UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA - Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE CORREÇÃO DE ANARMONICIDADE AO CAMPO DE FORÇA: APLICAÇÃO PARA O ÁCIDO FÓRMICO

Marcelo de Sousa Orientador: Prof. Dr. Yoshiyuki Hase DQF - IQ - UNICAMP

Outubro / 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

So85d	Sousa, Marcelo. Desenvolvimento do método de correção de anarmonicidade ao campo de força: aplicação para o ácido fórmico / Marcelo Sousa Campinas, SP: [s.n], 2008.
	Orientador: Yoshiyuki Hase.
	Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Campo de força. 2. Correção de anarmocidade. Ácido fórmico. 4. Freqüências harmônicas. I. Hase, Yoshiyuki. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Titulo em inglês: Development of the method of the anharmonicity corrections applied to force field application to formic acid

Palavras-chaves em inglês: Force field, Anharmonicity corretions, Formic acid, Harmonic frequencies

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Yoshiyuki Hase (orientador), Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP), Mauro Carlos Costa Ribeiro (IQ-USP)

Data de defesa: 10/10/2008

Agradecimentos

- \bullet À Deus, a quem sempre me da esperança, confiança e coragem;
- Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Yoshiyuki Hase;
- Aos meus familiares;
- Ao CNPQ pela bolsa concedida;
- A Universidade Estadual de Campinas pela infra-estrutura disponibilizada;
- Às pessoas que colaboraram em minha formação;

Currículo

Dados pessoais

Nome: Marcelo de Sousa Data de Nascimento: 07/12/1980 Naturalidade: Apucarana - PR

Formação Acadêmica

Graduação Curso: Química Modalidade: Licenciatura em Química Local: Universidade Estadual de Londrina, Londrina - PR. Período: Março de 2001 à Junho 2005.

Estágio

1. Estágio no Instituito Agronômico do Paraná (IAPAR) entre Maio de 2003 à abril de 2005.

Congressos

1.30 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - 31 de Maio de 2007.2.XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas - 18 de Novembro de 2007.

Resumo

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE CORREÇÃO DE ANARMONICIDADE APLICADOS AO CAMPO DE FORÇA: APLICAÇÃO PARA O ÁCIDO FÓRMICO

Palavras-chave: correção de anarmonicidade; campo de força; ácido fórmico; freqüências harmônicas.

Um novo método de correção de anarmonicidade esta sendo proposto no atual trabalho em termos do campo de força. O objetivo deste método é simplificar a reprodução dos campos de força harmônicos, das freqüências harmônicas e da distribuição de energia potencial pela aplicação dos coeficientes de correção de anarmonicidade ao campo de força da análise de coordenadas normais. A simplificação proposta consiste em se agrupar os coeficientes segundo suas similaridades numéricas, reproduzindo resultados tão semelhantes quanto aos dos coeficientes não agrupados. Os coeficientes de correção de anarmonicidade agrupados e não agrupados foram calculados para o *trans*-ácido fórmico e aplicados aos campos de força do *cis*- e dímero da mesma molécula. Os resultados obtidos para as freqüências harmônicas para as espécies de *trans*-, *cis*- e dímero do ácido fórmico pelo método proposto foram muito similares àqueles obtidos método de Dennison.

Abstract

DEVELOPMENT OF THE METHOD OF THE ANHARMONICITY CORRECTIONS APPLIED TO FORCE FIEL: APPLICATION TO FORMIC ACID

Keywords: anharmonicity corrections; force field; formic acid; harmonic frequencies.

A new anharmonicity correction method is proposed in this work. The aim of this method is to simplify the reprodution of the harmonic force fields, the harmonic frequencies and potential energy distribution by application of the anharmonicity correction coefficients to the normal coordinate analysis force field. The simplification proposed consists in grouping the coefficients according of their numerical similarities, producing results similar to those obtained without grouping. The grouping and non grouping anharmonicity correction coefficients were calculated for *trans*-formic acid and applied to the force fields of the *cis*- and dimer of this molecule. The results obtained for the harmonic frequencies for the *trans*-, *cis*- and dimer species by the proposed method are very close to those obtained Dennison method.

	Lista Lista	a de Tabelas	ix xii	
1	Intr	oğuducão	1	
1	11101	ouuçao	T	
2	Teo	ria	7	
	2.1	Análise de Coordenadas Normais	7	
	2.2	Refinamento das constantes de força	9	
	2.3	Cálculo dos coeficientes de correção de anarmonicidade	11	
	2.4	Correção de anarmonicidade de Dennison	13	
	2.5	Regra do Produto Teller-Redlich	14	
3	Met	todologia Computacional	16	
	3.1	Cálculo dos campos de força	16	
	3.2	Definição do arquivo .zs para o cálculo do campo de força	18	
	3.3	Correção de anarmonicidade	19	
4	\mathbf{Res}	ultados e Discussão	20	
	4.1	trans-ácido fórmico	20	
		4.1.1 Cálculo dos campos de força	20	
		4.1.2 Correção de anarmonicidade pelo método de Dennison	28	
		4.1.3 Regra do produto para as moléculas de ácido fórmico em fase gasosa	33	
	4.2	Cálculo dos coeficientes de correção de anarmonicidade pelo método proposto $\ldots \ldots \ldots \ldots$	35	
	4.3	Agrupamento dos coeficientes de correção de anarmonicidade	36	
	4.4	Correção de anarmonicidade sobre os campos de força	37	
	4.5	Reprodução da freqüências harmônicas	40	
	4.6	Dímero do ácido fórmico	43	
		4.6.1 Cálculo do campo de força	43	
		4.6.2 Cálculo dos campos de força harmônicos e das freqüências harmônicas	47	
	4.7	Cis-ácido fórmico	54	
		4.7.1 Cálculo do campo de força	54	
		4.7.2 Cálculo dos campos de força harmônicos e das freqüênicas harmônicas	56	
5	Con	Conclusão		
	Ref	erências Bibliográficas	62	
	Ape	endice A	64	
	A.1	Distribuição de Energia Potencial	64	
		A.1.1 Trans-ácido fórmico	64	
		A.1.2 Dímero do ácido fórmico	68	
		A.1.3 <i>Cis</i> -ácido fórmico	70	

Índice

Lista de Tabelas

4.1	Geometria do trans-ácido fórmico	21
4.2	Coordenadas Internas de Simetria do <i>trans</i> -ácido fórmico	21
4.3	Freqüências fundamentais do $trans\operatorname{-HCOOH}$ utilizadas no cálculo dos campos de força	
	A, B, C, D, E e F \ldots	22
4.4	Freqüências fundamentais do $trans\operatorname{-HCOOD}$ utilizadas no cálculo dos campos de força	
	A, B, C, D, E e F \ldots	22
4.5	Freqüências fundamentais do trans-DCOOH utilizadas no cálculo do campo de força	
	A, B, C, D, E e F	23
4.6	Freqüências fundamentais do trans-DCOOD utilizadas no cálculo do campo de força	
	A, B, C, D, E e F	23
4.7	Freqüências fundamentais do trans-HCOOH e suas espécies isotópicas utilizadas no	
	cálculo dos campos de força força G e H \hdots	24
4.8	Continuação da Tabela 4.7	25
4.9	Campos de Força do trans-ácido fórmico	26
4.10	Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade ν_1 em cm ⁻¹	29
4.11	Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade ν_2 em cm ⁻¹	30
4.12	Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade ν_3 em cm ⁻¹	30
4.13	Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade de ν_4 em cm ⁻¹	31
4.14	Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade de ν_5 em cm ⁻¹	31
4.15	Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade de ν_6 em cm ⁻¹	32
4.16	Coeficientes de correção de anarmonicidade de Dennison	32
4.17	Freqüências harmônicas das espécies isotópicas do $\mathit{trans}\text{-}\acute{a}cido$ fórmico corrigidas por	
	Dennison	33
4.18	Razão de freqüências e regra do produto para os monômeros do ácido fórmico	33
4.19	Coeficientes de correção de anarmonicidade $\ldots \ldots \ldots$	35
4.20	Coeficientes de correção de anarmonicidade agrupados	37
4.21	Campos de Força Harmônicos do trans-ácido fórmico	39
4.22	Freqüências harmônicas para o trans-HCOOH	40
4.23	Freqüências harmônicas para o trans-HCOOD	41
4.24	Freqüências harmônicas para o trans-DCOOH	41

4.25	Freqüências harmônicas para o trans-DCOOD	42
4.26	Parâmetros geométricos do dímero do ácido fórmico	43
4.27	Definição das coordenadas internas de simetria do dímero do ácido fórmico	44
4.28	Freqüências fundamentais para espécie de simetria A_g para os isótopos do dímero $.\ .\ .\ .$	45
4.29	Freqüências fundamentais do dímero do ácido fórmico e suas espécies isotópicas para a espécie	
	de simetria B_g	45
4.30	Freqüências fundamentais do dímero do ácido fórmico e suas espécies isotópicas para a espécie	
	de simetria A_u	45
4.31	Freqüências fundamentais do dímero do ácido fórmico e suas espécies isotópicas para a espécie	
	de simetria B_u	46
4.32	Campo de força do dímero do ácido fórmico	47
4.33	Campos de Força Harmônicos do dímero do ácido fórmico	49
4.34	Freqüências harmônicas do (HCOOH)_2 espécie de simetria \mathbf{A}_g	50
4.35	Freqüências harmônicas do (HCOOH)_2 espécie de simetria \mathbf{B}_u	51
4.36	Freqüências harmônicas do (HCOOD)_2 para as espécies de simetria A_g e B_u	51
4.37	Freqüências harmônicas do (DCOOH)_2 para as espécies de simetria A_g e B_u	52
4.38	Freqüências harmônicas do (DCOOD) ₂ para as espécies de simetria $A_g \in B_u$	52
4.39	Geometria do <i>cis</i> -ácido fórmico	54
4.40	Coordenadas Internas de Simetria do <i>cis</i> -ácido fórmico	54
4.41	Freqüências fundamentais do <i>cis</i> -HCOOH e <i>cis</i> -DCOOH	55
4.42	Campo de força do <i>cis</i> -ácido fórmico	56
4.43	Campos de força Harmônicos do <i>cis</i> -ácido fórmico	57
4.44	Freqüências harmônicas do cis -HCOOH calculadas com os coeficientes não agrupados	
	e agrupados	58
4.45	Freqüências harmônicas do <i>cis</i> -DCOOH	59
4.46	Freqüências harmônicas cis-HCOOD e cis-DCOOD calculadas com os coeficientes	
	não agrupados e agrupados	60
A.1	Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força A	64
A.2	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força B $\ .\ .\ .\ .$	64
A.3	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força C $\ .\ .\ .\ .$	65
A.4	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força D $\ .\ .\ .\ .$	65
A.5	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força E $\ .\ .\ .\ .$	65
A.6	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força F $\ .\ .\ .\ .$	65
A.7	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força G $\ .\ .\ .\ .$	66
A.8	Distribuição de energia potencial para $\mathit{trans}\text{-}\mathrm{HCOOH}$ para o campo de força H $\ .\ .\ .\ .$	66
A.9	Distribuição de energia potencial do $\mathit{trans}\text{-}\mathrm{HCOOH}$ para o campo de força harmônico B $~$.	66
A.10) Distribuição de energia potencial do $\mathit{trans}\text{-}\text{HCOOH}$ para o campo de força harmônico C $$	66
A.11	Distribuição de energia potencial do $trans$ -HCOOH para o campo de força harmônico D $~$.	67

A.12 Distribuição de energia potencial do $trans$ -HCOOH para o campo de força harmônico E \cdot .	67
A.13 Distribuição de energia potencial para (HCOOH) ₂ para a espécie de simetria A_g	68
A.14 Distribuição de energia potencial para (HCOOH) ₂ para a espécie de simetria A_u	68
A.15 Distribuição de energia potencial para (HCOOH) ₂ para a espécie de simetria B_g	68
A.16 Distribuição de energia potencial para (HCOOH) ₂ para a espécie de simetria B_u	69
A.17 Distribuição de energia potencial para <i>cis</i> -HCOOH	70

