os dados provenientes do já citado banco de dados do *Pacific Northwest National Laboratory*.<sup>47</sup> O procedimento para obtenção das intensidades integradas a partir dos dados brutos fornecidos pelo PNNL é descrito brevemente no Apêndice desta tese.

**Tabela 3.** Intensidades de absorção no IV experimentais e calculadas com os programas Gaussian e Placzek, nos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	MP2/		QCISD/		Experimental	
	Gaussian	Placzek	Gaussian	Placzek	Literatura	PNNL <sup>47</sup>
<b>CO</b>	35,9	36,0	67,2	67,2	66,5 <sup>63</sup>	61,7
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	434,8	423,4	450,0	442,5	381,3 <sup>48</sup>	415,4
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	294,7	299,6	316,5	314,1	245,2 <sup>48</sup>	263,9
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	289,4	288,7	308,7	304,0	231,5 <sup>48</sup>	–
<b>HFCO</b>	252,7	251,6	258,9	260,3	191,1 <sup>49</sup>	–
<b>HCICO</b>	323,2	321,0	323,0	323,5	–	–
<b>HBrCO</b>	395,2	394,2	384,4	385,1	–	–
<b>HCOOH</b>	333,9	336,1	327,8	331,1	288,3 <sup>64</sup>	345,9
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	524,3	521,6	508,6	502,3	–	–
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	290,5	297,7	324,4	294,4	304,0 <sup>54</sup>	307,3
<b>Acetona</b>	130,5	127,4	140,8	148,9	142,0 <sup>55</sup>	147,6
<b>Acetaldeído</b>	134,5	130,1	146,7	149,6	110,9 <sup>56</sup>	140,4
<b>Formaldeído</b>	68,8	69,0	81,0	81,3	74,0 <sup>57</sup>	77,9
<b>Glicolaldeído</b>	100,2	100,5	118,5	118,5	128,2 <sup>58</sup>	129,1
<b>Glioxal</b>	129,3	129,2	164,1	167,9	144,5 <sup>59</sup>	144,5
<b>Metilglioxal</b>	140,8	145,5	182,9	180,1	161,1 <sup>59</sup>	161,2
<b>Diacetil</b>	165,9	158,5	209,0	203,7	185,5 <sup>59</sup>	180,3
<b>Erro quadrático</b>	35,8	35,1	42,2	40,7	(com os dados da literatura)	
<b>médio</b>	19,4	19,5	23,3	21,1	(com os dados do PNNL)	

Os valores de intensidade experimentais obtidos das publicações na literatura e do banco de dados do PNNL concordam bem entre si, embora já tenha sido antecipado que o acordo não seria tão bom como o observado para as frequências. Intensidades absolutas são muito mais difíceis de medir, além de serem muito mais influenciáveis por variáveis do ambiente como concentração (ou pressão parcial do gás) e temperatura. Além disso, o tipo de equipamento é determinante para a qualidade da medida, de modo que as diferenças observadas normalmente são relativas à essa diferença; equipamentos mais antigos, que não usavam transformada de Fourier e cuja resolução espectral era baixa estavam suscetíveis a erros maiores para as intensidades, além de que as próprias bandas possuíam contornos não tão bem definidos. Já os espectros do PNNL, cuja resolução é bastante alta, permitem uma integração mais precisa das bandas, traduzida em menores incertezas. Vale a pena notar que os erros quadráticos médios calculados usando os dados experimentais do PNNL são próximos da metade dos respectivos erros calculados com os dados oriundos da literatura, o que nos encoraja a continuar utilizando este banco de dados em futuros trabalhos com intensidades.

Exceto para as moléculas  $X_2CO$  e para o  $HCOOH$ , cujos valores mudaram apreciavelmente, as demais moléculas apresentaram valores parecidos para as duas fontes de dados. Nota-se que os valores para as quatro últimas espécies (glicolaldeído, glioxal, metilglioxal e diacetil) são essencialmente idênticos uma vez que ambos provêm do mesmo espectro do PNNL; foram, no entanto, apresentados separadamente para demonstrar como a integração numérica conduzida em nosso laboratório produz resultados em ótima concordância com aqueles obtidos pela própria equipe do PNNL, de onde pode-se inferir que o procedimento de integração é acurado o suficiente para ser estendido para as outras moléculas. Para o diacetil existe uma pequena diferença, é verdade, mas o valor informado pelos autores<sup>59</sup> só é reproduzido quando duas bandas de combinação adjacentes (mas não sobrepostas) ao pico central da transição  $C=O$  são integradas juntamente com esta. Não é possível saber se isso foi um procedimento necessário por uma ou mais razões, haja vista não haver no texto descrição detalhada para esta específica banda. Portanto optou-se por manter o procedimento já conduzido nos outros espectros, onde há certeza de que as bandas de combinação não foram incluídas. No caso do  $F_2CO$ , uma banda de combinação foi, de fato, integrada juntamente com a banda do estiramento da carbonila pois a sobreposição entre as duas é quase completa. Um procedimento de separação, tal como uma deconvolução, poderia introduzir um erro muito grande no valor da intensidade integrada.

É fácil notar que o acordo teórico-experimental é bastante satisfatório para o compêndio de dados observados. Algumas exceções podem, sem dúvida, ser encontradas, mas não são alarmantes a ponto de se fazer necessário o tratamento anarmônico. Considerando o erro intrínseco das medidas experimentais, que em geral é próximo de 10%, e lembrando também que os dados teóricos provêm de descrições harmônicas das vibrações, vê-se que o acordo satisfaz plenamente os critérios de uma boa previsão teórica. Além disso, observando que as previsões se mantêm consistentes e coerentes entre si em praticamente todos os casos onde há dados experimentais, é sensato concluir que o mesmo deve estar ocorrendo com as moléculas para as quais eles não estão disponíveis; não há nenhuma justificativa plausível para supor que, de todo o rol investigado, justamente estas apresentariam péssimas concordâncias entre os dados teóricos e suas referências. De tal modo, elas serão mantidas juntamente com as outras, até o fim da tese, porque representam moléculas importantes na etapa de comparação entre os diferentes substituintes vizinhos à carbonila e seus efeitos sobre os parâmetros vibracionais do grupo.

O duplo acordo teórico entre os dados obtidos diretamente da função de onda (providos pelo programa Gaussian) e os dados CCFDF (providos pelos programas Placzek e AIMAll) também é bastante satisfatório. Isso demonstra o quão vantajoso foi, para nosso grupo, a substituição do programa Morphy98 pelo programa AIMAll. Com os erros numéricos de integração QTAIM bastante reduzidos, os dados CCFDF não necessitam mais da diminuição dos intervalos de integração na malha espacial as vezes requerida pelo programa Morphy. Isso é ainda mais importante em casos como o da molécula de metilglioal e diacetil, para as quais o número de cálculos AIM seria tão grande que, com o programa Morphy, seriam necessários vários meses para sua conclusão. Por fim, a pequena diferença nos erros quadráticos médios para os dados calculados no mesmo nível de teoria (via Gaussian e via Placzek) também evidencia um ótimo acordo entre eles, de onde conclui-se que o cálculo QTAIM provido pelo programa AIMAll é realmente bastante refinado, mesmo usando as opções-padrão para a malha de integração.

Os erros quadráticos médios (*rms*) dos valores calculados em relação aos valores experimentais são próximos de  $40 \text{ km mol}^{-1}$  nos dois níveis de teoria quando se usam os dados experimentais da literatura, e  $20 \text{ km mol}^{-1}$  menores quando os dados usados são os do PNNL. Esse acordo é satisfatório haja vista que intensidades são mais difíceis de se obter, tanto teórica quanto experimentalmente, do que frequências pois medidas experimentais de intensidades no infravermelho implicam um grande número de variáveis sendo controladas. É sabido que as intensidades são propriedades extensivas que necessitam medidas quantitativas, enquanto as frequências são propriedades intensivas que podem ser avaliadas de modo mais qualitativo. Intensidades dependem da fase em que a amostra se encontra além da sua pressão, pureza da amostra na célula e sua da temperatura, sendo que esses fatores nem sempre são fáceis de controlar. Além disso, os fatores supramencionados podem afetar indiretamente outros fatores, como a quantidade de moléculas adsorvidas na parede da célula, quantidade esta que influencia diretamente o resultado da medida experimental<sup>55</sup>. A medida experimental da acetona<sup>55</sup>, por exemplo, foi reportada pelos autores com erro médio em torno 5~6% para todas as intensidades (2,8% para a intensidade específica do estiramento C=O), uma precisão bastante boa para os padrões de intensidades, mas nada impressionante comparada às respectivas medições de frequências. Para os haletos de carbonila o acordo talvez esteja um pouco aquém do ideal quando se observam os dados da literatura, mas para os dados do PNNL o acordo melhora sensivelmente, e o mesmo acontece para o ácido fórmico. Isso

também fortalece o argumento de que é melhor escolher por funções de onda robustas do que funções que simplesmente reproduzem os dados experimentais. Usando os dados de Hopper,<sup>48</sup> o melhor acordo teórico–experimental só é conseguido, curiosamente, com conjuntos de base muito pobres (4–31G, por exemplo<sup>5</sup>).

Agora, porém, algo novo salta à vista do observador, algo que foi basicamente a pergunta motivadora do início desta tese: por que as intensidades de absorção do grupo carbonila variam em um intervalo muitíssimo mais amplo do que as suas frequências? Isso, é claro, não foi notado primeiramente aqui, já tendo sido, inclusive, estudado anteriormente por outros autores; Galabov<sup>65</sup> *et al.*, por exemplo, notaram que, em um conjunto de diferentes moléculas carboniladas, as frequências de vibração oscilam 10% em torno de um valor central, mas as intensidades dos mesmos modos variam incríveis 360%. Ainda que tal trabalho remonte a quase vinte anos atrás, talvez até hoje não exista uma interpretação realmente aprofundada que permita uma resposta satisfatória para esta pergunta.

Atualmente, com níveis de teoria muito mais sofisticados do que o utilizado, por exemplo, por Galabov no trabalho à pouco citado (HF/6–31G(d,p)), esperamos poder explicar tal questionamento. Porém, ainda que tal empresa seja possível, devemos imaginar que o procedimento seja bastante difícil de ser explorado em dados avulsos de intensidades atômicas, justamente porque se qualquer relação entre os dados existir, ela não estará facilmente acessível; de outro modo, provavelmente já teria sido percebida. Agora, com as partições CCFCF e CTCP para intensidades desenvolvidas em nosso grupo no passar da última década, dispomos de contribuições para intensidades e entre as contribuições talvez seja mais fácil encontrar tais padrões. Isso será sujeito da próxima seção.

## IV.2 Estiramento da carbonila: partição QTAIM/CCFDF

Tal como visto no Capítulo II, será feito o particionamento dos dados de intensidades apresentados segundo o modelo *Charge–Charge Flux–Dipole Flux*. Contudo, realizar tal tarefa para todos os modos vibracionais dessas moléculas, ainda que factível, seria absolutamente desnecessário visto que vários dos modos normais das moléculas maiores (os modos de torção, por exemplo), quase nada importam para a nossa análise do grupo carbonila. Além disso, a quantidade de dados apresentados nas tabelas crescerá de forma astronômica.

**Tabela 4.** Partição CCFDF para as intensidades de absorção dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, em nível MP2/6–311++G(3d,3p), em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	C <sup>2</sup>	CF <sup>2</sup>	DF <sup>2</sup>	2xCxCF	2xCxDF	2xCFxDF	Total
CO	172,3	348,2	133,0	-489,8	302,8	-430,5	36,0
F <sub>2</sub> CO	497,6	517,5	441,4	-1014,9	937,3	-955,8	423,1
Cl <sub>2</sub> CO	192,9	143,6	237,0	-332,8	427,6	-368,8	299,4
Br <sub>2</sub> CO	142,7	55,8	156,5	-178,5	298,8	-186,9	288,4
HFCO	277,8	302,5	310,5	-568,8	511,3	-581,8	251,4
HCICO	178,5	198,4	182,7	-312,2	358,0	-284,8	320,7
HBrCO	157,6	243,9	142,8	-213,6	298,3	-235,2	393,9
HCOOH	369,4	370,9	349,2	-739,0	676,3	-691,0	335,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	727,2	718,6	513,7	-1445,8	1222,0	-1214,6	521,2
CH <sub>3</sub> COOH	353,8	344,4	326,7	-652,5	586,6	-661,6	297,5
Acetona	143,4	159,4	142,3	-302,4	285,5	-300,9	127,3
Acetaldeído	145,8	176,6	133,7	-290,7	268,2	-303,7	130,0
Formaldeído	137,3	183,4	102,6	-317,4	237,4	-274,4	69,0
Glicolaldeído	133,0	201,2	155,5	-291,5	255,9	-353,6	100,4
Glioxal	284,1	541,0	316,9	-756,6	570,9	-827,1	129,1
Metilglioxal	269,4	492,8	323,4	-718,0	574,9	-797,1	145,4
Diacetil	269,1	497,6	336,0	-731,7	597,3	-810,0	158,3

**Tabela 5.** Partição CCFDF para as intensidades de absorção dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, em nível QCISD/cc–pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	C <sup>2</sup>	CF <sup>2</sup>	DF <sup>2</sup>	2xCxCF	2xCxDF	2xCFxDF	Total
CO	210,3	213,2	68,8	-423,5	240,5	-242,2	67,1
F <sub>2</sub> CO	611,2	444,0	301,9	-1041,9	859,1	-732,2	442,2
Cl <sub>2</sub> CO	237,8	90,6	139,6	-293,6	364,3	-224,8	313,9
Br <sub>2</sub> CO	183,7	25,1	79,0	-135,8	240,9	-89,1	303,8
HFCO	330,5	265,0	244,3	-571,2	475,3	-483,9	260,1
HCICO	209,8	148,2	110,3	-270,7	302,3	-176,7	323,2
HBrCO	187,1	208,8	91,5	-177,3	254,2	-179,4	384,8
HCOOH	421,5	323,7	269,7	-732,2	613,7	-565,6	330,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	855,3	650,3	348,0	-1491,6	1090,9	-951,1	501,9
CH <sub>3</sub> COOH	420,1	304,7	255,7	-614,0	471,3	-543,7	294,1
Acetona	173,6	104,1	85,1	-268,8	242,9	-188,1	148,8
Acetaldeído	168,4	125,2	98,6	-246,0	225,1	-221,7	149,5
Formaldeído	153,9	130,3	64,3	-283,2	199,0	-183,0	81,2
Glicolaldeído	151,0	136,7	96,2	-241,0	204,8	-229,3	118,4
Glioxal	331,2	358,0	188,2	-647,2	455,2	-517,7	167,8
Metilglioxal	326,4	316,4	178,6	-633,8	465,0	-472,7	179,9
Diacetil	327,1	305,0	182,0	-630,8	484,8	-464,5	203,5

Sendo assim, as Tabelas 4 e 5 mostram os dados da partição CCFDF apenas para intensidades do estiramento da carbonila nas moléculas analisadas, em níveis MP2/ e QCISD/, respectivamente. Nas duas tabelas, além da subsequente discussão, será usada a notação inglesa das contribuições para facilitar as suas identificações conforme a sigla original do modelo QTAIM/CCFDF.

A comparação entre os resultados obtidos através de dois níveis de teoria usualmente é apenas uma comparação relativa, ainda que, considerando os dois níveis empregados neste trabalho, os resultados no nível QCISD/ sejam considerados superiores aos respectivos resultados no nível MP2/ na maioria das vezes. Sendo assim, a precisão individual de cada método é melhor avaliada quando comparada diretamente com a referência experimental ou com algum nível de teoria considerado *benchmark* na área, como seriam os níveis FullCI/CBS ou CCSD(T)/CBS. Para as intensidades totais, calculadas pelo programa Gaussian, é difícil encontrar tais tendências, mas as contribuições CCFDF e CCTCP mostram esse tipo de comportamento de modo muito claro e, dessa forma, ajudam a entender como cada nível de teoria procura descrever o fenômeno vibracional no conjunto de moléculas. De modo geral, os resultados dos dois níveis de teoria respeitam mutuamente as mesmas tendências quando particionam a intensidade total em contribuições, embora calculem valores numéricos diferentes para cada uma delas; em outras palavras, as contribuições CCFDF que dominam a intensidade de um determinado modo são, para os dois níveis de teoria, as mesmas em praticamente todos os casos.<sup>4</sup> Esse resultado, embora aparentemente trivial, é absolutamente essencial para tal tipo de análise, tanto do ponto de vista conceitual quanto do ponto de vista operacional.

Conceitualmente, se dois níveis de teoria descrevem de modo bastante semelhante um mesmo fenômeno, então há um indicativo de que as observações feitas com base nos resultados dos dois níveis devem ser, de fato, resultado do próprio comportamento do sistema ao invés de serem artifícios dos cálculos. Quanto mais níveis de teoria diferentes forem confrontados (e quanto mais diferentes forem estes níveis) sem que a interpretação geral dos seus resultados mude, mais válida deverá ser esta hipótese. Isso é bastante oportuno no caso de os resultados não poderem ser obtidos nos dois níveis conhecidos, pois ainda que se

---

<sup>4</sup> O único caso onde houve notável desacordo nas contribuições calculadas nos dois níveis de teoria é o ácido acético. Por isso, para esta molécula, os dados apresentados foram recalculados no nível QCISD/aug-cc-pVTZ, e o comportamento dos resultados deste nível concorda com as demais moléculas estudadas.

execute apenas o cálculo no nível mais simples, podemos confiar que seus resultados devem concordar, em essência, com os resultados do nível mais robusto. Isso significa que se determinado cálculo não pode ser concluído no nível de teoria ideal desejado, mas sim em um nível mais simples cuja interpretação seja semelhante, isso nos permite avaliar com segurança os resultados por meio do nível de teoria mais simples sem correr riscos.

Observando apenas os valores impressos nas Tabelas 4 e 5, vemos que nenhuma contribuição CCFDF pode ser, *a priori*, desprezada, pois basicamente todas, em todas as moléculas, possuem magnitudes relevantes quando comparadas às intensidades totais das bandas. Além disso, em quase todos os casos a contribuição de menor magnitude para o estiramento da carbonila em uma molécula é, pelo menos, comparável com a intensidade total do modo, ao passo que a grande maioria das contribuições possui magnitude maior que a intensidade total (em módulo). As quatro moléculas cloradas e bromadas ( $\text{Cl}_2\text{CO}$ ,  $\text{Br}_2\text{CO}$ ,  $\text{HClCO}$  e  $\text{HBrCO}$ ) são aquelas onde há contribuições CCFDF ( $\text{CF}^2$  e  $\text{DF}^2$ ) que individualmente mais diferem da intensidade total do modo vibracional. Também são estas moléculas as únicas onde a contribuição *charge*,  $\text{C}^2$ , possui magnitude menor que a intensidade total do estiramento da carbonila; no caso  $\text{HBrCO}$ , no nível MP2/ a parcela *charge* possui apenas  $157 \text{ km mol}^{-1}$ , menos da metade da intensidade total da banda, que é  $393 \text{ km mol}^{-1}$ . Na maior parte das moléculas, *todas* as contribuições possuem, em módulo, valor maior que a intensidade total do modo vibracional. Isso traz à tona a constatação de que, quando interpretamos intensidades no infravermelho como consequências de mudanças na estrutura eletrônica molecular, talvez as mudanças sejam de fato muito maiores do que aquelas imaginadas observando-se apenas o valor total de intensidade de uma banda. Tal conclusão é absolutamente inacessível observando-se apenas dados totais de intensidades no infravermelho.

Os dois níveis de teoria diferem de modo sistemático no valor absoluto das contribuições, ainda que as tendências gerais concordem entre si. Vê-se que, em todos os casos avaliados, a contribuição  $\text{C}^2$  calculada em nível QCISD/ é mais intensa que a sua análoga calculada em MP2/. Em contrapartida, em todos os casos os termos de fluxos,  $\text{CF}^2$  e  $\text{DF}^2$ , possuem magnitude menor quando calculados em nível QCISD/ do que em nível MP2/. Da mesma forma, para quase todos os dados calculados no nível QCISD/ a interação  $2\text{x}\text{C}\text{x}\text{CF}$  é menor, em magnitude, que a mesma interação calculada no nível MP2/, e as exceções são  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{F}_2\text{CO}$  e  $\text{HFCO}$ , embora para este último a diferença seja bastante pequena (apenas 3

km mol<sup>-1</sup>). Já para o termo de interação 2xCxDF, todos os valores obtidos no nível QCISD/ são menores, em magnitude, que os respectivos calculados em nível MP2/.

