

Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química Departamento de Físico-Química Mestrado em Físico-Química

Utilização do modelo CCFDF na interpretação das intensidades fundamentais das moléculas X_2CY e sua aplicação na regra da soma.

Sérgio Henrique Dias Marques Faria (Mestrando)

Prof. Dr. Roy Edward Bruns (Orientador)

Campinas, 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Faria, Sérgio Henrique Dias Marques.

F225u

Utilização do modelo CCFDF na interpretação das intensidades fundamentais das moléculas X₂CY e sua aplicação na regra da soma / Sérgio Henrique Dias Marques Faria. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Roy Edward Bruns.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

- CCFDF. 2. Derivadas médias. 3. Dipolo.
- Regra de soma. I. Bruns, Roy Edward.
- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em ingles: Use of the CCFDF model in the interpretation of the fundamental intensities of the X_2 CY molecules and its application in characteristic substituent shift model

Palavras-chaves em ingles: CCFDF, Mean derivatives, Dipole, Characteristic substituent shift model.

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Roy Edward Bruns (orientador), Roberto Luiz Andrade Haiduke (UFPR), Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 14/04/2008

"Não se pode ensinar tudo a alguém, pode-se apenas ajudá-lo a encontrar
por si mesmo."
Galileu Galilei
"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma
oportunidade invejável () para aprender a conhecer a influência
libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer
pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho
pertencer''
Albert Einstein

Dedicatória

Mãe... Obrigado pelo amor e carinho que você sempre me proporcionou, você é meu caráter, minha vida...

Tatiane - Irmã... Obrigado por tudo, você é meu exemplo e força que me guiaram nesse caminho maravilhoso...

Iara... Obrigado pela grande ajuda e carinho durante esses anos, você é minha inspiração para a vida

Agradecimentos

Aos meus pais, **Mirian e Sérgio**, e minha irmã **Tatiane**, pelo apoio que me deram durante esse trabalho.

À **Iara** pela ajuda na correção gramatical dessa dissertação e pelo apoio e alegria.

Ao professor **Dr. Roy E. Bruns** pela amizade, apoio, colaboração e orientação durante esse trabalho.

Aos amigos **João Viçozo da Silva** e **Paulo Henrique César** que me ajudaram e proporcionaram diversos momentos de alegria.

Ao professor **Dr. Roberto L. A. Haiduke** pela incontestável ajuda, orientação e amizade.

Aos colegas do laboratório Márcia Cristina Breitkreitz, Cléber Nogueira Borges, João Alexandre Bortoloti e Patrícia Kaori Soares pela amizade.

Ao professor **Rogério Custódio** pelas disciplinas ministradas de Química Quântica I e II.

Ao professor **Richard F. W. Bader** pela ajuda e conselhos durante sua visita ao Brasil.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Curriculum Vitae

Formação

- ETE Conselheiro Antônio Prado ETECAP
 Técnico em Bioquímica. (1997-1999)
- Universidade Estadual de Campinas Unicamp
 Graduação em química. (2000-2004)

Experiência profissional

 01/2007 a atual – Colégio Rio Branco Campinas – Campinas S.P.

Ministrando aulas e plantões de dúvidas de Química e Física. Professor responsável pelo laboratório de Física/Química.

Iniciação Científica

 01/08/2003 a 01/07/2004 – CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Laboratório de Química Quântica e Quimiometria (3Qs) – Instituto de Química da Unicamp – Projeto de Iniciação Científica: Determinação de cargas e dipolos atômicos para modelar momentos dipolares e intensidades no infravermelho de moléculas.

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

 01/08/2003 a 01/07/2004 - CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Laboratório de Química Quântica e Quimiometria (3Qs) - Instituto de Química da Unicamp - Projeto de Iniciação Científica: *Desenvolvimento* de modelos de fluxo de cargas e fluxo de dipolos para intensidades vibracionais na região do infravermelho.

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

01/08/2003 a 01/07/2004 - CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Laboratório de Saneamento Básico - Faculdade de Engenharia Civil - Unicamp - Projeto de Iniciação Científica: Degradação do corante reativo R-19 utilizando um processo oxidativo avançado: Luz ultravioleta/Peróxido de Hidrogênio (H2O2).

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Publicações técnicas e científicas

- Paulo H. Cesar; Sergio H. Faria; Joao V. Silva; Roberto L. Haiduke; Roy E. Bruns (2005) A charge-charge flux-dipole flux decomposition of the dipole moment derivatives and infrared intensities of the AB₃ (A=N,P;B=H,F) molecule. in: Chemical Physics v. 317, pp 35-42.
- Sergio H. Faria; João V. Silva; Roberto L. Haiduke; Roy E. Bruns (2007) QTAIM Charge Charge Flux Dipole Flux models for the infrared fundamentals intensities of the difluoro and dichloroethylenes. in: Journal of Physical Chemistry A v. 111 (3) 25, pp 515-520.
- Sergio H. Faria, et al. (2007) QTAIM Charge Charge Flux Dipole Flux models for infrared intensities of X₂CY molecules.
 In: Journal of Physical Chemistry A. v. 111, pp 7870-7875.

Resumo

Utilização do modelo CCFDF na interpretação das intensidades fundamentais das moléculas X_2CY e sua aplicação na regra da soma.

Foram determinadas as cargas e dipolos atômicos QTAIM, a partir das geometrias otimizadas das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S). Com esses dados, foram calculados os momentos de dipolo molecular dessas moléculas, que apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais disponíveis na literatura e com os calculados diretamente pela função de onda MP2/6-311++G (3d, 3p). Também foram calculadas as intensidades fundamentais do infravermelho das moléculas X₂CY que tiveram boa concordância com as intensidades fundamentais experimentais já publicadas, além daquelas obtidas com a função de onda MP2. Com as derivadas médias do momento dipolar das moléculas X₂CY decompostas em contribuições de carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo foi verificada a validade da regra da soma (CSSM - Characteristic Substituent-Shift Model) para essas três contribuições. Os resultados indicaram boa concordância da regra da soma em relação aos resultados obtidos pelo modelo CCFDF/QTAIM para todas as contribuições. A regra da soma para as contribuições CCFDF das derivadas médias do momento dipolar das moléculas C_nH_m, CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) também foi testada. Observouse que as contribuições de carga tiveram uma melhor concordância com as do modelo CCFDF/QTAIM do que as dos fluxos para o átomo de carbono. Já, para os átomos terminais dessas moléculas, a regra da soma mostrou-se inválida para o cálculo das derivadas médias do momento dipolar. Finalmente, a comparação entre os programas Gaussian 98 com o Morphy mostrou que ambos os programas são igualmente eficientes.

Abstract

Use of the CCFDF model in the interpretation of the fundamental intensities of the X_2 CY molecules and its application in the Characteristic Substituent Shift Model.

The QTAIM atomic charges and dipoles of X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) molecules were determined from their optimized geometries. With these data the molecular dipole moments were calculated, showing good agreement with the experimental values in the literature and with the calculated values from the MP2/6-311++G (3d, 3p) wavefunction. The infrared fundamental intensities of the X₂CY molecules were calculated and presented good agreement with experimental results already published and also with those obtained with the MP2 wavefunction. With the mean dipole moment derivatives of X₂CY molecules decomposed into charge – charge flux – dipole flux contributions, the validity of the Characteristic Substituent Shift Model (CSSM) was verified for these three contributions. The results indicated good agreement of the CSSM in relation to the results obtained from the CCFDF/QTAIM model for all contributions. The CSSM for CCFDF contributions of the mean dipole moment derivatives of the C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) and CX_4 (X = F, Cl) molecules was also tested. The charge contributions showed better agreement with the ones of the CCFDF/QTAIM model than did the flux contributions for the carbon atom. For terminal atoms of theses molecules, the CSSM was not valid for the calculation of the mean dipole moment derivatives. Finally, comparison between results of the Gaussian 98 and Morphy programs showed that both are equally efficient for these X_2CY molecules.

Índice

ista de Tabelasxii
ista de Figurasxvi
- Introdução
- Objetivos
- Metodologia
atômico, derivadas e derivadas médias do momento dipolar
3.2 A Teoria Quântica: Átomos em Moléculas (QTAIM) e o cálculo da cargas e dipolos atômicos
3.3 Utilização do momento dipolar molecular QTAIM para o cálculo da derivadas e derivadas médias do momento dipolar e o modelo CCFDF 1
3.4 Cálculo das derivadas de carga e de dipolo atômico correspondentes ao fluxos de carga e de dipolo atômico respectivamente
3.5 Utilização do modelo CCFDF no cálculo dos tensores polares e n cálculo das intensidades fundamentais do infravermelho
3.6 Utilização do modelo CCFDF na regra da soma (CSSM - Characteristi Substituent-Shift Model) das moléculas X_2CY ($X = F$, Cl ; $Y = O$, S)2
- Cálculos2
- Resultados e Discussões

	5.1 Cálculos de otimização de geometria molecular, cálculos de cargas
	dipolos atômicos e momentos de dipolo molecular segundo a teoria
	QTAIM23
	5.2 Obtenção das intensidades fundamentais do infravermelho das
	moléculas X ₂ CY através do momento dipolar calculado com parâmetros
	QTAIM
	5.3 Decomposição em carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo das derivadas
	do momento dipolar em termos de coordenadas normais calculadas com os
	parâmetros QTAIM30
	5.4 Cálculo de \bar{p}_A através da regra da soma (CSSM) das moléculas X_2 CY
	(X=Cl, F; Y=O, S)
	5.5 Cálculo de \bar{p}_A através do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d)
	3p) e da regra da soma (CSSM) de moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl).
	CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl)
	5.6 Comparação dos resultados obtidos pelo programa Morphy com os do
	programa Gaussian 98 com a função de onda MP2/6-311++G(3d,3p)66
6	- Conclusões
7	- Perspectivas futuras74

6

Lista de Tabelas

Tabela 1: Ângulos e comprimentos de ligação experimentais e calculados pela
função de onda MP2/6-311++ $G(3d, 3p)$ das moléculas X_2CY ($X = H, F, Cl; Y$
= O, S)
Tabela 2: Cargas e dipolos atômicos CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p)
das geometrias de equilíbrio das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S)24
Tabela 3: Momentos de dipolo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p),
MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y
= O, S)
Tabela 4: Intensidades fundamentais do infravermelho experimentais, MP2/6-
311++G(3d, 3p) e CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) das moléculas
$X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).$ 27
Tabela 5: Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as
derivadas dos modos normais das moléculas X ₂ CY (X=H, F, Cl; Y=O, S) em
unidades de elétrons (e)30
Tabela 6: Valores dos componentes do tensor polar atômico dos átomos das
moléculas X ₂ CY (X=Cl, F; Y=O, S) calculados pelo modelo
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais em unidades de
elétrons (e)

Tabela 7: Valores de \overline{p}_A calculados pelo model	o CSSM,
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais para	a molécula
Cl ₂ CS em unidades de elétrons (e)	39
Tabela 8: Contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipole	o (C – FC –
FD) dos componentes do tensor polar atômico dos átomos das	moléculas
X_2CY (X=Cl, F; Y=O, S) calculados pelo modelo CCFDF/QTA	IM/MP2/6-
311++G(3d, 3p) em unidades de elétrons (e)	40
Tabela 9: \overline{p}_{A} (C), \overline{p}_{A} (CF) e \overline{p}_{A} (DF) calculados pelo modelo	CSSM e
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) para a molécula Cl ₂ CS e	m unidades
de elétrons (e).	43
Tabela 10: Energia cinética $K(\Omega)$ dos elétrons de diferentes a	ítomos nas
moléculas X ₂ CY (X=F, Cl; Y=O, S) em eV	45
Tabela 11: Razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ e seus respectivos desvios padrões (E	P) para os
átomos das quatro moléculas X_2CY (X=F, Cl; Y=O, S) utilizadas	na regra da
soma em unidades de eV/C	46
Tabela 12: Moléculas alvo e seus respectivos grupos de calib	oração para
determinar a regra da soma (CSSM) para C_nH_m , CH_nX_m (X= F, C	Cl), CF_nCl_m ,
$CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl)$	47
Tabela 13: \overline{p}_{A} (C), \overline{p}_{A} (CF) e \overline{p}_{A} (DF) calculados pelo modelo	o CSSM e
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++ $G(3d,\ 3p)$ para as moléculas C_nI	H_m , CH_nX_m
$(X=\ F,\ Cl),\ CF_nCl_m,\ CX_2\ (X=\ S,\ O)\ e\ CX_4\ (X=\ F,\ Cl)\ \ em\ \iota$	ınidades de
elétrons (e)	49

Tabela 14: \bar{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de
dipolo e das somas dos fluxos de $\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-
311++G(3d, 3p) do átomo de flúor em unidades de elétrons (e)62
Tabela 15: \overline{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de
dipolo e das somas dos fluxos de $\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-
311++G(3d, 3p) do átomo de cloro em unidades de elétrons (e)62
Tabela 16: \bar{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de
dipolo e das somas dos fluxos de $\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-
311++G(3d, 3p) do átomo de hidrogênio em unidades de elétrons (e)63
Tabela 17: Valores de \bar{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de
carga, fluxo de dipolo e a soma dos fluxos de $\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ do modelo
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) dos átomos terminais em unidades
de elétrons (e)63
Tabela 18: Energia cinética $K(\Omega)$ para as moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl),
CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidades de eV64
Tabela 19: Razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m ,
CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) utilizadas na regra da soma em unidades de
eV/C65
Tabela 20: Cargas e dipolos atômicos da molécula H ₂ CO obtidos pelo
programa Gaussian 98 e pelo programa Morphy67

Tabela 21: Cargas e dipolos atômicos da molécula F ₂ CO obtidos pelo
programa <i>Gaussian98</i> e pelo programa Morphy67
Tabela 22: Intensidades fundamentais das moléculas H ₂ CO e F ₂ CO obtidas
experimentalmente, pela função de onda MP2, pelo modelo CCFDF/Gaussian
98 e pelo Morphy68
Tabela 23: Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as
derivadas dos modos normais das moléculas H ₂ CO e F ₂ CO, obtidas pelo
programa Morphy, em unidades de elétrons (e)

Lista de Figuras

Figura 1: Trajetórias do gradiente da densidade eletrônica da molécula H ₂ CO
Figura 2: Superfície de resposta ilustrando a densidade eletrônica (A e B correspondem aos núcleos e C é o ponto crítico de ligação)12
Figura 3: $\nabla^2 \rho$ da molécula H_2CO , onde é possível ver que o máximo da função de densidade eletrônica coincide com a posição do núcleo atômico13
Figura 4: Trajetórias da densidade eletrônica do formaldeído que terminam no ponto crítico, pois não se dirigem a nenhum atrator
Figura 5: Representação tridimensional de trajetórias de $\nabla \rho(\mathbf{r})$ que terminam no ponto crítico de ligação.
Figura 6: Trajetórias do gradiente da densidade eletrônica da molécula H ₂ CO
Figura 7: Gráfico das intensidades MP2/6-311++G(3d, 3p) e Experimental x intensidades QTAIM das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S)29
Figura 8: Fluxo de dipolo x Fluxo de carga das derivadas do momento de dipolo das moléculas X_2CY ($X = H, F, Cl; Y = O, S$)

Figura 9: Contribuições fluxo de dipolo x carga para os movimentos de
estiramento em unidades de elétrons (e) das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y
= O, S)
Figura 10: Contribuições de fluxo de carga x carga para os movimentos de
deformação em unidades de elétrons (e) das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y
= O, S)
Figura 11: Componentes do tensor polar experimental x Componentes do
tensor polar obtidos pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p)
das moléculas X ₂ CY (X=Cl, F; Y=O, S)38
Figura 12: \bar{p}_A CSSM x \bar{p}_A CCFDF e experimental da molécula Cl ₂ CS, em
unidades de elétrons (e)
Figura 13: Contribuições de C-CF-DF de \bar{p}_A CSSM x Contribuições de C-CF-
DF de \bar{p}_A CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p)43
Figura 14: Contribuição de carga da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-
311++G(3d,3p) x contribuição de carga da derivada média CSSM do carbono
das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X =
F, Cl) em unidade de elétrons (e).
Figura 15: Contribuição de fluxo de carga da derivada média
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) x contribuição de fluxo de carga da
derivada média CSSM do carbono das moléculas C _n H _m , CH _n X _m (X= F, Cl)
CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidades de elétrons (e)54

Figura 16: Contribuição de fluxo de dipolo da derivada média
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) x contribuição de fluxo de dipolo da
derivada média CSSM do carbono das moléculas C _n H _m , CH _n X _m (X= F, Cl),
CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e)55
Figura 17: Soma entre fluxo de carga e fluxo de dipolo da derivada média
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e CSSM do carbono das moléculas
C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em
unidade de elétrons (e)56
Figura 18: Contribuição de carga da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-
311++G(3d,3p) x contribuição de carga da derivada média CSSM dos átomos
terminais das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e
CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e)
Figura 19: Contribuição de fluxo de carga da derivada média
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) x contribuição de fluxo de carga da
derivada média CSSM dos átomos terminais das moléculas C _n H _m , CH _n X _m (X=
F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).
59
Figura 20: Contribuição de fluxo de dipolo da derivada média
CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) x contribuição de fluxo de dipolo da
derivada média CSSM dos átomos terminais das moléculas C _n H _m , CH _n X _m (X=
F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).
60

Figura	21:	Intensidades	fundamentais	s das	moléc	culas I	H_2CO	e F ₂ C	O x
intensidades fundamentais obtidas pelo programa Morphy69									
Figura	22	: Contribui	ções CCFI)F (das	dp / dQ_i	obt	idas	pelo
Gaussia	m98/	CCFDF/QTA	IM/MP2/6-31	1++G	(3d,	3p)	x c	ontribui	ições
CCFDF das dp / dQ_i obtidas pelo Morphy em unidades de elétrons (e)71									

1 - Introdução

A estrutura eletrônica de uma molécula pode ser representada por uma nuvem de densidade eletrônica acerca dos núcleos, sendo que esta contém informações valiosas sobre suas propriedades. Essa estrutura está relacionada com energias de ionização, energias de transição espectral, reatividade química e intensidades fundamentais do infravermelho.