Lista de Figuras

1.1	Curvas Potenciais harmônica e anarmônica para uma molécula diatômica	3
3.1	Fluxograma para o cálculo do campo de força	17
3.2	Flugrama para o cálculo dos coeficientes	19
4.1	Estrutura do <i>trans</i> -ácido fórmico	20
4.2	Estrutura do dímero ácido fórmico	43
4.3	Estrutura do <i>cis</i> -ácido fórmico	54

Capítulo 1

Introdução

O estudo das vibrações moleculares muitas vezes é tratado baseando-se no modelo ideal do oscilador harmônico. Este modelo é o mais simples que pode descrever de modo satisfatório os modos de vibração molecular. O desvio da idealidade deste modelo em relação ao sistema real está no fato das moléculas se comportarem como osciladores anarmônicos e torna possível a observação de transições do tipo $\Delta v = \pm 2, \pm 3...$ Por exemplo, no caso de moléculas diatômicas, o rompimento nesta regra de seleção ocorre quando se considera a anarmonicidade da molécula, cujo efeito são estudados pela anarmonicidade mecânica e anarmonicidade elétrica. Pela anarmonicidade mecânica estas transições podem ser compreendidas pela quebra de simetria das funções de onda, indo de uma função potencial de um oscilador harmônico para uma função potencial de um oscilador anarmônico. A simetria das funções de onda de um oscilador harmônico permitem transições com variação do número quântico vibracional por $\Delta v = \pm 1$, quando ocorre quebra na simetria destas funções de onda todos os tipos de transições são permitidas. Pela anarmonicidade elétrica o rompimento na regra de seleção pode ser compreendido em termos do momento de dipolo ou da polarizabilidade. Para se interpretar as transições de um oscilador anarmônico estas propriedade são expandidas em série em relação a algum sistema de coordenadas. Modos normais que sofrem variação do momento de dipolo durante as vibrações são ativos no infravermelho. Para modos que possuem este tipo de atividade o momento de dipolo pode ser decomposto nas componentes μ_x , μ_y e μ_z que por sua vez são expandidos em série. Por exemplo, quando a componente μ_x é expandida em relação as coordenadas normais não degeneradas assume a forma da Equação 1.1.

$$\mu_x = \mu_x^0 + \sum_j^{3N-6} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_j}\right)_0 Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 \mu_x}{\partial Q_j \partial Q_k}\right)_0 Q_k Q_j + \dots$$
(1.1)

O primeiro termo desta série está relacionado com o momento de dipolo permanente. O segundo termo, que é a derivada na posição de equilíbrio, indica as transições das freqüências fundamentais $\Delta v = \pm 1$ ativas no infravermelho. O terceiro termo e os de maiores ordens são os responsáveis pelas transições $\Delta v = \pm 2, \pm 3, ...,$ e estão relacionados nos espectros com as bandas de combinações e sobretons. A regra de seleção para as bandas quentes é semelhante à estas, porém a transição ocorre entre níveis excitados.

No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente durante a vibração considerada. A magnitude do momento de dipolo induzido pode ser escrito pela Eq. 1.2, sendo α o tensor de polarizabilidade e $\overrightarrow{\mathbf{E}}$ o campo elétrico da radiação incidente.

$$|\vec{\mathbf{P}}| = \boldsymbol{\alpha} |\vec{\mathbf{E}}| \tag{1.2}$$

Neste caso, a polarizabilidade é escrita em expansão de Taylor em relação as coordenadas. Por exemplo, o elemento α_{xx} do tensor de polarizabilidade na Eq. 1.3 foi desenvolvido em termos das coordenadas normais.

$$\alpha_{xx} = \alpha_{xx}^{0} + \sum_{j}^{3N-6} \left(\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial Q_{j}}\right)_{0} Q_{j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k}^{3N-6} \left(\frac{\partial^{2} \alpha_{xx}}{\partial Q_{j} \partial Q_{k}}\right)_{0} Q_{j} Q_{k} + \cdots$$
(1.3)

O primeiro termo do lado direito desta equação origina o espalhamento Rayleigh, que é o espalhamento elástico da radiação. O segundo termo indica espalhamento Raman das bandas fundamentais. O terceiro termo e os de maiores ordens estão relacionados com as bandas de combinações e sobretons.

Pode ser visto através das Equações 1.1 e 1.3 que a anarmonicidade elétrica possibilita a observação das bandas combinação e sobretons no infravermelho e no Raman. No entanto, nada indica sobre os valores e as anarmonicidades das freqüências. Este tipo de tratamento esta relacionado com a anarmonicidade mecânica e é representada pelos termos cúbicos, quárticos e de maiores ordens na função potencial. Esta anarmonicidade mecânica irá determinar os valores das freqüências harmônicas e a anarmonicidade das freqüências experimentais. Sua expansão em série de Taylor em relação as coordenadas normais pode ser vista na Equação 1.4.

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i Q_j}\right)_0 Q_i Q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_i Q_j Q_k}\right)_0 Q_i Q_j Q_k + \cdots$$

$$(1.4)$$

Neste desenvolvimento o primeiro termo do lado direito é uma constante. O segundo termo,

como é uma derivada na posição de mínimo da função potencial, é zero. O terceiro termo mede a curvatura da curva potencial e está relacionado com as constantes de forças quadráticas. A anarmonicidade mecânica começa a surgir no quarto termo desta série definido como constante de força cúbica. Isto equivale a dizer que a curva potencial não é mais parabólica e os níveis de energia ficarão cada vez mais próximos a medida que os números quânticos forem aumentando. Este resultado pode ser visto na Figura 1.1, que mostra a relação entre a curva potencial harmônica e anarmônica para uma molécula diatômica e o comportamento que a curva anarmônica assume quando são considerados termos de maiores ordens que os quadráticos na função potencial. Para uma molécula poliatômica qualquer não degenerada



Figura 1.1: Curvas Potenciais harmônica e anarmônica para uma molécula diatômica

os níveis vibracionais assumem a forma da Equação 1.5 em cm^{-1} ,

$$G_{(v_1, v_2, \dots)} = \sum_{i} \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i} \sum_{k \ge i} x_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right) + \dots$$
(1.5)

Aqui ω são as freqüências harmônicas, v são os números quânticos vibracionais e x as constantes de anarmonicidade. A partir da Equação 1.5 podem ser obtidas equações que descrevem as transições fundamentais, sobretons, combinações e bandas quentes, das quais podem ser calculadas as freqüências harmônicas. Porém, a dificuldade que surge nesta análise completa é a obtenção das freqüências harmônicas a partir das freqüências experimentais, pois, para as

moléculas de tamanho médio e grande não se consegue observar experimentalmente todas as freqüências de combinações, bandas quentes e sobretons. Também, deve ser levado em conta as perturbações espectrais dos tipos de ressonâncias de Fermi e interações de Coriolis [1–3] que deslocam as bandas espectrais de suas posições não perturbadas, tornando ainda mais complicado a obtenção das freqüências harmônicas.

Apesar destas dificuldades e para se obter informações sobre os campos de força moleculares, as freqüências fundamentais experimentais geralmente são substituídas em análises de coordenadas normais considerando que nas proximidades do fundo do poço potencial o potencial seja aproximadamente harmônico. Para moléculas poliatômicas o número de freqüências fundamentais de uma molécula normalmente não é suficiente para a realização do cálculo do campo de força. Isto ocorre por que o número de constantes de força é maior que a quantidade de freqüências fundamentais. Neste sentido, o uso das freqüências fundamentais das espécies substituídas isotopicamente torna se muito útil, completando a quantidade necessária de freqüências para a obtenção dos campos de força moleculares. A utilização destas freqüências se fundamenta na aproximação de Born-Oppenheimer, que trata o movimento dos núcleos e elétrons separadamente. Esta aproximação permite considerar que a função potencial, e conseqüentemente o campo de força, não depende da massa dos átomos. O efeito da massa dos átomos está relacionado com a diferença nos valores das freqüências de acordo com as substituíções isotópicas realizadas.

Embora não seja tão fácil de se obter as freqüências harmônicas a partir dos resultados experimentais, pode ser encontrado na literatura diversos métodos de correção de anarmonicidade [4–8]. Estes métodos não fornecem as freqüências harmônicas exatas, mas sim, uma aproximação para estes resultados. Eles foram desenvolvidos por meio de diversas aproximações e modelagens teóricas, utilizando e comparando os resultados alcançados aos resultados conhecidos de outras moléculas. Geralmente são desenvolvidos para moléculas muito simples e posteriormente aplicados à moléculas mais complexas. Dependendo do grau de complexidade da molécula e o tipo da vibração, estes estudos podem fornecer bons resultados para a correção de anarmonicidade. Um método simples utilizado para se determinar as freqüências harmônicas tem sido sugerido por Dennison [7,8] baseado na regra do produto de Teller-Redlich. Neste caso, utilizando a razão isotópica das freqüências experimentais ($\tilde{\nu}$) e a regra do produto são definidos os coeficientes de correção de anarmonicidade. Estes coeficientes foram definidos para muitas freqüências vibracionais e aplicados para diversas moléculas. A obtenção dos coeficientes de correção de anarmonicidade para as moléculas substituídas isotopicamente leva em consideração a aproximação da razão de correção $X^*/X = \omega^*/\omega \simeq \tilde{\nu}^*/\tilde{\nu}$, que considera a razão das freqüências harmônicas idênticas a das freqüências experimentais. Neste caso, X são os coeficientes de correção de anarmonicidade, ω as freqüências harmônicas $\tilde{\nu}$ as freqüências experimentais e os termos com asterísticos estão relacionados com as espécies substituídas isotopicamente. No caso de freqüências com anarmonicidade próximas, este método permite aplicar um único coeficiente [8,9] para reproduzir as freqüências harmônicas. O método de Dennison é de grande utilidade para se ter previsão da anarmonicidade das freqüências vibracionais.

O desenvolvimento de computadores com elevada capacidade de processamento vêm despertando interesse e ganhando espaço dentro da comunidade científica. Em química, esta parte é conhecida como química computacional e trabalha no desenvolvimento de programas que descrevem as propriedades moleculares através de cálculos teóricos. Os diversos métodos geralmente são desenvolvidos utilizando diferentes níveis de teoria que são orientados as propriedades moleculares estudadas. Dentre estas propriedades podem ser citadas: obtenção das freqüências vibracionais [10,11]; cálculo dos campos de força [11,12]; intensidade das bandas espectrais [11, 13]; estruturas moleculares [11, 14], etc. Para o estudo das propriedades vibracionais estes programas computacionais geralmente são desenvolvidos a partir do modelo do oscilador harmônico. Os resultados reproduzidos por estes programas normalmente não descrevem os resultados experimentais. Neste sentido, para que as freqüências calculadas representem aproximadamente as freqüências experimentais, o que se faz é aplicar os fatores de escalonamento aos campos de força teóricos. Por esta aplicação os campos de força teóricos são transformados em campos de força corrigidos auxiliando na atribuição das freqüências fundamentais experimentais. A maior importância destes fatores de escalonamento é realizar uma ponte de ligação entre os cálculos teóricos e os resultados experimentais.