Quando comparamos as moléculas entre si com base nas semelhanças entre seus átomos e suas estruturas, são várias as observações que podem ser feitas. Nota-se que o conjunto de moléculas estudado é riquíssimo em informações e, mesmo não sendo tão grande, fornece vários tipos de comportamento bem determinados. É possível citar, por exemplo:

- Tanto a intensidade total de um modo normal vibracional como também as suas contribuições CCFDF possuem magnitudes mais altas quando observadas em moléculas dotadas de ligações mais polares (F<sub>2</sub>CO e H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, por exemplo). Esse fato sugere que as cargas atômicas podem ter papel central na determinação desses valores, e que podem existir tendências relacionadas à eletronegatividade dos átomos ligados à carbonila;
- A diferença na polaridade das ligações, relacionada com a diferença de eletronegatividade dos átomos ligados à carbonila, parece também ser reproduzida quantitativamente nas diferenças de magnitude das intensidades totais e suas contribuições. As diferenças entre cada uma das contribuições no F<sub>2</sub>CO e Cl<sub>2</sub>CO (que vão desde 374 até 682 km mol<sup>-1</sup>) são maiores que as respectivas diferenças entre Cl<sub>2</sub>CO e Br<sub>2</sub>CO (que variam entre 50 e 182 km mol<sup>-1</sup>), tal como ocorre com as diferenças nas eletronegatividades dos átomos de flúor, cloro e bromo (na escala de Pauling: 3,98, 3,16 e 2,96, respectivamente). O mesmo ocorre nas diferenças das intensidades totais da banda da carbonila nestas mesmas moléculas;
- Quando se observam as moléculas de glioxal, metilglioxal e diacetil, que são provavelmente os sistemas mais semelhantes entre si do conjunto todo, também percebe-se que suas contribuições são muito similares, e o mesmo ocorre para suas intensidades totais; as diferenças não são maiores do que 25 km mol<sup>-1</sup>, e as cargas nessas moléculas são essencialmente idênticas. As moléculas de acetaldeído e glicolaldeído diferem entre si apenas por um hidrogênio no lugar de uma hidroxila, de modo que suas contribuições também são muito parecidas; a maior diferença é de 31 km mol<sup>-1</sup> para a intensidade total (no nível QCISD/), e todas as outras parcelas diferem entre si por menos de 20 km mol<sup>-1</sup> (apenas 15% do total).
- Tal como o par acetaldeído-glicolaldeído, as moléculas de acetaldeído e ácido acético também diferem apenas por um hidrogênio trocado por uma hidroxila. No entanto,

- como agora a troca é feita diretamente no átomo de carbono da carbonila, as variações nas contribuições CCFDF e também na intensidade total são dramáticas. Todas as contribuições CCFDF são maiores por um fator de 2 no ácido em relação ao aldeído.
- O par de moléculas acetaldeído–acetona também difere por grupos ligados diretamente à carbonila, mas nesse caso troca-se um hidrogênio por uma metila. Como as eletronegatividades do carbono metílico e do hidrogênio são parecidas, as intensidades e também as contribuições CCFDF quase não mudam de uma molécula para outra. Comparando isso com o caso acetaldeído–ácido acético, mencionado anteriormente, vemos que a eletronegatividade dos átomos ligados diretamente à carbonila é determinante para a descrição de suas intensidades;
  - Observando as contribuições CCFDF nas moléculas HXCO, vemos que quase todas elas decrescem seus valores no sentido HFCO > HCICO > HBrCO. A única que não se comporta claramente segundo essa ordem é o termo *charge flux*,  $CF^2$ , que cresce nessa ordem no nível MP2/, e possui comportamento anômalo no nível QCISD/. O fato de quase todas as contribuições decrescerem quando o substituinte passa de flúor para cloro ou bromo é curioso, pois as intensidades totais das moléculas crescem na ordem absolutamente oposta, ou seja, HFCO < HCICO < HBrCO. Neste caso parece haver uma contribuição fundamental da coordenada normal para as intensidades. Embora a eletronegatividade diminua nesta ordem, a diferença de massa entre o halogênio e o hidrogênio cresce no mesmo sentido do aumento da intensidade, e a consequência mecânica desta diferença é marcante. Quando o flúor está ligado ao grupo CHO, o estiramento da carbonila acontece basicamente ao longo do eixo internuclear C=O, mas o mesmo não ocorre no HBrCO, pois a muito maior massa do átomo de bromo o faz ficar quase parado no espaço, em detrimento de grandes movimentações dos outros átomos. Como, no entanto, essa movimentação não pode alterar nem o momento angular nem o linear da molécula (condições de Eckart), a carbonila passa então a vibrar um pouco deslocada em relação ao eixo internuclear C=O, criando assim uma nova componente para a derivada do momento dipolar, perpendicular à principal. É esta nova componente, que é maior quanto maior for a massa do halogênio ligado, a responsável pelo aumento da intensidade na ordem inversa ao aumento da eletronegatividade do halogênio (e, portanto, ordem inversa ao aumento da polaridade das ligações C–X);

- Os ácidos fórmico e acético possuem intensidades e contribuições muito parecidas, algo que pode estar relacionado à semelhança de suas estruturas; ambos diferem apenas em um grupo metila comparado a um hidrogênio. Já o ácido carbônico possui quase todas as contribuições CCFDF relacionadas cerca do dobro das contribuições do ácido fórmico, exceto pelo termo  $DF^2$ . Isso está de acordo com a diferença (por um fator de 2) entre as contribuições do acetaldeído e do ácido acético (que também diferem por um hidrogênio e uma hidroxila ligados à carbonila);
- Mesmo que as intensidades totais de algumas moléculas sejam relativamente baixas, como são os casos de metilglioxal e diacetil, suas contribuições CCFDF podem atingir valores com magnitudes muito altas. Para estas duas moléculas, as contribuições (inclusive o termo *charge*,  $C^2$ ) são até mais intensas do que as respectivas contribuições nas moléculas  $Cl_2CO$  e  $Br_2CO$ , cujas intensidades totais são o dobro das suas. Esse é outro exemplo de informação absolutamente inacessível quando se estudam apenas os valores totais de intensidades, sejam eles calculados ou experimentais;
- As moléculas  $F_2CO$ ,  $H_2CO_3$  e  $HClCO$  são isoeletrônicas entre si; nota-se, no entanto, que as semelhanças nas contribuições CCFDF para  $F_2CO$  e  $H_2CO_3$  são muito maiores que as semelhanças entre qualquer destas duas e  $HClCO$ . Apesar de diferentes estruturas,  $F_2CO$  e  $H_2CO_3$  (na configuração *cis-cis*, ou seja, os dois hidrogênios da hidroxila voltados à carbonila, e todos os átomos no mesmo plano) possuem o mesmo grupo pontual,  $C_{2v}$ , ao passo que o  $HClCO$  pertence ao grupo  $C_s$ . A falta dos elementos  $C_2$  e  $\sigma_v$  nesse grupo cria condições bastante diferentes para o movimento da estrutura molecular nessa molécula, e essa diferença é determinante na definição dos eixos Cartesianos que conterão derivadas não nulas do momento dipolar molecular.

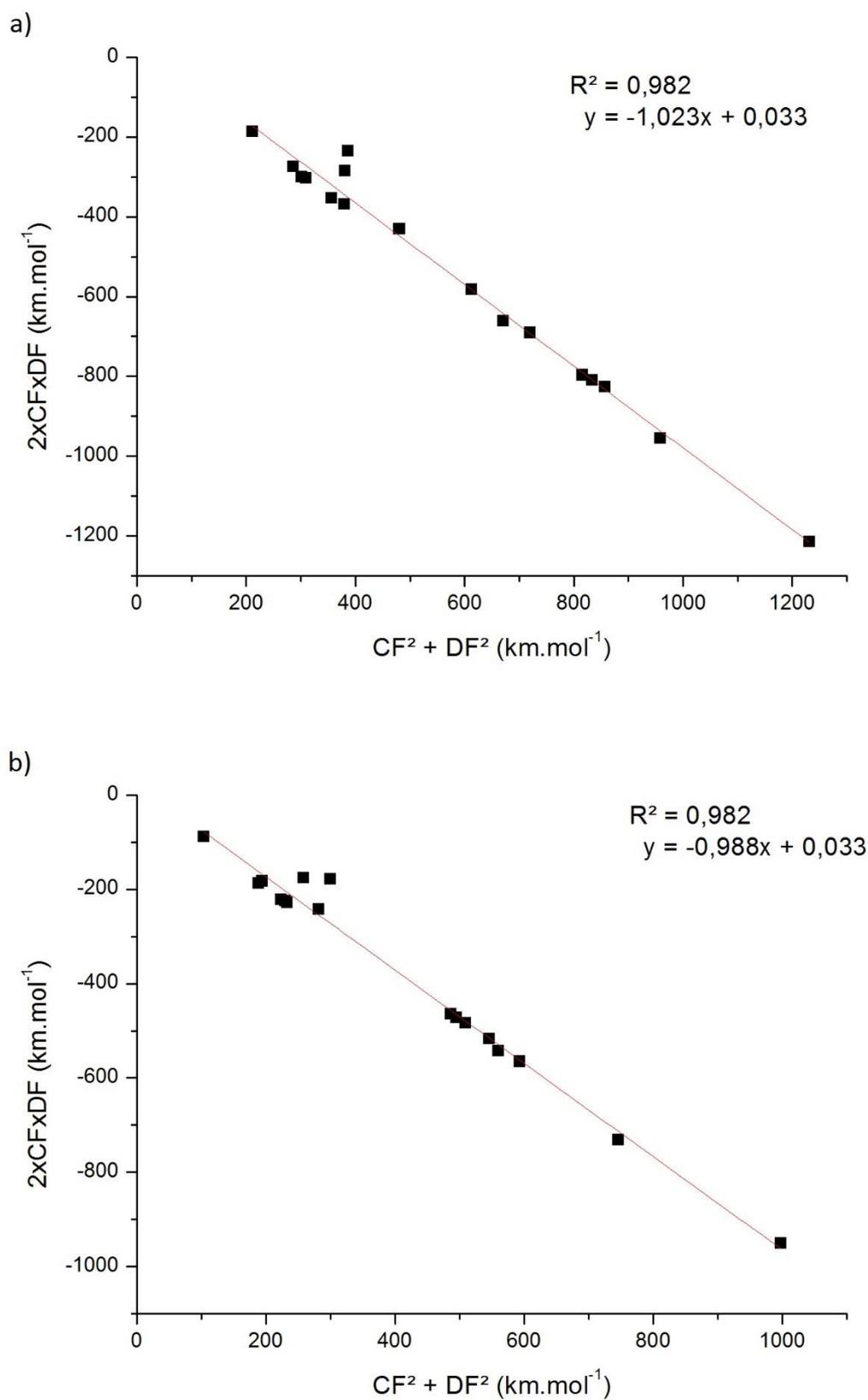
Todas as afirmações feitas são válidas para ambos os níveis de teoria, diferindo, talvez, em relação a alguns valores numéricos apresentados. Vemos, assim, que a indagação de Galabov *et al.*<sup>65</sup> a respeito do motivo pelo qual as intensidades variam muito mais que as frequências é absolutamente pertinente.

Sendo as magnitudes das contribuições CCFDF maiores que a intensidade total do estiramento da carbonila em quase todos os casos observados, percebemos que é preciso atenção no ato de interpretar as intensidades em função das características eletrônicas das moléculas. De fato, de todas as observações feitas nas últimas páginas, grande parte delas

falava sobre as tendências relacionadas às ordens relativas de eletronegatividade, estando algumas tendências seguindo a ordem prevista de eletronegatividade (intensidades maiores em moléculas mais polares), enquanto outras orientavam-se contrárias. Independentemente de as tendências irem a favor ou não da ordem eletronegatividade, vemos que essa propriedade periódica parece ter importância central na determinação das tendências, pois se relaciona com grande parte delas. Haja vista que a eletronegatividade deve influenciar diretamente nas cargas atômicas dos átomos em uma molécula, vemos que as cargas devem também possuir papel de destaque na determinação das intensidades deste modo vibracional. Mesmo que a comunidade científica não mostre acordo sobre um modelo inequívoco de cargas atômicas ou uma escala de eletronegatividades, nos parece sensato concluir que, supondo que estes existam, o reexaminar das tabelas anteriores através deles vai manter-se coerente com o que acabou de ser apresentado.

Um aspecto muito bem conhecido a respeito das tendências encontradas nas contribuições CCFDF é que, dentre todas as moléculas já estudadas por este modelo até hoje, quase todas apresentaram uma correlação bastante negativa entre a soma dos dois termos de fluxo,  $CF^2 + DF^2$ , e a interação cruzada entre estes dois termos,  $2 \times CF \times DF$ . Apenas moléculas muito peculiares, como o  $BF_3$ , não apresentaram tal característica. Observando os dados das Tabelas 4 e 5, vemos que isso deve ser verdade para o conjunto de moléculas desta tese também, com pequenos desvios em relação ao cancelamento absoluto de uma parcela em relação à outra. A melhor maneira de verificar isso é expondo estes dados em um gráfico, o que foi feito na Figura 4.1.

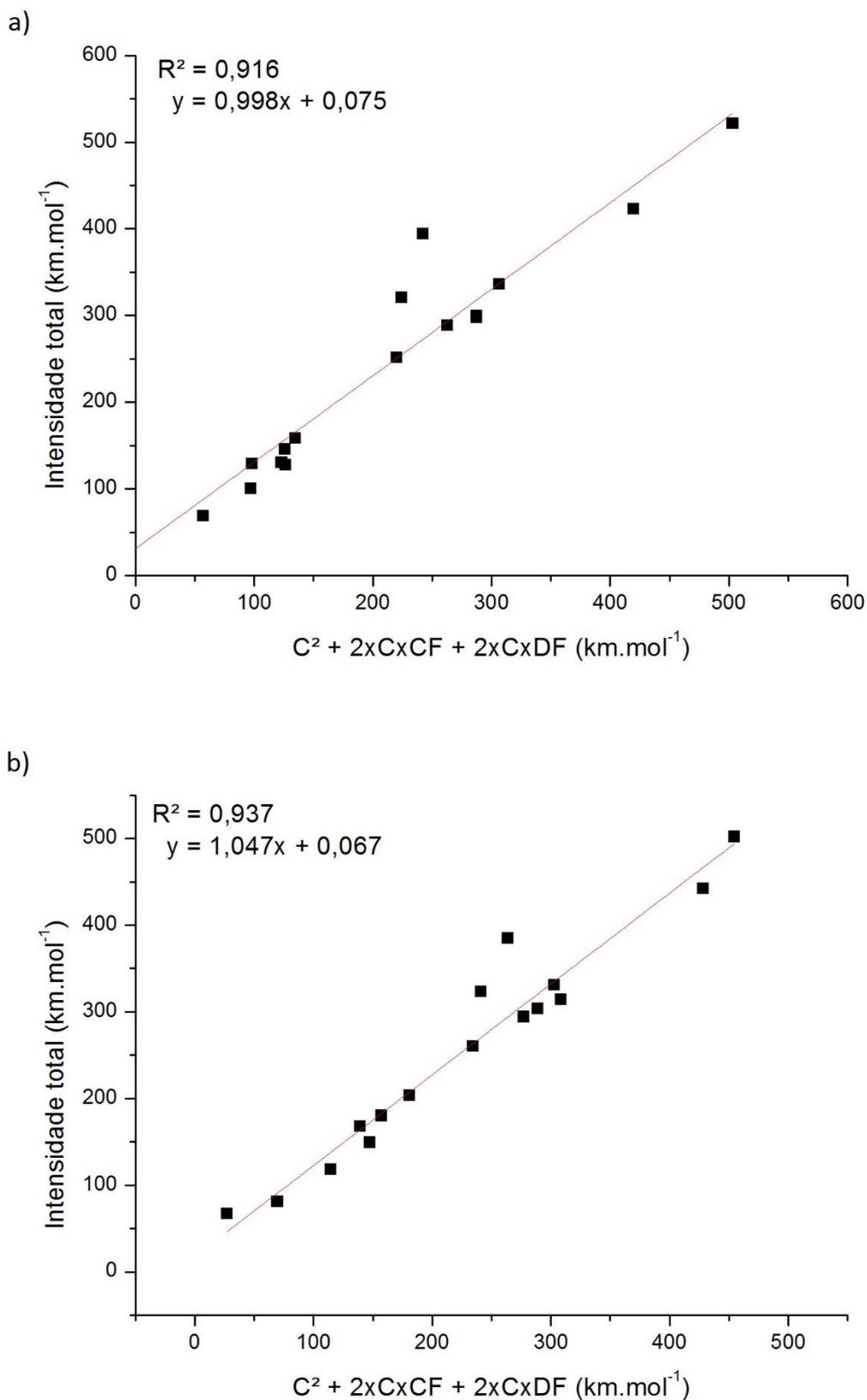
Conceitualmente, podemos explicar isso através de mecanismo de relaxação experimentado pela densidade eletrônica em resposta à própria dinâmica nuclear no movimento vibracional. Wilson, Decius e Cross já haviam apontado, em seu livro<sup>66</sup>, que as cargas nos átomos de uma molécula vibrando deveriam ser função das suas posições no espaço, ou seja, elas deveriam ter seus valores continuamente alterados à medida que esses átomos se deslocassem no espaço ao longo das coordenadas normais. Na ótica CCFDF, durante a vibração cria-se um *charge flux*,  $CF$ , em alguma direção na molécula, fruto do deslocamento da densidade eletrônica que acompanha os deslocamentos atômicos; em resposta à ele, observamos um correspondente *dipole flux*,  $DF$ , com orientação oposta, interpretado como uma relaxação da densidade eletrônica em resposta ao *charge flux* inicial.



**Figura 4.1.** Correlação entre a soma dos fluxos ( $CF^2 + DF^2$ ) e a interação entre eles ( $2xCFxDF$ ) para os níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).

Os sinais algébricos, quaisquer que sejam individualmente, deverão ser opostos entre si. Dessa forma, a interação entre os dois será sempre negativa, e seus termos quadráticos puros serão sempre positivos, tal como visto. Esse comportamento é bastante bem ajustado, como visto pelo coeficiente angular da reta (próximo de  $-1$ ), o que significa que as quantidades nos dois eixos tendem, juntas, ao quase perfeito cancelamento. Essa é a razão pela qual as contribuições CCFDF possuem valores usualmente mais altos que a própria intensidade total do modo vibracional; embora as contribuições sejam muito intensas, o cancelamento delas entre si torna a intensidade total, "líquida", muito menor. O cancelamento mútuo dos termos  $CF^2$ ,  $DF^2$  e  $2xCFxDF$  faz com que a intensidade seja bem descrita apenas com uso dos outros termos, o que é mostrado na Figura 4.2.

A Figura 4.2 mostra muito claramente como apenas três das seis contribuições CCFDF originais conseguem descrever praticamente toda a intensidade do estiramento da carbonila nas diferentes moléculas estudadas. Dado que elas são, todas, relacionadas com a carga, reforça-se a afirmação de que este termo é o principal na descrição adequada das intensidades do estiramento da carbonila. Isso é bastante interessante, pois as estruturas químicas, simetrias e tipos de átomos variam abundantemente no grupo estudado, mas o perfil das contribuições é bastante semelhante entre as diferentes moléculas.



**Figura 4.2.** Correlação entre a intensidade total do estiramento C=O e a soma das parcelas  $C^2 + 2xCxCF + 2xCxDF$  para os níveis de teoria MP2/6–311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc–pVTZ (b).

### IV.3 Estiramento da carbonila: partição QTAIM/CCTCP

A ideia de que alguns termos se cancelam e não contribuem efetivamente para a intensidade total observada experimentalmente é muito melhor observada quando os termos CCFDF são agrupados segundo o modelo *Charge–Charge Transfer–Counterpolarization*, ou CCTCP (Eq. 22, pág. 34). De fato, os termos plotados na Figura 4.1 formam, juntos, a chamada parcela CTCP<sup>2</sup> do modelo, e dado que a correlação negativa é altamente significativa, é de se esperar que em todos os casos analisados os valores para este termo sejam bastante baixos. Nas Tabelas 6 e 7 os dados análogos aos das Tabelas 4 e 5, mas segundo a partição CCTCP, são apresentados.

**Tabela 6.** Partição CCTCP para as intensidades dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, calculadas em nível MP2/6–311++G(3d,3p), em km mol<sup>-1</sup>.