As intensidades fundamentais do infravermelho de moléculas gasosas são conexas às variações no momento de dipolo molecular durante movimentos vibracionais e podem fornecer informações importantes sobre a estrutura eletrônica de moléculas. Devido à complexidade da densidade eletrônica para representar as vibrações moleculares, o químico procura modelos mais simples para ajudar na compreensão da natureza das ligações químicas.

Durante muito tempo, os espectroscopistas utilizaram o modelo de Carga – Fluxo de carga – Overlap (CCFO – Charge – Charge Flux – Overlap) para interpretar as derivadas do momento dipolar.² Nesse modelo, além de haverem contribuições de cargas atômicas estáticas que se deslocam durante a vibração molecular, existem duas outras consideradas dinâmicas: transferência intramolecular de cargas atômicas durante a vibração e uma normalmente explicada por mudanças em polarizações de densidades eletrônicas ao redor dos núcleos dos átomos. Esta última contribuição sempre é descrita como uma contribuição quântica e, às vezes, como um termo de interferência quântica que, adicionada às duas contribuições clássicas, resulta na derivada do momento dipolar.

1

¹ Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3^aed, Cornell University, (1960).

² Viçozo da Silva, J., Jr. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, (2006).

Alguns anos atrás, Bader³ propôs um modelo conhecido como QTAIM (*Quantum Theory: Atoms in Molecules*), que considera cada átomo como um subsistema quântico. Através desse modelo, Bader definiu os limites atômicos por meio de superfícies conhecidas como "superfícies de fluxo-zero", que são paralelas às trajetórias do gradiente da densidade eletrônica.

Bader e colaboradores também sugeriram que as intensidades fundamentais do infravermelho de moléculas em fase gasosa podem ser quantitativamente calculadas utilizando-se a teoria QTAIM.⁴ Na teoria QTAIM, o momento de dipolo molecular apresenta, além da contribuição de carga, uma contribuição de dipolo atômico, conforme a seguinte equação:

$$p_{x} = \sum_{i} q_{i} x_{i} + \sum_{i} m_{i,x}$$

$$\tag{1}$$

na qual x_i é o valor da coordenada Cartesiana x do i-ésimo núcleo atômico na molécula e q_i e $m_{i,x}$ são a carga atômica e a componente do dipolo atômico ao longo de x.

Há alguns anos, nosso grupo vem desenvolvendo um modelo de cargas e dipolos atômicos, com objetivo de determinar quantitativamente intensidades vibracionais na região do infravermelho a partir do modelo QTAIM.⁵ A vantagem da utilização do modelo QTAIM, ao invés do modelo CCFO, é que, com esse modelo, no lugar da contribuição de sobreposição para as derivadas do momento dipolar, utilizamos uma contribuição de fluxos de dipolos atômicos.

Desse modo, as derivadas do momento dipolar, obtidas a partir da equação (1), tornam-se:

2

³ Bader, R. F. W., Atoms in Molecules: A quantum theory, Claredon Press: Oxford (1990).

⁴ Bader, R., F., W.; Larouche, A., Gatti, C.; Carrol, M., T.; Macdougall, P., J.; Wiberg, K., B. *J. Chem. Phys.* 1987, **87**, 1142.

⁵ Haiduke, R., L., A., *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, (2003).

$$\left(\frac{\partial p_x}{\partial x_A}\right) = p_{xx}^{(A)} = q_A + \sum_i x_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_A}\right) + \sum_i \left(\frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_A}\right)$$
 (2)

e

Na equação (2) é possível notar que, para os elementos da diagonal do tensor polar, pode-se fazer a decomposição de $\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_A}$ em contribuições de carga (1º termo), fluxo de carga (2º termo) e fluxo de dipolo (3º termo). Os elementos fora da diagonal do tensor somente têm contribuições de fluxo, como visto na equação (3).

Nosso grupo vem aplicando esse modelo de Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo (CCFDF – Charge – Charge Flux – Dipole Flux) da teoria QTAIM (CCFDF/QTAIM) para moléculas lineares,⁶ para moléculas do tipo AB₃(A = N, P; B = H, F),⁷ para os fluoroclorometanos⁸ e para os difluorocloroetilenos.⁹ Um dos resultados desses trabalhos foi a observação de que o fluxo de carga apresenta uma correlação negativa com o fluxo de dipolo.^{6,8,9}

Com esse modelo, também se torna possível um estudo mais detalhado da regra da soma para os tensores polares e para as derivadas médias do momento dipolar do grupo de moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S), $^{10-11-}$

⁶ Haiduke, R., L., A.; Bruns, R., E. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 2680.

⁷ César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; da Silva J, V., Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Chem. Phys.* 2005, **317**, 35.

⁸ Da Silva, J., V., Jr.; Haiduke, R., L., A.; Bruns, R., E. J. Phys. Chem. A 2006, **110**, 4839.

⁹ Viçozo da Silva, J., Jr.; Faria, S., H., D., M.; Haiduke R., L., A.; Bruns, R., E. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 515

¹⁰ Bruns, R., E.; Nair, R., J., K. J. Chem. Phys. 1973, **58**, 1849.

¹¹ Bruns, R., E. J. Chem. Phys. 1973, **58**, 1855.

¹²⁻¹³⁻¹⁴ já que na teoria QTAIM os átomos são definidos num espaço real de modo a maximizar a transferência de informações entre sistemas.

Essa transferência de informações entre sistemas quânticos é diretamente determinada pela constância da distribuição de cargas ao redor de átomos ou grupos químicos. Se as derivadas médias (\overline{p}_A) dos átomos terminais nas moléculas X_2CY são realmente transferíveis, pode-se entender porque as derivadas médias do átomo de carbono (\overline{p}_C) obedecem à regra da soma (CSSM - Characteristic Substituent-Shift Model), que pode ser escrita como:

$$\overline{p}_{c}(CX_{n}A_{m}) - \overline{p}_{c}(CX_{n}B_{m}) - [\overline{p}_{c}(CY_{n}A_{m}) - \overline{p}_{c}(CY_{n}B_{m})] = 0$$

$$(4)$$

onde X e Y são os substituintes do carbono que se mantêm constantes nas subtrações nos "termos esquerdo e direito", A e B são átomos ou grupos químicos ligados ao carbono que aparecem nos dois termos da equação.

Neste trabalho, o modelo CCFDF/QTAIM foi utilizado para calcular e interpretar as intensidades fundamentais do infravermelho das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) com o intuito de investigar a estrutura eletrônica dessas moléculas. Também foi verificado se a regra da soma (CSSM) é válida para as contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo oriundas da decomposição das derivadas médias do momento de dipolo das moléculas X_2CY , C_nH_m , CH_nX_m (X = F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl). Trabalhos anteriores 15,16 do nosso grupo de pesquisa

¹² Bruns, R., E.; Bassi, A., B., M., S. J. Chem. Phys. 1975, 79, 1880.

¹³ Bruns, R., E.; Bassi, A., B., M., S. J. Chem. Phys. 1975, **62**, 3235.

¹⁴ Bruns, R., E. J. Chem. Phys. 1976, **64**, 3084.

¹⁵ Da Silva, J., V.; Haiduke, R., L., A.; Bruns, R., E., J. Phys. Chem. A 2006, **110**, 4839.

¹⁶ Haiduke, R., L., A.; Bruns, R., E., J. Phys. Chem. A 2005, **109**, 2680.

calcularam as intensidades fundamentais e as derivadas do momento dipolar das moléculas C_nH_m , CH_nX_m , CF_nCl_m , CX_2 , fazendo com que essas não fossem calculadas novamente nesse trabalho.

Utilizando-se a teoria QTAIM de Bader, espera-se que se tenha uma maior compreensão do mecanismo de funcionamento da regra da soma e sua importância no entendimento da estrutura eletrônica molecular.

2 - Objetivos

O objetivo deste trabalho foi utilizar o modelo CCFDF/QTAIM (Charge – Charge Flux – Dipole Flux / Quantum Theory: *Atoms in Molecules*) para se calcular as intensidades fundamentais do infravermelho de moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) e assim obter informações relevantes sobre a densidade eletrônica durante as vibrações moleculares. Outro objetivo foi investigar se a regra da soma é válida para as contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo oriundas da decomposição das derivadas e derivadas médias das moléculas X_2CY , C_nH_m , CH_nX_m (X = F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl). Ainda, outro objetivo foi realizar uma comparação dos resultados obtidos com os parâmetros QTAIM calculados pelo programa *Gaussian 98*, ¹⁷ com os calculados pelo programa Morphy¹⁸ do Professor Paul L. Popelier (Universidade de Manchester, Inglaterra).

Na primeira etapa do projeto foram realizados os cálculos das cargas e dipolos atômicos das moléculas X_2CY para serem utilizados na equação (1). Posteriormente, a equação (1) foi derivada, conforme as equações (2) e (3) e, assim, obtidas intensidades fundamentais do infravermelho. Os resultados

Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A.Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

¹⁸ MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, UMIST, Manchester, England, EU (1998).

foram comparados com intensidades experimentais e aquelas calculadas diretamente pela função de onda, com o objetivo de se verificar a capacidade do modelo CCFDF/QTAIM na descrição da estrutura eletrônica dessas moléculas durante as vibrações moleculares.

A segunda etapa consistiu na realização dos cálculos das contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo das derivadas do momento dipolar, em relação às coordenadas normais, para determinar a importância de cada contribuição em um dado modo vibracional. Nessa etapa, também se buscou verificar a correlação negativa entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo, já observada em trabalhos anteriores. ^{6, 8, 9}

Na terceira e última etapa, foi verificada se a regra da soma é válida para as contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo das derivadas médias das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S), C_nH_m , CH_nX_m (X = F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl). Também foi realizada uma comparação entre os resultados obtidos pelos parâmetros QTAIM calculados pelo *Gaussian 98* e pelo programa Morphy.

3 - Metodologia

3.1 Cálculo das intensidades fundamentais do infravermelho, do tensor polar atômico, derivadas e derivadas médias do momento dipolar.

Os átomos que constituem uma molécula encontram-se sempre vibrando em relação às suas posições de equilíbrio. Como seu momento de dipolo elétrico molecular muda de magnitude ou orientação com relação a um sistema de coordenadas fixo durante o movimento, a molécula vibrante pode interagir com o campo elétrico flutuante da radiação eletromagnética.¹⁹

Para o oscilador harmônico simples, as transições entre os vários níveis de energia são governados pela regra de seleção $\Delta v = \pm 1$. Dessa forma, a intensidade da i-ésima banda vibracional A_i é dada por:

$$A_{i} = \left(\frac{1}{100C\ell}\right) \int_{V} \ell n \left(\frac{I_{0}}{I}\right) dV \tag{5}$$

onde ℓ é o comprimento do caminho ótico percorrido pela radiação, C a concentração da substância absorvente, I_0 a intensidade da radiação incidente e I a intensidade da radiação transmitida. 20

Para bandas fundamentais, $v=0 \rightarrow v=1$, a intensidade A_i se relaciona com a derivada do momento de dipolo com respeito a i-ésima coordenada normal Q_i (supondo harmonicidade de vibração e linearidade do momento de dipolo) por:

¹⁹ Barrow, G., M. Introduction to Molecular Spectroscopy, McGraw-Hill, New York, (1962).

²⁰ King, W.T., *In Vibracional Intensities in Infrared e Raman Spectroscopy-Studies in Physical and Theoretical Chemistry* 20, Person, W.B.; Zerby, G., Eds.; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam (1982).

$$A_{i} = \binom{N_{A}\pi}{3c^{2}} \binom{\partial \vec{p}}{\partial Q_{i}}^{2} \tag{6}$$

no qual, N_A e c correspondem, respectivamente, ao número de Avogrado e a velocidade da luz.²¹ As derivadas do momento de dipolo podem ser convertidas para coordenadas cartesianas atômicas usando-se a expressão:^{22,23}

$$\mathbf{P}_{\mathbf{x}} = \mathbf{P}_{\mathcal{O}} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{B} + \mathbf{P}_{\mathcal{O}} \mathbf{\beta} \tag{7}$$

onde P_Q é uma matriz que contém os elementos $\partial \vec{p}/\partial Q_i$, os quais relacionamse às intensidades associadas aos 3N-6 modos normais e $L^{\text{-}1}$, U e B são matrizes de transformação bem conhecidas, usadas na análise de coordenadas normais. 24 O produto $P_\rho \beta$ é a contribuição rotacional aos elementos do tensor polar. Os elementos do tensor polar contidos em P_x são obtidos usando-se a geometria molecular (matrizes B e β), simetria (matriz U), freqüências vibracionais e massas atômicas (matriz de coordenadas normais $L^{\text{-}1}$), e valores do momento de dipolo permanente, tanto quanto medidas experimentais de intensidades.

Dessa forma, o tensor polar P_x , é a justaposição de tensores polares atômicos:

$$\mathbf{P}_{x} = \left\{ \mathbf{P}_{x}^{(1)} \mathbf{P}_{x}^{(2)} ... \mathbf{P}_{x}^{(N)} \right\}$$
 (8)

no qual N é o número de átomos presentes na molécula.

O tensor polar atômico é constituído pelas derivadas do momento dipolar com respeito às coordenadas cartesianas dos átomos:

²¹ Overend, J. *In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, (1963).

²² Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* 1974, **61**, 1040.

²³ Biarge, J. F.; Herranz, J.; Morcillo, J. An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. 1961, A57.

²⁴ Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York, (1955).

$$\mathbf{P_{x}}^{(\mathbf{A})} = \begin{bmatrix} \frac{\partial p_{x}}{\partial x_{A}} & \frac{\partial p_{x}}{\partial y_{A}} & \frac{\partial p_{x}}{\partial z_{A}} \\ \frac{\partial p_{y}}{\partial x_{A}} & \frac{\partial p_{y}}{\partial y_{A}} & \frac{\partial p_{y}}{\partial y_{A}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{xx}^{(A)} & p_{xy}^{(A)} & p_{xz}^{(A)} \\ p_{xx}^{(A)} & p_{xy}^{(A)} & p_{xz}^{(A)} \\ p_{yx}^{(A)} & p_{yy}^{(A)} & p_{yz}^{(A)} \\ p_{zx}^{(A)} & p_{zy}^{(A)} & p_{zz}^{(A)} \end{bmatrix}$$
(9)

As derivadas do momento dipolar podem ser utilizadas para se calcular as propriedades invariantes do tensor polar. Uma dessas propriedades, a derivada média \bar{p}_A , é a média dos elementos da diagonal do tensor polar:

$$\overline{p}_{A} = \frac{1}{3} \left(p_{xx}^{(A)} + p_{yy}^{(A)} + p_{zz}^{(A)} \right) \tag{10}$$

Quando essa derivada é interpretada como carga, é denominada carga GAPT.²⁵ A grande vantagem deste tipo de cargas é o fato destas poderem ser determinadas experimentalmente, a partir de medidas de intensidade do espectro de infravermelho. ^{22,26}

3.2 A *Teoria Quântica: Átomos em Moléculas* (QTAIM) e o cálculo das cargas e dipolos atômicos.

Na teoria QTAIM, átomos são subsistemas quânticos e objetos no espaço real, definidos através de um particionamento molecular determinado pelas propriedades topológicas de uma distribuição de densidade de carga eletrônica. A definição desses atributos é reduzida às explicações mecânico-quânticas das propriedades correspondentes para um átomo isolado. A densidade de carga $\rho(r)$ é uma quantidade física que tem um valor definido em cada ponto do espaço e é um campo escalar num espaço tridimensional. A densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(r,X) = N \int d\tau' \psi *(x;X) \psi(x,X)$$
(11)

²⁶ Person, W.B.; Newton, J.H., J. Chem. Phys. 1975, **64**, 3036.

²⁵ Cioslowski, J., J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8333.

onde τ ' corresponde às coordenadas de spin e cartesianas de todos os elétrons, X denota a coleção de coordenadas nucleares e x de coordenadas espaciais e de spin eletrônicas.