Visto as dificuldades de se obter as freqüências harmônicas utilizando as freqüências experimentais, a maneira como o método de Dennison realiza a correção de anarmonicidade e a relação entre os resultados experimentais e teóricos, o atual trabalho esteve dedicado ao estudo da correção de anarmonicidade. O objetivo aqui é realizar a correção de anarmonicidade em termos da função potencial de uma maneira menos complicada levando em consideração a aproximação de Born-Oppenheimer. Assim, o atual método exige que o campo de força seja calculado pela análise de coordenadas normais utilizando os resultados experimentais. Uma vez obtido um campo de força que descreva os modos normais de vibração, a correção de anarmonicidade. Estes coeficientes de correção de anarmonicidade fazem a reprodução do campo de força harmônico, das freqüências harmônicas e da distribuição de energia potencial. A aplicação destes coeficientes depende dos resultados esperados para o campo de força harmônico e para as freqüências harmônicas, cuja a natureza anarmônica depende da função potencial. O método proposto também realiza a correção de anarmonicidade com uma quantidade reduzida dos coeficientes de correção. Para isto, estes termos são agrupados pela proximidade nos seus valores. Isto é realizado para que a correção de anarmonicidade seja realizada com uma quantidade menor possível dos coeficientes de correção. As moléculas utilizadas na aplicação deste modelo foram *trans-*, *cis* e dímero ácido fórmico. A escolha destas moléculas está relacionada à grande quantidade de referências disponíveis com relação às suas estruturas moleculares [15–17], atribuição das freqüências vibracionais fundamentais [18–25] e constantes de força [18,26].

Capítulo 2

Teoria

Este capítulo apresenta o tratamento teórico para a obtenção dos campos de força moleculares, dos coeficientes de correção de anarmonicidade, do campo de força harmônico e das freqüências harmônicas pelo método proposto, das freqüências harmônicas pelo método de Dennison e a regra do produto.

2.1 Análise de Coordenadas Normais

A análise de coordenadas normais geralmente é realizada utilizando o método da matriz GF de Wilson [2]. O que torna o método de Wilson muito empregado é a facilidade de se trabalhar com matrizes em programas computacionais de análise de coordenadas normais.

O tratamento da análise de coordendas normais consiste em se calcular a matriz do campo de força F. Para este tratamento deve-se representar as matrizes de energia cinética e potencial em algum sistema de coordenadas apropriado (coordenadas cartesianas, coordenadas internas e coordenadas internas de simetria). A transformação de coordenas é possível pelas matrizes $B \in U$. B representa a transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas internas e U a transformação de coordenadas internas para coordenadas internas de simetria.

$$R = BX$$
 e $S = UR$

Não é conveniente realizar o cálculo do campo de força em coordenadas cartesianas, assim, os campos de força são calculados em coordenadas internas ou coordenadas internas de simetria. A vantagem de se realizar o cálculo em coordenadas internas de simetria é a separação da matriz do campo de força \mathbf{F} e da matriz de energia cinética \mathbf{G} em um conjunto de submatrizes. Neste caso, para moléculas que não possuem degenerescência, cada espécie de simetria do grupo pontual da molécula representa uma destas submatrizes do campo de força mole-

cular. A ordem destas matrizes equivale à quantidade de modos de vibração de cada espécie de simetria. Este tratamento permite calcular estas menores matrizes separadamente, diminuindo o número de constantes de força a ser calculado e facilitando a análise de coordenadas normais.

A matriz G representa as coordenadas e massas dos átomos. Wilson [2] em seu trabalho prôpos uma maneira prática de se determinar cada elemento desta matriz. Utilizando uma coordenada de base apropriada (coordenadas internas ou coordenadas internas de simetria) as energias cinética e potencial assumem a forma,

$$T = \frac{1}{2}\dot{\check{Y}}G^{-1}\dot{Y}$$
 e $V = \frac{1}{2}\tilde{Y}FY$

A transformação das coordenadas Y para coordenadas normais Q é sempre possível quando a matriz L é adequadamente escolhida.

$$Y = LQ$$
 e $\dot{Y} = L\dot{Q}$

O resultado acima fornece,

$$T = \frac{1}{2} \dot{Q} \tilde{L} G^{-1} L \dot{Q}$$
 e $V = \frac{1}{2} \tilde{Q} \tilde{L} F L Q$

As energias cinética e potencial em termos das coordenadas normais são representadas por,

$$T = \frac{1}{2}\tilde{\dot{Q}}E\dot{Q}$$
 e $V = \frac{1}{2}\tilde{Q}\Lambda Q$

Aqui E é a matriz identidade e Λ é a matriz diagonal representada pelos termos de freqüências. As relações acima implicam diretamente em,

$$\tilde{L}G^{-1}L = E$$
 e $\tilde{L}FL = \Lambda$

Substituindo a primeira relação na forma,

$$ilde{L} = L^{-1}G$$

para a segunda relação, obtem-se,

$$L^{-1}GFL = \Lambda$$

A equação secular é simbolicamente escrita na forma,

$$|FG - \lambda E| = 0$$

que é a equação de Wilson. Conseqüentemente, a análise de coordenadas normais é equivalente a diagonalização do produto de matriz GF, procurando por uma adequada matriz L.

Na prática computacional, a matriz G é primeiro diagonalizada, e os auto-valores (Λ_G) e auto-vetores (L_G) são usadas para definir uma matriz L_G^o .

$$egin{array}{rcl} GL_G &=& L_G\Lambda_G \ & ilde{L_G} &=& L_G^{-1} \ & ilde{L_G}GL_G &=& \Lambda_G \ & L_G^o &=& L_G\Lambda^{-1/2} \end{array}$$

A transformação de ${\pmb F}$ por ${\pmb L}_{{\pmb G}}^{{\pmb o}}$ fornece,

$$\tilde{L_G^o}FL_G^o = F_C$$

Mais uma diagonalização de F_C determina os auto-valores Λ_C e os auto-vetores L_C , os quais relatam diretamente a matriz dos parametro de freqüência e a matriz dos modos normais L, respectivamente.

$$egin{array}{rcl} F_C L_C &=& L_C \Lambda_C \ ilde{L_C} &=& L_C^{-1} \ ilde{\Lambda} &=& \Lambda_C \ ilde{L} &=& L_G^o L_C \end{array}$$

2.2 Refinamento das constantes de força

O ajuste do campo de força é realizado pela diferença entre as freqüências observadas e calculadas. O início do cálculo consiste em se escolher algumas constates de força para a matriz F^{o} e realizar o cálculo,

$$\tilde{L^o}F^oL^o = \Lambda^o$$

Este cálculo irá fornecer a matriz Λ^{o} relacionada com as freqüências calculadas. Cada elemento da matriz Λ^{o} se relaciona a uma freqüência calculada pela equação a seguir,

$$\lambda_i = (2\pi c \tilde{\nu}_i)^2$$

A função de minimização das freqüências é definida pela equação,

$$\chi^2 = ilde{\Delta} W \Delta$$

W é uma matriz diagonal dos pesos aplicados às freqüências e o vetor desvio é definido pelas componentes da diferença entre as freqüências observadas e calculadas.

$$\delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}^{obs.} - \tilde{\nu}^{cal.}$$

Os vetores desvios Δ estão relacionados a pequena contribuição ao campo de força pela equação a seguir,

$$J(\delta F) = \Delta$$

Onde \boldsymbol{J} é uma matriz Jacobiana de n por m que pode ser escrita como

$$J=\partial(ilde{
u}_1, ilde{
u}_2, ilde{
u}_3,..., ilde{
u}_n)/\partial(k_1,k_2,...,k_m)$$

A obtenção da pequena contribuição do campo de força δF é realizado pelas equações a seguir,

$$egin{array}{rcl} (ilde{J}W)J(\delta F)&=&(ilde{J}W)\Delta\ A&=& ilde{J}WJ\ A(\delta F)&=&(ilde{J}W)\Delta\ \delta F&=&A^{-1} ilde{J}W\Delta \end{array}$$

Esta mudança no campo de força δF e adicionado ao campo de força anterior F^{o} fornecendo uma nova matriz F.

$$F = F^o + \delta F$$

Este último campo de força é utilizado para se obter um novo conjunto de freqüências calculadas. Estas freqüências calculadas irão fornecer um novo conjunto de pequena contribuição ao campo de força, e desta maneira o método é repetido até a diferença entre as freqüências observadas e calculadas seja mínima e o campo de força descreva adequadamente o sistema.

Desde que o método é iterativo e os elementos da matriz F não são garantidos serem independentes, é mais conveniente escolher um conjunto de parâmetros independentes Φ relacionados as constantes de força por,

$$F = Z\Phi$$

Assim, estes parâmetros é que são ajustados.

$$\Phi = \Phi^o + \delta \Phi$$

2.3 Cálculo dos coeficientes de correção de anarmonicidade

O cálculo dos campos de força pela análise de coordenadas normais geralmente é realizado pelas estruturas e freqüências experimentais. Este tipo de tratamento descreve os osciladores anarmônicos em termos de osciladores harmônicos e permite obter informações aproximadas sobre a natureza das ligações moleculares. Porém, somente este tratamento não descreve o carácter anarmônico da função potencial. Isto é possível pela correção de anarmonicidade e a maneira mais correta de se realizar esta tarefa é transformar esta função potencial para uma função potencial harmônica. Devido a isto, o método proposto deseja realizar a correção de anarmonicidade sobre a função potencial pela aplicação dos coeficientes de correção de anarmonicidade ao campo de força molecular. Este campo de força deve de ser obtido utilizando as freqüências e os parâmetros moleculares experimentais. Esta correção de anarmonicidade fornece o campo de força harmônico, as freqüências harmônicas e a distribuição de energia potencial desta correção. A equação que representa a obtenção do campo de força harmônico pode ser vista logo a seguir,

$H = C^{1/2} F C^{1/2}$

F é o campo de força obtido pela análise de coordenadas normais, $C^{1/2}$ é a matriz dos coeficientes de correção de anarmonicidade e H é o campo de força harmônico. Este tipo de correção não depende diretamente das freqüências experimentais , no entanto, se for

utilizado no cálculo do campo de força \boldsymbol{F} freqüências que estão sob fortes ressonâncias de Fermi ou interação de Coriolis, estes tipos de perturbações terão seu reflexo no campo de força harmônico e nas freqüências harmônicas. Os coeficientes de correção de anarmonicidade podem ser adquiridos quando se conhece o campo de força da análise de coordenadas normais e as freqüências harmônicas. Neste caso, utilizando um tratamento semelhante ao de Wilson a matriz \boldsymbol{H} é substituída pela matriz \boldsymbol{F} e as freqüências experimentais são substituídas pelas freqüências harmônicas. O campo de força \boldsymbol{F} é mantido fixo e os coeficientes de correção de anarmonicidade são calculados.

$$|HG - \lambda_{\omega}E| = 0$$

, λ_{ω} são os parâmetros que descrevem as freqüências harmônicas e estão relacionados a estas por $\lambda_{\omega_i} = (2\pi c\omega_i)^2$, onde *c* é a velocidade da luz. Quando os coeficientes de correção de anarmonicidades são conhecidos, eles poderiam ser aplicados à outras moléculas para se reproduzir os campos de força harmônicos e as freqüências harmônicas. O modelo que descreve a matriz dos coeficientes pode ser visto logo a seguir.

$$\boldsymbol{C^{1/2}} = \begin{pmatrix} c_{11}^{1/2} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & c_{22}^{1/2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & c_{ij}^{1/2} \end{pmatrix}$$

Neste caso, os coeficientes fora-da-diagonal foram considerados como nulos, mas, dependendo do tratamento desejado eles podem ser selecionados e considerado com valores diferentes de zero. Não é conveniente se trabalhar com diversos coeficientes de correção de anarmonicidade fora-da-diagonal, pois, haveria uma grande quantidade de parâmetros a ser calculado e o método se tornaria muito custoso. Além disso, a aplicabilidade destes coeficientes para outras moléculas não seria tão simples, isto devido a análise que deveria ser feita para verificar a quais constantes de força deveriam ser aplicados. A facilidade de se trabalhar apenas com os coeficientes diagonais é que cada um destes termos podem ser relacionados a uma coordenada definida para a molécula, e os seus valores disponibilizam uma idéia qualitativa da anarmonicidade dos modos normais de vibração. As constantes de força diagonais receberão apenas a aplicação de um único coeficiente, por exemplo a constante de força f₁₁ recebe a aplicação do produto de coeficientes de força, por exemplo, a constante de força f₁₂ recebe a aplicação do produto de coeficientes de força, por exemplo, a constante de força f₁₂ recebe a aplicação do produto de coeficientes de força harmônico H pode ser representado pela

equação logo a seguir,

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} f_{11}c_{11} & f_{12}c_{11}^{1/2}c_{22}^{1/2} & \cdots & f_{1m}c_{11}^{1/2}c_{mm}^{1/2} \\ f_{21}c_{22}^{1/2}c_{11}^{1/2} & f_{22}c_{22} & \cdots & f_{2m}c_{22}^{1/2}c_{mm}^{1/2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{m1}c_{mm}^{1/2}c_{11}^{1/2} & f_{m2}c_{mm}^{1/2}c_{22}^{1/2} & \cdots & f_{mm}c_{mm} \end{pmatrix}$$

De acordo com esta matriz se qualquer um destes coeficientes for alterado apenas as constantes de força envolvidas com estes coeficientes serão alteradas. Porém, é muito provável que todas as freqüências harmônicas sejam alteradas, sendo algumas em maiores extensões e outras em menores extensões. Neste sentido, pode-se concluir que, se é realizado uma alteração em um coeficiente de correção de anarmonicidade com o objetivo de se alterar uma freqüência harmônica, o efeito deste coeficiente é distribuído para todas as outras freqüências harmônicas mesmo que seja por uma menor extensão.