Molécula	C <sup>2</sup>	CTCP <sup>2</sup>	2xCxCTCP	Total
CO	172,3	50,8	-187,1	36,0
F <sub>2</sub> CO	497,6	3,1	-77,6	423,1
Cl <sub>2</sub> CO	192,9	11,7	94,7	299,4
Br <sub>2</sub> CO	142,7	25,4	120,4	288,4
HFCO	277,8	31,1	-57,5	251,4
HCICO	178,5	96,4	45,8	320,7
HBrCO	157,6	151,5	84,8	393,9
HCOOH	369,4	29,1	-62,7	335,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	727,2	17,7	-223,8	521,2
CH <sub>3</sub> COOH	353,8	9,5	-65,9	297,5
Acetona	143,4	0,8	-16,9	127,3
Acetaldeído	145,8	6,7	-22,5	130,0
Formaldeído	137,3	11,7	-80,0	69,0
Glicolaldeído	133,0	3,1	-35,6	100,4
Glioxal	284,1	30,7	-185,8	129,1
Metilglioxal	269,4	19,1	-143,1	145,4
Diacetil	269,1	23,7	-134,4	158,3

**Tabela 7.** Partição CCTCP para as intensidades dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, calculadas em nível QCISD/cc-pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	$C^2$	CTCP <sup>2</sup>	2xCxCTCP	Total
CO	210,3	39,8	-183,0	67,1
F <sub>2</sub> CO	611,2	13,7	-182,7	442,2
Cl <sub>2</sub> CO	237,8	5,4	70,7	313,9
Br <sub>2</sub> CO	183,7	15,0	105,1	303,8
HFCO	330,5	25,5	-95,8	260,1
HCICO	209,8	81,9	31,6	323,2
HBrCO	187,1	120,9	76,8	384,8
HCOOH	421,5	27,8	-118,6	330,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	855,3	47,3	-400,7	501,9
CH <sub>3</sub> COOH	420,1	16,7	-142,7	294,1
Acetona	173,6	1,1	-25,9	148,8
Acetaldeído	168,4	2,1	-20,9	149,5
Formaldeído	153,9	11,5	-84,3	81,2
Glicolaldeído	151,0	3,6	-36,2	118,4
Glioxal	331,2	28,5	-191,9	167,8
Metilglioxal	326,4	22,2	-168,8	179,9
Diacetil	327,1	22,4	-146,1	203,5

O que estava sendo dito imediatamente antes das Tabelas 6 e 7 é prontamente confirmado por elas. Vemos que a correlação bastante negativa encontrada na Figura 4.1 resulta em um termo CTCP<sup>2</sup> quase nulo nas moléculas estudadas, em ambos os níveis de teoria; para a acetona, tal observação é inegável. A correlação negativa entre as interações 2xCxCF e 2xCxDF também ocasionam a diminuição da relevância do termo 2xCxCTCP, que agora é menos intenso, em geral, que a intensidade total. Sendo assim, o termo de carga passa a dominar sozinho toda a intensidade do estiramento da carbonila. Sua magnitude ultrapassa com folga, em todos os casos, a contribuição de interação 2xCxCTCP, e esta, por sua vez, faz o mesmo com a contribuição CTCP<sup>2</sup>. Isso mostra que, embora nas Tabelas 4 e 5 todos os termos fossem importantes na descrição da intensidade do estiramento da carbonila, o reagrupamento deles segundo um modelo diferente modifica bastante a interpretação das contribuições segundo suas importâncias para aquele modo vibracional. Contudo, isso não significa que a interpretação dada pelo modelo CCFDF tenha menor valor ou seja fisicamente menos coerente do que aquela obtida pelo modelo CCTCP. O correto, no entanto, é empregar

os dois modelos como complementares um do outro, de modo a obter-se a descrição mais completa e robusta possível dos efeitos eletrônicos envolvidos na vibração molecular. Também aqui podemos apontar um número de observações sobre os dados das Tabelas 6 e 7:

- O termo *charge*,  $C^2$ , domina completamente as intensidades do estiramento da carbonila segundo o modelo CCTCP, o que já difere bastante da abordagem CCFDF, onde não havia nenhuma contribuição muito superior às outras. Além disso, os únicos casos onde essa parcela ( $C^2$ ) não é maior que a intensidade total do modo vibracional são as moléculas cloradas e bromadas:  $\text{Cl}_2\text{CO}$ ,  $\text{Br}_2\text{CO}$ ,  $\text{HCICO}$  e  $\text{HBrCO}$ ;
- Enquanto praticamente todos os valores das contribuições CCFDF nas Tabelas 4 e 5 são grandes, agora apenas  $\text{HCICO}$  e  $\text{HBrCO}$  possuem contribuições CTCP com considerável magnitude, enquanto nos outros casos essa parcela limita-se a exibir apenas de 10 a 20% da intensidade total do modo. Essas são justamente as moléculas que mais fogem da reta apresentada na Figura 4.1, mostrando que, por algum motivo, o cancelamento entre os fluxos não é eficiente para elas;
- Quase todas as moléculas apresentam comportamento parecido para a interação  $2x\text{CxCCTCP}$ , ou seja, esse termo tem valor negativo e magnitude intermediária aos outros dois termos ( $C^2$  e  $\text{CTCP}^2$ ). Novamente, as únicas moléculas onde o termo de interação não possui sinal negativo são as moléculas com átomos de cloro e bromo; tais observações parecem bastante fundamentais para esses dois átomos e inspiram atenção especial ao estudo das moléculas que os contêm;
- Para a série  $\text{X}_2\text{CO}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), as contribuições CCFDF seguem a ordem prevista pela eletronegatividade, ou seja, quanto maior for esta propriedade para os átomos ligados à carbonila, mais intensa será a contribuição. Voltando às Tabelas 4 e 5 (pág. 56), vemos que não só o termo *charge*,  $C^2$ , mas também os fluxos e as interações são maiores no  $\text{F}_2\text{CO}$ , e todas as contribuições decaem nas passagens para  $\text{Cl}_2\text{CO}$  e  $\text{Br}_2\text{CO}$ . Agora, no modelo CCTCP, quanto menor a intensidade do termo *charge* para esta série (em função de uma menor eletronegatividade nos substituintes), maior é a grandeza do termo  $2x\text{CxCCTCP}$ , enquanto o termo  $\text{CTCP}^2$  permanece razoavelmente inalterado. Isso mostra que o comportamento combinado dos termos ( $2x\text{CxCCTCP}$ ,  $2x\text{CxCDF}$  e  $2x\text{CFxDF}$ ) é diferente do comportamento deles quando analisadas separadamente. No  $\text{F}_2\text{CO}$ , a interação  $2x\text{CxCCTCP}$  possui sinal negativo e subtrai intensidade da parcela de carga,

que é bastante intensa (497 e 611  $\text{km mol}^{-1}$  em MP2/ e QCISD/, respectivamente). Já no  $\text{Cl}_2\text{CO}$  e  $\text{Br}_2\text{CO}$ , a parcela *charge* compreende apenas algo próximo a  $\frac{1}{3}$  da sua análoga no  $\text{F}_2\text{CO}$ , mas como a interação  $2x\text{CxCxCTCP}$  possui agora sinal *positivo*, ela passa a reforçar a intensidade do termo *charge*, resultando em uma intensidade total bem mais próxima da intensidade total no  $\text{F}_2\text{CO}$  (pouco mais de 400  $\text{km mol}^{-1}$  no  $\text{F}_2\text{CO}$  contra  $\sim 300$   $\text{km mol}^{-1}$  para  $\text{Cl}_2\text{CO}$  e  $\text{Br}_2\text{CO}$ ). Essa interpretação não era tão clara nas Tabelas 4 e 5 em virtude da quantidade maior de dados e do fato de os padrões de cancelamento de sinais não serem tão evidentes quanto agora;

- Voltando ao curioso comportamento das contribuições para as moléculas  $\text{HXCO}$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), vemos que, se antes os valores absolutos das contribuições decresciam na ordem  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$  para cinco de seis contribuições CCFDF enquanto a intensidade total do estiramento nessas moléculas crescia na ordem  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ , isso não ocorre agora. Por exemplo, percebe-se que, enquanto nas moléculas  $\text{X}_2\text{CO}$  a intensidade total do estiramento da carbonila aumenta ao longo série de substituintes  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{H}$ , de acordo com a ideia de que a eletronegatividade dos átomos terminais (e, portanto, suas cargas atômicas) determina a intensidade total, exatamente o oposto é observado para a mesma série quando  $\text{HFCO}$ ,  $\text{HCICO}$  e  $\text{HBrCO}$  são examinados. A parcela *charge*, no entanto, não mudou; ela continua diminuindo na série  $\text{HFCO} > \text{HCICO} > \text{HBrCO}$ , e por fatores bastante grandes (no  $\text{HFCO}$  o termo  $\text{C}^2$  é mais de 100  $\text{km mol}^{-1}$  mais intenso que o mesmo termo nas moléculas  $\text{HCICO}$  e  $\text{HBrCO}$ ). Contudo, é muito fácil perceber que a grande diferença agora concerne as contribuições  $2x\text{CxCxCTCP}$  e principalmente  $\text{CTCP}^2$ ; para estas moléculas, a intensidade total cresce à medida que a magnitude positiva desses dois termos cresce também. Observando os dados da Tabela 6, vê-se que para o  $\text{HFCO}$  o termo  $\text{CTCP}^2$  é pequeno (31  $\text{km mol}^{-1}$ ) e a interação  $2x\text{CxCxCTCP}$  é negativa ( $-57$   $\text{km mol}^{-1}$ ); por outro lado, para o  $\text{HCICO}$  o termo  $\text{CTCP}^2$  já é maior (96  $\text{km mol}^{-1}$ ), assim como a interação  $2x\text{CxCxCTCP}$  (45  $\text{km mol}^{-1}$ ), que passa a ser positiva ao invés de negativa. No  $\text{HBrCO}$  essas diferenças são ainda mais expressivas, estando o termo  $\text{CTCP}^2$  acima de 150  $\text{km mol}^{-1}$  e o termo de interação além dos 80  $\text{km mol}^{-1}$ . Comparando  $\text{HBrCO}$  e  $\text{HFCO}$  no nível MP2/, a diferença entre o termo  $\text{CTCP}^2$  das duas moléculas (31 vs. 151  $\text{km mol}^{-1}$ ) mais a diferença nas interações ( $-57$  vs. 84  $\text{km mol}^{-1}$ ) favorece a intensidade do  $\text{HBrCO}$  em surpreendentes 261  $\text{km mol}^{-1}$ . Isso também é evidente quando observamos a diferença entre a intensidade total e o termo *charge*

- nas duas espécies ( $A_{TOTAL} - A_{C^2}$ ): para o HFCO o resultado é  $-26 \text{ km mol}^{-1}$ , enquanto para o HBrCO é  $236 \text{ km mol}^{-1}$ . As mesmas conclusões podem ser obtidas para os resultados obtidos no nível QCISD/, apresentados na Tabela 7. Cloro e principalmente bromo destacam-se com ricas observações para os modelos CCFDF e CCTCP;
- As três moléculas dicarboniladas mostram notável semelhança em todas as suas contribuições CCTCP. Isso evidencia o quão próximas estão suas estruturas de uma situação que permita a transferibilidade relativa de propriedades, mesmo sabendo que a transferibilidade absoluta é um limite inatingível<sup>29,28</sup>. Contudo, é curioso que o glioxal seja, das três moléculas, a que mais difere das outras duas, quando se esperava que o metilglioxal exibisse tal característica por pertencer a um grupo de ponto ( $C_s$ ) diferente do grupo de ponto das outras duas ( $C_{2h}$ ). Isso não apenas não é o observado, como as contribuições de carga no metilglioxal e no diacetil são essencialmente idênticas, mesmo seus modos vibracionais tendo coordenadas normais que diferem mais entre si que as coordenadas normais de glioxal e diacetil;
  - A molécula de glioxal pode ser vista, a grosso modo, como duas unidades de formaldeído unidas pelos seus carbonos. Curiosamente, as contribuições CCTCP do glioxal relacionam-se muito bem com o dobro das mesmas contribuições para o formaldeído, e o mesmo ocorre para as intensidades totais. Isso sugere que uma característica de *building blocks* pode ser encontrada para as intensidades e suas contribuições CCTCP;
  - As moléculas de ácidos carboxílicos também guardam similaridades estruturais marcantes entre si, e isso também é verificado nas suas contribuições. De fato, os ácidos fórmico e acético diferem por muito pouco quanto aos seus comportamentos no modelo CCTCP, pois diferem por apenas um hidrogênio em relação à uma metila. No entanto, ambos diferem bastante do ácido carbônico, que possui duas hidroxilas ligadas diretamente à mesma carbonila. Já se esperava que o efeito da substituição de um hidrogênio (no ácido fórmico) por um grupo hidroxila (gerando o ácido carbônico) fosse maior que o respectivo efeito de substituição do hidrogênio por uma metila (gerando o ácido acético) em função das observações feitas no modelo CCFDF. Tal previsão é então comprovada quantitativamente e mostra a coerência existente entre os modelos;

- As diferenças mais marcantes no perfil das intensidades aparecem quando os substituintes diretos da carbonila são trocados por átomos ou grupos muito diferentes entre si. Se estes são átomos de carbono ou hidrogênio, como na acetona, acetaldeído, metilglioxal ou glicolaldeído, as intensidades concentram-se em uma faixa bastante bem determinada, próxima dos  $150 \text{ km mol}^{-1}$ . Porém, se os substituintes forem átomos mais eletronegativos, como os halogênios ou oxigênios de hidroxilas (formando carboxilas), as intensidades disparam para além dos  $300 \text{ km mol}^{-1}$ , ultrapassando os  $500 \text{ km mol}^{-1}$  no caso do ácido carbônico.
- Ainda que sempre menos intensa, a parcela de interação  $2x\text{CxCxCTCP}$  parece tão importante na determinação da intensidade total quanto a própria contribuição  $\text{charge}$ ,  $\text{C}^2$ . Isso acontece porque o termo  $\text{charge}$  é sempre positivo, enquanto a interação pode assumir valores positivos ou negativos. Sendo assim, se para duas moléculas os termos  $\text{charge}$  forem parecidos, mas o termo  $2x\text{CxCxCTCP}$  possuírem sinais diferentes, as intensidades totais das duas serão muito diferentes. Exemplificando, tanto HFCO quanto as moléculas dicarboniladas possuem contribuições  $\text{C}^2$  e  $\text{CTCP}^2$  bastante similares entre si, mas intensidades totais bastante diferentes. Nesses casos, toda a diferença nas intensidades totais reside na interação  $2x\text{CxCxCTCP}$ , que no HFCO corresponde a  $-57$  e  $-96 \text{ km mol}^{-1}$  (para MP2/ e QCISD/, respectivamente), e nas orgânicas ultrapassa em vários casos os  $-150 \text{ km mol}^{-1}$ . Nas quatro moléculas a interação possui sinal negativo e tende a suprimir a parcela  $\text{charge}$ , mais intensa.
- Na mesma linha,  $\text{H}_2\text{CO}$  e  $\text{Br}_2\text{CO}$  possuem mesma simetria e contribuições  $\text{C}^2$  e  $\text{CTCP}^2$  bastante semelhantes. Mas basta olhar a interação  $2x\text{CxCxCTP}$  nas duas moléculas (aproximadamente  $-80 \text{ km mol}^{-1}$  no  $\text{H}_2\text{CO}$  contra  $+110 \text{ km mol}^{-1}$  no  $\text{Br}_2\text{CO}$ ) para entender a porque as intensidades totais possuem mais de  $200 \text{ km mol}^{-1}$  de diferença. Isso, no entanto, não se refere apenas ao maior número de elétrons no  $\text{Br}_2\text{CO}$  (98 contra 30 no  $\text{H}_2\text{CO}$ ), pois já tinha sido notado que as contribuições CCFDF do formaldeído eram mais intensas que as respectivas contribuições no  $\text{Br}_2\text{CO}$ . Isso parece ser fruto da maior movimentação espacial dos hidrogênios (muito leves), ao passo que os átomos de bromo mal se movem;

As várias observações feitas mostram a riqueza de ideias provida pelas intensidades, tal qual mostram a versatilidade do conjunto de teste escolhido, capaz de fornecer tantas

observações em um rol não tão extenso de moléculas. No entanto, quais são os átomos mais ou menos responsáveis por isso tudo? O fato de seus comportamentos (eletrônicos e mecânicos) serem muito diferentes sugere que suas contribuições atômicas devam ser diferentes também.

#### IV.4 Estiramento da carbonila: contribuições atômicas

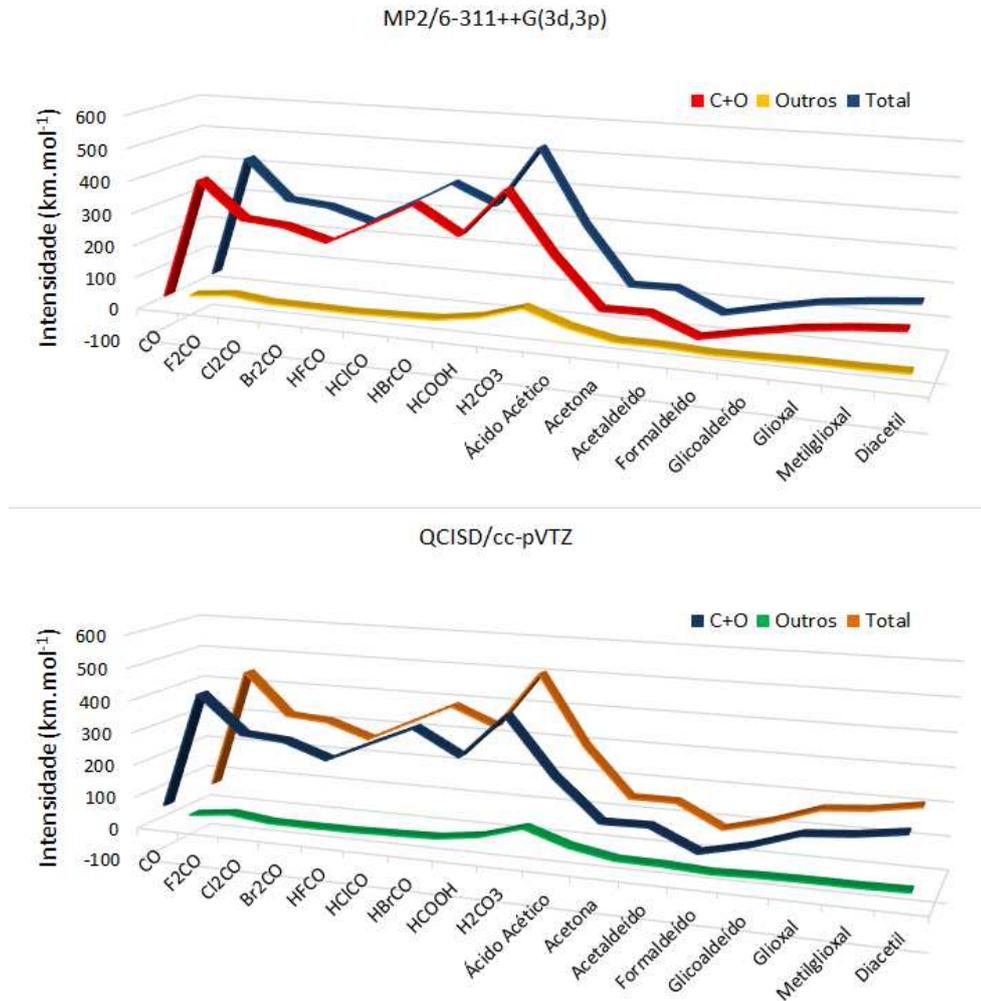
Visto que as moléculas do conjunto estudado nas últimas seções permitem diversos tipos de observações sobre suas partições CCFCF e CCTCP, é natural imaginar que os átomos que as compõem estão experimentando transformações semelhantes. Para avaliar tal afirmação usaremos o procedimento descrito no Capítulo II, subseção II.6 (pág. 34) para a partição atômica de intensidades no infravermelho, desenvolvido recentemente dentro de nosso grupo de pesquisa. A Tabela 8 traz as contribuições atômicas individuais do carbono e oxigênio para o estiramento da carbonila, em níveis MP2/ e QCISD/. Para facilitar a comparação com o a intensidade total do estiramento, ela também apresenta o quanto a intensidade de cada termo representa da intensidade total daquele modo, em termos percentuais, além da média entre os valores percentuais dos dois níveis de teoria. Toda a informação sobre os átomos que não sejam o carbono e oxigênio é reunida no termo "Subs.", referente aos substituintes ligados à carbonila. No caso das moléculas dicarboniladas, os dois átomos de carbono e os dois átomos de oxigênio estão representados conjuntamente, ou seja, foram somados.

**Tabela 8.** Partição atômica das intensidades dos estiramentos da carbonila nas moléculas selecionadas, em níveis MP2/6–311++G(3d,3p) e QCISD/cc–pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ , e percentuais representativos da intensidade total do estiramento da carbonila.