A forma assumida pela distribuição de carga num sistema molecular é a manifestação física de forças eletrostáticas agindo dentro do sistema conforme o teorema Hellmann – Feynman.²⁷ Dessa forma, a densidade de força $\mathbf{F}(\mathbf{r},\mathbf{t})$ é a força instantânea total exercida no elétron 1 localizado no ponto \mathbf{r}_1 pelo núcleo α , e, também, pelos elétrons j remanescentes. Assim, a força $\mathbf{F}(\mathbf{r},\mathbf{t})$, onde r é a distância do elétron em relação ao núcleo α e t o tempo, é:

$$-\nabla_{1}\hat{V} = \hat{F}_{1} = -e^{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \frac{(r_{1} - X_{\alpha})}{|r_{1} - X_{\alpha}|^{3}} + e^{2} \sum_{j>1} \frac{(r_{1} - r_{j})}{|r_{1} - r_{j}|^{3}} = \sum_{\alpha} \hat{F}_{e\alpha} + \sum_{j>1} \hat{F}_{e1ej}$$
(12)

A força dominante é a força atrativa exercida pelo núcleo, uma conseqüência da natureza localizada da carga nuclear. Essa força de atração faz com que se forme gradientes de densidade eletrônica ao redor da molécula, cujas trajetórias podem ser observadas na figura 1. A superfície de resposta que ilustra a densidade eletrônica da molécula H₂CO pode ser observada na figura 2.

-

²⁷ Feynman, R., P. *Phys. Rev.* 1939, **56**, 340.

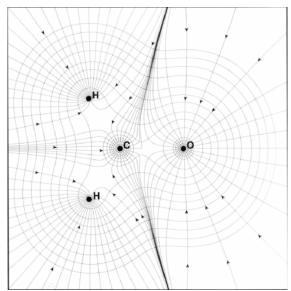


Figura 1: Trajetórias do gradiente da densidade eletrônica da molécula H₂CO.

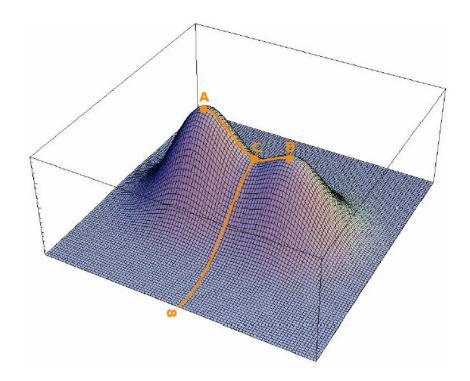


Figura 2: Superfície de resposta ilustrando a densidade eletrônica (A e B correspondem aos núcleos e C o ponto crítico de ligação).

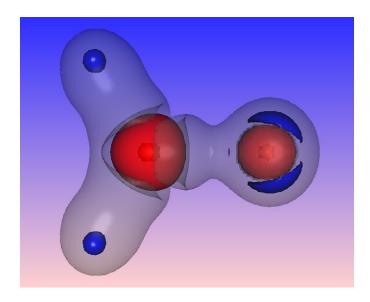


Figura 3: $\nabla^2 \rho$ da molécula H₂CO, onde é possível observar que o máximo da função de densidade eletrônica coincide com a posição do núcleo atômico.

O gradiente da densidade eletrônica sempre tem um caminho definido geralmente terminando no núcleo, como pode ser visto na figura 1. Porém, há trajetórias nas quais o gradiente não vai em direção a nenhum atrator, terminando no ponto crítico de ligação (BCP – Bond Critical Point), conforme a figura 4. Esse ponto é chamado de ponto crítico porque o vetor gradiente nesse ponto é zero ($\nabla \rho = 0$).

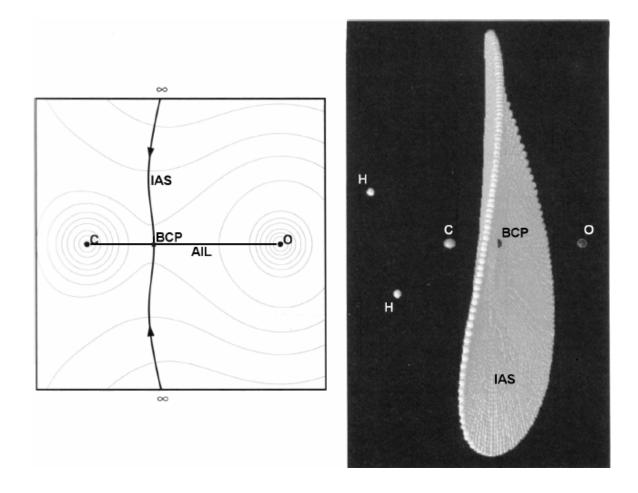


Figura 4: Trajetórias da densidade eletrônica do formaldeído que terminam no ponto crítico de ligação.

Todas as trajetórias que terminam no ponto crítico de ligação formam uma superfície interatômica, com fluxo de densidade eletrônica nula. Essa superfície interatômica, que pode ser vista nas figuras 5 e 6, é conhecida como superfície de fluxo zero e é dada pela equação 18, para todos os pontos na superfície $S(\mathbf{r})$,

$$\nabla \rho(\mathbf{r}).\mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \tag{18}$$

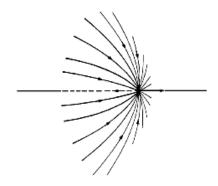


Figura 5: Representação tridimensional de trajetórias de $\nabla \rho(\mathbf{r})$ que terminam no ponto crítico e definem uma superfície interatômica.

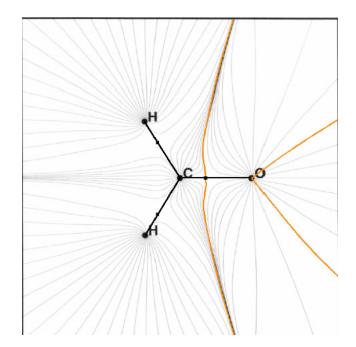


Figura 6: Trajetórias do gradiente da densidade eletrônica da molécula H₂CO.

Dessa forma, o volume atômico dentro de uma molécula, $v(\Omega)$, é definido como uma medida da região do espaço enclausurado pela intersecção das superfícies interatômicas e um envelope da densidade de carga. Assim, uma superfície atômica é formada pelo particionamento do espaço realizado

pelas superfícies de fluxo zero entre um atrator e outros atratores na sua vizinhança.

Definido o volume atômico dentro de uma molécula, a população eletrônica de um átomo é dada por:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau \tag{19}$$

A carga do átomo é dada pela soma de sua carga nuclear e a quantidade da carga eletrônica $N(\Omega)$:

$$q(\Omega) = (Z_{\Omega} - N(\Omega))e \tag{20}$$

Considerando o vetor \mathbf{r}_{Ω} , que é o vetor posição de um elétron em relação a um núcleo atômico, o primeiro momento ou dipolo atômico $\mathbf{M}(\Omega)$ de uma distribuição de carga de um átomo é dado por:

$$\mathbf{M}(\Omega) = -e \int_{\Omega} \mathbf{r}_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\tau \tag{21}$$

O dipolo atômico providencia uma medida da extensão e direção da polarização dipolar da densidade de carga de um átomo pela determinação do deslocamento da posição da carga negativa em relação ao núcleo atômico. Desse modo, o momento de dipolo de uma molécula neutra **p** é expresso como:

$$\mathbf{p} = e \left(\sum_{\Omega} \left(Z_{\Omega} - N(\Omega) \right) \mathbf{X}_{\Omega} \right) - \sum_{\Omega} e \int \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\tau$$
 (22)

onde os vetores ${\bf r}$ e ${\bf X}_{\Omega}$ são respectivamente a posição eletrônica e nuclear em relação a uma origem arbitrária.

Assim, o momento de dipolo molecular da teoria QTAIM, de forma similar à equação (1), pode ser dado por:

$$\mathbf{p} = \sum_{\Omega} q(\Omega) \mathbf{X}_{\Omega} + \sum_{\Omega} \mathbf{M}(\Omega) = \mathbf{p}_c + \mathbf{p}_a$$
 (23)

3.3 Utilização do momento dipolar molecular QTAIM para o cálculo das derivadas e derivadas médias do momento dipolar e o modelo CCFDF.

A partir da equação (23), as derivadas do momento dipolar, utilizadas no cálculo do tensor polar (9) são dadas pelas equações (2) e (3).

Substituindo as derivadas calculadas conforme a equação (2) na equação (10), as derivadas médias do momento dipolar \bar{p}_A são dadas por:

$$\overline{p}_A = q_A + 1/3 \sum_{r=x,y,z} \sum_i r_i \left(\frac{\partial q_i}{\partial r_A} \right) + 1/3 \sum_{r=x,y,z} \sum_i \left(\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_A} \right)$$
(24)

sendo o primeiro termo da equação q_A a contribuição de movimento de carga estática; $\sum_{r=x,y,z} \sum_i r_i \binom{\partial q_i}{\partial r_A}$ a contribuição do fluxo de carga multiplicada pela posição cartesiana e $\sum_{r=x,y,z} \sum_i \binom{\partial m_{i,r}}{\partial r_A}$ a de fluxo de dipolo.

Como as derivadas do momento dipolar possuem três contribuições (de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo), a utilização do momento dipolar QTAIM para o cálculo das intensidades fundamentais do infravermelho e do tensor polar é chamado de modelo CCFDF (Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo).

3.4 Cálculo das derivadas de carga e de dipolo atômico correspondentes aos fluxos de carga e de dipolo atômico respectivamente.

As derivadas de carga e de dipolo, que correspondem ao fluxo de carga e fluxo de dipolo, respectivamente, constituem as derivadas do momento dipolar utilizadas nas equações (2), (3) e (24). Essas derivadas foram calculadas numericamente de acordo com as equações (25) e (26) abaixo:

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_{\alpha}} = \frac{q_i^{(+)} - q_{i,e}^{(0)}}{\Delta r_{\alpha}} = \frac{q_{i,e}^{(0)} - q_i^{(-)}}{\Delta r_{\alpha}} = \frac{q_i^{(+)} - q_i^{(-)}}{2\Delta r_{\alpha}}$$
(25)

As cargas $q_{i,e}^{(0)}$, $q_i^{(+)}$ e $q_i^{(-)}$ são, respectivamente, a carga do átomo i na posição r de equilíbrio, a carga do átomo i no deslocamento positivo e no deslocamento negativo de r de um átomo α . De maneira análoga, as derivadas do dipolo atômico são dadas por:

$$\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_{\alpha}} = \frac{m_{i,r}^{(+)} - m_{i,r}^{(0)}}{\Delta r_{\alpha}} = \frac{m_{i,r}^{(0)} - m_{i,r}^{(-)}}{\Delta r_{\alpha}} = \frac{m_{i,r}^{(+)} - m_{i,r}^{(-)}}{2\Delta r_{\alpha}}$$
(26)

onde $m_{i,r}^{(0)}$ é o momento dipolar do átomo i no equilíbrio na direção r, $m_{i,r}^{(+)}$ é este componente do momento dipolar do átomo i após o deslocamento positivo em relação à posição de equilíbrio de um átomo α , e $m_{i,r}^{(-)}$ é o momento dipolar do mesmo átomo i após o deslocamento negativo do átomo α também em relação à sua posição de equilíbrio.

3.5 Utilização do modelo CCFDF no cálculo dos tensores polares e no cálculo das intensidades fundamentais do infravermelho.

Os tensores polares atômicos podem ser decompostos em carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo aplicando as equações das derivadas do momento

dipolar (2) e (3) na equação do tensor polar (9). Dessa forma, o tensor polar com as três contribuições do modelo CCFDF é dado por:

$$\mathbf{P}_{\mathbf{x}}^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} q_{\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & q_{\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & q_{\alpha} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sum x_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial x_{\alpha}} & \sum x_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial y_{\alpha}} & \sum x_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum y_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial x_{\alpha}} & \sum y_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial y_{\alpha}} & \sum y_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum z_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial x_{\alpha}} & \sum z_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial y_{\alpha}} & \sum z_{i} \frac{\partial q_{i}}{\partial z_{\alpha}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial y_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial y_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial x_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial y_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_{\alpha}} \end{bmatrix}$$
(27)

Substituindo a equação (27) na (8), temos o tensor polar reescrito em termos das três contribuições CCFDF:

$$\mathbf{P}_{x} = \mathbf{P}_{x}^{(c)} + \mathbf{P}_{x}^{(CF)} + \mathbf{P}_{x}^{(DF)}$$
 (28)

Para o cálculo das intensidades fundamentais do infravermelho das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S), as derivadas do momento dipolar devem ser diferenciadas em função de coordenadas normais. Assim, o tensor polar molecular nesse tipo de coordenadas é dado por:

$$\mathbf{P}_{Q} = \mathbf{P}_{x} \mathbf{A} \mathbf{U} \mathbf{L}' = (\mathbf{P}_{x}^{(c)} + \mathbf{P}_{x}^{(CF)} + \mathbf{P}_{x}^{(DF)}) \mathbf{A} \mathbf{U} \mathbf{L}'$$
 (29)

onde a matriz A é o inverso da justaposição da matriz de conversão de coordenadas cartesianas para coordenadas internas (matriz β), a matriz C0 é a matriz de conversão de coordenadas internas para coordenadas de simetria, na qual, essas últimas são convertidas para coordenadas normais através da matriz C1.

Incluindo as derivadas do momento dipolar em função de coordenadas normais (29), na equação (6), obtemos as intensidades fundamentais do infravermelho através dos parâmetros QTAIM.

3.6 Utilização do modelo CCFDF na regra da soma (CSSM - Characteristic Substituent-Shift Model) das moléculas X_2CY (X = F, Cl; Y = O, S).

A regra da soma dos tensores polares e derivadas médias do momento dipolar para as moléculas X_2CY (X = F, Cl; Y = O, S) é dada pela equação (4). Aplicando o modelo CCFDF na equação (4), temos três equações análogas a essa, obtendo assim uma regra da soma para cada um dos três componentes (carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) do modelo CCFDF.

Desse modo, as regras da soma para os componentes do modelo CCFDF são:

Em termos de carga:

$$q_c(CX_nA_m) - q_c(CX_nB_m) - [q_c(CY_nA_m) - q_c(CY_nB_m)] = 0$$
 (30)

Em termos de fluxo de carga:

$$1/3\left\{\sum_{r=x,y,z}\left\{\sum_{i}r_{i}\left(\frac{\partial q_{i}}{\partial r_{c}}\right)\left(CX_{n}A_{m}\right)-\sum_{i}r_{i}\left(\frac{\partial q_{i}}{\partial r_{c}}\right)\left(CX_{n}B_{m}\right)-\right.\right.$$

$$\left.\left[\sum_{i}r_{i}\left(\frac{\partial q_{i}}{\partial r_{c}}\right)\left(CY_{n}A_{m}\right)-\sum_{i}r_{i}\left(\frac{\partial q_{i}}{\partial r_{c}}\right)\left(CY_{n}B_{m}\right)\right]\right\}\right\}=0$$
(31)

Em termos de fluxo de dipolo:

$$1/3\left\{\sum_{r=x,y,z}\left\{\sum_{i}\left(\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_{c}}\right)\left(CX_{n}A_{m}\right)-\sum_{i}\left(\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_{c}}\right)\left(CX_{n}B_{m}\right)-\right.\right.$$

$$\left.\left[\sum_{i}\left(\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_{c}}\right)\left(CY_{n}A_{m}\right)-\sum_{i}\left(\frac{\partial m_{i,r}}{\partial r_{c}}\right)\left(CY_{n}B_{m}\right)\right]\right\}\right\}=0$$
(32)

4 - Cálculos

Inicialmente, foram realizados os cálculos de otimização geométrica das moléculas X₂CY (X = H, F, Cl; Y = O, S). Esses cálculos foram realizados com o programa *Gaussian 98*, utilizando o nível de perturbação de M⊘ller − Plesset²⁸ de 2ª ordem (MP2), com a função de base gaussiana de Pople 6-311++G(3d, 3p), numa estação de trabalho DEC ALPHA DS20. As geometrias otimizadas de cada molécula foram utilizadas, para o cálculo de freqüências vibracionais, além dos cálculos de cargas e dipolos atômicos da teoria QTAIM, também realizados no programa *Gaussian 98* com o mesmo nível de teoria e mesma função de base da geometria otimizada.

Foram realizados, em uma série de programas em Fortran desenvolvidos em nosso laboratório, os cálculos de fluxos de cargas e dipolos com variações nas coordenadas cartesianas em relação às posições de equilíbrio de 0,01 Å ou menor, os tensores polares e as respectivas intensidades vibracionais. Os valores de \bar{p}_A foram calculados utilizando-se os valores dos tensores polares, obtidos com os programas desenvolvidos pelo nosso grupo através da equação (9) e as contribuições CCFDF de \bar{p}_A foram calculadas através das equações (10) e (27).

Os cálculos das moléculas X_2CY , para a utilização no programa Morphy, foram realizados no programa *Gaussian 98* para a geração de uma função de onda no nível MP2 com a função de base 6-311++G(3d, 3p). Essa função de onda é utilizada no programa Morphy para a determinação de cargas e dipolos atômicos das moléculas X_2CY . Os fluxos de carga e dipolo

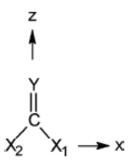
²⁸ Levine, I., R., *Quantum Chemistry*, 4^a ed., Prentice – Hall, Englewood Cliffs, N. J. EUA, (1991).

dessas moléculas foram calculados com o auxílio do programa Placzek, desenvolvido pelo aluno de doutorado Luciano Vidal e pelo Professor Pedro Antônio Muniz Vasquez, do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Esses cálculos foram realizados para duas moléculas, H₂CO e F₂CO, cujos resultados foram comparados com os obtidos pelo programa *Gaussian 98*.