2.4 Correção de anarmonicidade de Dennison

O método de Dennison [7,8] realiza a correção de anarmonicidade em termos das freqüências experimentais. Neste método os coeficientes de correção de anarmonicidade são definidos para moléculas mais simples e aplicados à moléculas mais complexas. A equação que realiza esta correção de anarmonicidade pode ser vista logo a seguir,

$$\omega_i = \tilde{\nu_i}(1 + X_i)$$

Onde ω_i representa a freqüência harmônica, $\tilde{\nu}_i$ o número de onda e X_i o coeficiente de correção de anarmonicidade. Para as espécies deuteradas os coeficientes de correção de anarmonicidade são definidos pela seguinte expressão,

$$X_D = (ilde{
u}_D/ ilde{
u}_H)X_H$$

Neste caso, $\nu_D e \nu_H$ representam, respectivamente, as freqüências experimentais para as espécies deuteradas e não deuteradas. Estas freqüências devem representar os modos normais de vibração mais semelhantes para ambas as moléculas isotópicas, por exemplo, a freqüência de estiramento OH de uma molécula e a freqüência de estiramento OD da outra. O método de Dennison exige que para se realizar a correção de anarmonicidade as freqüências fundamentais devem necessariamente ser observadas experimentalmente. Muitos coeficientes de correção de anarmonicidade já foram definidos [7–9, 27] e são utilizados para se reproduzir as freqüências harmôncias de diversas moléculas. Para se escolher e aplicar estes coeficientes deve-se conhecer e ter uma idéia geral da natureza anarmônica de cada freqüências vibracionais. Se não for realizado uma análise detalhada para a escolha dos coeficientes, a correção de anarmonicidade pode não ser tão confiável. Também deve ser considerado que para modos muito misturados este método não parece muito conveninte para a reprodução de freqüências harmônicas, no entanto, fornece resultados úteis para se ter previsão do quanto anarmônico são as freqüências fundamentais.

2.5 Regra do Produto Teller-Redlich

Esta regra assume que a função de energia potencial e a configuração da molécula não se alteram pela substituição isotópica. Entretanto, as freqüências vibracionais notavelmente podem ser alteradas dependendo da mudança das massas envolvidas. Este é o caso se o hidrogênio é o átomo em questão, que sofre uma grande mudança em percentagem da massa quando é substituído por deutério. A regra do produto é muito útil porque através dos parâmetros moleculares e massa dos átomos relaciona as freqüências vibracionais entre as espécies substituídas isotopicamente. Esta relação geralmente é utilizada na atribuição das freqüências vibracionais, pois, permite avaliar se as atribuições estão corretas e prever a posição de bandas desconhecidas. A equação a seguir representa uma maneira de se expressar a regra do produto,

$$\prod_{k=1}^{3N-6} \frac{\omega_k^*}{\omega_k} = \prod_{i=1}^{3N} \left(\frac{m_i}{m_i^*}\right)^{1/2} \left(\frac{M^*}{M}\right)^{3/2} \left(\frac{I_x^*}{I_x}\right)^{1/2} \left(\frac{I_y^*}{I_y}\right)^{1/2} \left(\frac{I_z^*}{I_z}\right)^{1/2}$$

Nesta equação ω é a freqüência harmônica, m é massa do átomo que sofre a substituíção isotópica, M é a massa total da molécula e I_x, I_y e I_z são os momentos de inércia em relação aos eixos inerciais x, y e z, respectivamente. Os asteriscos indicam as espécies substituídas isotopicamente. Cada equação desta é aplicada a uma espécie de simetria que contém as vibrações moleculares. Se a espécie de simetria da vibração não contém translação a razão $\left(\frac{M^*}{M}\right)$ deve ser desconsiderada. Se ela não tem rotação no eixos x $\left(\frac{I_x}{I_x}\right)^{1/2}$ deve ser desconsiderado. Mesma consideração vale para os eixos inerciais y e z. A tabela de caracteres pode ser utilizada para indicar os movimentos de translação e rotação nas espécies de simetria.

Outra maneira prática de se representar a equação da regra do produto é obtida pela equação de Wilson, onde, a razão das freqüências harmônicas das espécies isotópicas são de-finidas como a razão dos determinates das matrizes G diagonalizadas das mesmas moléculas.

A equação que representa está regra pode ser vista logo a seguir,

$$\prod_{i}^{g} \frac{G_{ii}^{*}}{G_{ii}} = \prod_{i}^{g} \frac{\omega_{i}}{\omega_{i}^{*}}$$

onde g significa o número de freqüências da espécie de simetria da molécula em questão e G_{ii} cada elemento da matriz G diagonalizada. Os asteriscos estão relacionados com as espécies substituídas isotopicamente. Normalmente é conveniente utilizar a matriz G em coordenadas internas de simetria, pois ocorre a separação desta matriz em blocos de simetria. Cada bloco desta matriz pode ser trabalho separadamente e relacionado com as freqüências vibracionais desta espécie de simetria.

Capítulo 3

Metodologia Computacional

Todos os cálculos foram realizados por meio do pacote NCT versão 7 (Normal Coordinate Treatment version 7) [28]. Este pacote é constituído por programas que efetuam cálculos relacionados análise de coordenadas normais e correção de anarmonicidade.

3.1 Cálculo dos campos de força

Os cálculos relacionados aos campos de força em coordenadas de simetria são realizados por três programas conhecidos como BEL, GEL e NCA. Para a realização dos cálculos dos campos de força são montados manualmente três arquivos. Estes arquivos são definidos com extensão .bgf, .nca e .zs. O arquivo .bgf contém as definições das massas dos átomos, das coordenadas cartesianas, das coordenadas internas e das coordenadas de simetria. O arquivo .nca possue as freqüências vibracionais e constantes de força a serem calculadas. O arquivo .zs está relacionado a matriz Z que permite fazer o cálculo das constantes de força independentes umas das outras. A seqüência de cálculos é a seguinte:

- aplica-se o arquivo com extensão .bgf ao programa BEL. Este programa faz o cálculo da matriz \boldsymbol{B} que transforma coordenadas cartesianas em coordenadas internas. Os arquivos formados no seu cálculo são os arquivos com extensão .br e com extensão .b. O arquivo .b é utilizado para verificar se as definições das coordenadas dos átomos estão corretas. Neste arquivo podem ser observados as distâncias e ângulos das ligações e a matriz \boldsymbol{B} . O arquivo .br é a própria matriz \boldsymbol{B} ;

- aplica-se o arquivo com extensão .bgf ao programa GEL. Este programa utiliza o arquivo com extensão .br e faz a transformação de coordenadas internas para coordenadas de simetria. Este programa fornece os arquivos com extensão .bs, .g, .gs e .lg0. O arquivo .bs contém a matriz Bs que transforma as coordenadas cartesianas em coordenadas de simetria. O arquivo .g contém a matriz Bs, a matriz G das definições das coordenadas e massas dos átomos e a matriz Lg0. Esta matriz Lg0 é obtida dos auto-valores e auto-vetores da matriz G diagonalizada , sua definição pode ser vista no tópico anterior em Teoria 2.1;

- o arquivo com extensão .nca é aplicado ao programa NCA. Este programa utiliza os arquivos com extensão .lg0 e .zs realizando o cálculo do campo de força e das freqüências calculadas. O cálculo é realizado pelo método dos mínimos quadrados. Neste caso, algumas constantes de força próximas ao resultado esperado são substituídas no arquivo .nca. Mantém-se algumas constantes de força próximo ao resultado esperado fixas e ajusta-se as constantes de força desconhecidas. Conforme o cálculo vai se procedendo libera-se mais constantes de força para o ajuste. Quando as freqüências calculadas estão próximas das freqüências observadas e o campo de força está descrevendo satisfatoriamente o sistema o cálculo pode ser terminado. O arquivo liberado pelo programa NCA é o arquivo com extensão .n que contém o campo de força calculado, as freqüências calculadas e a distribuição de energia potencial;

O fluxograma a seguir apresenta a seqüência de cálculos para a obtenção do campo de força.



Figura 3.1: Fluxograma para o cálculo do campo de força

3.2 Definição do arquivo .zs para o cálculo do campo de força

Calcular o campo de força diretamente como é definido da função potencial $V = \frac{1}{2}\tilde{Y}FY$ é impraticável, isto porque as constantes de força podem possuir dependências umas em relação às outras. Para se calcular este campo é feito uma transformação linear sobre esta matriz do campo de força. Isto permite fazer com que estas constantes de força sejam rearranjadas em uma ordem arbitrária como um vetor e os índices destas linhas e colunas são similarmente rearranjados como um segundo vetor, de modo que haja correspondência de um para um entre estes elementos. Este processo permite definir uma matriz de transformação que em coordenadas internas de simetria assume a forma da matriz Z_S tal que,

$$F_S=Z_Sk=\sum_{h=1}^m Z^h_Sk_h$$

onde k é o vetor das constantes de força. Esta matriz Z_S é que relaciona as constantes de força aos índices das linhas e colunas da matriz do campo de força. No cálculo do campo de força pelo pacote NCT esta matriz é representada pelo arquivo .zs. Este arquivo é montado manualmente e relaciona cada termo deste arquivo a cada constante de força do arquivo .nca. De acordo com as definições do arquivo .zs podem ser aplicados pesos às constantes de força que variam de 1.00 à 0.00. A definição das constantes de força neste formato permite que elas sejam calculadas separadamente umas das outras. Neste sentido, enquanto algumas constantes de força são mantidas fixas outras podem ser ajustadas simultaneamente. Conforme vai se ajustando o campo de força, e para se alcançar ponto de mínimo da função potencial, as constantes de força vão sendo liberadas e ajustadas no processo de cálculo.

3.3 Correção de anarmonicidade

Os cálculos necessários para se realizar a correção de anarmonicidade pelo atual método estão relacionados aos arquivos com extensão .nca, .lg0 e .hs. Neste caso, para a obtenção dos coeficientes de correção de anarmonicidade as freqüências experimentais são substituídas pelas freqüências harmônicas e as constantes de força pelos coeficientes de correção de anarmonicidade no arquivo .nca. O arquivo .hs contém o campo de força calculado a partir das freqüências experimentais. O arquivo .nca é aplicado ao programa NCA e os coeficientes de correção de anarmonicidade são ajustados. O arquivo formado por este cálculo é o arquivo com extensão .n que contém o campo de força harmônico, os coeficientes de correção de anarmonicidade, as freqüências harmônicas e a distribuição de energia potencial. Caso o objetivo seja reproduzir os campos de força harmônicos e as freqüências harmônicas basta realizar o cálculo com os coeficientes de correção de anarmonicidade fixos. O fluxograma a seguir descreve estes cálculos.