Molécula	Átomo	MP2/	% MP2/	QCISD/	% QCISD/	% média
<b>CO</b>	C	20,6	57,1%	38,4	57,1%	57,1%
	O	15,4	42,9%	28,8	42,9%	42,9%
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	C	324,8	76,8%	337,0	76,2%	76,5%
	O	84,1	19,9%	89,6	20,3%	20,1%
	Subs.	14,2	3,4%	15,5	3,5%	3,4%

<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	C	201,5	67,3%	208,6	66,4%	66,9%
	O	97,4	32,5%	104,8	33,4%	33,0%
	Subs.	0,5	0,2%	0,6	0,2%	0,2%
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	C	184,9	64,1%	192,3	63,3%	63,7%
	O	103,6	35,9%	111,5	36,7%	36,3%
	Subs.	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0,0%
<b>HFCO</b>	C	180,1	71,6%	184,3	70,9%	71,3%
	O	72,8	28,9%	74,8	28,8%	28,9%
	Subs.	-1,5	-0,6%	1,0	0,4%	-0,1%
<b>HCICO</b>	C	211,5	65,9%	209,4	64,8%	65,4%
	O	106,9	33,3%	109,2	33,8%	33,6%
	Subs.	2,4	0,7%	4,7	1,5%	1,1%
<b>HBrCO</b>	C	251,3	63,8%	242,2	62,9%	63,4%
	O	135,7	34,5%	133,8	34,8%	34,6%
	Subs.	6,8	1,7%	8,8	2,3%	2,0%
<b>HCOOH</b>	C	216,2	64,4%	211,9	64,1%	64,2%
	O	91,9	27,4%	91,7	27,7%	27,5%
	Subs.	27,8	8,3%	27,2	8,2%	8,3%
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	C	337,2	64,7%	323,7	64,5%	64,6%
	O	114,2	21,9%	110,6	22,0%	22,0%
	Subs.	69,7	13,4%	67,6	13,5%	13,4%
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	C	189,8	63,8%	186,4	63,4%	63,6%
	O	83,7	28,2%	84,3	28,7%	28,4%
	Subs.	24,0	8,1%	23,4	8,0%	8,0%
<b>Acetona</b>	C	84,2	66,1%	94,6	63,6%	64,9%
	O	46,1	36,2%	54,7	36,8%	36,5%
	Subs.	-3,0	-2,4%	-0,6	-0,4%	-1,4%
<b>Acetaldeído</b>	C	86,7	66,7%	97,6	65,3%	66,0%
	O	45,9	35,3%	54,7	36,6%	36,0%
	Subs.	-2,5	-2,0%	-2,8	-1,9%	-1,9%
<b>Formaldeído</b>	C	50,1	72,7%	56,7	69,9%	71,3%
	O	28,4	41,2%	34,4	42,3%	41,8%
	Subs.	-9,6	-13,9%	-9,9	-12,2%	-13,0%
<b>Glicolaldeído</b>	C	69,0	68,7%	77,2	65,2%	66,9%
	O	38,4	38,2%	46,7	39,5%	38,8%
	Subs.	-6,9	-6,9%	-5,5	-4,6%	-5,8%
<b>Glioxal</b>	C	78,2	60,6%	99,1	59,4%	60,0%
	O	54,7	42,4%	71,8	42,8%	42,6%
	Subs.	-3,8	-3,0%	-3,6	-2,2%	-2,6%
<b>Metilglioxal</b>	C	89,2	61,4%	108,6	60,3%	60,9%
	O	60,0	41,3%	74,9	41,6%	41,4%
	Subs.	-3,8	-2,6%	-3,5	-2,0%	-2,3%
<b>Diacetil</b>	C	98,4	62,1%	123,7	60,8%	61,5%
	O	61,7	39,0%	80,4	39,5%	39,2%
	Subs.	-1,7	-1,1%	-0,6	-0,3%	-0,7%

O excelente acordo entre as contribuições atômicas e as respectivas intensidades totais do estiramento da C=O é mais facilmente percebido com o auxílio da Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Contribuições atômicas para as intensidades do estiramento C=O, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

É fácil perceber que o agrupamento de todos os dados referentes aos átomos que não são carbono e oxigênio é prontamente justificado tanto pelos dados da Tabela 8 quanto pela Figura 4.3. Nenhuma molécula exibe, para os substituintes, mais do que 14 % (em módulo) da intensidade total do estiramento da carbonila. Se não observarmos o formaldeído e os três ácidos (fórmico, acético e carbônico), então o percentual máximo compreendido por todos os átomos não carbonílicos não ultrapassa, em módulo, 6 %. A percepção de que a intensidade no estiramento da carbonila é praticamente toda concentrada nos dois átomos que compõem esse grupo, no entanto, não chega a ser de todo surpreendente. Isso era esperado, em maior ou menor grau, em virtude de serem os átomos cujos deslocamentos dominam quase toda a

descrição da coordenada normal. O movimento dos outros átomos, em geral, limita-se a apenas conservar os momentos linear e angular, segundo exigido pelas condições de Eckart.

O que é bastante curioso é notar que ainda que as intensidades das diferentes moléculas e também dos átomos carbonílicos que as compõem variem *muito*, o percentual de intensidade que os átomos de carbono e oxigênio carregam sobre si é *bastante semelhante* entre as diferentes moléculas. De fato, o sistema que contém maior percentual de intensidade total sobre o carbono é o  $F_2CO$ , com 76,5%; já o que possui menos intensidade sobre o carbono é o monóxido de carbono, com 57%. A molécula que possui mais intensidade sobre o oxigênio também é o  $CO$ , com 42,8%, e a que possui menos intensidade vinculada a este átomo é justamente o  $F_2CO$ , com 20,1%. Somando as contribuições de carbono e oxigênio, vemos que a molécula que concentra mais intensidade apenas nestes dois átomos é o formaldeído (113,0%), e a que concentra menos é o ácido carbônico (85,6%). As duas mencionadas anteriormente,  $F_2CO$  e  $CO$ , concentram, na soma das intensidades de carbono e oxigênio, 96,6% e 100 %, respectivamente. Todas as moléculas concentram a soma das intensidades atômicas de carbono e oxigênio muito próximas de 100 %, com destaque para  $Cl_2CO$  e  $Br_2CO$ .

Essas constatações, bem como as observações anteriores, são muito interessantes, mas ainda não respondem a indagação de Galabov *et al.* sobre o porquê de as intensidades variarem tanto ao longo das diferentes moléculas carboniladas. No entanto, elas já nos dão pistas de que talvez o *percentual* de intensidade vinculado aos átomos, e não a intensidade em si, possa ser um valor consideravelmente característico. Nos moldes das análises anteriores, podemos tecer, sobre os dados da Tabela 8, as seguintes observações:

- As intensidades atômicas variam, para carbono e oxigênio, tanto quanto as intensidades totais dos estiramentos da carbonila; no entanto, a proporção entre as intensidades atômicas e as intensidades totais é bastante conservada em todas as moléculas, e varia dentro de pequenos intervalos percentuais: entre 60 e 75%, aproximadamente, para o carbono, e entre 20 e 40%, aproximadamente, para o oxigênio. A média da contribuição do carbono em todas as moléculas é muito próxima de 65%, enquanto para o oxigênio é próxima de 34%, o que pode ser aproximado para uma relação  $\frac{2}{3}:\frac{1}{3}$  entre eles. A soma das contribuições dos outros átomos nunca ultrapassa 14%, e desconsiderando o formaldeído e os três ácidos (fórmico, acético e carbônico), ela não passa, em módulo, de 6% do valor total;

- Excluindo-se os ácidos, cujo comportamento é algo diferenciado, em todos os outros casos as contribuições atômicas para as intensidades calculadas em nível QCISD são maiores que as calculadas em nível MP2/;
- Mesmo que os valores das intensidades atômicas, em  $\text{km mol}^{-1}$ , sejam bastante diferentes, os valores percentuais fornecidos nos dois níveis de teoria são bastante parecidos entre si. A maior diferença é encontrada na contribuição do carbono para o glicolaldeído, cuja diferença percentual entre MP2/ e QCISD/ é 3,5%. Isso mostra que as proporções entre as contribuições atômicas e as intensidades totais são bastante reproduzíveis entre os cálculos e diretamente comparáveis entre si, além de parecer refletirem um comportamento intrínseco da estrutura eletrônica molecular;
- Quanto menor a eletronegatividade dos átomos ligados à carbonila, maior a contribuição atômica do oxigênio na molécula. Este argumento funciona bem para o carbono também, mas na direção oposta: quanto maior a eletronegatividade do substituinte, maior a contribuição atômica do carbono. Além disso, o compromisso entre as contribuições de carbono e oxigênio conjuntamente é notável: quanto uma aumenta, a outra diminui de forma proporcional, para que a soma das duas mantenha-se tão próxima de 100% quanto possível;
- Do item anterior pode-se inferir que os substituintes também apresentarão comportamento distinto, e de fato isso é verificado: na série  $\text{X}_2\text{CO}$  esse grupo tem sua intensidade total diminuída conforme a eletronegatividade do halogênio também se reduz, enquanto na série  $\text{HXCO}$  ocorre o contrário, a intensidade total desse grupo aumenta. Verificando a Tabela A2 do Apêndice, vemos que nas moléculas  $\text{X}_2\text{CO}$  os substituintes possuem suas contribuições atômicas diminuindo à medida que a sua eletronegatividade cai. Já nas moléculas  $\text{HXCO}$ , os substituintes são um hidrogênio e um halogênio, sendo que, quando a eletronegatividade do halogênio decresce, a sua contribuição atômica cresce, ao passo que a contribuição do hidrogênio diminui.
- Quando comparamos os conjuntos  $\text{X}_2\text{CO}$  e  $\text{HXCO}$  segundo o mesmo X (F, Cl, Br), notamos outra coisa curiosa. Na série  $\text{X}_2\text{CO}$ , a intensidade atômica do átomo X varia entre  $7,1 \text{ km mol}^{-1}$  (para o flúor no  $\text{F}_2\text{CO}$ ) até  $0,0 \text{ km mol}^{-1}$  para o (bromo no  $\text{Br}_2\text{CO}$ ). Já no caso das moléculas  $\text{HXCO}$ , é exatamente o contrário. O flúor no  $\text{HFCO}$  apresenta intensidade atômica praticamente nula ( $0,17 \text{ km mol}^{-1}$ ), enquanto cloro e bromo

- exibem, no HCICO e HBrCO, 4,53 e 7,80 km mol<sup>-1</sup> cada um, respectivamente. Isso nunca poderia ser antecipado a partir das intensidades totais dessas moléculas.
- Os três ácidos avaliados mostram um perfil interessante de contribuições atômicas, pois para eles os substituintes apresentam mais intensidade do que em todas as outras moléculas. De fato, quando observamos os dados de todos os átomos (Tabela A2 do Apêndice), vemos que, nessas moléculas, os átomos da hidroxila (tanto oxigênio quanto hidrogênio) acumulam quantidade apreciável de intensidade sobre si. Já o hidrogênio (no caso do ácido fórmico) e os átomos do grupo metila (no ácido acético) ligados diretamente à carbonila concentram pouquíssima intensidade. Isso concorda com o fato de que no H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o percentual da intensidade total sobre a carbonila é pequeno, quando comparado ao de outras moléculas; há ali duas hidroxilas concentrando intensidade sobre seus hidrogênios. Nos ácidos fórmico e acético há apenas uma hidroxila, e o percentual já é um pouco maior, mas ainda bem menor que os quase 100% das moléculas que não contém heteroátomos;
  - Enquanto os ácidos possuem contribuições atômicas para os substituintes com sinal positivo, no H<sub>2</sub>CO esta parcela é negativa, e com valor bastante considerável (–13% e –10 km mol<sup>-1</sup>). Isso significa que os átomos de carbono e oxigênio que formam a carbonila contém sobre si *mais* intensidade do que a própria intensidade total do modo vibracional, o que não ocorre com os três ácidos. De fato, contribuições negativas dos substituintes são características das moléculas que não contém heteroátomos, como pode ser verificado para acetona, glioxal e glicaldeído. Já as moléculas com substituintes mais eletronegativos mostram, para os eles, contribuições positivas pequenas ou muito próximas de zero;
  - Nos ácidos, em particular no ácido fórmico, notamos um comportamento peculiar das contribuições atômicas dos dois hidrogênios. Embora ambos tenham sejam dotados de elevadas cargas atômicas, seus comportamentos são muito distintos entre si. O hidrogênio ligado à carbonila possui contribuição negativa para a intensidade total, enquanto o hidrogênio da hidroxila possui uma intensidade bastante positiva, maior até do que a contribuição do oxigênio da hidroxila. No ácido carbônico, vemos que as contribuições atômicas dos dois hidrogênios ácidos são bastante grandes, como também o é a intensidade atômica do hidrogênio ácido no ácido acético, enquanto que as intensidades dos hidrogênios e do carbono da metila são bastante pequenas.

## IV.5 Contribuições CCFDF e CCTCP atômicas

A análise das contribuições atômicas feita na última seção não parte, em princípio, de nenhum modelo de partição, seja ele CCFDF, CCTCP ou qualquer outro, podendo ter sido feita para os dados diretos de análises vibracionais convencionais e para os dados experimentais se os valores dos tensores polares e das coordenadas normais fossem conhecidos. As Tabelas 9 e 10 mostram os dados da partição CCFDF para o carbono e oxigênio nas moléculas estudadas, em níveis MP2/ e QCISD/, respectivamente, e as Tabelas 11 e 12 mostram a partição CCTCP análoga, também em  $\text{km mol}^{-1}$ . As Tabelas A3–A6, no Apêndice da tese, mostram os mesmos resultados para carbono e oxigênio separadamente.

O comportamento CCFDF e CCTCP dos átomos carbonílicos não difere em muito daquilo que já foi observado, em tabelas anteriores, para os modos normais. As parcelas CCFDF novamente apresentam-se em proporções muito parecidas entre si, ao passo que no modelo CCTCP há a dominância do termo *charge* ( $C^2$ ), seguida pela interação desse com o termo dinâmico  $CTCP^2$ . A maior diferença, agora, concerne o perfil das variações dessas contribuições para cada átomo, visto que, ainda que carbono e oxigênio expliquem, conjuntamente, quase toda a intensidade de um estiramento carbonílicos, as contribuições vinculadas ao átomo de carbono variam mais abundantemente que as respectivas contribuições para o oxigênio.

Dois motivos fazem com que esse comportamento seja observado: primeiro, o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono (e, portanto, influencia mais a distribuição da densidade eletrônica), fazendo com que todos os aspectos relevantes ao cálculo QAIM sejam menos variáveis para si do que para o carbono. Assim, a densidade eletrônica compreendida dentro da bacia atômica vinculada ao oxigênio é comparativamente menos influenciável pela troca dos substituintes em torno da carbonila, e suas propriedades atômicas calculadas serão algo mais constantes que as respectivas propriedades atômicas do carbono. Como é a topologia da densidade eletrônica quem define os limites dos átomos, o tamanho e formato das bacias devem ser mais constantes para o oxigênio que para o carbono, nas diferentes moléculas. Haja vista que a propriedade QAIM é calculada pela integração dentro destas fronteiras, seus valores deverão ser menos suscetíveis a alterações para o oxigênio que para o carbono. Além disso, o fato de o oxigênio não estar ligado diretamente aos substituintes faz com que o efeito destes sobre si seja muito menos pronunciado do que sobre o carbono.

**Tabela 9.** Partição CCFDF atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível MP2/6-311++G(3d,3p), em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	C <sup>2</sup>	CF <sup>2</sup>	DF <sup>2</sup>	CxCF	CFxC	CxDF	DFxC	CFxDF	DFxCF	Soma
CO	172,2	348,2	133,0	-244,9	-244,9	151,4	151,4	-215,2	-215,2	36,0
F <sub>2</sub> CO	487,7	511,1	430,4	-497,4	-501,2	459,3	457,0	-472,0	-466,0	408,9
Cl <sub>2</sub> CO	192,8	143,8	237,0	-166,3	-166,6	213,7	213,8	-184,7	-184,4	298,9
Br <sub>2</sub> CO	142,7	55,8	156,5	-89,2	-89,2	149,4	149,4	-93,5	-93,5	288,5
HFCO	273,5	333,1	326,4	-281,6	-321,5	255,8	299,5	-306,1	-326,4	252,8
HCICO	175,7	236,1	214,9	-150,7	-187,8	176,8	214,8	-171,9	-189,5	318,4
HBrCO	154,0	280,2	177,6	-99,8	-138,2	145,4	183,3	-148,8	-166,4	387,0
HCOOH	311,1	376,5	373,2	-309,7	-377,9	276,8	382,9	-337,7	-387,2	308,1
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	557,4	650,9	530,0	-554,1	-654,8	468,3	630,5	-550,2	-626,6	451,4
CH <sub>3</sub> COOH	297,5	328,8	346,1	-260,9	-313,0	228,1	313,4	-315,1	-351,3	273,5
Acetona	142,7	166,0	152,4	-150,5	-157,4	142,1	152,9	-156,7	-161,1	130,3
Acetaldeído	145,3	197,3	160,4	-145,2	-164,8	133,9	159,3	-170,5	-183,0	132,6
Formaldeído	136,9	230,6	149,9	-158,3	-199,5	118,4	173,4	-172,5	-200,4	78,5
Glicolaldeído	138,1	224,1	181,5	-152,8	-168,5	134,1	154,1	-196,9	-206,5	107,4
Glioxal	283,2	594,0	370,5	-376,3	-413,8	283,8	328,2	-454,4	-482,3	132,9
Metilglioxal	269,8	522,7	354,3	-359,3	-380,9	287,7	314,0	-422,7	-436,3	149,2
Diacetil	270,9	505,7	343,0	-368,2	-371,7	300,7	306,3	-410,9	-415,7	160,1

**Tabela 10.** Partição CCFDF atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível QCISD/cc-pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	C <sup>2</sup>	CF <sup>2</sup>	DF <sup>2</sup>	CxCF	CFxC	CxDF	DFxC	CFxDF	DFxCF	Soma
CO	210,3	213,2	68,8	-211,8	-211,8	120,3	120,3	-121,1	-121,1	67,1
F <sub>2</sub> CO	597,7	438,7	294,2	-509,4	-514,7	420,1	418,6	-361,7	-356,7	426,6
Cl <sub>2</sub> CO	237,7	90,7	139,5	-146,7	-147,0	182,0	182,0	-112,6	-112,4	313,3
Br <sub>2</sub> CO	183,7	25,1	79,0	-67,9	-68,0	120,4	120,5	-44,6	-44,5	303,8
HFCO	325,0	282,0	246,8	-283,0	-313,7	238,1	272,0	-247,5	-260,6	259,1
HCICO	205,6	171,8	132,7	-129,0	-164,7	148,7	184,9	-108,8	-122,6	318,5
HBrCO	182,4	228,2	116,8	-80,8	-117,7	122,9	159,1	-110,4	-124,5	376,0
HCOOH	361,4	322,0	282,9	-311,1	-369,4	255,2	346,8	-272,3	-311,9	303,6
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	667,9	589,2	366,6	-582,3	-675,7	425,9	574,6	-430,9	-501,0	434,2
CH <sub>3</sub> COOH	357,6	290,2	272,2	-243,2	-292,4	178,2	258,6	-258,9	-291,6	270,7
Acetona	172,5	104,6	86,7	-133,6	-135,0	120,7	123,8	-94,4	-95,8	149,4
Acetaldeído	168,2	138,7	118,6	-122,9	-142,1	112,4	136,0	-123,3	-133,4	152,3
Formaldeído	155,4	166,1	97,3	-143,0	-180,5	100,4	150,6	-116,7	-138,5	91,1
Glicolaldeído	157,8	150,6	112,5	-125,7	-142,9	106,9	125,3	-126,6	-133,9	123,9
Glioxal	329,4	396,5	228,1	-320,1	-360,5	224,9	272,5	-286,3	-313,2	171,4
Metilglioxal	325,9	336,3	198,6	-316,1	-337,5	231,8	258,1	-251,0	-262,6	183,4
Diacetil	328,3	310,2	185,5	-316,5	-320,7	243,3	248,2	-235,9	-238,3	204,1