5 - Resultados e Discussões

5.1 Cálculos de otimização de geometria molecular, cálculos de cargas, dipolos atômicos e momentos de dipolo molecular segundo a teoria QTAIM.

A geometria das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) foi orientada no plano XZ, como pode ser observado abaixo:



Os ângulos e comprimentos de ligação das geometrias otimizadas podem ser observados na tabela 1 e as cargas e dipolos atômicos das moléculas X_2CY na tabela 2.

Tabela 1: Ângulos e comprimentos de ligação experimentais e calculados pela função de onda MP2/6-311++G(3d, 3p) das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

		Experin	nental		Ml	P2/6-311+	+G(3d, 3	p)
Molécula	r _{C-H}	r _{C-(F/Cl)}	r _{C-Y}	α_{XCX}	r _{C-H}	r _{C-(F/Cl)}	r _{C-Y}	α_{XCX}
	(Å)	(Å)	(Å)	(°)	(Å)	(Å)	(Å)	(°)
H_2CO	1,09	-	1,213	116,3	1,099	-	1,212	116,5
HFCO	1,093	1,345	1,190	108,0	1,089	1,355	1,183	108,8
F_2CO	-	1,312	1,174	108,0	-	1,321	1,176	107,4
Cl ₂ CO	-	1,746	1,166	111,3	-	1,743	1,184	112,0
F_2CS	-	1,312	1,560	108,0	-	1,320	1,591	107,1
Cl ₂ CS	-	1,746	1,560	111,3	-	1,731	1,603	111,4

Calculando-se os desvios nos resultados da tabela 1, encontram-se valores de erro médio quadrático (rms – root mean square) de \pm 0,01 Å, para a ligação r_{C-H} e r_{C-X} , e \pm 0,02 Å para r_{C-Y} . Já os erros rms para os ângulos de ligação, foram \pm 0,14°, \pm 0,57°, \pm 0,76° e \pm 0,50° para α_{HCH} , α_{HCF} , α_{FCF} , e α_{CICCI} , respectivamente. O baixo erro rms mostra a boa descrição da geometria otimizada das moléculas X_2CY obtida pela função de onda MP2/6-311++G(3d, 3p).

Com a geometria otimizada das moléculas X_2 CY /foram calculadas as cargas e os dipolos atômicos de fluxo zero utilizando-se a teoria QTAIM, que podem ser observados na tabela 2.

Tabela 2: Cargas e dipolos atômicos CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) das geometrias de equilíbrio das moléculas X_2 CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

	H_2CO	HFCO	F ₂ CO	Cl ₂ CO	F ₂ CS	Cl ₂ CS
$q_{C}(e)$	1,05	1,64	2,33	1,26	0,77	-0,22
$q_{H}(e)$	0,00	0,08	-	-	-	-
$q_{F}\left(e\right)$	-	-0,63	-0,62	-	-0,61	-
$q_{Cl}(e)$	-	-	-	-0,11	-	-0,10
$q_{O}(e)$	-1,04	-1,09	-1,09	-1,03	-	-
$q_{S}(e)$	-	-	-	-	0,45	0,42
$m_{C,z}\left(D\right)$	2,08	1,33	0,13	1,85	-4,27	-2,30
$m_{H,z}\left(D\right)$	0,22	0,17	-	-	-	-
$m_{F,z}\left(D\right)$	-	-0,34	-0,47	-	-0,47	-
$m_{Cl,z}\left(D\right)$	-	-	-	0,23	-	0,31
$m_{O,z}(D)$	1,11	1,37	1,42	1,30	-	-
$m_{S,z}(D)$	-	-	-	-	-2,85	-2,83

As cargas e dipolos atômicos CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) da tabela 2, foram utilizados para se calcular o momento de dipolo molecular das moléculas X_2CY conforme a equação (1). Esses momentos dipolares foram comparados com valores experimentais e essa comparação pode ser observada na tabela 3.

Tabela 3: Momentos de dipolo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p), MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais das moléculas X_2 CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

	H ₂ CO	HFCO	F ₂ CO	Cl ₂ CO	F ₂ CS	Cl ₂ CS
p _q (QTAIM) (D)	-6,04	-2,88	-1,53	-4,79	8,08	4,19
$p_m(QTAIM)(D)$	3,64	5,03	0,62	3,61	-8,07	-4,52
p(QTAIM) (D)	-2,40	2,15	-0,91	-1,18	0,01	-0,33
p(MP2) (D)	-2,40	2,09	-0,91	-1,19	0,01	-0,32
p(exp) (D)	$2,33^{29}$	$2,02^{30}$	$0,95^{31}$	$1,18^{32}$	$0,08^{33}$	$0,28^{34}$

Os momentos de dipolo molecular calculados no nível MP2/6-311++G(3d, 3p) têm um erro médio quadrático (rms) de \pm 0,05 D, em relação aos valores experimentais. Já os momentos de dipolo calculados a partir dos parâmetros QTAIM, tiveram uma concordância dentro de \pm 0,01 D com os valores MP2/6-311++G(3d, 3p), exceto para HFCO, onde as diferenças são \pm 0,07 D.

É possível notar que todas as grandes contribuições de carga das moléculas X_2CY tendem a cancelar as grandes contribuições de dipolo, que possuem sinais opostos. O maior cancelamento ocorreu para o F_2CS , onde uma contribuição de carga de +8,08 D, quase se cancela exatamente com uma

²⁹ Lide, D., R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition, (1997).

³⁰ Leblanc, O., H., Laurie, V., W., Gwinn, W., D. J. Chem. Phys. 1960, 33, 598.

³¹ Laurie, V., W., and Pence, D., T. J. Chem. Phys. 1962, **37**, 2995.

³² Robinson, G., W. J. Chem. Phys. 1953, **21**, 1741.

³³ Careless, A. J.; Kroto, H. W.; Landsberg, B. M. J. *Chem. Phys.*, 1973, **1**, 371.

³⁴ Coop, I., E. and Suttou, L., E. *Trans. Faraday Soc.* 1939, **35**, 505.

contribuição de dipolo de -8,07 D. O valor determinado por observações de efeito Stark de duas linhas no espectro de microondas foi de 0,08 D.³¹

O pequeno momento de dipolo encontrado para a molécula F_2CS é intuitivamente inesperado, já que a diferença de eletronegatividade entre os átomos de F e S é grande. Os altos valores de contribuição de dipolo atômico, observados na tabela 3, evidenciam assim, a importância dessa contribuição para o momento de dipolo das moléculas X_2CY . Esse detalhe mostra a vantagem do modelo QTAIM para a interpretação física do momento dipolar em relação a outros modelos onde apenas a contribuição de carga é utilizada para representar a estrutura eletrônica da molécula.

5.2 Obtenção das intensidades fundamentais do infravermelho das moléculas X_2 CY através do momento dipolar calculado com parâmetros QTAIM.

Os valores de momento de dipolo das moléculas X_2 CY exibidos na tabela 3 foram diferenciados conforme as equações (2) e (3) e depois de aplicados na equação (29), foram utilizadas na equação (6), para a obtenção das intensidades fundamentais dessas moléculas. As intensidades fundamentais do infravermelho, obtidas a partir dos parâmetros QTAIM e sua comparação com as intensidades calculadas diretamente da função de onda MP2/6-311++G(3d, 3p) e as obtidas experimentalmente são apresentadas na tabela 4 e figura 7.

Tabela 4: Intensidades fundamentais do infravermelho experimentais, MP2/6-311++G(3d, 3p) e CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) das moléculas X_2 CY (X = H, F, Cl; Y = O, **S**).

	EXPER	RIMENTAL	MP2/6-311++G(3d, 3p)	CCFDF
	$v_i(cm^{-1})$	$A_i (km mol^{-1})$	$A_i (km/mol^{-1})$	$A_i \ (km \ mol^{\text{-}1})$
H ₂ CO				
I				
1	2782	$75,5^{35}$	70,6	67,2
2	1746	74,0	68,5	70,2
3	1500	11,2	10,9	10,7
4	2843	87,6	94,5	90,4
5	1249	9,9	10,1	10,5
6	1167	6,5	6,6	6,6
HFCO				
1	2981	17,5 ³⁶	18,0	15,6
2	1837	191,1	253,0	253,6
3	1343	1,1	0,1	0,2
4	1065	132,7	276,3	277,3
5	663	17,8	20,7	21,0
6	1012	0,5	0,0	0,1
F_2CO				
1	1928	381,7 ³⁷	434,8	435,6
2	965	56,4	67,1	67,0
3	626	7,0	5,6	5,5
4	1249	370,8	420,7	420,7
5	584	5,2	5,8	5,7

³⁵ Nakanaga T, Kondo S, Saëki, S. *J. Chem. Phys.* 1982, **76**, 3860.

³⁶ Mizuno, M. and Saëki, A. *J. Spectrochim Acta* 1978, **34 A**, 407.

³⁷ Hopper, M., J., Russell, J., W., and Overend, J. *J. Chem. Phys.* 1968, **48**, 3765.

6	774	30,6	34,1	34,0
Cl ₂ CO				
1	1827	245,3 ³⁷	294,5	294,8
2	567	14,5	20,3	20,4
3	285	0,1	0,2	0,2
4	850	376,5	481,4	482,0
5	440	0,2	1,0	1,0
6	580	4,9	3,3	3,3
F_2CS				
1	1368	390,4 ³⁸	598,3	596,6
2	787	8,9	20,0	20,0
3	526	6,7	10,8	10,7
4	1189	201,5	246,2	244,2
5	417	0,3	0,0	0,0
6	622	1,3	1,0	1,0
Cl ₂ CS				
1	1137	$210,8^{38}$	245,7	245,3
2	505	13,8	22,9	22,8
3	220	0,0	0,1	0,2
4	816	162,9	227,3	222,4
5	294	0,3	0,3	2,3
6	473	2,4	2,0	2,0

As intensidades CCFDF/QTAIM concordam, quase que exatamente, com as intensidades MP2, tendo um valor de erro rms de \pm 1,4 km.mol⁻¹. Já os erros rms das intensidades experimentais em relação às QTAIM e em relação

 $^{^{38}}$ Hopper, M., J., Russell, J., W., and Overend $\it J. Spectrochim Acta 1972, {\bf 28 A}$, 1215.

às MP2/6-311++G(3d, 3p), foram respectivamente de \pm 50,92 e \pm 51,17 km.mol⁻¹. Embora os valores teóricos concordem bem com os experimentais, para as bandas mais fracas (abaixo de 100 km.mol⁻¹), esses valores superestimam as intensidades experimentais nas bandas acima de 200 km.mol¹. A maior discrepância ocorre para o estiramento CS do F₂CS, onde o valor experimental de 390,4 km.mol⁻¹ é aproximadamente 200 km.mol⁻¹ menor do que o valor teórico de 598,3 km.mol⁻¹.

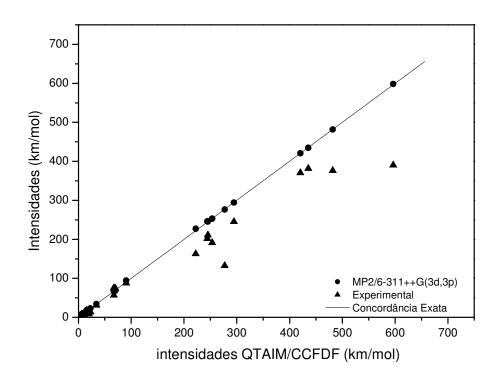


Figura 7: Gráfico das intensidades MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais x intensidades QTAIM das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

Dessa forma, pode ser observado que, tanto as intensidades CCFDF/QTAIM quanto as MP2/6-311++G (3d, 3p), apresentam satisfatória concordância com as intensidades experimentais encontradas na literatura. Isso nos mostra que o modelo CCFDF descreve de forma confiável as

variações da estrutura eletrônica das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) durante vibrações.

5.3 Decomposição em carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo das derivadas do momento dipolar em termos de coordenadas normais calculadas com os parâmetros QTAIM.

As derivadas do momento dipolar, em termos de coordenadas normais, calculadas conforme a equação (29) facilitam a visualização da alteração na estrutura eletrônica de uma molécula durante um movimento vibracional. Como as derivadas do momento de dipolo foram calculadas utilizando-se o modelo CCFDF/QTAIM, elas podem ser decompostas em contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para cada modo normal. Essas contribuições decompostas podem ser visualizadas na tabela 5, para cada modo normal das moléculas X_2CY (X=H,F,CI;Y=O,S).

Tabela 5: Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas dos modos normais das moléculas X₂CY (X=H, F, Cl; Y=O, S) em unidades de elétrons (e).

				$\frac{\partial p}{\partial p}$	Q_i	
Molécula	$Q_{i} \\$	Vibração	С	CF	DF	TOTAL
H_2CO	Q_1	ν С-Н	-0,05	0,52	-0,73	-0,26
	\mathbf{Q}_2	ν C=O	-0,38	0,43	-0,33	-0,28
	Q_3	δ Н-С-Н	0,12	-0,31	0,29	0,10
	Q_4	ν С-Н	-0,10	0,38	-0,59	-0,31
	Q_5	δ O=C-H ^a	-0,21	-0,14	0,24	-0,10
	Q_6	δ O=C-H ^b	-0,19	0,00	0,28	0,09

HFCO						
	Q_1	ν С-Н	-0,07	0,64	-0,69	-0,12
	Q_2	v C=O	-0,54	0,55	-0,57	-0,55
	Q_3	δ Η-С-F	0,07	-0,05	-0,05	-0,03
	Q_4	ν C-F	-0,50	0,16	-0,33	-0,68
	Q_5	δ O=C-F ^a	0,28	0,09	-0,29	0,07
	Q_6	$\deltaH\text{-}C\text{-}F^b$	-0,29	0,00	0,31	0,02
F_2CO						
	Q_1	v C=O	-0,71	0,73	-0,68	-0,66
	Q_2	ν C-F	-0,16	0,03	-0,14	-0,26
	Q_3	δ O=C-F	0,29	0,09	-0,29	0,09
	Q_4	ν C-F	-0,69	0,29	-0,26	-0,66
	Q_5	δ F-C-F	-0,17	-0,05	0,16	-0,07
	Q_6	δ O=C-F ^b	-0,74	0,00	0,57	-0,17
Cl CO						
Cl ₂ CO						
	Q_1	v C=O	-0,45	0,38	-0,48	-0,55
	Q_2	v C-Cl	-0,03	-0,10	0,00	-0,14
	Q_3	δ Cl-C-Cl	-0,02	-0,02	0,05	0,02
	Q_4	v C-Cl	-0,40	-0,61	0,31	-0,69
	Q_5	δ O=C-Cl ^a	0,17	-0,07	-0,14	-0,03
	Q_6	δ O=C-Cl ^b	-0,43	0,00	0,36	-0,07
E CC						
F_2CS	0		0.55	4.0-	0.77	6 - 5
	Q_1	v C=S	-0,23	-1,07	0,52	-0,78

	Q_2	ν C-F	-0,09	0,40	-0,45	-0,14
	Q_3	δ F-C-F	-0,19	0,12	-0,03	-0,10
	Q_4	νC-F	-0,28	0,31	-0,54	-0,50
	Q_5	δ S=C-F ^a	0,02	0,03	-0,05	0,00
	Q_6	δ S=C-F ^b	-0,26	0,00	0,23	-0,03
Cl ₂ CS						
	Q_1	ν C=S	0,09	-1,56	0,97	-0,50
	Q_2	v C-Cl	-0,03	0,03	-0,14	-0,14
	Q_3	δ Cl-C-Cl	-0,03	0,02	0,00	-0,02
	Q_4	v C-Cl	-0,05	0,48	0,05	0,48
	Q_5	δ S=C-Cl ^a	0,07	0,00	-0,02	0,05
	Q_6	δ S=C-Cl ^b	-0,07	0,00	0,02	-0,05

a) no plano b) fora do plano

Dependendo da molécula e da forma da coordenada normal, qualquer uma das contribuições (carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo) pode ser predominante numa dada intensidade. Os estiramentos CO são caracterizados pelas grandes contribuições de carga com sinal negativo, fluxo de carga com sinal positivo e fluxo de dipolo com sinal negativo. Os estiramentos CS e CH têm as contribuições de fluxo como sendo predominantes, entretanto, para o estiramento CS os fluxos de carga são negativos e os de dipolo positivos enquanto que, no estiramento CH, ocorre exatamente o oposto.

Todos os modos de estiramento CF têm contibuições de carga com sinal negativo, fluxo de carga positivo e fluxo de dipolo negativo. Os estiramentos CCl têm valores de contribuições que dependem se a vibração é simétrica ou assimétrica.

Na figura 8, são mostrados os fluxos de dipolo vs fluxos de carga das moléculas X_2CY , no qual é possível observar que as grandes contribuições de fluxo de carga são freqüentemente acompanhadas por altos valores de fluxo de dipolo de sinal oposto. Dessa forma, fica evidente uma correlação negativa entre os fluxos de carga e os fluxos de dipolo.