Figura 3.2: Flugrama para o cálculo dos coeficientes

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta as medidas experimentais selecionadas da literatura, a análise de coordenadas normais para as moléculas de ácido fórmico, os resultados alcançados pelo método proposto, as discussões sobre estes resultados e a aplicabilidade deste método para a correção de anarmonicidade.

4.1 Trans-ácido fórmico

4.1.1 Cálculo dos campos de força

A estrutura de equilíbrio do *trans*-ácido fórmico parece ser bem definida de acordo com os diversos estudos encontrados na literatura [15, 17, 29, 30]. A Fig 4.1 mostra a geometria de equilíbrio e a Tabela 4.1 contém os parâmetros moleculares [15] determinados pela espectroscopia de microondas utilizados nos cálculos. Esta molécula possui apenas os elementos



Figura 4.1: Estrutura do *trans*-ácido fórmico

de simetria $E \in \sigma$ pertencendo ao grupo pontual C_S . De acordo com seu número de átomos

Tabela 4.1: Geometria [15] do trans-ácido fórmico

	Geometria
r_1	$r_{OH} = 0.972 \text{\AA}$
r_2	$r_{CH} = 1,097 \text{\AA}$
r_3	$r_{C=O} = 1,204 \text{\AA}$
r_4	$r_{C-O} = 1,342 \text{\AA}$
α	$< (COH) = 106,34^{\circ}$
β	$<({ m OCO})=124{,}82^{\circ}$
γ_1	$< (O=CH) = 123,21^{\circ}$
γ_2	< (OCH) = 111,97°

possui 9 modos de vibrações normais e são classificados como $\Gamma_{vib} = 7A' + 2A$ ". Os modos A' são simétricos em relação ao plano e os modos A" são assimétricos.

Os campos de força foram calculados em coordenadas internas de simetria. A definição destas coordenadas podem ser vistas na Tabela 4.2. Diversos campos de força foram calcula-

Tabela 4.2:	Coordenadas Internas de Sim	etria do <i>trans</i> -ácido fórmico
	Coordenada de Simetria	Descrição
	A'	
	$S_1 = \Delta r_1$	S_{OH}
	$S_2 = \Delta r_2$	S_{CH}
	$S_3 = \Delta r_3$	$S_{C=O}$
	$S_4 = \Delta r_4$	S_{CO}
	$S_5 = \Delta \alpha$	S_{COH}
	$S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\beta - \Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2)$	S_{OCO}
	$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_2 \right)$	S_{OCH}
	A" * 2	
	$S_8{=}\Delta\omega$	S_{ω}
	$S_9{=}\Delta au$	S_{τ}
	$S_{\omega} = \text{deformação CH fora-}$	lo-plano.
	$S_{\tau} = \text{torcão em relação ao e}$	eixo C-O.

dos para esta molécula utilizando as freqüências observadas em fase gasosa e as freqüências observadas em matriz de neônio. As Tabelas 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 contém as freqüências fundamentais das moléculas de *trans*-HCOOH, HCOOD, DCOOH e DCOOD observadas em fase gasosa. Ao longo dos trabalhos foi visto que a descrição dos modos normais de vibração pela distribuição de energia potencial para os campos de força da Tabela 4.9 eram muito semelhantes, assim, estas Tabelas também contém a distribuição de energia potencial para o campo de força A. A distribuição de energia potencial é utilizada para analizar a contribuição relativa das coordenadas para modos normais e assim realizar a correção de anarmonicidade de Dennison. As Tabelas 4.7 e 4.8 contém as freqüências fundamentais para as espécies isotópicas observadas em matriz de neônio utilizadas no cálculo dos campos de força G e H.

Foram selecionados oito campos de força daqueles calculados na realização dos trabalhos e eles podem ser vistos na Tabela 4.9. Os campos de força A, B, C, D, E e F foram ajustados para reproduzir as freqüências fundamentais observadas em fase gasosa para quatro moléculas isotópicas do *trans*-ácido fórmico: HCOOH, HCOOD, DCOOH e DCOOD. Os campos de

	HCOOH	Distribuição de Energia Potencial [*] e Descrição
A'		
ν_1	$3570,5^{a}$	$99,84S_1$; estiramento OH
ν_2	$2942,06^{a}$	$98,06 S_2$; estiramento CH
ν_3	$1776,83^{a}$	$81, 47 S_3 + 11, 74 S_4$; estiramento C=O
ν_4	$1368,99460(14)^{b}$	$105, 50 S_7$; deformação-no-plano CH
ν_5	$1248,66903(35)^{b}$	$46, 81 S_5 + 27, 62 S_6 + 13, 81 S_4$; deformação COH-OCO
ν_6	$1109,20352(11)^{b}$	$38, 28 S_4 + 36, 53 S_5 + 9, 51 S_6$; deformação CO-COH
ν_7	$626, 16^{a}$	$62, 69 S_6 + 36, 85 S_4 + 14, 33 S_4$; deformação OCO
A"		
ν_8	$1033,469965(6)^{b}$	97,35 S_8 ; deformação CH fora-do-plano
ν_9	$640,72^{a}$	$96,80 S_8$; torção COH
		^a Referênicia [31]. ^b Referência [32].

Tabela 4.3: Freqüências fundamentais do *trans*-HCOOH utilizadas no cálculo dos campos de força A, B, C, D, E e F

* Distribuição de Energia Potencial para o campo de força A da Tabela 4.9. Este resultado é muito semelhante aos do demais campos de força.

Tabela 4.4: Freqüências fundamentais do *trans*-HCOOD utilizadas no cálculo dos campos de força A, B, C, D, E e F

	HCOOD	Distribuição de Energia Potencial [*] e Descrição
A'		
ν_1	$2944,0^{a}$	$98,03 S_2$; estiramento CH
ν_2	$2633,5^{a}$	$99, 28 S_1$; estiramento OD
ν_3	$1773,6449(1)^{b}$	$82, 30 S_3 + 11, 70 S_4$; estiramento C=O
ν_4	1368^{c}	$105, 92 S_7$; deformação OCH
ν_5	$1177,093779(18)^e$	$37,04S_4+39,77S_6;$ deformação CO-OCO
ν_6	$972,851957(95)^d$	$60, 30 S_5 + 22, 65 S_4 + 11, 16 S_3$; deformação COD-CO
ν_7	$556,3^{a}$	53, 69 S_6 + 35, 79 S_5 + 27, 97 S_4 ; deformação OCO
A"		
ν_8	$1037,4^{f}$	$98, 29 S_8$; deformação CH fora-do-plano
ν_9	$508, 1320569(45)^g$	97, 84 S_9 ; torção COD

^a Referência [33]. ^b Referência [34]. ^c Referência [22]. ^d Referência [35]. ^e Referência [36]. ^f Referência [18]. ^g Referência [37] * Distribuição de Energia Potencial para o campo de força A da Tabela 4.9. Este resultado é muito semelhante aos do demais campos de força.

força G e H foram calculados utilizando as freqüências fundamentais de 24 moléculas isotópicas do *trans*-ácido fórmico [18] observadas em matriz de neônio. Estas moléculas continham substituições isotópicas de hidrogênios, deutérios, oxigênios 16 e 18 e carbonos 12 e 13. O campo de força I foi obtido da literatura, é o campo de força B do trabalho de Redington [18].

As freqüências observadas em fase gasosa foram selecionadas de diferentes fontes da literatura [18, 22, 24, 32–46]. Dentre estas freqüências algumas foram atribuídas as linhas roto-vibracionais nas regiões onde ocorriam as ressonâncias de Fermi e interação de Coriolis corrigindo estas perturbações. Mesmo selecionando estas freqüências de diferentes referências da literatura, haviam algumas que ainda podiam estar sob perturbações. Estas freqüências foram consideradas com peso zero no cálculo dos campos de força e eram: a freqüência de deformação COD-CO para a molécula HCOOD; o estiramento C=O e a deformação COH-OCO para a molécula de DCOOH; o estiramento CD, o estiramento C=O e a deformação OCD para a molécula DCOOD. As demais freqüências foram consideradas com peso 0,1, que é o maior peso que o programa NCT considera. Para as freqüências observadas em matriz

Tabela 4.5: Freqüências fundamentais do *trans*-DCOOH utilizadas no cálculo do campo de força A, B, C, D, E e F

	DCOOH	Distribuição de Energia Potencial [*] e Descrição
A'		
ν_1	3570^{a}	$99,84 S_1$; estiramento OH
ν_2	$2219,68963(23)^b$	$88, 33 S_2 + 7, 91 S_3$; estiramento CD
ν_3	$1738,7^{c}$	$78, 12 S_3 + 15, 96 S_4$; estiramento C=O
ν_4	1220^{a}	54, 79 $S_5 + 27, 84S_6 + 9, 33S_4$; deformação COH-OCO
ν_5	$1142,310752(23)^d$	$38, 46 S_4 + 27, 50 S_5 + 21, 81 S_7 + 11, 50 S_6$; deformação CO-COH
ν_6	$970,889310(26)^e$	$81, 89 S_7 + 12, 20 S_3 + 9, 74 S_4$; deformação no plano CD
ν_7	$620,5683857(57)^f$	$64, 19 S_6 + 35, 00 S_4 + 14, 35 S_5$; deformação OCO
A"		
ν_8	$873,385046(12)^g$	99, 93 S_8 ; deformação fora-do-plano CD
ν_9	$631,5437158(56)^f$	$99, 81 S_9$; torção COH

^a Referência [38]. ^b Referência [39]. ^c Referência [18]. ^d Referência [40]. ^e Referência [41]. ^f Referência [42]. ^g Referência [43]. * Distribuição de Energia Potencial para o campo de força A da Tabela 4.9. Este resultado é muito semelhante aos do demais campos de força.

Tabela 4.6: Freqüências fundamentais do *trans*-DCOOD utilizadas no cálculo dos campos de força A, B, C, D, E e F

	DCOOD	Distribuição de Energia Potencial [*] e Descrição
A'		
ν_1	$2631,87379(43)^a$	$99, 24 S_1 + 88, 62 S_2 + 7, 88 S_3$; estiramento OD
ν_2	2232^{b}	$88, 62 S_2 + 7, 88 S_3$; estiramento CD
ν_3	$1725, 1218(1)^c$	$79, 24 S_3 + 15, 88 S_4$; estiramento C=O
ν_4	$1170,799799(22)^d$	$41, 53 S_4 + 35, 47 S_6 + 16, 24 S_7$; deformação CO-OCO
ν_5	$1020,4^{e}$	$72, 80 S_7 + 20, 89 S_5$; deforamção OCD
ν_6	$944,9^{e}$	$42, 54 S_5 + 23, 86 S_4 + 17, 14 S_7 + 15, 58 S_3$; deformação COD-CO
ν_7	$554,4394726(50)^{f}$	$54, 81 S_6 + 35, 30 S_5 + 27, 05 S_4$; deformação OCO
A"		
ν_8	$874,8^{e}$	$99, 98 S_8$; deformação fora-do-plano CD
ν_9	$492,2254252(35)^{f}$	$99, 89 S_9$; torção COD

^a Referência [44]. ^b Referência [38]. ^c Referência [45]. ^d Referência [46]. ^e Referência [18]. ^f Referência [37].