**Tabela 11.** Partição CCTCP das intensidades atômicas do carbono e oxigênio no nível MP2/6-311++G(3d,3p), em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	C <sup>2</sup>	CTCP <sup>2</sup>	CxCTCP	CTCPxC	Soma	Total
CO	172,2	50,8	-93,5	-93,5	36,0	36,0
F <sub>2</sub> CO	487,7	3,5	-38,0	-44,3	408,9	423,1
Cl <sub>2</sub> CO	192,8	11,7	47,4	47,1	298,9	299,4
Br <sub>2</sub> CO	142,7	25,4	60,2	60,2	288,5	288,4
HFCO	273,5	27,1	-25,8	-22,0	252,8	251,4
HCICO	175,7	89,7	26,1	27,0	318,4	320,7
HBrCO	154,0	142,5	45,5	45,0	387,0	393,9
HCOOH	311,1	24,9	-33,0	5,0	308,1	335,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	557,4	4,1	-85,8	-24,4	451,4	521,2
CH <sub>3</sub> COOH	297,5	8,5	-32,9	0,4	273,5	297,5
Acetona	142,7	0,5	-8,4	-4,6	130,3	127,3
Acetaldeído	145,3	4,2	-11,4	-5,5	132,6	130,0
Formaldeído	136,9	7,6	-39,9	-26,2	78,5	69,0
Glicolaldeído	138,1	2,3	-18,7	-14,3	107,4	100,4
Glioxal	283,2	27,8	-92,5	-85,6	132,9	129,1
Metilglioxal	269,8	18,0	-71,6	-66,9	149,2	145,4
Diacetil	270,9	22,1	-67,5	-65,4	160,1	158,3

**Tabela 12.** Partição CCTCP das intensidades atômicas do carbono e oxigênio no nível QCISD/cc-pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	C <sup>2</sup>	CTCP <sup>2</sup>	CxCTCP	CTCPxC	Soma	Total
CO	210,3	39,8	-91,5	-91,5	67,1	67,1
F <sub>2</sub> CO	597,7	14,4	-89,4	-96,1	426,6	442,2
Cl <sub>2</sub> CO	237,7	5,3	35,3	35,0	313,3	313,9
Br <sub>2</sub> CO	183,7	15,0	52,5	52,5	303,8	303,8
HFCO	325,0	20,8	-45,0	-41,7	259,1	260,1
HCICO	205,6	73,1	19,7	20,2	318,5	323,2
HBrCO	182,4	110,0	42,1	41,4	376,0	384,8
HCOOH	361,4	20,7	-55,9	-22,5	303,6	330,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	667,9	23,9	-156,5	-101,1	434,2	501,9
CH <sub>3</sub> COOH	357,6	12,0	-65,1	-33,8	270,7	294,1
Acetona	172,5	1,0	-12,9	-11,2	149,4	148,8
Acetaldeído	168,2	0,7	-10,5	-6,1	152,3	149,5
Formaldeído	155,4	8,2	-42,5	-30,0	91,1	81,2
Glicolaldeído	157,8	2,6	-18,9	-17,6	123,9	118,4
Glioxal	329,4	25,2	-95,2	-87,9	171,4	167,8
Metilglioxal	325,9	21,3	-84,3	-79,5	183,4	179,9
Diacetil	328,3	21,5	-73,2	-72,5	204,1	203,5

O segundo motivo refere-se ao comportamento mecânico do modo normal de vibração. Não só o estiramento da carbonila, mas também todos os outros modos normais, precisam respeitar restrições relacionadas com a conservação dos momentos linear e angular da molécula, chamadas condições de Eckart. Isso implica que os deslocamentos espaciais atômicos não só são concertados como possuem magnitudes relacionadas entre si, de modo a respeitar tais restrições. Pelo fato do oxigênio estar no extremo da ligação, ao passo que o carbono está entre este e os demais substituintes, é natural imaginar que, na maioria das moléculas (se não em todas), o carbono deverá deslocar-se (espacialmente) mais que o oxigênio. Em alguns casos especiais, como  $\text{Cl}_2\text{CO}$  e  $\text{Br}_2\text{CO}$ , as massas muito maiores dos halogênios fazem com que eles permaneçam praticamente estáticos no espaço (Cartesiano, com referencial externo à molécula), enquanto que oxigênio e principalmente carbono precisam compensar esse sedentarismo com deslocamentos espaciais ainda mais pronunciados. Uma vez que as contribuições atômicas, sejam elas CCFDF/CCTCP ou não, são calculadas por meio dos tensores polares dos átomos em questão e dos deslocamentos Cartesianos nas coordenadas normais, ainda que os elementos dos tensores polares variem em certa extensão, os deslocamentos variam muito mais. Esse comportamento tem impacto direto nas intensidades atômicas, principalmente no caso em que elas são particionadas via modelos CCFDF ou CCTCP, como, de fato, é observado nas Tabelas 10–12.

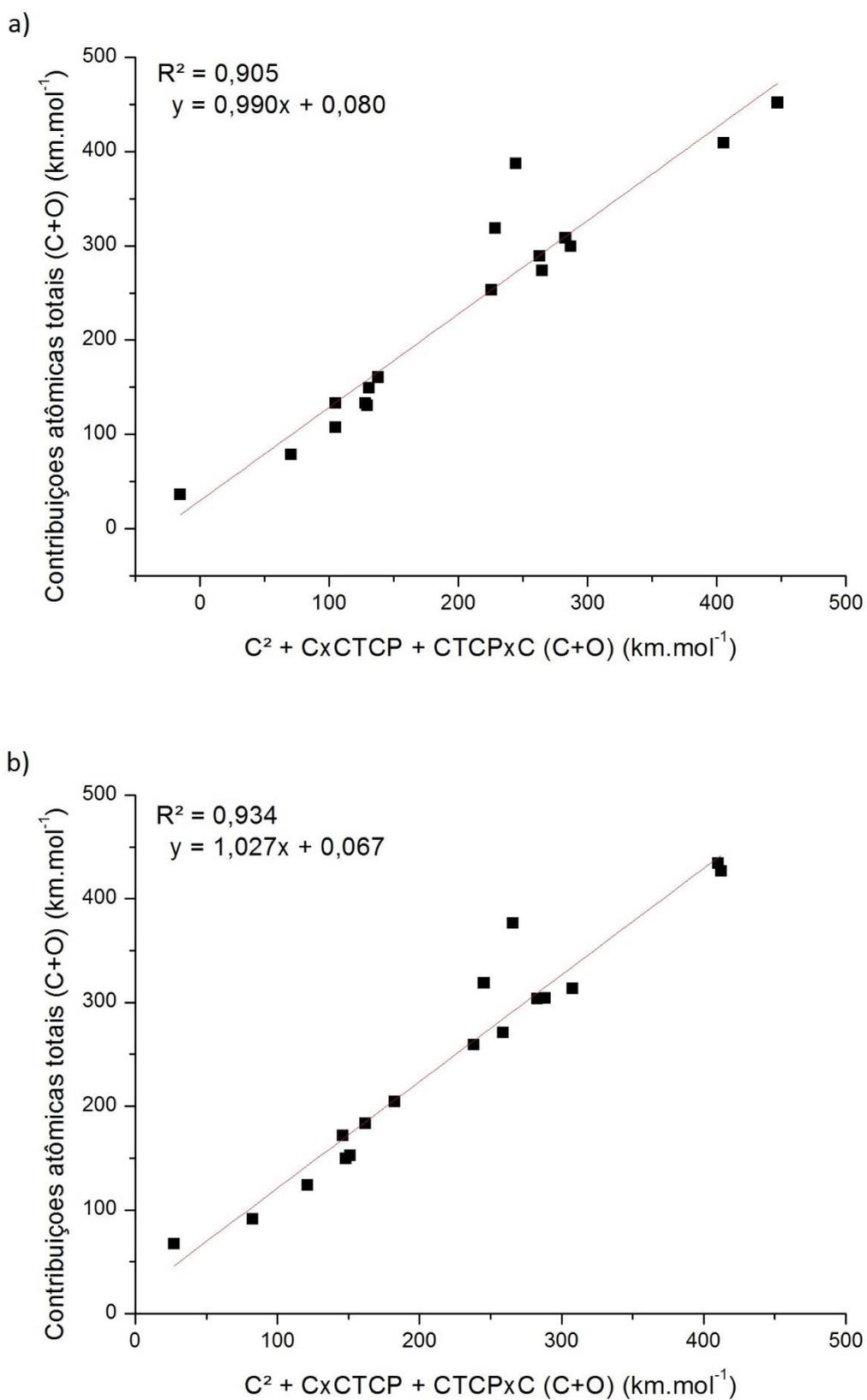
Tal como no caso das análises CCFDF e CCTCP dos modos normais, as análises CCFDF e CCTCP atômicas mostram novamente similaridades entre as moléculas acetaldeído, acetona e glicolaldeído. De igual feita, os ácidos fórmico, acético e carbônico compõem um pequeno grupo com características bastante parecidas entre si, em termos do perfil de suas contribuições, enquanto o grupo de moléculas mono e dihalogenadas ( $\text{X}_2\text{CO}$  e  $\text{HXCO}$ ) mostram, novamente, os mesmos perfis curiosos para os valores de suas contribuições. Agora, no entanto, as parcelas CCFDF e CCTCP atômicas mostram que não existe mais a equivalência completa entre os termos cruzados, como mencionado na Fundamentação Teórica. Os pares de termos  $\text{C}_x\text{CF}-\text{CF}_x\text{C}$ ,  $\text{C}_x\text{DF}-\text{DF}_x\text{C}$  e  $\text{CF}_x\text{DF}-\text{DF}_x\text{CF}$  já não são obrigatoriamente iguais, e convém observar quais fatores afetam essa propriedade.

Das Tabelas 9 e 10 pode-se perceber que os termos cruzados *podem* ser iguais, embora isso não seja obrigatório. Na verdade, apenas para algumas moléculas estes termos são essencialmente iguais dentro da precisão de dois dígitos usada ( $\text{Cl}_2\text{CO}$  e  $\text{Br}_2\text{CO}$ ), e para apenas uma eles são exatamente iguais em precisão arbitrária ( $\text{CO}$ ). O que há de comum nessas três

moléculas é a descrição da coordenada normal em termos dos deslocamentos Cartesianos de seus átomos. Os átomos de cloro e bromo nas moléculas dihalogenadas são bastante pesados em comparação à carbonila, de modo que, no espaço Cartesiano, as coordenadas normais são descritas apenas por movimentos dos átomos de carbono e oxigênio, permanecendo os halogênios praticamente parados. Isso significa que os termos cruzados são tão mais equivalentes entre si conforme a coordenada normal é melhor descrita apenas pelos movimentos de carbono e oxigênio. Obviamente, no monóxido de carbono esta situação é a única possível, de modo que para esta molécula os termos serão sempre exatamente iguais.

Conseqüentemente, para as moléculas cujas coordenadas normais do estiramento C=O contenham deslocamentos apreciáveis de outros átomos, é esperado que os termos cruzados apresentem bastante diferença em relação aos seus recíprocos. Observando os dados das Tabelas 9 e 10, vemos que essa situação é de fato verificada para algumas moléculas, em particular os ácidos carboxílicos, para os quais os átomos da hidroxila, principalmente o hidrogênio, deslocam-se de modo bastante pronunciado nas coordenadas normais. Para o ácido carbônico, a diferença entre os termos  $C_xDF$  e  $DF_xC$  chega a surpreendentes  $162 \text{ km mol}^{-1}$ , e os mesmos termos no ácido fórmico diferem por  $106 \text{ km mol}^{-1}$ . Mesmo com estas diferenças, o perfil anteriormente encontrado nas Tabelas 4 e 5 ainda se mantém, ou seja, nenhuma contribuição CCFDF consegue dominar a descrição das intensidades do estiramento C=O; diferenças existem, agora, entre os termos cruzados, mas as proporções entre eles ainda se mantêm bastante semelhantes.

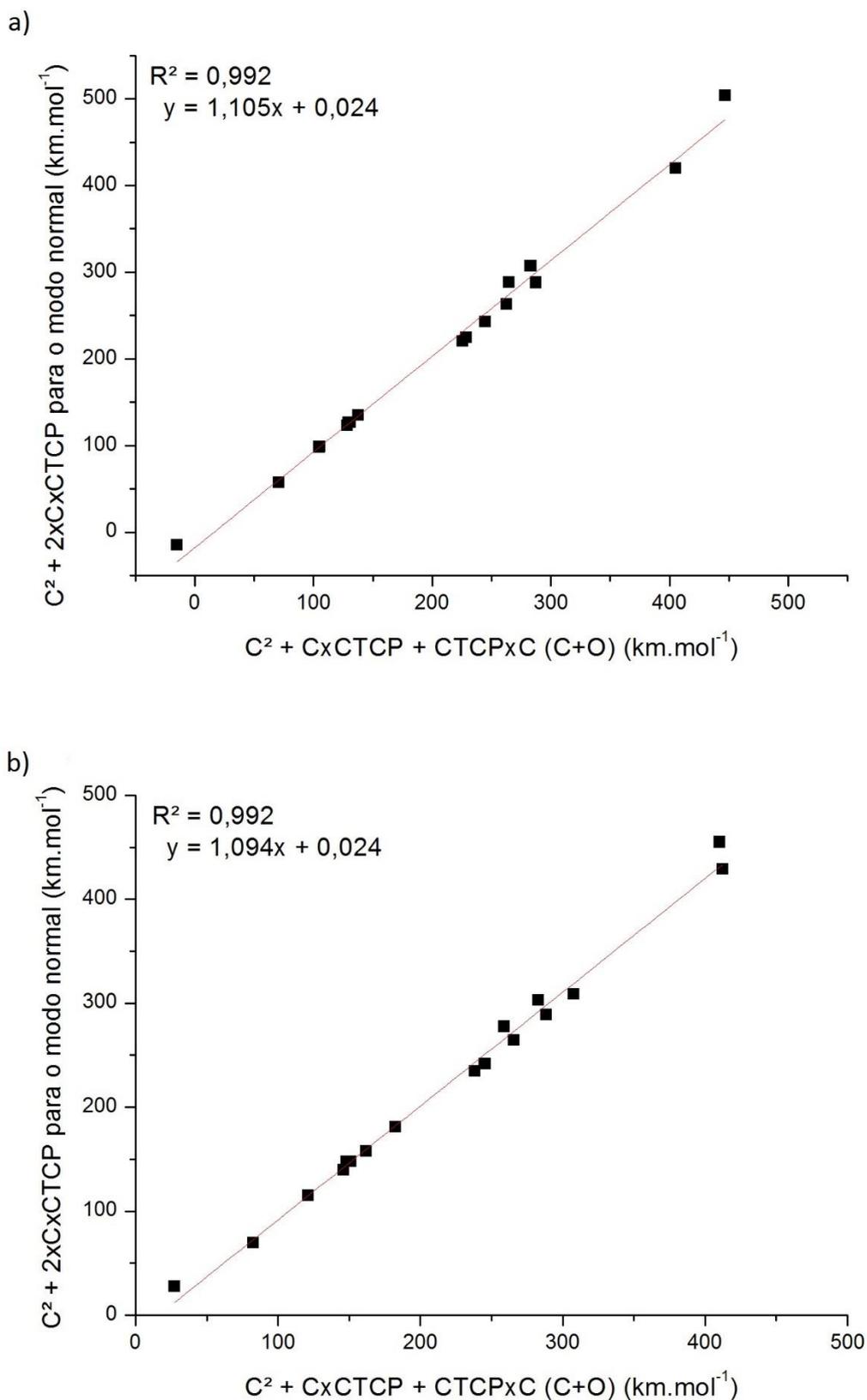
Os resultados da partição CCTCP atômica, apresentados nas Tabelas 11 e 12, também se mantêm similares aos encontrados nas Tabelas 6 e 7, exceto pelo fato de que agora também existem diferenças entre os termos  $C_xCTCP$  e  $CTCP_xC$ . No entanto, essas diferenças são menos pronunciadas do que no caso CCFDF pois os termos em si são menos intensos, de modo que as diferenças entre eles decresçam em proporção semelhante. Comparando os mesmos exemplos, CO, Cl<sub>2</sub>CO e Br<sub>2</sub>CO possuem termos  $C_xCTCP$  e  $CTCP_xC$  essencialmente idênticos, enquanto há uma diferença de até  $60 \text{ km mol}^{-1}$  entre os mesmos termos para o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. As proporções entre estes termos de interação e o termo *charge*, no entanto, são bem parecidas com aquelas das Tabelas 6 e 7, de modo que este continua dominando a intensidade do estiramento C=O, seguido pelos termos de interação; o termo  $CTCP^2$  permanece desprezível na maioria dos casos. A Figura 4.4 reflete isto, mostrando a correlação entre as contribuições atômicas totais e as parcelas  $C^2 + C_xCTCP + CTCP_xC$  atômicas, para carbono e oxigênio.



**Figura 4.4.** Correlação entre as contribuições totais de carbono e oxigênio e a soma ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPxC$ ) para os níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).

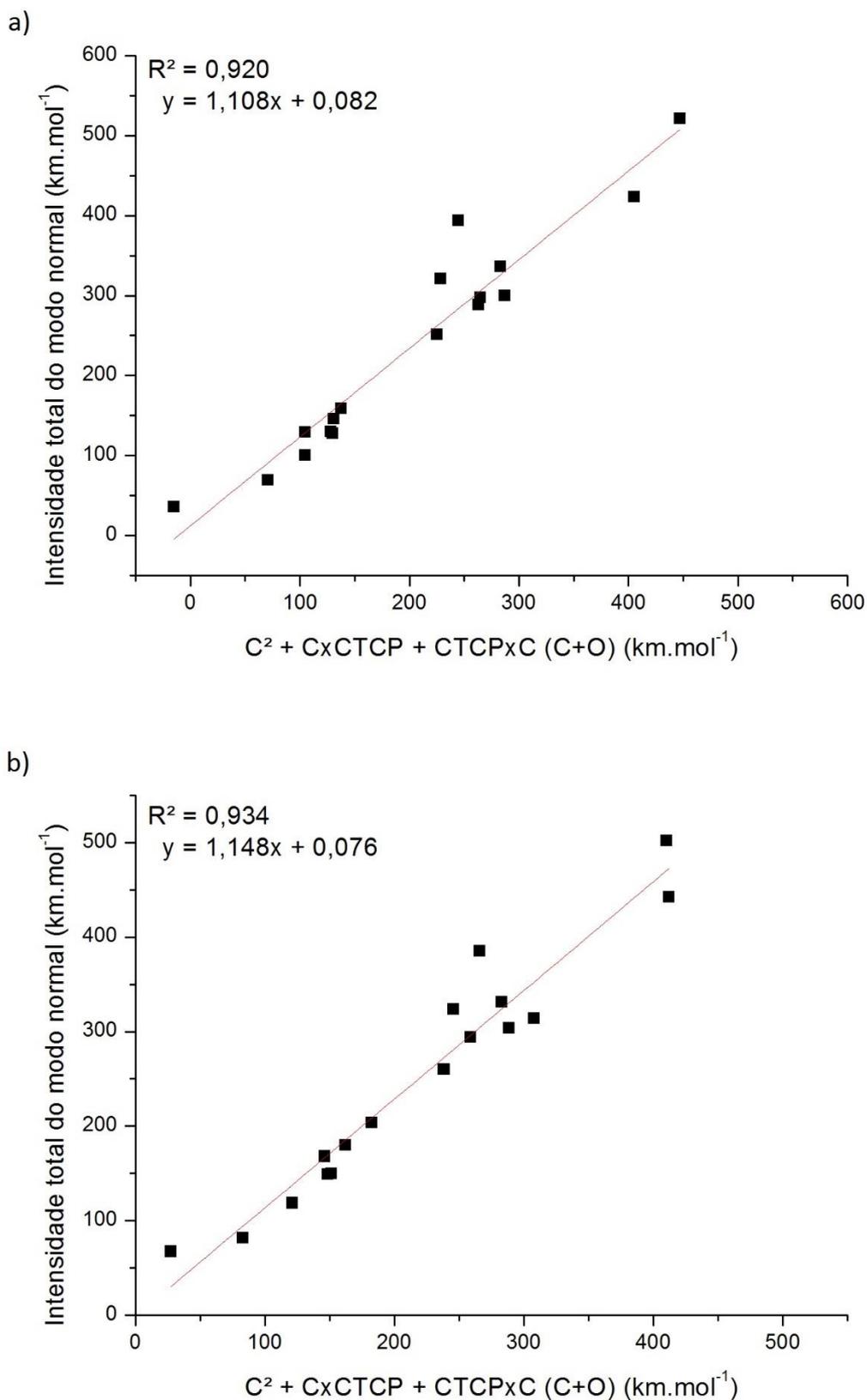
É possível perceber que o acordo geral entre a soma ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPxC$ ) e a contribuição atômica total é muito bom, considerando ambos os níveis de teoria. É possível, portanto, descrever a contribuição de cada um dos átomos apenas com estas parcelas (ou com as respectivas parcelas do modelo CCFDF), sendo que a diferença entre os valores será da ordem do erro experimental envolvido na medida.