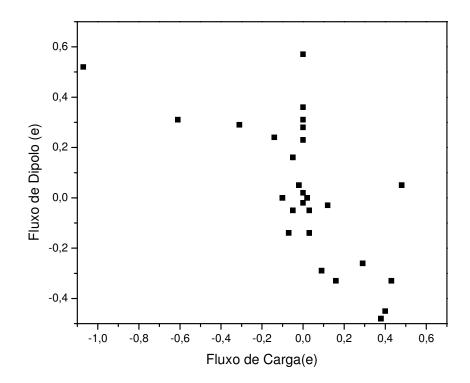


Figura 8: Fluxo de dipolo x Fluxo de carga das derivadas do momento de dipolo das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

A correlação entre os dois fluxos foi de -0.83 *e*, mostrando claramente que as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo são inversamente correlacionadas, pois foram observados coeficientes de correlação de -0.97; - 0.92 e -0.91, respectivamente, para moléculas poliatômicas lineares, para fluoroclorometanos e para os difluorocloroetilenos. ^{6, 8, 9} Essa correlação vem sendo interpretada nesses trabalhos como sendo um efeito de relaxação dos

dipolos atômicos, provocados por uma transferência de carga intramolecular durante as vibrações. Dessa forma, a transferência de carga eletrônica de um lado para outro da molécula é acompanhada pela polarização da densidade eletrônica na direção oposta.

Na tabela 5 e figura 9, é possível notar que os valores das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo das moléculas X_2CY referentes a um dado modo normal, apresentam características de acordo com o tipo de vibração molecular.

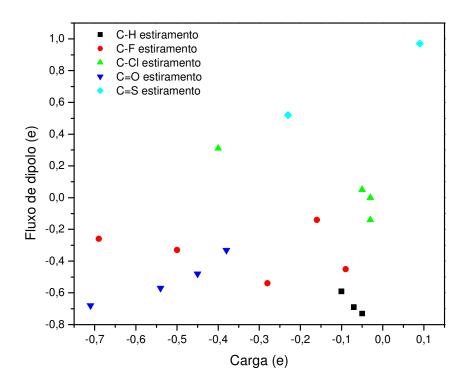


Figura 9: Contribuições de fluxo de dipolo x carga para os movimentos de estiramento em unidades de elétrons (e) das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

A figura 9 mostra também a separação dos movimentos de estiramento de acordo com o átomo ligado ao carbono das moléculas X₂CY e é possível

observar que os maiores valores de contribuição de carga se devem aos movimentos de estiramento CF e CO. Isso ocorre pois, como os átomos de flúor e oxigênio são muito eletronegativos, eles possuem altos valores de carga negativa. De modo contrário, os movimentos que apresentam menor contribuição de carga são os estiramentos CS e CH, devido a baixos valores de cargas positivas dos átomos de enxofre e hidrogênio.

Diferentemente dos movimentos de estiramento, os movimentos de deformação não apresentam uma boa separação das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para cada grupo de molécula, como pode ser visto na figura 10. Assim, essas deformações não podem ser bem definidas em termos das três contribuições do modelo CCFDF.

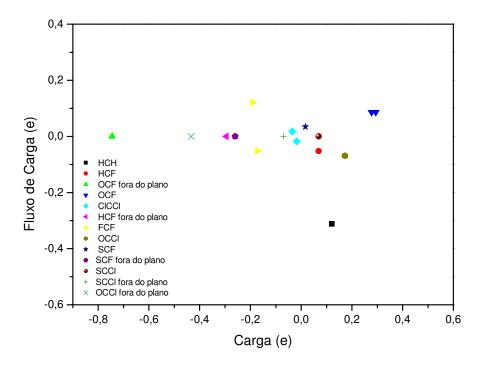


Figura 10: Contribuições de fluxo de carga x carga para os movimentos de deformação em unidades de elétrons (e) das moléculas X_2CY (X = H, F, Cl; Y = O, S).

5.4 Cálculo de \bar{p}_A através da regra da soma (CSSM) das moléculas X_2 CY (X=C1, F; Y=O, S).

O cálculo do \bar{p}_A de quatro (Cl₂CS, F₂CS, F₂CO e Cl₂CO) moléculas X₂CY através do tensor polar atômico dos átomos dessas moléculas obtidos pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) foi realizado nessas por possuírem a mesma simetria e orientação de coordenadas cartesianas. Os componentes dos tensores polares das moléculas X₂CY (X=Cl, F; Y=O, S) experimentais¹³ e calculados diretamente pela função de onda podem ser vistos na tabela 6.

Tabela 6: Valores dos componentes do tensor polar atômico dos átomos das moléculas X_2CY (X=Cl, F; Y=O, S) calculados pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais 13 em unidades de elétrons (e).

CSCl ₂ (CCFDF)	$p_{_{xx}}$	p_{yy}	p_{zz}	p_{zx}	p_{xz}
С	1,521	-0,149	1,666	0,000	0,000
S	0,151	0,030	-0,706	0,000	0,000
Cl	-0,699	0,059	-0,479	-0,512	-0,428
$CSF_2(CCFDF)$					
C	1,461	0,103	2,447	0,000	0,000
S	-0,075	-0,036	-0,594	0,000	0,000
F	-0,687	-0,037	-0,930	-0,634	-0,467
COCl ₂ (CCFDF)					
C	2,258	0,159	1,675	0,000	0,000
O	-0,583	-0,188	-0,706	0,000	0,000
Cl	-0,931	0,012	-0,282	-0,367	-0,411

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	COF ₂ (CCFDF)					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C	2,033	0,574	2,208	0,000	0,000
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	O	-0,492	-0,326	-0,908	0,000	0,000
C 1,280 -0,150 1,550 0,000 0,000 S -0,120 0,060 -0,390 -0,390 -0,350 CSF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,360 0,120 2,010 0,000 0,000 S -0,620 -0,640 0,000 0,000 F -0,620 -0,040 -0,680 -0,400 0,000 0,000 C1 -0,590 -0,530 2,100 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 0,000 O -0,490 -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000 0,000	F	-0,770	-0,124	-0,653	-1,061	-1,164
C 1,280 -0,150 1,550 0,000 0,000 S -0,120 0,060 -0,390 -0,390 -0,350 CSF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,360 0,120 2,010 0,000 0,000 S -0,620 -0,640 0,000 0,000 F -0,620 -0,040 -0,680 -0,400 0,000 0,000 C1 -0,590 -0,530 2,100 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 0,000 O -0,490 -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000 0,000						
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$CSCl_2 (Exp.)^{13}$					
C1 $-0,580$ $0,060$ $-0,390$ $-0,390$ $-0,350$ CSF ₂ (Exp.) ¹³ C $1,360$ $0,120$ $2,010$ $0,000$ $0,000$ S $-0,110$ $-0,040$ $-0,640$ $0,000$ $0,000$ F $-0,620$ $-0,040$ $-0,680$ $-0,400$ $-0,340$ COCl ₂ (Exp.) ¹³ C $1,990$ $0,530$ $2,100$ $0,000$ $0,000$ O $-0,590$ $-0,500$ $-0,998$ $0,000$ $0,000$ C1 $-0,700$ $0,000$ $-0,280$ $-0,230$ $-0,620$ COF ₂ (Exp.) ¹³ C $1,900$ $0,530$ $2,100$ $0,000$ $0,000$ $0,000$ O $-0,490$ $0,530$ $0,530$ $0,000$ $0,000$ $0,000$	C	1,280	-0,150	1,550	0,000	0,000
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	S	-0,120	0,040	-0,770	0,000	0,000
C 1,360 0,120 2,010 0,000 0,000 S -0,110 -0,040 -0,640 0,000 0,000 F -0,620 -0,040 -0,680 -0,400 -0,340 $^{\circ}$ COCl ₂ (Exp.) ¹³ C 1,990 0,530 2,100 0,000 0,000 O 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 $^{\circ}$ COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,990 0,530 2,100 0,000 0,000 O 0,000	Cl	-0,580	0,060	-0,390	-0,390	-0,350
C 1,360 0,120 2,010 0,000 0,000 S -0,110 -0,040 -0,640 0,000 0,000 F -0,620 -0,040 -0,680 -0,400 -0,340 $^{\circ}$ COCl ₂ (Exp.) ¹³ C 1,990 0,530 2,100 0,000 0,000 O 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 $^{\circ}$ COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,990 0,530 2,100 0,000 0,000 O 0,000						
S $-0,110$ $-0,040$ $-0,640$ $0,000$ $0,000$ F $-0,620$ $-0,040$ $-0,680$ $-0,400$ $-0,340$ COCl ₂ (Exp.) ¹³ C $1,990$ $0,530$ $2,100$ $0,000$ $0,000$ $0,000$ $0 -0,590$ $0,000$	$CSF_2 (Exp.)^{13}$					
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C	1,360	0,120	2,010	0,000	0,000
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	S	-0,110	-0,040	-0,640	0,000	0,000
C 1,990 0,530 2,100 0,000 0,000 O -0,590 -0,590 -0,500 -0,998 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 $\frac{1}{2}$ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 O -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000	F	-0,620	-0,040	-0,680	-0,400	-0,340
C 1,990 0,530 2,100 0,000 0,000 O -0,590 -0,590 -0,500 -0,998 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 $\frac{1}{2}$ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 O -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000						
O -0,590 -0,500 -0,998 0,000 0,000 C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 $\frac{1,900}{0}$ COF ₂ (Exp.) ¹³ C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 0,000 O -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000	$COCl_2 (Exp.)^{13}$					
C1 -0,700 0,000 -0,280 -0,230 -0,620 $\frac{1,900}{0}$ 0,530 2,100 0,000 0,000 0,000 0,000 0	C	1,990	0,530	2,100	0,000	0,000
$COF_{2}(Exp.)^{13}$ C $1,900$ $0,530$ $2,100$ $0,000$ $0,000$ $0,000$ $0,000$	O	-0,590	-0,500	-0,998	0,000	0,000
C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 O -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000	Cl	-0,700	0,000	-0,280	-0,230	-0,620
C 1,900 0,530 2,100 0,000 0,000 O -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000						
O -0,490 -0,310 -0,870 0,000 0,000	$COF_2(Exp.)^{13}$					
	C	1,900	0,530	2,100	0,000	0,000
F -0,710 -0,110 -0,620 -0,300 -0,330	O	-0,490	-0,310	-0,870	0,000	0,000
	F	-0,710	-0,110	-0,620	-0,300	-0,330

Os valores de p_{yx} , p_{xy} , p_{zy} e p_{yz} são iguais a zero.

Os erros rms para p_{xx} , p_{yy} , p_{zz} , p_{zx} , p_{xz} em relação ao seu correspondente experimental são \pm 0,16 e, \pm 0,14 e, \pm 0,22 e, \pm 0,24 e \pm 0,25 e, respectivamente. Na figura 11, é possível observar que o modelo baseado nos parâmetros QTAIM é confiável para calcular as derivadas e derivadas

médias do momento dipolar pela regra da soma (CSSM) das moléculas X_2 CY (X=Cl, F; Y=O, S), mostrando uma boa concordância entre o modelo CCFDF e os dados experimentais.

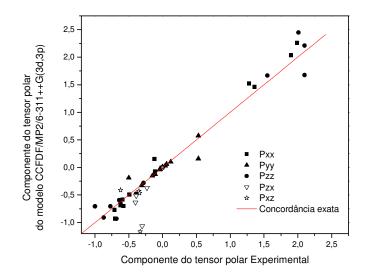


Figura 11: Componentes do tensor polar experimental x Componentes do tensor polar obtidos pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) das moléculas X₂CY (X=Cl, F; Y=O, S).

Utilizando-se os valores do traço do tensor polar atômico das moléculas X_2 CY da tabela 6 e a equação (10), foram determinados os valores de \bar{p}_A pelo modelo CCFDF. Para se calcular \bar{p}_A através da relação conhecida como regra da soma (CSSM), foi escolhida a molécula CSCl₂ como molécula teste, pois essa é a que possui mais elétrons entre as quatro X_2 CY escolhidas. Com os valores de \bar{p}_A obtidos anteriormente pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p), foi aplicada a seguinte relação para CSCl₂ no cálculo de \bar{p}_A pelo modelo CSSM:

$$\overline{p}_A(\text{Cl}_2\text{CS}) - \overline{p}_A(\text{F}_2\text{CS}) = \overline{p}_A(\text{Cl}_2\text{CO}) - \overline{p}_A(\text{F}_2\text{CO})$$
 (33)

Esses valores foram comparados com valores de \overline{p}_A calculados das intensidades experimentais¹⁴ com o intuito de saber se as derivadas médias, encontradas tanto pelo modelo CCFDF como o do modelo CSSM, estão descrevendo de forma coerente a estrutura eletrônica dessas moléculas. Os valores calculados das derivadas médias podem ser visualizados na tabela 7 e as comparações entre os modelos na figura 12.

Tabela 7: Valores de \overline{p}_A calculados pelo modelo CSSM, CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e experimentais ¹⁴ para a molécula Cl₂CS em unidades de elétrons (e).

Átomo	\overline{p}_A CSSM	\overline{p}_A CCFDF/QTAIM/	\overline{p}_A Exp. 14
		MP2/6-311++G (3d, 3p)	
С	1,096	1,013	0,89
S	-0,288	-0,175	-0,28
Cl	-0,408	-0,373	-0,30

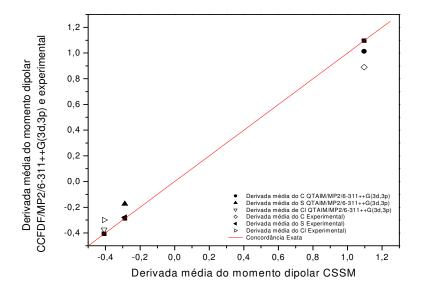


Figura 12: \overline{p}_A CSSM x \overline{p}_A CCFDF e experimental da molécula Cl₂CS, em unidades de elétrons (e).

Pode ser notado na figura 12 que, tanto os valores de \overline{p}_A do modelo CSSM como os de \overline{p}_A CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p), apresentam boa concordância com os valores de \overline{p}_A experimental. O erro rms entre \overline{p}_A CSSM e \overline{p}_A CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) encontrado foi de \pm 0,08 (e), entre \overline{p}_A CSSM e \overline{p}_A experimental foi de \pm 0,13 (e) e, finalmente, entre \overline{p}_A CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e \overline{p}_A experimental foi de \pm 0,10 (e).

A derivada média também foi decomposta em termos de cargas, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Dessa forma, tem-se \bar{p}_A (C) devido à carga, \bar{p}_A (FC) ao fluxo de carga e \bar{p}_A (FD) ao fluxo de dipolo para os modelos CSSM e CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p). De forma análoga ao cálculo de \bar{p}_A total calculado através dos componentes do tensor polar e da equação (10), as contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo (CCFDF) de \bar{p}_A foram calculadas pelas mesmas contribuições de CCFDF do tensor polar. Os valores dessas contribuições do tensor polar podem ser visualizados na tabela 8.

Tabela 8: Contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo (C – FC – FD) dos componentes do tensor polar atômico dos átomos das moléculas X_2 CY (X=Cl, F; Y=O, S) calculados pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) em unidades de elétrons (e).