* Distribuição de Energia Potencial para o campo de força A da Tabela 4.9. Este resultado é muito semelhante aos do demais campos de força.

de neônio haviam algumas que estavam sob ressonância de Fermi e foram consideradas com peso 0,05. Estas freqüências eram: estiramento CD e estiramento C=O para a molécula de DCOOH e suas espécies de oxigênio 16 e 18; deformação COD para a molécula de HCOOD e suas espécies de oxigênio 16 e 18 e carbono 12 e 13; estiramento C=O e deformação OCD para a molécula de DCOOD e suas espécies de oxigênio 16 e 18; as demais freqüências foram consideras com pesos 0,10.

Os campos de força calculados dos espectros observados em fase gasosa são campos de força simplificados. No caso destas moléculas as constantes de força de interação envolvendo as coordenadas de simetria OH e CH com as demais coordenadas podem ser desconsideradas [2]. Estas simplificações podem ser realizadas porque as vibrações de estiramento se movimentam apenas na direção da coordenada interna da ligação, possuem freqüências de vibração altas e os átomos de hidrogênios são átomos leves. Estas considerações permitem que as coordenadas internas das ligações sejam os próprios modos normais de vibrações e na distribuição de energia potencial não sofrem interferências significativas das demais coorden-

	[-]			
	HCOOH	HC ¹⁸ OOH	HCO ¹⁸ OH	$\mathrm{HC^{18}O^{18}OH}$
A'				
ν_1	3569,4	3569,3	3558,4	3558,4
ν_2	2937,8	2937,6	2931,3	2931,3
ν_3	1773,9	1739,9	1773,1	1738, 6
ν_4	1379,7	1373,7	1377,6	1371,3
ν_5	$1217,\! 6$	1215,4	1210,0	1207,0
ν_6	1102,8	1098,7	$1073,\! 6$	1070,1
ν_7	625,9	613,3	617,8	604,8
A"				
ν_8	$1035,\!6$	1033,5	1035,6	1033,5
ν_9	$637,\! 6$	637,4	633,7	633,7
		TT 018 0 0 T	TT CI 0 19 0 TT	TTC1901907
.,	HCOOD	HC1°OOD	HCO10OD	HC ¹⁰ O ¹⁰ OD
A'		2022.2	2021.0	2024 0
ν_1	2939,4	2939,8	2931,0	2931,0
ν_2	2631,6	2631,3	2615,5	2615,5
ν_3	1770,9	1736,6	1759,8	1734,4
ν_4	1368,1	1362,1	1368,1	1362,1
ν_5	1177,0	1175,5	1161,3	1159,9
ν_6	971,0	965,1	950,3	943,7
ν_7	555,9	547,1	553,4	544,4
$A^{\prime\prime}$	1005 (1005 (
ν_8	1037,4	-	1037,4	-
ν_9	506,3	506,3	501,6	501,6
	DCOOU			DC1801801
11	DCOOII	DC 0011	DCO OII	DC 0 011
1/1	3569 5	3569.2	3557.5	3557 5
ν ₁ ν ₀	2221.0	2219.6	2218.3	2216.6
V 2 1/2	17387	1703.9	1737.0	1701.9
14	1202.9	1201.2	1195.8	1194.4
ν4 1/ε	1140.8	1131.8	1121.9	1113.9
20 1/6	971.4	970.0	959.2	958.3
1/7	620.4	608.1	612.5	599.7
A",	020,1	000,1	012,0	000,1
1/0	874.8	872.5	873.6	871.3
Vo	628.3	628.3	625.1	625.1
- 9	0-0,0	·,-	·,-	~ - ~,+

Tabela 4.7: Freqüências fundamentais do *trans*-HCOOH e suas espécies isotópicas utilizadas no cálculo dos campos de força G e H da referência [18]

das internas da molécula. Estes campos de força foram calculados dependendo dos valores fixados para as constantes de força f_{36} e f_{44} . Estas constantes de força não foram possíveis de serem calculadas simultaneamente com as demais. Devido a esta dificuldade e para se verificar a dependência do campo de força em relação a estes termos, foram supostos alguns valores para eles baseando-se em trabalhos já realizados [18,26]. Os valores destas constantes correspondem à 0,250, 0,400 e 0,600 md/rad para a constante de força f_{36} , e 5,50 e 6,50 md/Å para a constante de força f_{44} .

Analisando a Tabela 4.9 as constantes de força f_{34} e f_{35} dependem fortemente de f_{36} e f_{44} . Qualquer alteração em uma destas constantes de força altera formente as constantes de força f_{34} e f_{35} . Constante de força f_{34} é a interação entre as coordenadas de estiramento C=O e C-O e a constante de força f_{35} é a interação entre as coordenadas de estiramento C=O e deformação COH. Para os maires valores de f_{44} (6,500 md/Å) e f_{36} (0,600 md/rad)

	DCOOD	DC ¹⁸ OOD	DCO ¹⁸ OD	$\mathrm{DC^{18}O^{18}OD}$
A'				
ν_1	2632,1	2632,1	2174.2	2615,6
ν_2	2221,0	2219,6	2218.3	2216,6
ν_3	1737,1	1700,5	1735.6	1745,7
ν_4	1170,5	1166, 1	1156.4	1700,6
ν_5	1020,4	1014,3	1025.5	1152,0
ν_6	944,9	941,0	925.1	921,1
ν_7	554,9	544,4	551.8	541,3
A"				
ν_8	874,8	872,5	873.6	871.3
ν_9	490,4	490,4	486.2	486.2
	10	10 10	10 10	10 10 10
	H ¹³ COOH	$H_{13}C_{18}OOH$	$H_{13}CO_{18}OH$	$H_{13}C_{18}O_{18}OH$
A'				
ν_1	3573,2	3570,5	3559,0	3590,0
ν_2	2923,3	2923,8	2925,8	2925,8
ν_3	1734,3	1699,5	1734,2	1698,1
ν_4	1379,5	1373,5	1377,4	1371,0
ν_5	1209,2	1207,1	1202,1	1199,0
ν_6	1093,5	1089,7	1063,5	1059,9
ν_7	621,4	609,0	613,4	600,5
A"				
ν_8	1022,0	1020,0	1021,6	1020,0
ν_9	636,1	635,7	632,1	632,1
	11 ³ 000D	113 c1800D	113 co 18 o D	H130180180D
47	HISCOOD	HISCISCOD	HISCOROD	H15C16O16OD
A	2022.2	<u> </u>	2028-1	2028.5
ν_1	2955,5 9621-2	2955,5	2920,1	2920,5
ν_2	2031,3	2031,3	2010,5	2010,5
ν_3	1265.0	1261.0	1265.0	1094,1
ν_4	1151.0	1140.5	1124.0	1122 7
ν_5	060.4	063.6	040.2	043.0
ν_6	909,4 555 1	903,0 545.0	949,2 559 4	945,0 541.7
ν_7 Λ "	555,1	$_{040,0}$	002,4	041,7
/1 1/0	1026 5	1026 5	1026 5	1026 5
V8	504.0	504.0	500.3	500.3
ν_9	004,9	004,9	000,5	500,5

Tabela 4.8: Continuação da Tabela 4.7

 $f_{34} e f_{35}$ fornecem seus maiores valores. Estes valores são , respectivamente, 0,849 md/Å e 0,136md/rad. Para os menores valores de f_{44} (5,500 md/Å) e f_{36} (0,250 md/rad) $f_{34} e f_{35}$ reproduzem seus menores valores, sendo eles, respectivamente, -0,840 md/Å e -0,039 md/rad. As maiores constantes de força para $f_{36} e f_{44}$ favorecem a interação entre C=O e C-O e entre C=O e COH. As menores constantes de força para $f_{36} e f_{44}$ desfavorecem esta interação. A constante de força f_{45} sofre grandes alterações com a mudança nos valores de $f_{44} e f_{36}$. Porém, com os valores utilizados para as constantes de força $f_{44} e f_{36}$ não forneceu nenhum valor negativo. Para os maiores valores de $f_{44} e f_{36}$ forneceu o maior resultado que era 0.231 md/rad. Os menores valores de $f_{44} e f_{36}$ fizeram com que f_{45} fornecesse seu menor resultado e era 0,012 md/rad. As constantes de força $f_{11}, f_{22}, f_{55} e f_{57}$ praticamente não alteraram os seus valores em função de $f_{44} e f_{36}$. Elas representam, respectivamente, as constantes de força diagonais das coordenadas de estiramento OH, estiramento CH, deformação COH e a constante de força de interação das deformações COH e CH. A constante de força f_{11}
	gasoso						matriz de neônio			
		А	В	С	D	Е	F	G	Η	Ι
A'										
f_{11}	b)	7,164	7,164	7,164	7,166	7,166	7,166	$6,980^{*}$	7,164	7,188
f_{12}		-	-	-	-	-	-	-0,157	-	-
f_{13}		-	-	-	-	-	-	1,764	-	-
f_{14}		-	-	-	-	-	-	0,805	-	-
f_{15}		-	-	-	-	-	-	-0,133	-	-
f_{16}		-	-	-	-	-	-	0,632	-	-
f_{17}		-	-	-	-	-	-	-0,318	-	-
f_{22}	b)	$4,\!678$	$4,\!678$	$4,\!678$	4,680	$4,\!680$	4,680	$4,685^{*}$	$4,\!655$	4,666
f_{23}		-	-	-	-	-	-	0,727	-	-
f_{24}		-	-	-	-	-	-	0,936	-	-
f_{25}		-	-	-	-	-	-	-0,444	-	-
f_{26}		-	-	-	-	-	-	-0,181	-	-
f_{27}		-	-	-	-	-	-	0,144	-	-
f_{33}	c)	12,042	12,592	13,216	12,463	12,700	$13,\!430$	13,528	13,338	13,345
f_{34}	a)	-0,840	-0,393	0,144	-0,005	0,364	0,849	0,665	1,131	0,911
f_{35}	a)	-0,039	0,003	0,046	0,074	0,104	0,136	-0,138	0,167	0,471
f_{36}		0,250*	0,400*	0,600*	0,250*	0,400*	0,600*	0,616	0,580	1,003
f_{37}	c)	0,740	0,737	0,726	0,692	0,668	0,633	0,400*	0,411	0,721
f_{44}		5,500*	5,500*	5,500*	6,500*	6,500*	6,500*	6,425	5,934	6,004
f_{45}	a)	0,012	0,047	0,085	0,157	0,191	0,231	0,032	0,129	0,092
f_{46}	c)	-0,165	-0,178	-0,170	0,116	0,143	0,183	0,237	0,081	0,004
f_{47}	c)	-0,498	-0,459	-0,422	-0,394	-0,372	-0,350	-0,472	-0,406	-0,404
f_{55}	b)	$0,\!652$	$0,\!652$	$0,\!653$	0,656	$0,\!657$	$0,\!657$	0,691	$0,\!630$	0,696
f_{56}	c)	-0,115	-0,117	-0,116	-0,137	-0,134	-0,128	-0,180	-0,150	-0,099
f_{57}	b)	-0,039	-0,037	-0,036	-0,033	-0,033	-0,035	-0,096	-0,082	-0,044
f_{66}	c)	1,540	1,462	1,403	1,217	1,187	1,164	1,399*	1,347	1,297
f_{67}	c)	-0,083	-0,066	-0,050	-0,025	-0,014	-0,004	-0,077	-0,051	-0,006
f_{77}	c)	$0,\!625$	$0,\!623$	$0,\!620$	0,618	$0,\!615$	0,613	0,629	$0,\!610$	0,624
A"										
f_{88}		0,623	$0,\!623$	$0,\!623$	0,623	$0,\!623$	0,623	0,624	0,624	0,624
f_{89}		0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002
f_{99}		0,168	0,168	0,168	0,168	0,168	0,168	0,167	0,167	0,167

Tabela 4.9: Campos de Força do trans-ácido fórmico

Unidades estão em md/Å, mdÅ/rad² e md/rad para as constantes de força de estiramentos, deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente

* constantes de força mantidas fixas no ajuste

A: campo de força calculado das freqüências em fase gasosa. Fixas $f_{36} = 0,250 \text{ md/rad}$ e $f_{44} = 5,500 \text{md/Å}$.