Neste momento é oportuno comparar algumas correlações encontradas nos dados anteriormente apresentados. A primeira correlação de interesse foi verificada na Figura 4.3, pág. 74, onde foi demonstrado que a intensidade total do estiramento da carbonila pode ser descrita satisfatoriamente por meio apenas das contribuições atômicas de carbono e oxigênio, ou seja, do grupo funcional em questão. Já na Figura 4.4, mostrada a pouco, vê-se que as contribuições atômicas para carbono e oxigênio podem ser adequadamente descritas apenas com uso da soma ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPxC$ ), tal como ocorre para o próprio modo vibracional. Sendo assim, podemos propor duas novas correlações: 1) a soma ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPxC$ ) para os átomos de carbono e oxigênio reproduz satisfatoriamente a mesma soma para o estiramento da carbonila; e 2) se a primeira correlação for verificada, então a soma ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPxC$ ) para carbono e oxigênio é suficiente para explicar a intensidade total do estiramento da carbonila? As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os dois casos.



**Figura 4.5.** Correlação entre a soma ( $C^2 + CxCTCP + CTCPxC$ ) para carbono e oxigênio e a soma ( $C^2 + 2xCxCTCP$ ) para o estiramento da carbonila, nos níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).

É muito clara a percepção de como o perfil das contribuições CCTCP para os átomos e para o modo normal é semelhante. Os termos de maior interesse para o estudo do estiramento da carbonila (C e  $2x_{CxCTCP}$ ) são plenamente descritos pelas mesmas quantidades advindas dos átomos que compõem o grupo funcional. Isso encaixa-se perfeitamente no que a QTAIM prega a respeito da aditividade de propriedades atômicas na descrição de uma propriedade molecular (por molecular entende-se o modo normal). A pequena falta de ajuste do modelo em relação aos dados é fruto de apenas carbono e oxigênio estarem sendo contabilizados; caso os demais átomos também fossem considerados, o acordo deveria, é claro, ser perfeito ( $R^2 = 1$ ).



**Figura 4.6.** Soma ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPxC$ ) para carbono e oxigênio contra a intensidade total do estiramento C=O, nos níveis de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) (a) e QCISD/cc-pVTZ (b).

A Figura 4.6 sumariza toda a discussão feita até o momento em termos da relevância de cada porção molecular na descrição da intensidade do estiramento da carbonila. Nesse gráfico, as parcelas ( $C^2 + C_xCTCP + CTCPx C$ ) de carbono e oxigênio são plotadas contra a intensidade total do modo vibracional, nos dois níveis de teoria; vê-se que o acordo também é bastante significativo. Apenas as parcelas relacionadas à carga no modelo CCTCP para os dois átomos que compõem o grupo carbonila são capazes, sozinhas, de explicar mais de 90% da intensidade total de seu estiramento em um grupo de 17 moléculas simétricas e assimétricas em relação ao eixo da carbonila contendo entre 2 e 12 átomos, desde leves até massivos, muito ou pouco eletronegativos e formando ligações mais ou menos polares. Além disso, a semelhança entre os gráficos plotados nas Figuras 4.4 e 4.6 decorre do fato de que as contribuições atômicas relativas às cargas dos átomos são capazes, sozinhas, de descrever as respectivas contribuições moleculares, que por sua vez dominam completamente a descrição da intensidade total dos estiramentos carbonílicos nas moléculas selecionadas.

Talvez os valores das intensidades, sejam eles referentes à intensidade total do modo normal ou de cada uma das parcelas avaliadas até o momento (CCFDF molecular, CCTCP molecular, CCFDF atômica, CCTCP atômica, atômica pura, etc.) não sejam de todo característicos, pois variam desde poucos  $\text{km mol}^{-1}$  até mais de mil, tanto positiva quanto negativamente. No entanto, o *comportamento*, ou o *perfil*, das contribuições anteriormente mencionadas é bastante característico dentro do grupo estudado, haja vista que todas as figuras apresentadas nesse capítulo mostraram comportamentos bastante gerais para as parcelas investigadas (em termos de proporções), embora cada qual com sua magnitude característica.

## IV.6 A polarização QTAIM na descrição das intensidades

O retrospecto apresentado no início do Capítulo II mostrou que os modelos CCFDF e CCTCP foram evoluções conceituais em relação aos modelos anteriormente utilizados, dentre os quais destacamos os modelos carga de equilíbrio-fluxo de carga (*equilibrium charge-charge flux*, ECCF) e carga-fluxo de carga-sobreposição (*charge-charge flux-overlap*, CCFO). O primeiro modelo, como o próprio nome já sugere, envolvia apenas cargas atômicas pontuais

(usualmente calculadas segundo a análise populacional de Mulliken) colocadas nas posições dos núcleos atômicos que vibravam segundo a coordenada normal, sem nenhum efeito de polarização incluído. Já o segundo envolvia cargas positivas nas posições dos núcleos e as cargas negativas expressas segundo a função de onda eletrônica molecular, que por sua vez era expressa através de uma combinação de orbitais atômicos sobrepostos (daí o nome sobreposição, ou *overlap*). A interpretação deste termo de sobreposição não é trivial, de modo que o uso dos modelos CCFDF e CCTCP, nos quais todos os termos possuem interpretações clássicas, mostrou-se muito conveniente no estudo de intensidades no infravermelho.

Vale a pena destacar que várias das observações aqui feitas sobre os perfis sistemáticos das intensidades de um grupo funcional nunca haviam sido documentadas com uso dos modelos ECCF, CCFO e outros predecessores, e há indícios que sugerem que isso tampouco poderia acontecer. Para tornar essa comparação mais fácil, as moléculas de monóxido de carbono, formaldeído e fluoreto de carbonila foram analisadas segundo a metodologia ChelpG/ECCF (que não contempla nenhum tipo de polarização), e o mesmo foi feito para metano, etano e eteno, cujos dados CCTCP já foram publicados na literatura.<sup>6</sup> O modelo ChelpG/ECCF foi escolhido para esta comparação por dois motivos: primeiro, por ser o caso mais drástico da negligência da polarização, e segundo porque mesmo essa grave limitação não impediu seu uso na análise de intensidades até apenas alguns anos atrás.<sup>67,68</sup> Por analogia com o modelo CCTCP, é fácil perceber que para o modelo ECCF também existirão três termos na expansão quadrática da derivada do momento dipolar:  $EC^2$ ,  $CF^2$  e  $2xECxCF$ .

**Tabela 13.** Partições QTAIM/CCTCP e ChelpG/ECCF das intensidades para estiramentos C=O e C–H em moléculas selecionadas, calculadas no nível QCISD/cc–pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

	QTAIM/CCTCP				ChelpG/ECCF			
	$C^2$	$CTCP^2$	$2xCxCTCP$	Total	$EC^2$	$CF^2$	$2xECxCF$	Total
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	611,2	13,7	–182,7	442,2	75,5	169,1	226,0	470,6
<b>H<sub>2</sub>CO</b>	153,9	11,5	–84,3	81,2	23,2	20,8	43,9	87,9
<b>CO</b>	210,3	39,8	–183,0	67,1	0,0	68,6	–1,3	67,3
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,0	21,7	1,4	23,1	15,3	82,0	–70,9	26,4
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	1,5	31,6	–13,9	19,2	52,7	157,2	–182,0	27,9
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	1,0	48,5	14,2	63,7	0,0	70,0	0,0	70,0

Comparando os dados do modelo QTAIM/CCTCP com os dados previamente apresentados nesta tese e os dados da referência [6] para os hidrocarbonetos, vemos que a dominância do termo *charge* ocorre para todas as moléculas carboniladas da mesma forma que o termo  $CTCP^2$  domina a intensidade de todos os estiramentos C–H nos hidrocarbonetos. Além disso, as duas constatações concordam entre si se considerarmos o caráter bastante polar da ligação C=O e bastante apolar das ligações C–H, de modo que o termo *charge* deveria ser, de fato, dominante para as moléculas carboniladas e negligenciável para os hidrocarbonetos. Não obstante, o modelo ChelpG/ECCF sugere que o termo *charge* seja mais intenso no metano do que no monóxido de carbono além de considerar que a carga tem papel terciário na descrição das intensidades no  $F_2CO$ , algo no mínimo absurdo em vista da grande polaridade de todas as ligações nesta molécula. A larga diferença de eletronegatividade entre o átomo de carbono central para com os três átomos terminais implica em grande separação de carga entre eles, e isso não poderia resultar em outra coisa além de um termo  $EC^2$  bastante intenso, diferentemente do encontrado. Além disso, este modelo também sugere que as variações nas estruturas eletrônicas do monóxido de carbono e do etano sejam essencialmente idênticas numericamente e fenomenologicamente, algo muito diferente do que seria esperado e do que é efetivamente obtido por meio do modelo CCTCP.

Uma maneira bastante interessante de sumarizar isso é comparar os dados do monóxido de carbono com os de todas as outras moléculas carboniladas, em especial o formaldeído. De fato, o comportamento do monóxido de carbono concorda muito bem com o perfil geral encontrado para as outras moléculas, apesar de suas propriedades moleculares serem consideravelmente diferentes do resto do grupo (em particular, seu momento de dipolo; ver Tabela 1). Ainda assim, os químicos tendem a concordar que o monóxido de carbono é essencialmente uma carbonila baseando seu raciocínio nas reações de que ele toma parte mais do que na semelhança de suas propriedades com as de outras moléculas carboniladas. Perceber como o monóxido de carbono é uma carbonila por meio das intensidades do grupo pode parecer banal, mas na verdade é algo notável haja vista que tal conclusão dificilmente seria encontrada através de modelos como ECCF e CCFO, e isso foi demonstrado há pouco. Sabemos que o monóxido de carbono é uma carbonila, então faz sentido que suas contribuições sejam mais semelhantes às daquelas de moléculas carboniladas do que das mesmas contribuições para os hidrocarbonetos. Isso mostra que o modelo CCTCP, quando empregando as cargas e dipolos QTAIM, é capaz de distinguir diferentes grupos funcionais

por meio do comportamento sistemático de suas contribuições em uma série de moléculas semelhantes, e o mesmo não é conseguido por meio de outros modelos, como demonstrado para o caso ChelpG/ECCF. Lembrando que a diferença fundamental entre os dois modelos é a inclusão da polarização atômica (o dipolo atômico QTAIM), vê-se o quão importante é essa propriedade para a descrição acurada de intensidades no infravermelho.

Analisando o mesmo caso na direção contrária, haja vista que formaldeído e monóxido de carbono possuem semelhanças em suas estruturas, intensidades totais e deslocamentos atômicos nas coordenadas normais, é sensato supor que suas distribuições eletrônicas sejam semelhantes também, o que implica cargas atômicas bastante parecidas para carbono e oxigênio; o parágrafo anterior confirmou isso. Surpreende, no entanto, que isso só seja conseguido por meio das cargas QTAIM, haja vista que qualquer modelo que não inclui polarizações atômicas (Mulliken, ChelpG (sem dipolos), NPA, etc.) obrigatoriamente irá calcular cargas atômicas muito baixas no monóxido de carbono para satisfazer seu momento de dipolo quase nulo. É um pouco preocupante que tais limitações destes modelos de cargas frequentemente sejam ignoradas na literatura. Mais do que os valores numéricos, a explicação fenomenológica da intensidade associada a uma vibração é seriamente prejudicada pela não inclusão da polarização QTAIM.

A conveniência dos modelos CCFDF e CCTCP quanto ao uso de polarizações da densidade eletrônica pode ser explorada não apenas por meio da QTAIM. De fato, o formalismo ChelpG também permite o ajuste de dipolos atômicos que reproduzem, junto com as cargas, o momento de dipolo molecular. No entanto, o fato de eles serem literalmente ajustados ao dipolo molecular retira desta proposta grande parte de sua credibilidade, pois não se sabe até que ponto o comportamento observado nas intensidades descritas pelo modelo ChelpG/CCFDF realmente deriva do sistema ou apenas do ajuste matemático usado para obter os valores numéricos. Já foi demonstrado<sup>69</sup>, inclusive, que embora o modelo ChelpG/CCFDF forneça valores corretos para as intensidades totais, variações muito bruscas das contribuições entre sistemas muito semelhantes sugerem que as cargas ChelpG não descrevem com fidelidade as variações no ambiente eletrônico em função das vibrações moleculares. Os modelos QTAIM/CCFDF e QTAIM/CCTCP, em contrapartida, possuem sólida formulação teórica, fornecida pela base da QTAIM nos primeiros princípios, e os dados desta tese demonstraram como os mesmos são robustos e confiáveis para uma descrição fenomenológica acurada das intensidades no infravermelho.

---

Capítulo V

*Conclusões e*  
*Perspectivas Futuras*

---

*Diatomic molecules are very peculiar because they have only two ends, and these ends are very close together.*

C. A. Coulson [citando K. Ruedenberg],  
*Rev. Mod. Phys.*, 32, 176 (1960).

O presente trabalho buscou avaliar qualitativa e quantitativamente as intensidades de absorção do grupo carbonila através das metodologias de partição *Charge–Charge Flux–Dipole Flux* e *Charge–Charge Transfer–Counterpolarization*. Além disso, foram demonstrados diversos resultados válidos além dessas partições, isto é, relacionados com a análise vibracional direta realizada para os modos normais de vibração e com a partição atômica de intensidades.

Percebeu-se que a aparente simplicidade do fenômeno vibracional pode mascarar um intrincado e complexo comportamento das estruturas eletrônicas moleculares. Enquanto as frequências de vibração de um grupo possuem valores bastante característicos, dependentes, sobretudo, do próprio grupo e, em menor grau, das características dos grupos vizinhos a ele, as suas intensidades variam em um intervalo mais amplo e menos previsível de valores. No entanto, o particionamento das intensidades do grupo carbonila segundo as diferentes metodologias usadas (partições CCFDF e CCTCP atômicas e moleculares) permitiu-nos um entendimento mais aprofundado de como as intensidades de uma molécula dependem de seus parâmetros moleculares, com particular relevância para os átomos que compõem o grupo. É interessante ver como duas propriedades aparentemente tão próximas (frequências e intensidades de uma banda) podem ser prioritariamente influenciadas por aspectos bastante distintos: a frequência depende mais da força que une os átomos do que da identidade dos átomos em si (embora também dependa da massa deles), enquanto as intensidades dependem muito mais da identidade dos átomos, ou seja, suas eletronegatividades e/ou massas atômicas do que das características da ligação de que estão participando.

Foi demonstrado que valores característicos não são assinaláveis aos átomos de carbono e oxigênio, componentes do grupo carbonila, mas que as proporções entre suas contribuições nos diversos tipos de particionamento e nas diferentes moléculas são bastante semelhantes. Mesmo considerando moléculas tão diferentes quanto brometo de carbonila, glicaldeído e ácido acético, as proporções das contribuições atômicas, CCFDF, CCTCP, CCFDF atômicas e CCTCP atômicas são bastante parecidas. Em geral, moléculas contendo átomos mais eletronegativos (e, portanto, ligações mais polares em torno da também polar carbonila) exibem intensidades maiores, bem como contribuições mais intensas. Moléculas que não contém heteroátomos, em geral mais apolares, exibem intensidades e também contribuições de magnitudes mais baixas, porém muito parecidas entre si, como verifica-se para os aldeídos e as moléculas dicarboniladas. Não obstante, a proporção entre as diferentes contribuições CCFDF e CCTCP, bem como a proporção entre as contribuições atômicas para carbono,

oxigênio e demais átomos é surpreendentemente parecida ao longo de toda a série de moléculas estudadas. Percebe-se então que, diferentemente do perfil característico dos valores absolutos das frequências da carbonila no espectro infravermelho, para as intensidades quem exhibe comportamento característico é o *perfil* das contribuições avaliadas ao invés dos seus valores absolutos. As intensidades do estiramento da carbonila *comportam-se* de modo característico uma vez que são descritas por diferentes valores compartilhando proporções parecidas entre si, e essas proporções parecem ser bastante representativas para o grupo pois diversos tipos de moléculas foram avaliados, correspondendo a diferentes funções químicas (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, haletos de formila e de carbonila).

Mais do que partilharem proporções semelhantes entre si, as diferentes moléculas exibiram coletivamente um padrão de acúmulo de intensidade quase total sobre os átomos do grupo funcional, algo até certo ponto esperado, mas que foi demonstrado quantitativamente por meio dos resultados numéricos das tabelas apresentadas. Cerca de  $\frac{2}{3}$  e  $\frac{1}{3}$  da intensidade total do estiramento recaem sobre carbono e oxigênio, respectivamente, e a soma fica muito próxima de 100% da intensidade para a quase todos os sistemas estudados, em particular para as moléculas que não possuem heteroátomos ou dotadas de heteroátomos terminais bastante pesados. Esse resultado sugere que padrões parecidos possam ser observados estudando outros grupos funcionais, como tionila (C=S) ou nitrila (C≡N), entre outros.

As constatações acima mencionadas mostram que o fato de os resultados numéricos não estarem em perfeito acordo com os dados experimentais não chega a ser um problema. De fato, a interpretação do fenômeno vibracional por meio das proporções encontradas torna possível, em princípio, três importantes procedimentos: o primeiro é usar níveis de teoria menos custosos para a análise vibracional, como a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), na obtenção dos tensores polares e coordenadas normais necessários para a partição desejadas. Isso tornaria possível análises iguais às desta tese para moléculas maiores, com dezenas ou até uma centena de átomos. Foram feitos testes usando os níveis de teoria B3LYP/cc-pVTZ e PBE0/cc-pVTZ para o anidrido ftálico e as proporções entre a contribuições atômicas, CCFDF e CCTCP foram muito parecidas com aquelas encontradas para as moléculas pequenas estudadas nesta tese. Segundo, a concentração das intensidades sobre o grupo sugere que apenas os átomos que compõem o grupo funcional são imprescindíveis para uma análise adequada das intensidades vibracionais relacionadas àquele modo, tornando

os outros átomos dispensáveis. Isso pouparia muito tempo e simplificaria muito a análise, principalmente para moléculas maiores com apenas pequenos grupos quimicamente relevantes. Terceiro, a construção de um banco de dados de intensidades de grupos funcionais poderia ser útil para estimar intensidades em moléculas maiores, como feito entre o par formaldeído e glioxal, através de um procedimento de *building-blocks*.

Por fim, os trabalhos do nosso grupo de pesquisa ao longo da última década sempre tentaram destacar como a inclusão da polarização QTAIM é imprescindível para a descrição acurada das intensidades de bandas no infravermelho, qualquer que seja a identidade da(s) molécula(s) estudada(s). No presente trabalho notou-se um efeito dramático causado pela inclusão da polarização, que é a discriminação de grupos funcionais por meio das suas partições CCFCF e principalmente CCTCP. Foi demonstrado que o modelo CCTCP é capaz de assinalar grupos funcionais baseando-se nas proporções entre suas diferentes contribuições, sendo as intensidades semelhantes entre si ou não. Infelizmente esse tipo de comportamento foi negligenciado por muitos anos através do uso de modelos que não compreendem a polarização atômica, de modo que tais modelos são incapazes de assinalar bandas no espectro infravermelho baseando-se apenas nas intensidades. De fato, o extremo oposto acontece, ou seja, modelos como ChelpG/ECCF indicam semelhanças entre as intensidades de moléculas tão diferentes quando monóxido de carbono e etano, enquanto as mesmas semelhanças entre etano, eteno e metano não são encontradas. Isso vai totalmente contra o que seria esperado com base em princípios químicos destas moléculas, enfatizando a superioridade dos modelos QTAIM/CCFDF e QTAIM/CCTCP na descrição das intensidades. Essa superioridade deve muito de si à inclusão da polarização atômica nestes dois modelos, demonstrando que esse conceito é tão ou até mais importante do que a carga atômica em diversos processos físicos e químicos envolvendo interações de moléculas entre si e entre moléculas e radiação.