CSCl ₂	Carga _(C)	Fluxo de carga _(CF)	Fluxo de dipolo _(DF)
p_{xx} (C)	-0,221	1,542	0,200
$p_{yy}(c)$	-0,221	0,000	0,072
p_{zz} (C)	-0,221	4,787	-2,899
p_{xx} (S)	0,422	-0,106	-0,166

P_{TY} (S) 0,422 0,000 -0,393 P_{ZZ} (S) 0,422 -3,942 2,813 P_{XX} (CD) -0,100 -0,665 0,067 P_{YY} (CD) -0,100 0,000 0,160 P_{ZZ} (CD) -0,000 -0,422 0,043 P_{ZX} (CD) 0,000 -0,395 -0,118 P_{XZ} (CD) 0,000 -0,335 -0,093 CSF2 P_{XX} (CD) 0,773 -0,848 1,536 P_{YY} (CD) 0,773 -0,848 1,536 P_{YY} (CD) 0,773 0,000 -0,669 P_{ZZ} (CD) 0,773 3,457 -1,783 P_{YX} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 -0,064 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{XX} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZX} (F) 0,000 0,385 -0,8				
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$p_{yy}(s)$	0,422	0,000	-0,393
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$p_{ZZ}(S)$	0,422	-3,942	2,813
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	p_{xx} (Cl)	-0,100	-0,665	0,067
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$p_{\it YY}$ (C1)	-0,100	0,000	0,160
$\begin{array}{c} P_{XZ}^{(Cl)} = 0,000 & -0,335 & -0,093 \\ \hline \\ CSF_2 \\ P_{XX}^{(C)} = 0,773 & -0,848 & 1,536 \\ \hline \\ P_{YY}^{(C)} = 0,773 & 0,000 & -0,669 \\ \hline \\ P_{ZZ}^{(C)} = 0,773 & 3,457 & -1,783 \\ \hline \\ P_{XX}^{(S)} = 0,451 & -0,064 & -0,462 \\ \hline \\ P_{YY}^{(S)} = 0,451 & 0,000 & -0,487 \\ \hline \\ P_{ZZ}^{(S)} = 0,451 & -3,259 & 2,214 \\ \hline \\ P_{XX}^{(F)} = -0,614 & 0,457 & -0,529 \\ \hline \\ P_{YY}^{(F)} = -0,614 & 0,000 & 0,577 \\ \hline \\ P_{ZZ}^{(F)} = -0,614 & -0,099 & -0,218 \\ \hline \\ P_{ZX}^{(F)} = 0,000 & 0,065 & -0,699 \\ \hline \\ P_{XZ}^{(F)} = 0,000 & 0,385 & -0,852 \\ \hline \\ $	$p_{\rm ZZ}$ (Cl)	-0,100	-0,422	0,043
CSF ₂ P_{xx} (C) 0,773 -0,848 1,536 P_{YY} (C) 0,773 0,000 -0,669 P_{ZZ} (C) 0,773 3,457 -1,783 P_{xx} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 P_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 P_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 P_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{ZX} (Cl)	0,000	-0,395	-0,118
P_{xx} (C) 0,773 -0,848 1,536 P_{YY} (C) 0,773 0,000 -0,669 P_{ZZ} (C) 0,773 3,457 -1,783 P_{xx} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 P_{ZZ} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{XX} (C) $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,245$ $1,24$	p_{XZ} (Cl)	0,000	-0,335	-0,093
P_{xx} (C) 0,773 -0,848 1,536 P_{YY} (C) 0,773 0,000 -0,669 P_{ZZ} (C) 0,773 3,457 -1,783 P_{xx} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 P_{ZZ} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{XX} (C) $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,262$ $1,245$ $1,24$				
P_{YY} (C) 0,773 0,000 -0,669 P_{ZZ} (C) 0,773 3,457 -1,783 P_{xx} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 P_{ZX} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 P_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 P_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 P_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	CSF_2			
P_{ZZ} (C) 0,773 3,457 -1,783 P_{xx} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 -0,000 0,577 P_{ZZ} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 P_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 P_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 P_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{xx} (C)	0,773	-0,848	1,536
P_{xx} (S) 0,451 -0,064 -0,462 P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 P_{ZX} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 P_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 P_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 P_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	$p_{yy}(c)$	0,773	0,000	-0,669
P_{YY} (S) 0,451 0,000 -0,487 P_{ZZ} (S) 0,451 -3,259 2,214 P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{YY} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 P_{ZX} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ P_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 P_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 P_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 P_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{zz} (C)	0,773	3,457	-1,783
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	p_{xx} (S)	0,451	-0,064	-0,462
P_{xx} (F) -0,614 0,457 -0,529 P_{yy} (F) -0,614 0,000 0,577 P_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 P_{ZX} (F) 0,000 0,065 -0,699 P_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 P_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 P_{yy} (C) 1,262 0,000 -1,102 P_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 P_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	$p_{yy}(s)$	0,451	0,000	-0,487
$P_{YY}^{(F)}$ -0,614 0,000 0,577 $P_{ZZ}^{(F)}$ -0,614 -0,099 -0,218 $P_{ZX}^{(F)}$ 0,000 0,065 -0,699 $P_{XZ}^{(F)}$ 0,000 0,385 -0,852 $P_{XX}^{(C)}$ 1,262 1,940 -0,943 $P_{YY}^{(C)}$ 1,262 0,000 -1,102 $P_{ZZ}^{(C)}$ 1,262 -0,832 1,245 $P_{XX}^{(C)}$ -1,032 -0,363 0,812	$p_{Z\!Z}(s)$	0,451	-3,259	2,214
p_{ZZ} (F) -0,614 -0,099 -0,218 p_{ZX} (F) 0,000 0,065 -0,699 p_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ p_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 p_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 p_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{xx} (F)	-0,614	0,457	-0,529
p_{ZX} (F) 0,000 0,065 -0,699 p_{XZ} (F) 0,000 0,385 -0,852 p_{XX} (C) 1,262 1,940 -0,943 p_{YY} (C) 1,262 0,000 -1,102 p_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{XX} (O) -1,032 -0,363 0,812	$p_{\it YY}$ (F)	-0,614	0,000	0,577
p_{xz} (F) 0,000 0,385 -0,852 COCl ₂ p_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 p_{yy} (C) 1,262 0,000 -1,102 p_{zz} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{zz} (F)	-0,614	-0,099	-0,218
COCl ₂ $P_{xx} \stackrel{\text{(C)}}{=} 1,262 \qquad 1,940 \qquad -0,943$ $P_{yy} \stackrel{\text{(C)}}{=} 1,262 \qquad 0,000 \qquad -1,102$ $P_{ZZ} \stackrel{\text{(C)}}{=} 1,262 \qquad -0,832 \qquad 1,245$ $P_{xx} \stackrel{\text{(O)}}{=} -1,032 \qquad -0,363 \qquad 0,812$	p_{zx} (F)	0,000	0,065	-0,699
p_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 p_{yy} (C) 1,262 0,000 -1,102 p_{zz} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{XZ} (F)	0,000	0,385	-0,852
p_{xx} (C) 1,262 1,940 -0,943 p_{yy} (C) 1,262 0,000 -1,102 p_{zz} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812				
p_{yy} (C) 1,262 0,000 -1,102 p_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	$COCl_2$			
p_{ZZ} (C) 1,262 -0,832 1,245 p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	p_{xx} (C)	1,262	1,940	-0,943
p_{xx} (O) -1,032 -0,363 0,812	$p_{yy}(c)$	1,262	0,000	-1,102
-,	$p_{Z\!Z}$ (C)	1,262	-0,832	1,245
p_{YY} (O) -1,032 0,000 0,844	p_{xx} (O)	-1,032	-0,363	0,812
	$p_{yy}(0)$	-1,032	0,000	0,844

p_{ZZ} (O)	-1,032	1,247	-1,327
p_{xx} (CI)	-0,115	-0,788	0,067
p_{yy} (Cl)	-0,115	0,000	0,127
p_{zz} (Cl)	-0,115	-0,207	0,040
p_{ZX} (Cl)	0,000	-0,133	-0,234
p_{XZ} (Cl)	0,000	-0,383	-0,028
COF_2			
p_{xx} (C)	2,327	-0,792	0,498
$p_{yy}(c)$	2,327	0,000	-1,753
$p_{\rm ZZ}$ (C)	2,327	-2,015	1,896
p_{xx} (O)	-1,092	-0,108	0,708
$p_{yy}(0)$	-1,092	0,000	0,766
p_{zz} (0)	-1,092	1,714	-1,530
p_{xx} (F)	-0,617	-0,450	-0,602
p_{yy} (F)	-0,617	0,000	0,493
$p_{Z\!Z}$ (F)	-0,617	0,150	-0,186
p_{zx} (F)	0,000	-0,320	-0,741
p_{XZ} (F)	0,000	-0,390	-0,774

A partir das contribuições de \bar{p}_A CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G (3d, 3p) obtidas com os dados da tabela 8, foram calculadas as contribuições de \bar{p}_A CSSM da molécula teste CSCl₂ através da equação (33). Como não é possível decompor \bar{p}_A experimental, só temos a comparação entre os dois modelos teóricos, conforme tabela 9 e figura 13.

Tabela 9: \overline{p}_{A} (C), \overline{p}_{A} (CF) e \overline{p}_{A} (DF) calculados pelo modelo CSSM e CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) para a molécula Cl₂CS em unidades de elétrons (e).

	$\overline{p}_{A (C)}$	$\overline{p}_{A (C)}$	$\overline{p}_{A \text{ (CF)}}$	$\overline{p}_{\scriptscriptstyle A~({\rm CF})}$	$\overline{p}_{A \text{ (DF)}}$	$\overline{p}_{A \text{ (DF)}}$
Átomo	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF
С	-0,292	-0,221	2,175	2,109	-0,786	-0,875
S	0,511	0,422	-1,348	-1,349	0,550	0,752
Cl	-0,111	-0,100	-0,413	-0,362	0,112	0,090

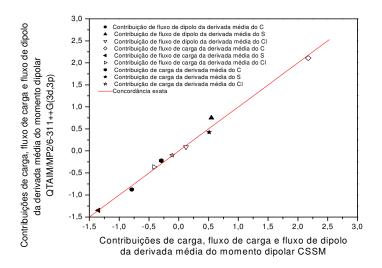


Figura 13: Contribuições de C-CF-DF de \overline{p}_A CSSM x Contribuições de C-CF-DF de \overline{p}_A CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p).

Os resultados mostraram uma boa concordância para todas as contribuições de \overline{p}_A , sendo o erro rms para \overline{p}_A (C) \pm 0,07 (e), para \overline{p}_A (CF) \pm 0,05 (e) e para \overline{p}_A (DF) \pm 0,13 (e). Os erros rms de todas as contribuições mostraram-se baixos, indicando que a regra da soma (CSSM) é válida e apresenta precisão para se calcular \overline{p}_A das moléculas X_2 CY (X=F, Cl; Y=O, S).

A regra da soma ocorre, provavelmente, devido à constância da topologia da densidade eletrônica dos grupos ligados ao carbono. Conforme Bader,⁴ a transferabilidade de propriedades entre sistemas pode ser entendida e ilustrada pela soma de propriedades de um agrupamento de átomos ligados através de um conjunto de caminhos de ligação, para obter valores de propriedades correspondentes para um grupo químico funcional.

Como um grupo é ligado por uma superfície de fluxo zero no vetor gradiente da densidade eletrônica, um subsistema quântico possui propriedades bem definidas. Com isso, a constância das propriedades de um dado grupo funcional que lhe atribui a transferabilidade de propriedades em diferentes ambientes químicos, é observada a ser diretamente determinada pela constância da distribuição de carga e, conseqüentemente, sua constância na sua contribuição para a energia total de um sistema.⁴

Contudo, se a densidade eletrônica e energia de um grupo funcional se mantêm constantes, a energia cinética média desse subsistema $K(\Omega)$ exibe a mesma constância e transferabilidade. Bader justifica esse argumento assumindo a existência de um subsistema virial, o qual implica que a energia total desse subsistema $E(\Omega)$ é também conservada, pois a energia total está relacionada com a energia cinética conforme a equação do teorema virial:

$$E(\Omega) = -K(\Omega) \tag{34}$$

Na tabela 10, pode-se observar a energia cinética dos elétrons dos átomos das moléculas X_2CY .

⁴⁰ Bader, R., F., W.; Nguyen-Dang, T., T. Adv. Quantum Chem. 1981, 14, 63.

³⁹ Bader, R., F., W.; Bedall, P. M. J. Chem. Phys. 1972, **56**, 3320.

Tabela 10: Energia cinética $K(\Omega)$ dos elétrons de diferentes átomos nas moléculas X_2CY (X=F, Cl; Y=O, S) em eV.

Átomo	F ₂ CO	Cl ₂ CO	F ₂ CS	Cl ₂ CS
С	36,44	37,10	37,37	42,06
O	75,78	75,74	-	-
S	-	-	39,75	39,82
F	100,00	-	100,00	-
Cl	-	459,8	-	460,4

Os desvios padrão foram: \pm 2,57 eV para o carbono, \pm 0,03 eV para o oxigênio, \pm 0,05 eV para o enxofre, \pm 0,00 eV para o flúor e \pm 0,42 eV para o cloro. Os valores de energia cinética constantes e os de desvio padrão baixos dos átomos de flúor e oxigênio das moléculas X_2 CY, ocorrem porque estes estão ligados ao mesmo átomo de carbono. Dessa forma, estes possuem uma topologia eletrônica pouco polarizável e muito bem definida, lhes garantindo assim uma maior transferabilidade.

Os átomos de enxofre e cloro apresentam um maior desvio em relação aos átomos mais eletronegativos, como flúor e oxigênio, mas um desvio bem menor em relação ao átomo de carbono. O átomo de carbono, tendo diferentes átomos como seus vizinhos mais próximos, já apresenta um maior desvio de sua energia cinética, pois sua topologia eletrônica não se mantém constante para diferentes ambientes químicos.

Outro fator importante para se testar a transferabilidade de grupos funcionais é a razão da energia cinética com o número de elétrons. A razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ se mantém constante desde que a topologia da densidade eletrônica e a energia cinética do grupo funcional se mantenham constantes. Na tabela 11 é

possível observar que essa razão se mantém constante para os átomos terminais das quatro moléculas X_2CY utilizadas na regra da soma.

Tabela 11: Razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ e seus respectivos desvios padrões (DP) para os átomos das quatro moléculas X_2CY (X=F, Cl; Y=O, S) utilizadas na regra da soma em unidades de eV/C.

Átomo	F ₂ CO	Cl ₂ CO	F ₂ CS	Cl ₂ CS	DP
С	9,92	7,83	7,15	5,19	1,95
O	8,33	8,39	-	-	0,04
S	-	-	25,56	26,67	0,78
F	10,40	-	10,40	-	0,00
Cl	-	26,87	-	27,93	0,75

Devido aos átomos ligados ao carbono serem transferíveis, visto à sua topologia eletrônica bem definida, as propriedades do átomo de carbono ligado a esses grupos podem ser determinadas indiretamente, através da equação (4). Assim, mantendo um dado grupo funcional ligado ao carbono, idêntico em duas moléculas distintas, a diferença da topologia eletrônica do carbono será devido a um ligante de outra natureza presente em cada uma das moléculas. Isso é possível devido à densidade eletrônica do carbono assumir certo formato topológico de acordo com os ligantes, a forma topológica sempre irá variar de acordo com a variação da natureza do ligante. No caso das moléculas X₂CY, a densidade eletrônica dos ligantes do carbono é praticamente constante nas quatro moléculas, variando apenas a densidade eletrônica do próprio carbono, o que é melhor visualizado na figura do anexo 1.

5.5 Cálculo de \overline{p}_A através do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e da regra da soma (CSSM) de moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl).

Para o cálculo de \overline{p}_A através da relação conhecida como regra da soma (CSSM) para esses grupos de moléculas, foi escolhida sempre a molécula com maior quantidade de elétrons (molécula alvo) dentro de um grupo de calibração. As moléculas alvo e seus respectivos grupos de calibração podem ser vistos na tabela 12.

Tabela 12: Moléculas alvo e seus respectivos grupos de calibração para determinar a regra da soma (CSSM) para C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl).

Molécula alvo	Moléculas de calibração
1 – CCl ₄	CFCl ₃ , CH ₃ Cl, CH ₃ F
2 - CCl ₄	CHCl ₃ ,CH ₃ Cl, CH ₄
3 - CCl ₄	CH ₂ Cl ₂ , CH ₄
4 - CCl ₄	CF ₃ Cl, CHCl ₃ , CHF ₃
5 - CCl ₄	CF ₂ Cl ₂ , CH ₂ F ₂ , CH ₂ Cl ₂
6 - CCl ₄	CFCl ₃ , CF ₂ Cl ₂
7 - CCl ₄	CF ₂ Cl ₂ , CF ₄
8 - CCl ₄	CFCl ₃ , CF ₃ Cl, CF ₄
1 - CFCl ₃	CHCl ₃ , CH ₂ F ₂ , CH ₃ F
2 - CFCl ₃	CHCl ₃ , CF ₄ , CH ₃ F
3 - CFCl ₃	CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₄
4 - CFCl ₃	CHCl ₃ , CH ₃ F, CH ₂ F ₂
$1 - CF_2Cl_2$	CF ₄ , CH ₃ Cl ₂ , CH ₂ F ₂
$2 - CF_2Cl_2$	CF ₃ Cl, CH ₃ Cl, CH ₃ F
1 - CF ₃ Cl	CH ₃ F, CH ₂ Cl ₂ , CH3Cl
2 - CF ₃ Cl	CF ₄ , CH ₃ Cl, CH ₃ F

3 - CF ₃ Cl	CHF ₃ , CH ₃ Cl, CH ₄
4 - CF ₃ Cl	CHF ₃ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂
1 - CF ₄	CHF ₃ , CH ₃ F, CH ₄
2 - CF ₄	CH_2F_2 , CH_4
$\mathrm{CH_2Cl_2}$	CH₃Cl, CH₄
$\mathrm{CH}_2\mathrm{F}_2$	CH ₃ F, CH ₄
CH ₃ C*CH	CH_3CN , HCN , C_2H_4
CS_2	OCS, CO_2

Com os valores de \overline{p}_A obtidos anteriormente pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p), foram aplicadas diversas relações da regra da soma das moléculas alvos com seus respectivos grupos de calibração, para o cálculo de \overline{p}_A pela regra CSSM de acordo com a equação (4). Em trabalhos anteriores, 15, 16 os valores de \overline{p}_A calculados pelo modelo CCFDF foram comparados com \overline{p}_A calculados de medidas de intensidades experimentais, encontrados na literatura. Esta comparação entre dados teóricos e experimentais mostrou que esse modelo descreve de forma coerente a estrutura eletrônica dessas moléculas, de forma semelhante às moléculas X_2 CY.

Desse modo, utilizando-se a equação (2) e (3), as derivadas do momento dipolar CCFDF/QTAIM foram decompostas em termos de cargas, fluxo de carga e fluxo de dipolo. A partir desses resultados e inserindo-os na equação (10), obtemos a equação (24) e conseqüentemente as contribuições CCFDF (\bar{p}_{A} (C) devido à carga, \bar{p}_{A} (CF) ao fluxo de carga e \bar{p}_{A} (DF) ao fluxo de dipolo) de \bar{p}_{A} .

Com estas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo da \overline{p}_A do modelo CCFDF, foram calculados os valores dessas mesmas

contribuições para \overline{p}_A da regra da soma utilizando-se as equações (30) – (32). Como não é possível decompor \overline{p}_A experimental, só temos a comparação entre os dois modelos teóricos, como pode ser visto pela tabela 13 e figuras 14 até 20.