- B: campo de força calculado das freqüências em fase gasosa. Fixas $f_{36} = 0,400 \text{ md/rad}$ e $f_{44} = 5,500 \text{md/Å}$. C: campo de força calculado das freqüências em fase gasosa. Fixas $f_{36} = 0,600 \text{ md/rad} \text{ e } f_{44} = 5,500 \text{md/Å}.$
- D: campo de força calculado das freqüências em fase gasosa. Fixas $f_{36} = 0,250$ md/rad e $f_{44} = 6,500$ md/Å.
- E: campo de força calculado das freqüências em fase gasosa. Fixas $f_{36} = 0,400 \text{ md/rad} \text{ e } f_{44} = 6,500 \text{md/Å}$. F: campo de força calculado d
sa freqüências em fase gasosa. Fixas $f_{36} = 0,600 \text{ md/rad} \text{ e } f_{44} = 6,500 \text{md/Å}$.

G: calculado das freqüências em matriz de neônio. Fixas $f_{11} = 6,980 \text{ md/Å}, f_{22} = 4,685 \text{ md/Å}, f_{37} = 0,400 \text{ md/rad e}$ $f_{66} = 1,399 \text{md}\text{\AA/rad}^2$

H: calculado das freqüências em matriz de neônio. Todas as constantes de força ajustadas simultaneamente.

- I: campo de força da literatura. Campo de força B do trabalho de Redington [18].
- a) constantes de força f_{34} , f_{35} e f_{44} que se alteram muito em função de f_{36} e f_{44} .
- b) constantes de força f_{11}, f_{22}, f_{55} e f_{57} que praticamente não se alteram em função de f_{36} e f_{44} .
- c) constantes de força $f_{33}, f_{37}, f_{46}, f_{47}, f_{56}, f_{66}, f_{67}$ e f_{77} que se alteram em menor extensão em função de f_{36} e f_{44} .

está entre 7,164 e 7,166 md/Å, a constante de força f_{22} está entre 4,678 e 4,680 md/Å, a constante de força f_{55} está entre 0,652 e 0,657 mdÅ/rad² e a constante de força f_{57} está entre -0,033 e -0,039 md/rad. As constantes de força $f_{33}, f_{37}, f_{46}, f_{47}, f_{56}, f_{66}, f_{67}$ e f_{77} dependem em maior ou menor intensidade da constante de força f_{44} . A alteração nos valores de f_{36} não demonstrou grandes diferenças nos valores destas constantes de força. Os termos f_{33} , f_{66} e f_{77} representam , respectivamente, as constantes de força diagonais das coordenadas de estiramtento C=O, deformação OCO e deformação CH. Os termos f_{37} , f_{46} , f_{47} , f_{56} e f_{67} representam, respectivamente as constantes de força de interação do estiramento C=O e deformação CH, estiramento C-O e deformação OCO, estiramento C-O e deformação CH, deformação COH e deformação OCO, deformação OCO e deformação CH. As constantes de força f_{33}, f_{46}, f_{47} e f_{67} elevam seus valores com a elevação do módulo de f_{44} . A constante de força que sofre a alteração mais brusca é a f_{46} . Para f_{44} igual a 5,500 md/Å ela fornece um valor de -0,178 md/rad, este valor desfavorece a interação entre as coordenadas. Para f_{44} igual a 6,500 md/Å ela fornece 0,183 md/rad, este valor favorece interação entre as coordenadas. A segunda constante de força que sofreu a maior mudança com f_{44} foi a f_{67} . Seu módulo variou de -0,083 mdÅ/rad², para f_{44} igual à 5,500 md/Å, à -0,004 mdÅ/rad², para f_{44} igual à 6,500 md/Å. As constantes de força f_{33} e f_{47} alteram muito pouco com o módulo de f_{44} . Para f_{44} igual à 5,500 md/Å os menores valores de f_{33} e f_{47} eram, respectivamente, 12,072 md/Å e -0,498 md/Å. Para f_{44} igual à 6,500 md/Å os maiores valores de f_{33} e f_{47} eram, respectivamente, 13,430 md/Å e -0,350 md/rad. As constantes de força f_{37} , f_{56} , f_{66} e f_{77} diminuiam seus valores com o aumento de f_{44} . A constante de força que mais altera o seu módulo é a f_{66} . Seu valor variou de 1,540 mdÅ/rad² à 1,164 mdÅ/rad². As demais constantes de força sofreram alterações muito pequenas. As constantes de força f_{88} , f_{89} e f_{99} pertencem à espécie de simetria $A^{"}$. f_{88} e f_{99} representam, respectivamente, as constanes de força diagonais das coordendas de deformação de ângulo CH fora-do-plano e torção e f_{89} representa a interação entre estas coordenadas. Estes termos foram todos ajustados simultaneamente pelo método dos mínimos quadrados e se encontram em um ponto mínimo da função potencial. De acordo com o valor da constante de força f_{89} ($0,005 \text{ mdÅ/rad}^2$) a interação entre estas coordenadas é favorecida. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas para os seis campos de força foram 3,10, 3,11, 3,15, 3,29, 3,33 e 3,38 cm⁻¹, respectivamente para os campos de força A, B, C, D, E e F. A atribuição dos modos normais de vibração em função da distribuição de energia potencial são muito semelhantes para todos estes campos de força. As Tabelas do apêndice A mostram a distribuição de energia potencial para a molécula de HCOOH para todos estes campos de força.

O campo de força G é um campo de força completo. Em seu cálculo as constantes de força diagonais f_{11} , f_{22} , f_{66} e a constante de força fora-da-diagonal f_{37} foram mantidas fixas.

Estes termos tiveram de ser mantidos fixos devido a dificuldade de se calcular um campo de força que descrevesse satisfatoriamente os modos normais de vibração. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas foi 4,15 cm⁻¹. Este campo de força foi possível de ser calculado por causa da grande quantidade de freqüências experimentais disponíveis. A descrição dos modos normais em termos da distribuição de energia potencial é muito semelhente aos outros campos de força da Tabela 4.9 e este resultado pode ser visto para a molécula de HCOOH na Tabela A.7 do apêndice A. Este cálculo esteve baseado nas constantes de força diagonais do campo de força H. A inclusão de todos os termos de interação apenas melhorou o ajuste de freqüências quando comparado com o campo de força H, ao passo que teve um cálculo muito mais complexo.

O campo de força H é um campo de força simplificado como aqueles calculados para os espectros observados em fase gasosa. Seu cálculo foi relativamente menos complicado que os demais campos de força. Para este campo de força foi possível se ajustar simultaneamente todos os termos de constantes de força, assim, se encontra em um ponto mínimo da função potencial. Suas constantes de força, principalmente as diagonais, são próximas à aquelas dos campos de força obtidos pelos espectros observados em fase gasosa. As constantes de força f_{44} e f_{36} deste campo de força não foram utilizadas como termos fixos naqueles campos em fase gasosa devido ao efeito da matriz de neônio. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas é 5,38 cm⁻¹. A descrição dos modos normais em termos da distribuição de energia potencial é semelhante aos demais campos de força e para a molécula de HCOOH pode ser visto na Tabela A.8 do Apêndice A.

4.1.2 Correção de anamonicidade pelo método de Dennison

As freqüências harmônicas foram obtidas a partir das freqüências experimentais utilizando a regra de Dennison [7,8] na forma $\omega_i = \tilde{\nu}_i(1 + X_i)$. As moléculas que foram submetidas à correção de anarmonicidade são aquelas relacionadas as medidas em fase gasosa. Estes coeficientes foram determinados utilizando as medidas experimentais da Referência [24]. Estas medidas além de incluir as freqüências fundamentais também contém uma grande quantidade de bandas de combinação e sobretons. Vale enfatizar que nem todas as freqüências fundamentais deste trabalho foram utilizados nos cálculos dos campos de força. Estas freqüências foram utilizadas apenas para a obtenção das freqüências harmônicas, que por sua vez foram aplicadas na equação de Dennison para a obtenção dos coeficientes de correção de anarmonicidade. Estas freqüências não são as freqüências harmônicas verdadeiras, mas sim, uma aproximação. As freqüências harmônicas foram calculadas pela Equação 4.1, vista logo a seguir,

$$G_{(v_1, v_2, \dots)} = \sum_{i} \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i} \sum_{k \ge i} x_{ik} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_k + \frac{1}{2} \right) + \dots$$
(4.1)

A partir desta Equação foram deduzidas as Equações 4.2, 4.3 e 4.4 que descrevem os fatores de anarmonicidade x_{ii} e x_{ij} e as freqüências harmônicas ω_i ,

$$x_{ii} = \frac{(2\tilde{\nu}_i) - 2(\tilde{\nu}_i)}{2}$$
(4.2)

$$x_{ik} = \frac{(\tilde{\nu}_i + \tilde{\nu}_k) - \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_k}{2} \tag{4.3}$$

$$\omega_i = \tilde{\nu}_i - 2x_{ii} - \sum_{k \ge i} x_{ik} \tag{4.4}$$

Onde $(2\nu_i)$ refere-se as freqüências de sobretons, ν_i as freqüências fundamentais e $(\nu_i + \nu_k)$ as freqüências de combinação.

Coeficiente de correção de anarmonicidade X_1

Pode ser visto na Tabela 4.10 que a atribuição prosposta apresenta uma quantidade mínima necessária de freqüências experimentais para a obtenção de uma aproximada freqüência harmônica ω_1 . Ou seja, apresenta a freqüência fundamental $\tilde{\nu}_1$, a sobreton $(2\tilde{\nu}_1)$ e todas as bandas de combinação binárias relacionadas ao modo $\tilde{\nu}_1$. Estes resultados foram aplicados

Tabela 4.10: Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade $\tilde{\nu}_1$ em cm⁻¹

$\tilde{\nu}_1$	3570,5
$(2\tilde{\nu}_1)$	6968, 25
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2 =$	6507,4
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3 =$	5343,4
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4 =$	4941,8
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_5 =$	4779,9
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_6 =$	4670,4
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_7 =$	4192
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_8 =$	4600
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_9 =$	4209

as equações x_{ik} e x_{ii} para a obtenção dos fatores de anarmonicidades. O resultado destes fatores foram $x_{1,1}$ =-86,375, $x_{1,2}$ =-2,58, $x_{1,3}$ =-1,965, $x_{1,4}$ =-4,350, $x_{1,5}$ =-2,475, $x_{1,6}$ =-6,80, $x_{1,7}$ =-2,330, $x_{1,8}$ =-1,985 e $x_{1,9}$ =-1,11. A partir destes fatores e da freqüência fundamental o valor encontrado para a freqüência harmônica era de ω_1 =3766,845 cm⁻¹. Esta freqüência harmônica juntamente com a freqüência fundamental quando submetidas a regra de Dennison forneceu um coeficiente de correção de anarmonicidade de Dennison de aproximadamente de X_1 =0,0550.

Coeficiente de correção de anarmonicidade X_2

A Tabela 4.11 fornece as freqüências experimentais para a obtenção do coeficiente de correção de anarmonicidade de Dennison X₂. As freqüências de combinação $\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_5$, $\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_7$ e $\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_9$ não foram observadas experimentalmente em fase gasosa. Os fatores de anarmo-

Tabela 4.11: Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade $\tilde{\nu}_2$ em cm⁻¹

$\tilde{ u}_2$	2942,06	
(2	$\tilde{\nu}_2$) 5774,59	
$ ilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_3 = 4708$	
$ ilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_4$ 4300	
$ ilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_{5}$ -	
$ ilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_{6} = 4043,4$	
$\tilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_7$ -	
$\tilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_8$ 3963,6	
$ ilde{ u}_2$	$+ \tilde{\nu}_9 -$	
- = freqüências nã	o observadas expe	rimentalmente

nicidade para estas freqüências foram $x_{2,2}$ =-54,765cm⁻¹, $x_{2,3}$ =-5,415cm⁻¹, $x_{2,4}$ =-11,03cm⁻¹, $x_{2,6}$ =-1,755cm⁻¹ e $x_{2,8}$ =-6,265cm⁻¹. A freqüência harmônica calculada por estes fatores e pela freqüência fundamental foi de 3078,66cm⁻¹. Esta freqüência harmônica e a freqüência fundamental forneceu um coeficiente de correção de anarmonicidade de Dennison de X_2 =0,0464.