---

## Referências Bibliográficas

---

1. Castellan, G. W. *Físico–Química, vol. 2. 2nd ed.* (Editora Litros Técnicos e Científicos, 1973).
2. Decius, J. C. An effective atomic charge model for infrared intensities. *J. Mol. Spectrosc.* **57**, 348–362 (1975).
3. King, W. T. & Mast, G. B. Infrared Intensities, Polar Tensors, and Atomic Population Densities in Molecules. *J. Phys. Chem.* **80**, 2521 (1976).
4. Haiduke, R. L. A. & Bruns, R. E. An Atomic Charge – Charge Flux – Dipole Flux Atom–in–Molecule Decomposition for Molecular Dipole–Moment Derivatives and Infrared Fundamental Intensities. *J. Phys. Chem. A* **109**, 2680–2688 (2005).
5. 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/CCPDF interpretation. *J. Phys. Chem. A* **116**, 8238–49 (2012).
6. Silva, A. F., Richter, W. E., Meneses, H. G. C. & Bruns, R. E. Atomic charge transfer–counter polarization effects determine infrared CH intensities of hydrocarbons: a quantum theory of atoms in molecules model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23224–23232 (2014).
7. da Silva, J. V., Haiduke, R. L. a & Bruns, R. E. QTAIM charge–charge flux–dipole flux models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. *J. Phys. Chem. A* **110**, 4839–45 (2006).
8. da Silva, J. V., Faria, S. H. D. M., Haiduke, R. L. a & Bruns, R. E. QTAIM charge–charge flux–dipole flux models for the infrared fundamental intensities of difluoro– and dichloroethylenes. *J. Phys. Chem. A* **111**, 515–20 (2007).
9. Faria, S. H. D. M. *et al.* Quantum theory of atoms in molecules charge–charge flux–dipole flux models for the infrared intensities of X<sub>2</sub>CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) molecules. *J. Phys. Chem. A* **111**, 7870–5 (2007).
10. Silva, A. F., Richter, W. E., Terrabuio, L. a, Haiduke, R. L. a & Bruns, R. E. Quantum theory of atoms in molecules/charge–charge flux–dipole flux models for fundamental vibrational intensity changes on H–bond formation of water and hydrogen fluoride. *J. Chem. Phys.* **140**, 084306

- (2014).
11. John Overend. in *In: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*. (ed. Davies, M.) pp. 345 (1963).
  12. Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
  13. Breneman, C. M. & Wiberg, K. B. Determining atom–centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *J. Comput. Chem.* **11**, 361–373 (1990).
  14. Reed, A. E., Weinstock, R. B. & Weinhold, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **83**, 735–746 (1985).
  15. Cioslowski, J. A new population analysis based on Atomic Polar Tensors. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8333 (1989).
  16. Löwdin, P.–O. On the Non–Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. *J. Chem. Phys.* **18**, 365–375 (1950).
  17. Hirshfeld, F. L. Bonded–atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **44**, 129–138 (1977).
  18. Guerra, C. F., Handgraaf, J.–W., Baerends, E. J. & Bickelhaupt, F. M. Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD Methods for Charge Analysis. *J. Comput. Chem.* **25**, 189–210 (2004).
  19. Bader, R. F. W. & Matta, C. F. Atomic Charges Are Measurable Quantum Expectation Values: A Rebuttal of Criticisms of QTAIM Charges. *J. Phys. Chem. A* **108**, 8385–8394 (2004).
  20. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules, a quantum theory*. (Clarendon Press, Oxford, 1990).
  21. Volkov, A., Gatti, C., Abramov, Y. & Coppens, P. Evaluation of net atomic charges and atomic and molecular electrostatic moments through topological analysis of the experimental charge density. *Acta Crystallogr. Sect. A* **A56**, 252–258 (2000).
  22. Jaradat, D. M. M., Mebs, S., Chęcinska, L. & Luger, P. Experimental charge density of sucrose at 20 K: bond topological, atomic, and intermolecular quantitative properties. *Carbohydr. Res.* **342**, 1480–1489 (2007).
  23. Platts, J. A., Overgaard, J., Jones, C., Iversen, B. B. & Stasch, A. First experimental characterization of a non–nuclear attractor in a dimeric magnesium(I) compound. *J. Phys. Chem. A* **115**, 194–200 (2011).
  24. Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules: an introduction*. (Pearson Education Limited, England., 2000).
  25. Wiberg, K. B. & Rablen, P. R. Comparison of Atomic Charges Derived via Different Procedures. *J. Comput. Chem.* **14**, 1504–1518 (1993).
  26. Bader, R. F. W. *et al.* Properties of atoms in molecules: Dipole moments and transferability of properties. *J. Chem. Phys.* **87**, 1142 (1987).

27. Bader, R. F. W. Bond paths are not chemical bonds. *J. Phys. Chem. A* **113**, 10391–10396 (2009).
28. Bader, R. F. W., Popelier, P. L. A. & Keith, T. A. Theoretical Definition of a Functional Group and the Molecular Orbital Paradigm. *Angew. Chemie (International Ed. English)* **33**, 620–631 (1994).
29. Riess, J. & Münch, W. The Theorem of Hohenberg and Kohn for Subdomains of a Quantum System. *Theor. Chim. Acta* **58**, 295–300 (1981).
30. Bader, R. F. W. & Becker, P. Transferability of atomic properties and the theorem of Hohenberg and Kohn. *Chem. Phys. Lett.* **148**, 452–458 (1988).
31. Koritsanszky, T. S. & Coppens, P. Chemical applications of X-ray charge-density analysis. *Chem. Rev.* **101**, 1583–1627 (2001).
32. Bader, R. F. W. & Bayles, D. Properties of Atoms in Molecules: Group Additivity. *J. Phys. Chem. A* **104**, 5579–5589 (2000).
33. Graña, A. M. & Mosquera, R. a. The transferability of the carbonyl group in aldehydes and ketones. *J. Chem. Phys.* **110**, 6606 (1999).
34. Keith, T. A. AIMAll (Version 14.11.23), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2014 ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)).
35. Person, W. B. & Newton, J. H. Dipole moment derivatives and infrared intensities. I. Polar tensors. *J. Chem. Phys.* **61**, 1040 (1974).
36. Vidal, L. N. & Vazquez, P. A. M. Cálculo ab initio de intensidades Raman dinâmicas utilizando a teoria da resposta linear. *Quim. Nova* **26**, 507–511 (2003).
37. Gomes, T. C. F., Silva, J. V., Vidal, L. N., Vazquez, P. A. M. & Bruns, R. E. Implementação computacional do modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo para cálculo e interpretação das intensidades do espectro infravermelho. *Quim. Nova* **31**, 1750–1754 (2008).
38. Crawford, B. Vibrational Intensities. II. The Use of Isotopes. *J. Chem. Phys.* **20**, 977 (1952).
39. King, W. T. Infrared Intensity Sum Rule and Effective Charges. *J. Chem. Phys.* **56**, 4440 (1972).
40. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian03, Revision D.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
41. Popelier, P. L. A. & Bone, R. G. A. Morphy98. (1998).
42. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
43. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase (CCCBDB), Release 16a. at <http://cccbdb.nist.gov/>
44. Haynes, W. M. H. (editor-in-chief). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition.* (CRC Press, 2010).
45. LeBlanc, O. H., Laurie, V. W. & Gwinn, W. D. Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment of Formyl Fluoride. *J. Chem. Phys.* **33**, 598 (1960).
46. Dyllic-Brenzinger, C. E. & Bauder, A. MICROWAVE SPECTRUM, DIPOLE MOMENT AND BARRIER TO INTERNAL ROTATION OF TRANS-METHYL GLYOXAL. *Chem. Phys.* **30**, 147–153 (1978).

47. Sharpe, S. W. *et al.* Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **58**, 1452–61 (2004).
48. Hopper, M. J., Russel, J. W. & Overend, J. Vibrational Intensities. XVI. COF<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>, and COBr<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **48**, 3765 (1968).
49. Mizuno, M. & Saeki, S. Infrared absorption intensities of formyl fluoride. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **34**, 407–414 (1978).
50. NIST Chemistry Webbook. at <<http://webbook.nist.gov/chemistry>>
51. Yarwood, G., Niki, H. & Maker, P. D. Kinetic and IR spectroscopic studies of formyl bromide (HCOBr) formed via the reaction HCO + Br<sub>2</sub> → HCOBr + Br. *J. Phys. Chem.* **95**, 4773–4777 (1991).
52. Herzberg, G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules.* (Van Nostrand, 1966).
53. Reisenauer, H. P., Wagner, J. P. & Schreiner, P. R. Gas-Phase Preparation of Carbonic Acid and Its Monomethyl Ester. *Angew. Chemie* **126**, 11960–11965 (2014).
54. Maréchal, Y. IR spectra of carboxylic acids in the gas phase: A quantitative reinvestigation. *J. Chem. Phys.* **87**, 6344 (1987).
55. Wang, W. F., Stevenson, A., Reuter, D. C. & Sirota, J. M. Absolute band intensities of acetone (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO in the infrared region of 830–3200 cm<sup>-1</sup> at low and room temperatures. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **57**, 1603–1610 (2001).
56. Wiberg, K. B., Thielt, Y., Goodman, L. & Leszczynski, J. Acetaldehyde: Harmonic Frequencies, Force Field, and Infrared Intensities. *J. Phys. Chem.* **99**, 13850–13864 (1995).
57. Nakanaga, T. Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **76**, 3860 (1982).
58. Johnson, T. J. *et al.* Quantitative IR spectrum and vibrational assignments for glycolaldehyde vapor: glycolaldehyde measurements in biomass burning plumes. *J. Phys. Chem. A* **117**, 4096–107 (2013).
59. Profeta, L. T. M., Sams, R. L., Johnson, T. J. & Williams, S. D. Quantitative infrared intensity studies of vapor-phase glyoxal, methylglyoxal, and 2,3-butanedione (diacetyl) with vibrational assignments. *J. Phys. Chem. A* **115**, 9886–900 (2011).
60. Nielsen, A. H., Burke, T. G., Woltz, P. J. H. & Jones, E. A. The Infrared and Raman Spectra of F<sub>2</sub>CO, FCICO and Cl<sub>2</sub>CO. *J. Chem. Phys.* **20**, 596–604 (1952).
61. Scott, A. P. & Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree – Fock, Møller – Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **100**, 16502–16513 (1996).
62. Galabov, B., Yamaguchi, Y., Remington, R. B. & Schaefer, H. F. High Level ab Initio Quantum Mechanical Predictions of Infrared Intensities. *J. Phys. Chem. A* **106**, 819–832 (2002).

63. Weisbach, M. F. Linewidths and transition probabilities for the carbon monoxide laser lines. *J. Chem. Phys.* **59**, 4272 (1973).
64. Notholt, J., Cappellani, F., Roesdahl, H. & Restelli, G. Absolute infrared band intensities and air broadening coefficient for spectroscopic measurements of formic acid in air. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **47**, 477–483 (1991).
65. Galabov, B., Bobadova–Parvanova, P. & Dudev, T. Interpretation of carbonyl stretching band intensities in the infrared spectra: an ab initio MO study. *J. Mol. Struct.* **406**, 119–125 (1997).
66. Wilson, E. B., Decius, J. C. & Cross, P. C. *Molecular Vibrations*. (Dover Publications, 1955).
67. Milani, A., Galimberti, D., Castiglioni, C. & Zerbi, G. Molecular charge distribution and charge fluxes from Atomic Polar Tensors: The case of OH bonds. *J. Mol. Struct.* **976**, 342–349 (2010).
68. Milani, A. & Castiglioni, C. Atomic charges from atomic polar tensors: A comparison of methods. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **955**, 158–164 (2010).
69. Gomes, T. C. F. Cálculo e Interpretação de Intensidades de Bandas de Transições Fundamentais no Infravermelho de Clorofluormetanos Utilizando o Modelo CCFDF e Cargas e Dipolos Atômicos ChelpG. (Tese de Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008).

---

# *Apêndices*

---

## A.1 Sobre o uso dos espectros do *Pacific Northwest National Laboratory*

O *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) opera um banco de dados de espectros vibracionais de espécies importantes para a química ambiental, em especial a química atmosférica. Ali são obtidos espectros de diversos potenciais poluentes atmosféricos com controle quantitativo, de modo que seus dados podem ser usados como padrões em comparações com medidas relacionadas a sensoriamento remoto. Os espectros se apresentam usualmente na faixa entre 500 e 6500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução típica de 0,112  $\text{cm}^{-1}$ . A utilização do banco de dados é livre para a comunidade científica, mediante registro. Uma vez adquiridos, os espectros e necessitam ser integrados pelo próprio pesquisador. Uma maneira bastante conveniente para tal é sumarizada no seguinte exemplo, onde é utilizado o programa Origin, versão 6. A Tabela A2 mostra os parâmetros usados na integração e os respectivos resultados.

- Plota-se o espectro de interesse como um gráfico de dispersão. Para isso bastam os dados das absorvâncias em função do número de onda contidos no arquivo do PNNL;
- Seleciona-se a região desejada, compreendendo uma ou mais bandas, de modo que as duas caudas aproximem-se dos valores do ruído na linha de base;
- Uma vez separada a banda desejada do espectro original, basta integrá-la numericamente; nesta tese, foi usado um programa próprio, escrito em linguagem C, que trabalha com a regra de integração trapezoidal. Em um espectro com resolução de 0,112  $\text{cm}^{-1}$  há cerca de nove pontos para cada intervalo de 1  $\text{cm}^{-1}$ , fazendo com que uma banda de 150  $\text{cm}^{-1}$  tenha aproximadamente 1350 pontos. Assim, o erro numérico é desprezível, mesmo para propostas quantitativas;
- O valor da área encontrado na integração deve ser multiplicado pelo fator de transformação adequado; as absorvâncias originais estão em valores de ( $\text{ppm}^{-1} \text{m}^{-1}$ ) e podem ser transformadas para ( $\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), fazendo com que a intensidade integrada tenha unidades de ( $\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )  $\times$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = ( $\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ). Para que a intensidade integrada tenha esta unidade (preferida nos artigos da equipe do PNNL), basta multiplicar a área integrada por  $(\ln 10) \times 10^4 = 23.025,85$ . Se é desejada a unidade ( $\text{km mol}^{-1}$ ), usada nesta tese, multiplica-se a área integrada por  $23025,85/4,0623 = 5668,18$ . Desta última relação é possível inferir que a conversão direta entre ( $\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) e ( $\text{km mol}^{-1}$ ) é  $1/4,0623$ .

**Tabela A1.** Centros e limites de banda (ambos em  $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades integradas ( $\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-2}$  e  $\text{km mol}^{-1}$ ) para as moléculas da tese com espectros disponíveis no banco de dados do PNNL.

Molécula	Centro da banda	Limites da banda	Integral	Pontos	Intensidade integrada*	
					$\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\text{km mol}^{-1}$
<b>CO</b>	2142	2030 – 2245	0,0108817	3584	250,6	61,7
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	1944	1850 – 2000	0,0732902	2506	1687,5	415,4
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	1827	1780 – 1890	0,0465606	1842	1072,1	263,9
<b>HCOOH</b>	1776	1700 – 1820	0,0610520	2008	1405,3	345,9
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	1790	1700 – 1850	0,0542142	2506	1248,2	307,3
<b>Acetona</b>	1740	1650 – 1850	0,0260469	3335	599,7	147,6
<b>Acetaldeído</b>	1745	1650 – 1900	0,0247776	4165	570,5	140,4
<b>Formaldeído</b>	1745	1660 – 1820	0,0137370	2671	316,3	77,9
<b>Glicolaldeído</b>	1754	1650 – 1825	0,0227784	2920	524,5	129,1
<b>Glioxal</b>	1731	1661 – 1808	0,0255018	2456	587,1	144,5
<b>Metilglioxal</b>	1731	1691 – 1773	0,0284755	1377	654,7	161,2
<b>Diacetil</b>	1729	1690 – 1769	0,0318350	1328	732,4	180,3

\* – As duas unidades são mostradas pois ( $\text{atm}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) é a preferida nas publicações assinadas pelo PNNL e ( $\text{km mol}^{-1}$ ) é a mais comum nos arquivos de saída de programas *ab initio* como Gaussian, Gamess e CFOUR. O fator de conversão entre elas é 1/4,0623.

## A.II Tabelas suplementares

**Tabela A2.** Contribuições atômicas para as intensidades do estiramento C=O nas moléculas selecionadas, nos níveis MP2/6–311++G(3d,3p) e QCISD/cc–pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ . Os dois primeiros átomos sempre serão os da carbonila; se houver átomos equivalentes, somente um será apresentado.

Molécula	Átomo	MP2/	% MP2/	QCISD/	% QCISD/	% média
<b>CO</b>	C	20,6	57,1%	38,4	57,1%	57,1%
	O	15,4	42,9%	28,8	42,9%	42,9%
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	C	324,8	76,8%	337,0	76,2%	76,5%
	O	84,1	19,9%	89,6	20,3%	20,1%
	F	7,1	1,7%	7,8	1,8%	1,7%
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	C	201,5	67,3%	208,6	66,4%	66,9%
	O	97,4	32,5%	104,8	33,4%	33,0%
	Cl	0,2	0,1%	0,3	0,1%	0,1%
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	C	184,9	64,1%	192,3	63,3%	63,7%
	O	103,6	35,9%	111,5	36,7%	36,3%
	Br	0,0	0,0%	0,0	0,0%	0,0%
<b>HFCO</b>	C	180,1	71,6%	184,3	70,9%	71,3%
	O	72,8	28,9%	74,8	28,8%	28,9%
	H	-1,6	-0,6%	-1,8	-0,7%	-0,7%
	F	0,2	0,1%	2,8	1,1%	0,6%
<b>HCICO</b>	C	211,5	65,9%	209,4	64,8%	65,4%
	O	106,9	33,3%	109,2	33,8%	33,6%
	H	-2,2	-0,7%	-1,3	-0,4%	-0,5%
	Cl	4,5	1,4%	6,0	1,8%	1,6%

<b>HBrCO</b>	C	251,3	63,8%	242,2	62,9%	63,4%
	O	135,7	34,5%	133,8	34,8%	34,6%
	H	-1,0	-0,3%	-0,6	-0,2%	-0,2%
	Br	7,8	2,0%	9,4	2,5%	2,2%
<b>HCOOH</b>	C	216,2	64,4%	211,9	64,1%	64,2%
	O	91,9	27,4%	91,7	27,7%	27,5%
	H	-5,4	-1,6%	-4,6	-1,4%	-1,5%
	O <sup>(OH)</sup>	12,3	3,7%	13,0	3,9%	3,8%
	H <sup>(OH)</sup>	20,9	6,2%	18,9	5,7%	6,0%
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	C	337,2	64,7%	323,7	64,5%	64,6%
	O	114,2	21,9%	110,6	22,0%	22,0%
	O <sup>(OH)</sup>	15,8	3,0%	15,1	3,0%	3,0%
	H <sup>(OH)</sup>	19,1	3,7%	18,7	3,7%	3,7%
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	C	189,8	63,8%	186,4	63,4%	63,6%
	O	83,7	28,2%	84,3	28,7%	28,4%
	C <sup>(Me)</sup>	2,2	0,8%	1,8	0,6%	0,7%
	H <sup>(Me)</sup>	-1,0	-0,4%	-0,8	-0,3%	0,3%
	O <sup>(OH)</sup>	7,7	2,6%	7,4	2,5%	2,5%
	H <sup>(OH)</sup>	17,1	5,8%	16,5	5,6%	5,7%
<b>Acetona</b>	C	84,2	66,1%	94,6	63,6%	64,9%
	O	46,1	36,2%	54,7	36,8%	36,5%
	C <sup>(Me)</sup>	1,0	0,8%	0,9	0,6%	0,7%
	H <sup>(Me)</sup>	-0,9	-0,7%	-0,4	-0,3%	-0,5%
<b>Acetaldeído</b>	C	86,7	66,7%	97,6	65,3%	66,0%
	O	45,9	35,3%	54,7	36,6%	36,0%
	H	-1,7	-1,3%	-2,7	-1,8%	-1,5%
	C <sup>(Me)</sup>	2,4	1,8%	2,0	1,3%	1,6%
	H <sup>(Me)</sup>	-1,1	-0,8%	-0,7	-0,5%	-0,7%
<b>Formaldeído</b>	C	50,1	72,7%	56,7	69,9%	71,3%
	O	28,4	41,2%	34,4	42,3%	41,8%
	H	-4,8	-6,9%	-5,0	-6,1%	-6,5%
<b>Glicolaldeído</b>	C	69,0	68,7%	77,2	65,2%	66,9%
	O	38,4	38,2%	46,7	39,5%	38,8%
	H	-3,7	-3,7%	-3,4	-2,9%	-3,3%
	C <sup>(CH<sub>2</sub>)</sup>	0,2	0,2%	0,1	0,0%	0,1%
	H <sup>(CH<sub>2</sub>)</sup>	-1,0	-1,0%	-0,6	-0,5%	-0,8%
	O <sup>(OH)</sup>	0,2	0,2%	0,2	0,2%	0,2%
	H <sup>(OH)</sup>	-1,6	-1,6%	-1,0	-0,9%	-1,3%
<b>Glioxal</b>	C	39,1	30,3%	49,8	29,7%	30,0%
	O	27,3	21,2%	35,9	21,4%	21,3%
	H	-1,9	-1,5%	-1,8	-1,1%	-1,3%
<b>Metilglioxal</b>	C <sup>(Ald)</sup>	49,6	34,1%	55,2	30,7%	32,4%
	O <sup>(Ald)</sup>	34,1	23,4%	39,3	21,9%	22,7%
	H <sup>(Ald)</sup>	-3,1	-2,1%	-3,2	-1,8%	-2,0%
	C <sup>(Cet)</sup>	39,6	27,3%	53,4	29,7%	28,5%

	O <sup>(Cet)</sup>	25,9	17,8%	35,6	19,8%	18,8%
	C <sup>(Met)</sup>	1,3	0,9%	1,2	0,7%	0,8%
	H <sup>(Me)</sup>	-0,7	-0,5%	-1,5	-0,9%	-0,7%
<b>Diacetil</b>	C	49,2	31,1%	61,9	30,4%	30,7%
	O	30,9	19,5%	40,2	19,8%	19,6%
	C	1,7	1,1%	1,5	0,8%	0,9%
	H	-0,9	-0,5%	-0,6	-0,3%	-0,4%

**Tabela A3.** Partição CCFDF atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível MP2/6-311++G(3d,3p), em km mol<sup>-1</sup>.