	\overline{p}_{A} (C)	\overline{p}_{A} (C)	$\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ (CF)	$\overline{p}_{A \text{ (CF)}}$	$\overline{p}_{\scriptscriptstyle A~({ m DF})}$	$\overline{p}_{\scriptscriptstyle A~({ m DF})}$
Molécula/Átomo	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF	CSSM	CCFDF
1 - CCl ₄						
C	0,45	0,40	1,15	1,25	-0,40	-0,46
Cl	-0,22	-0,10	-0,13	-0,31	0,26	0,12
2 - CCl ₄						
C	0,44	0,40	1,03	1,25	-0,30	-0,46
Cl	-0,14	-0,10	-0,25	-0,31	0,03	0,12
$3-CCl_4$						
C	0,46	0,40	0,95	1,25	-0,24	-0,46
Cl	-0,37	-0,10	-0,46	-0,31	0,26	0,12
$4-CCl_4$						
C	0,45	0,40	1,12	1,25	-0,40	-0,46
Cl	-0,07	-0,10	-0,37	-0,31	0,17	0,12
$5-CCl_4$						
C	0,47	0,40	1,08	1,25	-0,39	-0,46
Cl	-0,17	-0,10	-0,19	-0,31	0,05	0,12

6 – CCl ₄						
С	0,38	0,40	1,34	1,25	-0,54	-0,46
Cl	-0,60	-0,10	0,08	-0,31	-0,19	0,12
$7-CCl_4$						
C	0,33	0,40	1,59	1,25	-0,60	-0,46
Cl	-0,61	-0,10	0,02	-0,31	-0,02	0,12
$8-CCl_4$						
C	0,35	0,40	1,50	1,25	-0,59	-0,46
Cl	-0,07	-0,10	-0,37	-0,31	0,13	0,12
$1 - CFCl_3$						
C	0,92	0,90	0,70	0,82	-0,14	-0,30
F	0,10	-0,61	0,01	0,11	-0,15	-0,06
Cl	-0,12	-0,10	-0,24	-0,31	0,06	0,11
$2-CFCl_3$						
C	1,00	0,90	0,44	0,82	-0,11	-0,30
F	-0,61	-0,61	0,11	0,11	-0,02	-0,06
Cl	-0,13	-0,10	-0,07	-0,31	0,05	0,11
$3 - CFCl_3$						
C	0,89	0,90	0,70	0,82	-0,19	-0,30
F	-0,53	-0,61	0,05	0,11	-0,05	-0,06
Cl	-0,12	-0,10	-0,24	-0,31	0,14	0,11
$4-CFCl_3$						
C	0,96	0,90	0,58	0,82	-0,16	-0,30
F	0,82	-0,61	-0,01	0,11	-0,32	-0,06
Cl	-0,82	-0,10	-0,31	-0,31	0,20	0,11

	0,50 -0,12 0,50
	-0,12
F -0,59 -0,63 0,18 0,25 0,18 -	
	0,50
	0,50
$2-CF_4$	0,50
C 2,36 2,51 -0,61 -0,98 0,47	
F -1,27 -0,63 0,19 0,25 -0,14 -	-0,12
$\mathrm{CH_2F_2}$	
C 1,20 1,22 -0,55 -0,55 0,35	0,41
H 0,03 0,03 0,11 0,12 -0,17 -	-0,17
F -1,27 -0,64 0,20 0,16 0,07 -	-0,04
$1 - \mathrm{CF_2Cl_2}$	
C 1,56 1,42 -0,20 0,30 0,16 -	-0,05
F -0,18 -0,62 -0,08 0,13 0,00 -	-0,07
Cl -0,60 -0,10 0,23 -0,29 -0,11	0,10
$2 - CF_2Cl_2$	
C 1,51 1,42 0,03 0,30 0,10 -	-0,05
F 0,30 -0,62 -0,47 0,13 0,14 -	-0,07
Cl -0,61 -0,10 0,15 -0,29 -0,11	0,10
$1 - CF_3Cl$	
C 1,93 1,96 -0,27 -0,30 0,24	0,20
F -0,60 -0,62 0,23 -0,24 -0,20	0,07
Cl 0,13 -0,09 0,17 0,18 -0,12 -	-0,10

$2-CF_3Cl$						
C	2,06	1,96	-0,65	-0,30	0,39	0,20
F	-0,61	-0,62	0,01	-0,24	-0,05	0,07
Cl	-0,24	-0,09	0,22	0,18	-0,10	-0,10
$3 - CF_3Cl$						
C	1,95	1,96	-0,39	-0,30	0,30	0,20
F	-0,60	-0,62	-0,06	-0,24	-0,07	0,07
Cl	-0,16	-0,09	0,15	0,18	-0,08	-0,10
$4-CF_3Cl$						
C	1,91	1,96	-0,20	-0,30	0,18	0,20
F	-0,85	-0,62	0,32	-0,24	-0,44	0,07
Cl	0,37	-0,09	-0,16	0,18	0,20	-0,10
CH_2Cl_2						
C	0,29	0,27	0,11	0,23	0,08	0,14
Н	0,06	0,06	0,06	0,05	-0,12	-0,12
Cl	-0,49	-0,20	-0,28	-0,17	0,32	0,08
CH ₃ CCH						
C	-0,17	-0,16	-0,01	0,14	0,33	-0,03
Н	0,25	0,01	1,76	0,08	-0,33	-0,10
CS_2						
C	-1,1	-1,1	2,80	2,84	-1,04	-1,08
S	2,05	0,55	-2,80	-1,42	0,71	-1,08

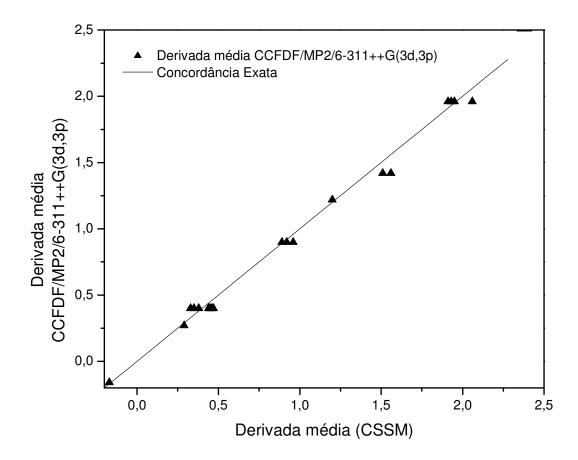


Figura 14: Contribuição de carga da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) x contribuição de carga da derivada média CSSM do carbono das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).

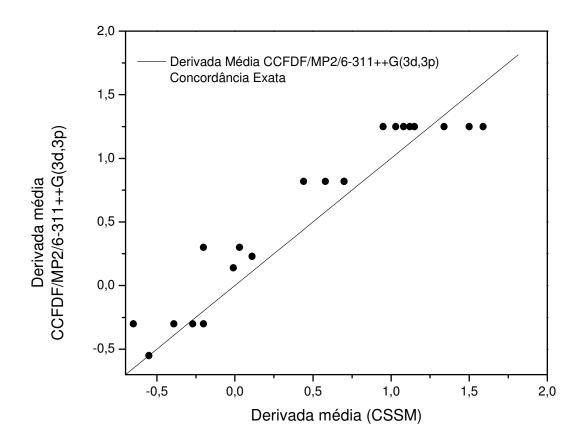


Figura 15: Contribuição de fluxo de carga da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) x contribuição de fluxo de carga da derivada média CSSM do carbono das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidades de elétrons (e).

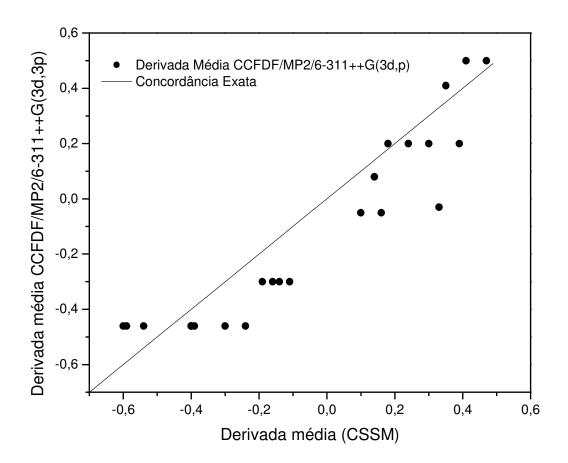


Figura 16: Contribuição de fluxo de dipolo da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) x contribuição de fluxo de dipolo da derivada média CSSM do carbono das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).

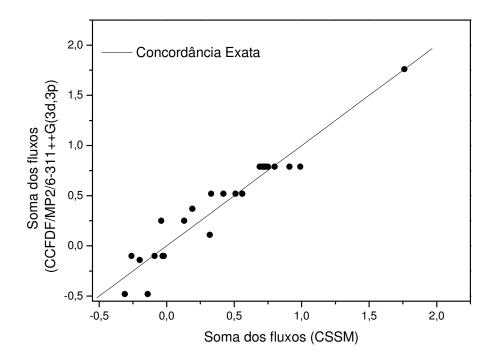


Figura 17: Soma entre fluxo de carga e fluxo de dipolo da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) e CSSM do carbono das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).

Os resultados mostraram uma boa concordância para todas as contribuições de \bar{p}_A do carbono. O erro rms para \bar{p}_{C} (C) foi \pm 0,08 (e), para \bar{p}_{C} (CF) foi \pm 0,23 (e) e finalmente \bar{p}_{C} (DF) foi \pm 0,14 (e). O menor erro encontrado foi para carga e o maior para fluxo de carga. Os erros rms de todas as contribuições mostraram-se baixos para o átomo de carbono, indicando que a regra da soma (CSSM) é válida e tem precisão para se calcular \bar{p}_{C} destas moléculas.

Comparando-se os gráficos das figuras 15 e 16, observa-se que os fluxos de carga do modelo CCFDF se concentram em valores maiores do que

os fluxos de carga da regra da soma, enquanto os fluxos de dipolo em valores menores. Desse modo, a soma dos fluxos (de carga e de dipolo) CCFDF tenderia a ter melhor concordância com a soma dos fluxos da regra da soma.

Na figura 17 é possível observar que a soma dos fluxos da regra da soma tem uma boa concordância com a soma dos fluxos do modelo CCFDF, apresentando pontos aleatoriamente espalhados próximos da reta de concordância exata. Observa-se então que os desvios de fluxos de carga se cancelam com os desvios de fluxos de dipolo e a discrepância entre o modelo CCFDF e a regra CSSM diminui de forma significante. O erro rms entre a soma dos fluxos foi de \pm 0,14 (e).

A comparação entre os resultados obtidos da regra CSSM e do modelo CCFDF para os átomos terminais das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo destas moléculas pode ser vista nas figuras 18 - 20:

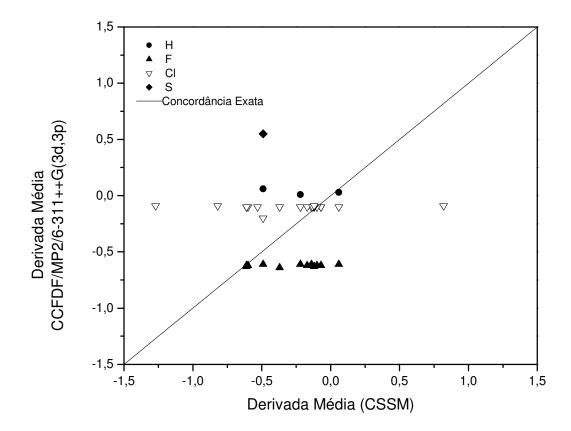


Figura 18: Contribuição de carga da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) x contribuição de carga da derivada média CSSM dos átomos terminais das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).

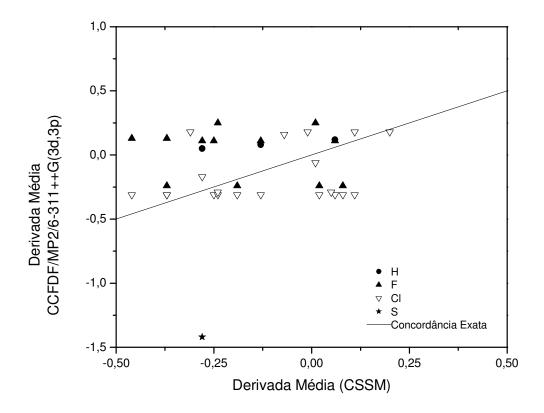


Figura 19: Contribuição de fluxo de carga da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) x contribuição de fluxo de carga da derivada média CSSM dos átomos terminais das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).

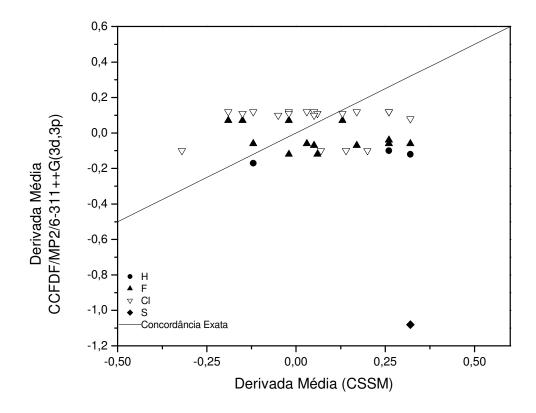


Figura 20: Contribuição de fluxo de dipolo da derivada média CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) x contribuição de fluxo de dipolo da derivada média CSSM dos átomos terminais das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidade de elétrons (e).

Já, para os átomos terminais destas moléculas, o erro rms para $\bar{p}_{A \text{ (C)}}$ foi $\pm 0,49$ (e), para $\bar{p}_{A \text{ (CF)}}$ foi $\pm 0,43$ (e) e finalmente $\bar{p}_{A \text{ (DF)}}$ foi $\pm 0,34$ (e). Estes valores são bem mais altos do que os relatados para o átomo de carbono.

Como pode ser observado nas figuras 18, 19 e 20, a regra da soma não é adequada para o cálculo das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas médias dos átomos terminais. Porém, também pode ser observado que para o modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p), a faixa de variação entre os valores das contribuições da derivada média desses

átomos é bastante estreita nessas figuras. Isso indica que essas quantidades dos átomos terminais são transferíveis dentro de uma mesma família de moléculas. Para testar a transferabilidade dos átomos terminais, foram calculados as médias e os desvios padrão de \bar{p}_A experimental e das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo de \bar{p}_A do modelo CCFDF/MP2/6-311++G(3d, 3p).

Na tabela 14, são apresentados os valores de \overline{p}_A experimental, \overline{p}_A devido à carga, \overline{p}_A devido ao fluxo de carga, \overline{p}_A devido ao fluxo de dipolo e à soma dos fluxos do átomo de flúor dos fluoroclorometanos. Também são encontradas nesta tabela as respectivas médias e desvios padrão. De maneira análoga, as tabelas 15 e 16 apresentam essas mesmas quantidades para os átomos de cloro e hidrogênio respectivamente.

Na tabela 17, apresenta-se um resumo das tabelas 14, 15 e 16 com as médias e desvios padrão das derivadas médias experimentais e das quantidades das contribuições de carga (C), fluxo de carga (CF), fluxo de dipolo (DF) e da soma dos fluxos (CF + DF) das derivadas médias dos átomos terminais.

Tabela 14: \overline{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das somas dos fluxos de \overline{p}_A do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) do átomo de flúor em unidades de elétrons (e).

Molécula	\overline{p}_F Exp.	\overline{p}_{F} (C)	$\overline{p}_{F \text{ (CF)}}$	$\overline{p}_{F \text{ (DF)}}$	\overline{p}_{F} (CF + DF)
CH ₃ F	-0,49	-0,65	0,16	-0,02	0,14
CH_2F_2	-0,49	-0,64	0,16	-0,04	0,12
CHF_3	-0,51	-0,64	0,18	-0,06	0,12
CF_4	-0,51	-0,63	0,25	-0,12	0,13
CFCl ₃	-0,49	-0,61	0,11	-0,06	0,05
CF_2Cl_2	-0,59	-0,62	0,13	-0,07	0,06
CF ₃ Cl	-0,59	-0,62	-0,24	0,07	-0,17
Média	-0,52	-0,63	0,11	-0,04	0,06
DP	0,05	0,01	0,16	0,06	0,11

Tabela 15: \overline{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das somas dos fluxos de \overline{p}_A do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) do átomo de cloro em unidades de elétrons (e).

Molécula	\overline{p}_{Cl} Exp.	$\overline{p}_{\it Cl}$ (C)	$\overline{p}_{\it Cl~(CF)}$	$\overline{p}_{\it Cl~(DF)}$	$\overline{p}_{\mathit{Cl}}$ (CF + DF)
CF ₃ Cl	-0,14	-0,09	0,18	-0,10	0,08
CF_2Cl_2	-0,23	-0,10	-0,29	0,10	-0,19
CFCl ₃	-0,29	-0,10	-0,31	0,11	-0,20
CH_2Cl_2	-0,25	-0,20	-0,17	0,08	-0,09
CCl ₄	-0,26	-0,10	-0,31	0,12	-0,19
CHCl ₃	-0,27	-0,15	-0,25	0,10	-0,15
CH ₃ Cl	-0,27	-0,25	-0,08	0,06	-0,02
Média	-0,24	-0,14	-0,18	0,07	-0,11
DP	0,05	0,06	0,18	0,08	0,11

Tabela 16: \overline{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das somas dos fluxos de \overline{p}_A do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) do átomo de hidrogênio em unidades de elétrons (e).