Molécula		C <sup>2</sup>	CF <sup>2</sup>	DF <sup>2</sup>	CxCF	CFxC	CxDF	DFxC	CFxDF	DFxCF	Total
<b>CO</b>	C	98,4	199,0	76,0	-139,9	-139,9	86,5	86,5	-123,0	-123,0	20,6
	O	73,8	149,3	57,0	-105,0	-105,0	64,9	64,9	-92,3	-92,3	15,4
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	C	376,1	332,4	284,5	-383,5	-325,9	354,2	302,1	-306,9	-308,1	324,8
	O	111,7	178,8	145,8	-113,9	-175,3	105,2	154,9	-165,1	-157,9	84,1
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	C	120,7	68,7	133,7	-104,2	-79,6	133,8	120,6	-88,2	-104,0	201,5
	O	72,1	75,1	103,2	-62,2	-87,0	79,9	93,1	-96,4	-80,3	97,4
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	C	80,4	16,0	78,7	-50,3	-25,6	84,2	75,2	-26,8	-47,0	184,9
	O	62,2	39,8	77,8	-38,9	-63,7	65,2	74,3	-66,7	-46,5	103,6
<b>HFCO</b>	C	182,6	205,3	214,7	-188,5	-197,9	172,2	192,7	-189,1	-211,8	180,1
	O	90,9	127,8	111,8	-93,1	-123,6	83,6	106,8	-116,9	-114,6	72,8
<b>HCICO</b>	C	103,7	144,8	129,3	-88,8	-102,2	104,4	130,4	-89,8	-120,3	211,5
	O	71,9	91,3	85,7	-61,9	-85,6	72,3	84,4	-82,1	-69,2	106,9
<b>HBrCO</b>	C	86,8	187,6	106,0	-55,9	-67,6	81,9	107,4	-77,7	-117,1	251,3
	O	67,3	92,6	71,6	-44,0	-70,6	63,5	75,8	-71,2	-49,3	135,7
<b>HCOOH</b>	C	211,9	250,9	258,2	-211,2	-251,0	189,8	259,5	-228,6	-263,3	216,2
	O	99,2	125,6	115,0	-98,5	-126,9	86,9	123,4	-109,1	-123,8	91,9
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	C	426,0	470,9	374,9	-423,4	-473,7	357,9	445,9	-398,0	-443,2	337,2
	O	131,4	180,0	155,1	-130,6	-181,1	110,4	184,6	-152,1	-183,5	114,2
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	C	204,6	223,4	244,3	-177,2	-200,8	153,7	203,5	-219,5	-242,2	189,8
	O	92,9	105,4	101,8	-83,7	-112,2	74,4	109,9	-95,7	-109,1	83,7
<b>Acetona</b>	C	84,7	97,4	96,6	-89,3	-92,4	84,3	96,9	-92,0	-102,2	84,2
	O	58,1	68,6	55,7	-61,2	-65,0	57,8	55,9	-64,7	-59,0	46,1
<b>Acetaldeído</b>	C	86,8	120,8	102,8	-85,4	-95,1	79,2	99,1	-102,3	-119,2	86,7
	O	58,5	76,5	57,5	-59,8	-69,8	54,7	60,2	-68,2	-63,8	45,9
<b>Formaldeído</b>	C	82,3	142,5	96,6	-95,1	-123,3	71,2	111,7	-106,6	-129,2	50,1
	O	54,7	88,1	53,3	-63,2	-76,2	47,3	61,6	-65,9	-71,2	28,4
<b>Glicolaldeído</b>	C	81,2	137,6	119,6	-88,2	-98,1	77,4	96,4	-120,9	-136,0	69,0
	O	56,9	86,5	62,0	-64,6	-70,4	56,7	57,7	-76,0	-70,5	38,4
<b>Glioxal</b>	C	158,7	349,2	229,6	-209,7	-238,7	158,0	196,6	-268,0	-297,4	78,2
	O	124,5	244,8	140,9	-166,5	-175,1	125,7	131,6	-186,4	-184,9	54,7
<b>Metilglioxal</b>	C	151,8	304,2	216,9	-202,4	-220,9	162,1	190,2	-246,3	-266,4	89,2
	O	117,9	218,5	137,4	-156,9	-160,0	125,6	123,9	-176,4	-169,9	60,0
<b>Diacetil</b>	C	153,8	295,5	209,1	-209,0	-217,0	171,4	187,1	-238,5	-254,0	98,4
	O	117,0	210,2	133,9	-159,2	-154,7	129,4	119,2	-172,3	-161,7	61,7

**Tabela A4.** Partição CCFDF atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível QCISD/cc-pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

<b>Molécula</b>		<b>C<sup>2</sup></b>	<b>CF<sup>2</sup></b>	<b>DF<sup>2</sup></b>	<b>CxCF</b>	<b>CFxC</b>	<b>CxDF</b>	<b>DFxC</b>	<b>CFxDF</b>	<b>DFxCF</b>	<b>Total</b>
<b>CO</b>	C	120,2	121,8	39,3	-121,0	-121,0	68,7	68,7	-69,2	-69,2	38,4
	O	90,1	91,4	29,5	-90,8	-90,8	51,6	51,6	-51,9	-51,9	28,8
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	C	463,8	285,5	187,9	-395,3	-335,0	326,0	267,4	-235,4	-227,9	337,0
	O	133,9	153,2	106,3	-114,1	-179,7	94,1	151,2	-126,3	-128,8	89,6
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	C	149,8	44,2	79,3	-92,4	-71,7	114,7	103,4	-54,9	-63,8	208,6
	O	87,9	46,5	60,2	-54,3	-75,3	67,3	78,6	-57,7	-48,5	104,8
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	C	105,7	5,2	37,9	-39,1	-14,0	69,3	57,8	-9,2	-21,4	192,3
	O	78,0	20,0	41,1	-28,8	-54,0	51,1	62,7	-35,4	-23,2	111,5
<b>HFCO</b>	C	219,0	176,4	163,6	-192,0	-195,5	163,0	175,9	-155,6	-170,5	184,3
	O	106,1	105,7	83,3	-91,1	-118,3	75,1	96,2	-92,0	-90,1	74,8
<b>HCICO</b>	C	121,0	107,7	81,6	-75,3	-90,1	87,6	114,5	-57,4	-80,2	209,4
	O	84,6	64,1	51,2	-53,7	-74,6	61,1	70,4	-51,4	-42,4	109,2
<b>HBrCO</b>	C	102,6	156,3	72,7	-44,5	-56,3	69,0	95,0	-61,2	-91,3	242,2
	O	79,8	71,9	44,0	-36,2	-61,4	53,9	64,1	-49,3	-33,2	133,8
<b>HCOOH</b>	C	246,9	217,9	197,3	-213,3	-248,2	176,3	236,1	-187,2	-214,0	211,9
	O	114,4	104,1	85,5	-97,8	-121,2	78,9	110,7	-85,1	-97,9	91,7
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	C	513,6	428,0	255,0	-447,8	-490,9	327,5	399,7	-313,0	-348,5	323,7
	O	154,2	161,2	111,6	-134,5	-184,9	98,4	174,9	-117,9	-152,5	110,6
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	C	247,0	204,0	199,3	-165,0	-186,8	119,4	163,3	-188,4	-206,2	186,4
	O	110,6	86,3	73,0	-78,2	-105,6	58,8	95,3	-70,5	-85,4	84,3
<b>Acetona</b>	C	101,6	61,5	56,0	-78,7	-79,4	71,1	80,0	-55,5	-61,9	94,6
	O	70,9	43,1	30,7	-54,9	-55,6	49,6	43,8	-38,9	-33,9	54,7
<b>Acetaldeído</b>	C	99,1	87,5	80,9	-70,9	-81,8	65,0	86,5	-77,1	-91,5	97,6
	O	69,1	51,3	37,8	-52,0	-60,3	47,4	49,6	-46,1	-41,9	54,7
<b>Formaldeído</b>	C	90,9	102,6	63,8	-83,6	-111,5	58,7	98,8	-72,1	-90,9	56,7
	O	64,6	63,5	33,5	-59,4	-69,0	41,7	51,8	-44,6	-47,6	34,4
<b>Glicolaldeído</b>	C	91,4	94,9	76,6	-71,2	-83,7	60,6	79,5	-79,5	-91,4	77,2
	O	66,3	55,8	35,9	-54,6	-59,2	46,3	45,8	-47,1	-42,5	46,7
<b>Glioxal</b>	C	183,0	235,4	145,8	-176,5	-208,7	123,8	166,3	-170,9	-198,7	99,6
	O	146,5	161,1	82,3	-143,6	-151,8	101,1	106,2	-115,4	-114,5	71,8
<b>Metilglioxal</b>	C	182,5	194,2	122,5	-177,1	-194,8	129,9	157,9	-145,0	-161,5	108,6
	O	143,5	142,1	76,1	-139,0	-142,7	101,8	100,2	-106,1	-101,2	74,9
<b>Diacetil</b>	C	185,9	179,7	113,0	-179,0	-184,9	138,2	152,3	-134,7	-146,7	123,7
	O	142,4	130,6	72,5	-137,5	-135,8	105,1	95,9	-101,2	-91,6	80,4

**Tabela A5.** Partição CCTCP atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível MP2/6-311++G(3d,3p), em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	Átomo	C <sup>2</sup>	CTCP <sup>2</sup>	CxCTCP	CTCPxC	Total
<b>CO</b>	C	98,4	29,0	-53,4	-53,4	20,6
	O	73,8	21,8	-40,1	-40,1	15,4
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	C	376,1	1,9	-29,3	-23,8	324,8
	O	111,7	1,6	-8,7	-20,5	84,1
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	C	120,7	10,1	29,7	41,0	201,5
	O	72,1	1,5	17,7	6,1	97,4
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	C	80,4	20,9	33,9	49,6	184,9
	O	62,2	4,5	26,3	10,6	103,6
<b>HFCO</b>	C	182,6	19,1	-16,4	-5,2	180,1
	O	90,9	8,1	-9,4	-16,8	72,8
<b>HCICO</b>	C	103,7	63,9	15,7	28,2	211,5
	O	71,9	25,8	10,4	-1,2	106,9
<b>HBrCO</b>	C	86,8	98,8	26,0	39,8	251,3
	O	67,3	43,7	19,6	5,2	135,7
<b>HCOOH</b>	C	211,9	17,2	-21,4	8,5	216,2
	O	99,2	7,7	-11,6	-3,4	91,9
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	C	426,0	4,6	-65,5	-27,8	337,2
	O	131,4	-0,5	-20,2	3,5	114,2
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	C	204,6	6,0	-23,5	2,6	189,8
	O	92,9	2,4	-9,4	-2,2	83,7
<b>Acetona</b>	C	84,7	-0,1	-5,0	4,5	84,2
	O	58,1	0,6	-3,4	-9,1	46,1
<b>Acetaldeído</b>	C	86,8	2,1	-6,2	4,0	86,7
	O	58,5	2,1	-5,2	-9,6	45,9
<b>Formaldeído</b>	C	82,3	3,4	-24,0	-11,6	50,1
	O	54,7	4,3	-15,9	-14,6	28,4
<b>Glicolaldeído</b>	C	81,2	0,3	-10,8	-1,7	69,0
	O	56,9	2,0	-7,9	-12,7	38,4
<b>Glioxal</b>	C	158,7	13,3	-51,7	-42,1	78,2
	O	124,5	14,4	-40,8	-43,5	54,7
<b>Metilglioxal</b>	C	151,8	8,4	-40,3	-30,7	89,2
	O	117,9	9,6	-31,3	-36,2	60,0
<b>Diacetil</b>	C	153,8	12,1	-37,6	-29,9	98,4
	O	117,0	10,1	-29,9	-35,5	61,7

**Tabela A6.** Partição CCTCP atômica das intensidades para carbono e oxigênio no nível QCISD/cc-pVTZ, em  $\text{km mol}^{-1}$ .

Molécula	Átomo	C <sup>2</sup>	CTCP <sup>2</sup>	CxCTCP	CTCPxC	Total
<b>CO</b>	C	120,2	22,7	-52,3	-52,3	38,4
	O	90,1	17,1	-39,2	-39,2	28,8
<b>F<sub>2</sub>CO</b>	C	463,8	10,1	-69,3	-67,6	337,0
	O	133,9	4,3	-20,0	-28,5	89,6
<b>Cl<sub>2</sub>CO</b>	C	149,8	4,8	22,3	31,7	208,6
	O	87,9	0,5	13,1	3,3	104,8
<b>Br<sub>2</sub>CO</b>	C	105,7	12,5	30,2	43,8	192,3
	O	78,0	2,5	22,3	8,7	111,5
<b>HFCO</b>	C	219,0	13,9	-29,0	-19,6	184,3
	O	106,1	6,8	-16,0	-22,1	74,8
<b>HCICO</b>	C	121,0	51,7	12,3	24,4	209,4
	O	84,6	21,4	7,4	-4,3	109,2
<b>HBrCO</b>	C	102,6	76,5	24,4	38,7	242,2
	O	79,8	33,6	17,7	2,8	133,8
<b>HCOOH</b>	C	246,9	14,0	-36,9	-12,1	211,9
	O	114,4	6,7	-19,0	-10,4	91,7
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	C	513,6	21,5	-120,3	-91,2	323,7
	O	154,2	2,4	-36,1	-9,9	110,6
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	C	247,0	8,7	-45,7	-23,5	186,4
	O	110,6	3,3	-19,4	-10,2	84,3
<b>Acetona</b>	C	101,6	0,1	-7,6	0,6	94,6
	O	70,9	0,9	-5,3	-11,8	54,7
<b>Acetaldeído</b>	C	99,1	-0,3	-5,9	4,7	97,6
	O	69,1	1,0	-4,6	-10,8	54,7
<b>Formaldeído</b>	C	90,9	3,5	-24,9	-12,8	56,7
	O	64,6	4,7	-17,7	-17,2	34,4
<b>Glicolaldeído</b>	C	91,4	0,5	-10,6	-4,2	77,2
	O	66,3	2,1	-8,3	-13,5	46,7
<b>Glioxal</b>	C	183,0	11,7	-52,7	-42,3	99,6
	O	146,5	13,5	-42,5	-45,6	71,8
<b>Metilglioxal</b>	C	182,5	10,3	-47,2	-37,0	108,6
	O	143,5	11,0	-37,2	-42,5	74,9
<b>Diacetil</b>	C	185,9	11,2	-40,8	-32,7	123,7
	O	142,4	10,3	-32,4	-39,8	80,4

### A.III Novo protocolo computacional do modelo QTAIM/CCFDF

Durante a última década o modelo QTAIM/CCFDF (e, mais recentemente, o modelo QTAIM/CCTCP) foi empregado por nosso grupo em um número de diferentes estudos, diversos dos quais foram publicados na literatura. Embora o primeiro trabalho tenha sido realizado inteiramente usando o programa Gaussian98, pouco depois disso foi implementado um protocolo automatizado para a geração dos resultados, gerenciado pelo programa Placzek e usando os programas Gaussian03 e Morphy98. A substituição do programa Gaussian03 pela sua subsequente versão, Gaussian09, foi realizada sem dificuldade haja vista que não havia grandes diferenças em relação à anterior na formatação dos arquivos *input* e *output*. Por outro lado, o programa Morphy98 foi descontinuado pelo grupo que o desenvolvia, sob direção do Prof. Paul Popelier, na Universidade de Manchester, de modo que os novos programas de integração QTAIM logo tornaram-se melhores que este. A mudança, então, para o programa AIMAll, primeiramente na versão *Standard* e depois na *Professional*, tornou-se necessária. Em um primeiro momento, foi realizado um procedimento externo ao programa Placzek (pois este só sabia trabalhar com a formatação do Morphy98), mas que era, em certo sentido, automatizado também; usava apenas três etapas de cálculo ao invés de apenas uma, que era o ideal. Quando este protocolo externo foi depurado e o programa AIMAll mostrou-se altamente preferível em relação ao programa Morphy98, o desenvolvedor do programa Placzek, Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal, implementou o AIMAll entre os programas com os quais o Placzek interage. Esse desenvolvimento foi feito em parceria minha com o Prof. Luciano Vidal no último ano do curso de doutorado, ao mesmo tempo em que era desenvolvida a formulação definitiva da partição atômica das intensidades no infravermelho. Em função disso, ao mesmo tempo em que foi feita a implementação do programa AIMAll, foi feita também a implementação da partição atômica automatizada no programa Placzek, que pouco antes passou a contar com uma análise de simetria para os modos normais de vibração. Como a suíte de programas Gaussian é acessível para grande parte dos grupos que trabalham em Química Teórica, e os programas Placzek e AIMAll (versão *Standard*) são de acesso livre para acadêmicos, são apresentados agora modelos de *input* para os cálculos QTAIM/CCFDF usando o protocolo automatizado desenvolvido recentemente.

São necessários três arquivos para a análise QTAIM/CCFDF automatizada:

- GAUSSIAN.com
- HESSIAN
- PLACZEK.INP

Os modelos são dados abaixo, supondo como molécula-teste a água.

#### PLACZEK.INP

---

```
*RUNCTRL
.FRIEND
AIMAll
.FPATH
/usr/local/g09/G09
/usr/local/AIMAll/aimqb.ish -nogui -nproc=4
*vIBANA
GAUHES
*INFRARED
SUMTERM
ANGSTRON
QCISD
RUN
.DQ
0.01
*END OF
```

---

#### GAUSSIAN.com:

---

```
%mem=4GB
# mp2/6-311g density=current output=wfn nosymm
```

CCFDF para a água

```
0 1
O      0.000000    0.000000    0.086843
H      0.000000    0.793365   -0.469122
H      0.000000   -0.793365   -0.469122
```

GAUSSIAN.wfn

---

O arquivo HESSIAN é apenas o arquivo *output* do da análise vibracional do Gaussian, desde que a opção **iop(7/33=1)** (que imprime as matriz de constantes de força em coordenadas Cartesianas) tenha sido usada no input cálculo. Se desejado, o programa GAMESS-US pode ser usado ao invés do Gaussian tanto para geração dos arquivos *wfn* quanto para geração do arquivo HESSIAN, usando a seção \$HESS do manual.

---

O que pode ser alterado em cada *input*, se desejado:

GAUSSIAN.com	tudo, exceto as <i>keyword output=wfn</i> e <i>Nosymm</i> e a <i>flag</i> GAUSSIAN.wfn. Níveis de teoria são livres, inclusive usando pseudopotenciais. Memória e processador podem ser usados conforme conveniente/necessário.
PLACZEK.INP	os caminhos dos programas <i>devem</i> ser alterados conforme encontram-se instalado na máquina desejada. Outras opções que não são as <i>default</i> do programa AIMAll podem ser inseridas manualmente na continuação da sua linha de chamada. O nível de teoria pode ser mudado, embora isso não afete os resultados numéricos, é apenas uma <i>flag</i> para impressão do <i>output</i> . A simetria molecular também pode ser informada.
HESSIAN	Uma vez que foi usada no PLACZEK.INP a opção *GAUHESS, indica-se que a formatação adotada é aquela do Gaussian, impressa no arquivo de saída da análise vibracional (na <i>flag</i> " <i>Force constants in Cartesian coordinates</i> "). Caso opte-se pelo formato do GAMESS, basta escrever no arquivo HESSIAN a Hessiana impressa no setor \$HESS do seu output. substituindo *GAUHESS por *GAMHESS no PLACZEK.INP.