Molécula	\overline{p}_H Exp.	$\overline{p}_{H (C)}$	$\overline{p}_{H \text{ (CF)}}$	$\overline{p}_{H \text{ (DF)}}$	$\overline{p}_{H \text{ (CF + DF)}}$
CH ₂ Cl ₂	-0,02	0,06	0,06	-0,12	-0,06
CH_2F_2	-0,02	0,03	0,12	-0,17	-0,05
CH_3F	-0,02	0,00	0,11	-0,13	-0,02
CF ₃ H	0,00	0,10	0,14	-0,23	-0,09
CHCl ₃	-0,02	0,10	0,01	-0,13	-0,12
CH ₃ Cl	0,00	0,02	0,09	-0,11	-0,02
CH_4	0,00	-0,02	0,12	-0,10	0,02
Média	-0,01	0,04	0,09	-0,14	-0,05
DP	0,01	0,05	0,04	0,04	0,05

Tabela 17: Valores de \overline{p}_A experimental e contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e a soma dos fluxos de \overline{p}_A do modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) dos átomos terminais em unidades de elétrons (e).

Átomo	\overline{p}_A Exp.	\overline{p}_{A} (C)	$\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ (CF)	$\overline{p}_{\scriptscriptstyle A}$ (DF)	\overline{p}_A (CF + DF)
F	$-0,52 \pm 0,05$	$-0,63 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,16$	-0.04 ± 0.06	0.06 ± 0.11
Cl	-0.24 ± 0.05	-0.14 ± 0.06	-0.18 ± 0.18	0.07 ± 0.08	-0.11 ± 0.11
Н	-0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.05	0.09 ± 0.04	-0.14 ± 0.04	-0.05 ± 0.05

Os dados da tabela 17 mostram que o desvio padrão da quantidade de carga da derivada média dos átomos terminais é o que mais se aproxima do valor do desvio experimental, exceto para o átomo de hidrogênio. Os desvios padrões de fluxo de carga dos átomos de flúor e cloro são, aproximadamente, três vezes maiores do que os desvios padrões experimentais. Por sua vez, para

o átomo de hidrogênio, esse desvio do fluxo de carga é quatro vezes maior. Também pode ser observado que os desvios do fluxo de dipolo do flúor e cloro são muito próximos ao experimental, enquanto a soma dos seus fluxos corresponde ao dobro desse desvio. Para o átomo de hidrogênio é interessante notar que o desvio do fluxo de dipolo é igual ao do fluxo de carga e muito próximo aos desvios das quantidades de carga e da soma dos fluxos, mantendo aproximadamente o mesmo valor para todas as quantidades das contribuições do modelo CCFDF.

Outro modo de verificar se as propriedades dos átomos terminais destas moléculas são transferíveis é através da análise da energia cinética e a razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ desses átomos de forma análoga às moléculas X_2CY . A tabela 18 exibe a energia cinética e a tabela 19, a razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ dos átomos desse grupo de moléculas:

Tabela 18: Energia cinética $K(\Omega)$ para as moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) em unidades de eV.

Molécula	С	Н	F	Cl
CH ₂ Cl ₂	37,73	0,62	-	459,80
$C*H_3CN$	37,61	0,61	-	-
CH_2F_2	37,14	0,64	100,00	-
CH_3F	37,53	0,64	99,93	-
CH ₃ Cl	37,79	0,63	-	459,80
CHF_3	36,68	0,62	100,05	-
$CHCl_3$	37,65	0,61	-	459,81
CHF_3	36,68	0,62	100,05	-
CFCl ₃	37,24	-	100,02	459,82
CClF ₃	36,54	-	100,06	459,83
CH ₃ CCH	37,83	0,62	-	-

CF ₄	36,16	-	100,08	-
CCl_4	37,56	-	-	459,81
CH_4	37,84	0,63	-	-
$C_2H_2Cl_2$	37,84	0,61	-	459,79
$C_2H_2F_2$	37,24	0,61	100,03	-
DP	0,54	0,01	0,05	0,01

Tabela 19: Razão $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl) utilizadas na regra da soma em unidades de eV/C.

Molécula	C	Н	F	Cl
CH ₂ Cl ₂	6,58	0,66	-	26,73
C*H ₃ CN	7,16	0,64	-	-
CH_2F_2	7,77	0,66	10,37	-
CH ₃ F	7,00	0,64	10,36	-
CH ₃ Cl	6,50	0,64	-	26,66
CHF ₃	8,84	0,67	10,38	-
CHCl ₃	6,65	0,68	-	26,83
CHF ₃	8,84	0,67	10,38	-
CFCl ₃	7,30	-	10,41	26,89
CClF ₃	9,04	-	10,40	26,91
CH ₃ CCH	6,46	0,63	-	-
CF_4	10,36	-	10,39	-
CCl_4	6,70	-	-	26,89
CH_4	6,40	0,62	-	-
$C_2H_2Cl_2$	6,46	0,64	-	26,82
$C_2H_2F_2$	7,62	0,64	10,37	-
DP	1,19	0,02	0,02	0,09
-				

Os resultados das tabelas 18 e 19 mostram as poucas variações nas energias cinéticas e razões $\frac{\Delta E(\Omega)}{\Delta N}$ nestas classes de moléculas. Os resultados das tabelas 14-19 sugerem que as propriedades dos átomos ligados ao carbono são transferíveis, explicando assim, de forma análoga àquela das moléculas X_2CY , a regra da soma para o átomo de carbono.

5.6 Comparação dos resultados obtidos pelo programa Morphy com os do programa Gaussian 98 com a função de onda MP2/6-311++G(3d,3p).

Depois da obtenção dos resultados das seções anteriores e elaboração dessa dissertação, foi adquirido pelo nosso grupo de pesquisa o programa Morphy. Como todos os cálculos já haviam sido realizados, o presente trabalho comparou somente os resultados obtidos pelo programa *Gaussian 98* (com sua sub-rotina *AIM - Atoms in Molecules*) com os obtidos pelo programa Morphy.

O objetivo dessa comparação era saber se a substituição do programa *Gaussian 98*, com o modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p), pelo programa Morphy com esse mesmo modelo seria conveniente para o cálculo de cargas e dipolos atômicos para obtenção de melhores resultados. Dessa forma, foram realizadas comparações entre os dois programas para os valores das cargas e dipolos atômicos, intensidades fundamentais do infravermelho e as derivadas do momento dipolar em função das coordenadas normais. As cargas e dipolos atômicos calculados pelos programas *Gaussian 98* e Morphy das moléculas H₂CO e F₂CO, são apresentados na tabela 20.

Tabela 20: Cargas e dipolos atômicos da molécula H₂CO obtidos pelo programa *Gaussian* 98 e pelo programa Morphy.

	H ₂ CO	
	Morphy	Gaussian 98
$q_{C}(e)$	1,05	1,05
$q_{H}(e)$	0,00	0,00
$q_{O}(e)$	-1.04	-1,04
$m_{C,z}(D)$	2,08	2,08
$m_{H,z}\left(D\right)$	0,22	0,22
$m_{O,z}\left(D\right)$	1,11	1,11

Tabela 21: Cargas e dipolos atômicos da molécula F₂CO obtidos pelo programa *Gaussian98* e pelo programa Morphy.

F_2CO	
Morphy	Gaussian 98
2,33	2,33
-0,62	-0,62
-1,09	-1,09
0,14	0,13
-0,47	-0,47
1,42	1,42
	Morphy 2,33 -0,62 -1,09 0,14 -0,47

Também foram calculadas as intensidades fundamentais pelo programa Morphy com o modelo CCFDF, as quais tiveram boa concordância com as intensidades obtidas com a função MP2/6-311++G(3d, 3p) e também com as do *Gaussian 98/*CCFDF. O erro médio quadrado (rms) foi de ± 11,07 Km/mol para as intensidades do Morphy, em relação àquelas obtidas diretamente pela função de onda MP2/6-311++G(3d, 3p). Por sua vez, o erro para as

intensidades do Morphy em relação as do Gaussian 98/CCFDF foi \pm 11,42 Km/mol.

Tabela 22: Intensidades fundamentais das moléculas H_2CO e F_2CO obtidas experimentalmente, pela função de onda MP2, pelo modelo CCFDF/*Gaussian 98* e pelo Morphy.

	EXPER	IMENTAL	MP2/6-311++G(3d,3p)	MORPHY/CCFDF	CCFDF/Gaussian98
	$v_i(\text{cm}^{-1})$	$A_i \; (km \; mol^{\text{-}1})$	$A_i (km/mol^{-1})$	$A_i (km mol^{-1})$	$A_i (km mol^{-1})$
H ₂ CO					
I					
1	2782	75,5	70,61	71,71	67,17
2	1746	73,99	68,51	69,56	70,22
3	1500	11,15	10,87	10,25	10,68
4	2843	87,6	94,47	97,34	90,44
5	1249	9,94	10,07	13,10	10,50
6	1167	6,49	6,61	7,03	6,64
F ₂ CO					
1	1928	381,74	434,76	413,47	435,62
2	965	56,44	67,13	74,89	67,04
3	626	7,04	5,59	7,97	5,52
4	1249	370,79	420,70	450,72	420,66
5	584	5,20	5,78	0,43	5,72
6	774	30,64	34,09	33,2	34,03

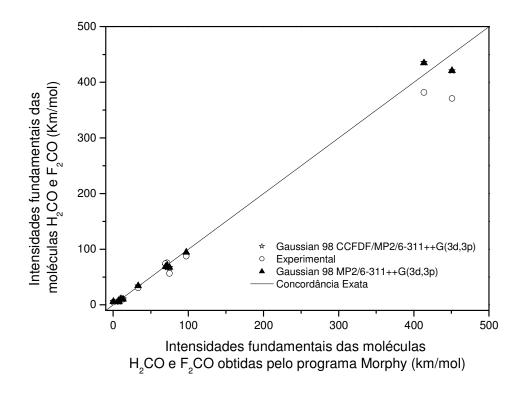


Figura 21: Intensidades fundamentais das moléculas H₂CO e F₂CO x intensidades fundamentais obtidas pelo programa Morphy.

As derivadas do momento dipolar em função de coordenadas normais, para as moléculas H_2CO e F_2CO , também foram calculadas para o programa Morphy e podem ser observadas na tabela 23 e sua comparação com as calculadas pelo modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) da tabela 5 pode ser vista na figura 22.

Tabela 23: Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas dos modos normais das moléculas H₂CO e F₂CO, obtidas pelo programa Morphy, em unidades de elétrons (e).

				$\frac{\partial p}{\partial \theta}$	Q_i	
Molécula	$Q_{i} \\$	Vibração	С	CF	DF	TOTAL
H_2CO	Q_1	ν С-Н	-0,06	0,52	-0,73	-0,27
	Q_2	v C=O	-0,38	0,44	-0,33	-0,27
	Q_3	δ Н-С-Н	0,12	-0,31	0,29	0,1
	Q_4	ν С-Н	-0,11	0,38	-0,59	-0,32
	Q_5	δ O=C-H ^a	-0,20	-0,14	0,22	-0,12
	Q_6	δ O=C-H ^b	-0,20	0,00	0,28	0,08
F ₂ CO						
	Q_1	ν С=О	-0,71	0,73	-0,67	-0,65
	Q_2	ν C-F	-0,16	0,04	-0,16	-0,28
	Q_3	δ О=С-F	0,29	0,08	-0,29	0,08
	Q_4	ν C-F	-0,69	0,29	-0,27	-0,67
	Q_5	δF-C-F	-0,17	-0,06	0,21	-0,02
	Q6	δ O=C-F ^b	-0,75	0,00	0,57	-0,18

a: no plano

b: fora do plano

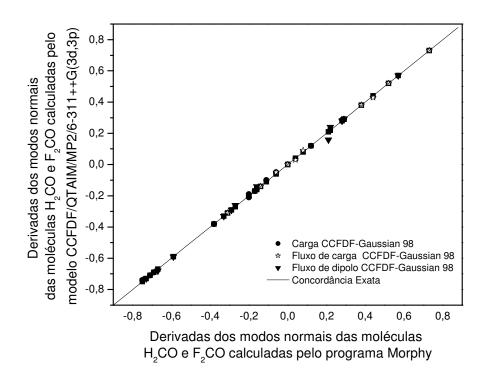


Figura 22: Contribuições CCFDF das dp/dQ_i obtidas pelo Gaussian98/CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G (3d, 3p) x contribuições CCFDF das dp/dQ_i obtidas pelo Morphy em unidades de elétrons (e).

Os erros rms para as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo foram respectivamente $\pm 0,01$ (e), $\pm 0,01$ (e) e $\pm 0,02$ (e). Essa pequena discrepância se deve à diferença no método de integração do volume atômico⁴¹ entre os programas *Gaussian 98* e o programa MORPHY.

Os resultados sugerem que para se calcular a carga, dipolos atômicos e as intensidades fundamentais, os dois programas são igualmente eficientes.

71

⁴¹ Informação obtida com o professor Richard F. W. Bader em conversa informal.

6 - Conclusões

Utilizando-se o modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) para se calcular os momentos dipolares moleculares e intensidades fundamentais do infravermelho das moléculas X₂CY (X=Cl, F; Y=O, S) obteve-se pouca discrepância com relação aos dados experimentais. Este resultado reforça a confiabilidade em se usar o modelo para descrever a densidade eletrônica dessas moléculas. As derivadas do momento de dipolo, em termos de coordenadas normais, decompostas em contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo das moléculas X₂CY, resultaram em grandes contribuições de fluxo de carga freqüentemente acompanhadas por grandes contribuições de fluxo de dipolo de sinal oposto. Obteve-se, dessa forma, uma clara correlação negativa (-0,83 *e*) entre os fluxos de carga e os fluxos de dipolo.

Essa correlação negativa foi interpretada fisicamente como sendo um efeito de relaxação dos dipolos atômicos provocado por uma transferência de carga intramolecular durante as vibrações. Dessa forma, a transferência de carga eletrônica de um lado para outro da molécula é acompanhada pela polarização da densidade eletrônica na direção oposta. Também foi observado que os valores das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo das moléculas X_2CY referentes a um dado modo normal apresentam características de acordo com o tipo de vibração molecular.

A regra da soma mostrou-se válida e precisa para descrever a derivada média do momento dipolar das moléculas X_2CY (X=Cl, F; Y=O, S), pois apresentou erros rms muito baixos para todas as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo de \bar{p}_A , com valores variando de 0,07 a 0,13 (e). Já, para as moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl), os resultados mostraram uma boa concordância para todas as

contribuições da derivada média do carbono dessas moléculas calculadas pela regra da soma. O erro rms para \bar{p}_{C} (C) foi \pm 0,08 (e), para \bar{p}_{C} (CF) foi \pm 0,23 (e) e, finalmente, \bar{p}_{C} (DF) foi \pm 0,14 (e).

Para os átomos terminais das moléculas C_nH_m , CH_nX_m (X= F, Cl), CF_nCl_m , CX_2 (X = S, O) e CX_4 (X = F, Cl), o erro rms para \bar{p}_A (C) foi \pm 0,49 (e), para \bar{p}_A (CF) foi \pm 0,43 (e) e, finalmente, para \bar{p}_A (DF) foi \pm 0,34 (e), valores bem mais altos do que para o átomo de carbono. Dessa forma, a regra da soma não é precisa para se calcular as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas médias dos átomos terminais.

A regra da soma foi interpretada fisicamente como sendo resultado da transferabilidade dos átomos ligados ao carbono das moléculas aqui estudadas. Como os átomos ligados ao carbono são transferíveis, devido à sua topologia eletrônica bem definida, as propriedades do átomo de carbono ligado a esses grupos podem ser determinadas indiretamente, através da equação (4).

A comparação dos resultados obtidos com o programa Gaussian 98 com os obtidos pelo Morphy sugere que os dois programas são igualmente eficientes para se calcular a carga, dipolos atômicos e as intensidades fundamentais das moléculas X_2CY .

7 - Perspectivas futuras

O presente trabalho abre a possibilidade de se aplicar o modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) para outras moléculas que possuem bandas no infravermelho obtidas experimentalmente. Desse modo, seria possível verificar se as mesmas também apresentam fluxo de dipolo correlacionado negativamente com o fluxo de carga. Outra possibilidade é observar se outros tipos de moléculas também apresentam valores, das contribuições de carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo, característicos, de acordo com cada tipo de vibração molecular.

A maior contribuição para trabalhos futuros que essa dissertação promove é a possibilidade de se aplicar a regra da soma com o modelo CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d, 3p) para diversos tipos de moléculas, já que essa se mostrou válida, de maneira geral, para o átomo de carbono mas moléculas aqui estudadas. Essa aplicação da regra da soma teria o intuito de validá-la também para outros tipos de moléculas, assim como, compreender melhor seu mecanismo de funcionamento e importância para o entendimento da estrutura eletrônica molecular. Isto também deve possibilitar uma verificação indireta da transferabilidade de propriedades de átomos em diferentes ambientes químicos.

Anexos

Anexo 1

Diferentes topologias eletrônicas do átomo de carbono nas moléculas X_2CY $(F_2CO,\,Cl_2CO,\,F_2CS,\,Cl_2CS)$