Coeficiente de correção de anarmonicidade X_3

A Tabela 4.12 contém as freqüências experimentais utilizadas para a obtenção do coeficiente de correção de anarmonicidade de Dennison X_3 . A sobreton $(2\tilde{\nu}_3)$ não foi observada

Tabela 4.12: Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade $\tilde{\nu}_3$ em cm⁻¹

$\begin{array}{c cccc} \tilde{\nu}_3 & 1776,83 \\ (3\tilde{\nu}_3) & 5274,4 \\ \tilde{\omega}_3 + \tilde{\omega}_3 & 2152,2 \\ \end{array}$	
$(3\tilde{\nu}_3)$ 5274,4 $\tilde{\omega}_{-+}$ $\tilde{\omega}_{}$ 2152.2	
a 1 a 9159 9	
$\nu_3 + \nu_4$ 3152,5	
$ ilde{ u}_3+ ilde{ u}_5$ -	
$\tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_6$ 2876,6	
$\tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_7$ 2376	
$\tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_8$ 2803	
$ ilde{ u}_3+ ilde{ u}_9$ -	
- = freqüências não observadas experimental	nent

experimentalmente, no entanto, foi sugerida uma atribuição para a sobreton $(3\tilde{\nu}_3)$. Esta sobreton foi utilizada na Equação 4.5 para a obtenção do fator de anarmonicidade $x_{3,3}$.

$$x_{3,3} = \frac{(3\tilde{\nu}_3) - 3(\tilde{\nu}_3)}{6} \tag{4.5}$$

Os fatores de anarmonicidades obtidos por estas freqüências foram $x_{3,3}$ =-9,3483cm⁻¹, $x_{3,4}$ =-2,265cm⁻¹, $x_{3,6}$ =-2,540cm⁻¹, $x_{3,7}$ =-13,495cm⁻¹ e $x_{3,8}$ =-3,65cm⁻¹. A freqüência harmônica

fornecida pelos fatores de anarmonicidade e pela freqüência experimental foi 1810,532 cm⁻¹. Aplicando a regra de Dennison tem-se o valor de 0,0190 para o coeficiente de correção de anarmonicidade X_3 .

Coeficiente de correção de anarmonicidade X_4

A Tabela 4.13 contém a freqüência fundamental, a sobreton e as freqüências de combinação para o cálculo da freqüência harmônica. As freqüências de combinação $\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_7$, $\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_8 \in \tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_9$

Tabela 4.13: Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade de $\tilde{\nu}_4$ em cm⁻¹

	$\tilde{ u}_4$	1380
	$(2\tilde{\nu}_4)$	2745
	$2\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_5$	3826
	$\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_6$	2504
	$\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_7$	-
	$\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_8$	-
	$\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_9$	-
- = freqüências	não observa	adas experimentalmente

não foram observados experimentalmente. Os fatores de anarmonicidades calculados foram $x_{4,4}$ =-7,50 cm⁻¹, $x_{4,5}$ =-1,50 cm⁻¹ e $x_{4,6}$ =-9,71 cm⁻¹. O fator de anarmonicidade $x_{4,6}$ foi calculado por uma banda de combinação do tipo $(2\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_5)$. A Equação 4.6 apresenta este fator.

$$x_{4,6} = \frac{(2\tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_6) - 2\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_6}{2} \tag{4.6}$$

A freqüência harmônica calculada com os fatores de anarmonicidade foi 1423,86 cm⁻¹. O coeficiente de correção de anarmonicidade de Denisson obtido por esta freqüência harmônica e pela freqüência fundamental foi $X_4 = 0,0318$.

Coeficiente de correção de anarmonicidade X₅

A Tabela 4.14 contém a freqüência fundamental, a sobreton e as freqüências de combinação relacionado ao modo $\tilde{\nu}_5$. Os fatores de anarmonicidades encontrados para estas freqüências

Tabela 4.14: Freqüências utilizadas para a correção de anarmonicidade de $\tilde{\nu}_5$ em cm⁻¹

	$\tilde{\nu}_5$	1223	
	$(2\tilde{\nu}_5)$	2400,2	
	$\tilde{\nu}_5 + \tilde{\nu}_6$	2298,6	
	$\tilde{\nu}_5 + \tilde{\nu}_7$	1847,8	
	$\tilde{\nu}_5 + \tilde{\nu}_8$	-	
	$\tilde{\nu}_5 + \tilde{\nu}_9$	-	
- = freqüências	não obser	vadas experime	entalmente

foram $x_{5,5}$ =-23,00 cm⁻¹, $x_{5,6}$ =-14,62 cm⁻¹ e $x_{5,7}$ =-0,68 cm⁻¹. Como demonstrado nos cálculos anteriores também não foi encontrado os fatores $x_{2,5}$ e $x_{3,5}$ necessários para a obtenção da freqüência harmônica. A freqüência harmônica calculada com os fatores disponíveis foi 1277,98 cm⁻¹. O coeficiente de correção de anarmonicidade de Dennison calculado com esta freqüência foi $X_5=0,0449$.

Coeficiente de correção de anarmonicidade X_6

A Tabela 4.15 contém a freqüência fundamental, a freqüência combinação e a sobreton relacionado ao modo $\tilde{\nu}_6$. Os fatores de anarmonicidade encontrados com estas freqüências

Tabela 4.15:	Freqüências utilizada	s para a	correção	de anarmonio	idade de $\tilde{\nu}_6$	$m cm^{-1}$
		$\tilde{\nu}_6$	1104,85			
		$(2\tilde{\nu}_6)$	2196,30			
		$\tilde{\nu}_6 + \tilde{\nu}_7$	-			
		$\tilde{\nu}_6 + \tilde{\nu}_8$	2132,00			
		$\tilde{\nu}_6 + \tilde{\nu}_9$	-			
	- = freqüências	não observ	adas expe	rimentalmente		

foram $x_{6,6}$ =-6,70 cm⁻¹ e $x_{6,8}$ =-3,16 cm⁻¹. Apenas os fatores $x_{6,7}$ e $x_{6,9}$ não foram calculados. A freqüência harmônica encontrada com estes dados foi 1137,89 cm⁻¹. O coeficiente de anarmonicidade de Dennison utilizando esta freqüência e a freqüência fundamental foi X_6 = 0,0299.

Coeficientes de correção de anarmonicidade X_7 , X_8 e X_9

Os coeficientes de correção de anarmonicidade de Dennison X_7 , $X_8 \in X_9$ foram selecionados de acordo com a literatura [7,8,18,27,47] e seus valores são, respectivamente, 0,020, 0,025 e 0,040. Esta seleção foi devido à falta de uma quantidade suficiente de bandas de combinação que proporcionasse uma descrissão satisfatória para a anarmonicidade das freqüências $\tilde{\nu}_7, \tilde{\nu}_8 \in \tilde{\nu}_9$.

Os coeficientes de correção de anarmonicidade obtidos por estes cálculos estão apresentados na Tabela 4.16 para a molécula de *trans*-HCOOH. Estes fatores de anarmonicidade

ac corre	igao ao e
$X_1 =$	0,0550
$X_2 =$	0,0464
$X_3 =$	0,0190
$X_4 =$	0,0318
$X_5 =$	0,0449
$X_6 =$	0,0299
$X_7 =$	0,0200
$X_8 =$	0,0250
$X_9 =$	0,0400

Tabela 4.16:	Coeficientes	de correção	de anarmo	nicidade de	Dennison

foram aplicados às freqüências das moléculas observadas em fase gasosa utilizadas no cálculo dos campos de força A, B, C, D, E e F. Estas freqüências harmônicas em comparação com as freqüências experimentais podem ser vistas na Tabela 4.17.

	НСООН				HCOOD			
	Experimentais Ha		Hamônicas	ônicas Experimentais			Harmônicas	
A'				A'				
$\tilde{\nu}_1$	3570,50	ω_1	3766,88	$\tilde{\nu}_1$	2944,00	ω_1	$3080,\!60$	
$\tilde{\nu}_2$	2942,06	ω_2	3078,57	$\tilde{\nu}_2$	2633,50	ω_2	2740,33	
$\tilde{\nu}_3$	1776, 83	ω_3	1810,59	$\tilde{\nu}_3$	$1773,\!64$	ω_3	1807,34	
$\tilde{\nu}_4$	1368,99	ω_4	1412,53	$\tilde{\nu}_4$	1368, 10	ω_4	1411,60	
$\tilde{\nu}_5$	$1248,\!67$	ω_5	1304,73	$\tilde{\nu}_5$	1177,09	ω_5	1212,28	
$\tilde{\nu}_6$	1109,20	ω_6	1142,37	$\tilde{\nu}_6$	972,85	ω_6	1006, 19	
$\tilde{\nu}_7$	626, 16	ω_7	$638,\!68$	$\tilde{\nu}_7$	556,30	ω_7	567, 43	
A"				A"				
$\tilde{\nu}_8$	1033,47	ω_8	1059,31	$\tilde{\nu}_8$	1037,40	ω_8	1063,33	
$\tilde{\nu}_9$	640,72	ω_9	666, 35	$\tilde{\nu}_9$	508, 13	ω_9	524,25	
	DO	соон			DCOOD			
	D0 Experimentais	СООН	Harmônicas		DCOOD Experimentais		Harmônicas	
A'	D0 Experimentais	соон	Harmônicas	A'	DCOOD Experimentais		Harmônicas	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1 \end{array}$	D(Experimentais 3570,00	COOH ω_1	Harmônicas 3766,35	$A' \\ \tilde{\nu}_1$	DCOOD Experimentais 2631,87	ω_1	Harmônicas 2738,57	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2 \end{array}$	D0 Experimentais 3570,00 2219,69	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00	$\omega_1 \ \omega_2$	Harmônicas 2738,57 2310,57	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3 \end{array}$	D0 Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70	COOH ω_1 ω_2 ω_3	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4 \end{array}$	D0 Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70 1220,00	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ \omega_4 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73 1274,79	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12 1020,40	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_4 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90 1044,59	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5 \end{array}$	D0 Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70 1220,00 1142,31	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ \omega_4\\ \omega_5 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73 1274,79 1176,47	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12 1020,40 1170,80	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_4 \ \omega_5 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90 1044,59 1205,81	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6 \end{array}$	D0 Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70 1220,00 1142,31 970,89	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ \omega_4\\ \omega_5\\ \omega_6 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73 1274,79 1176,47 992,79	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12 1020,40 1170,80 944,90	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_4 \ \omega_5 \ \omega_6 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90 1044,59 1205,81 980,58	
$A' \ ilde{ u}_1 \ ilde{ u}_2 \ ilde{ u}_3 \ ilde{ u}_4 \ ilde{ u}_5 \ ilde{ u}_6 \ ilde{ u}_7$	Do Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70 1220,00 1142,31 970,89 620,57	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ \omega_4\\ \omega_5\\ \omega_6\\ \omega_7 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73 1274,79 1176,47 992,79 632,98	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6\\ \tilde{\nu}_7 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12 1020,40 1170,80 944,90 554,44	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_4 \ \omega_5 \ \omega_6 \ \omega_7 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90 1044,59 1205,81 980,58 565,53	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6\\ \tilde{\nu}_7\\ A \end{array}$	Do Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70 1220,00 1142,31 970,89 620,57	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ \omega_4\\ \omega_5\\ \omega_6\\ \omega_7 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73 1274,79 1176,47 992,79 632,98	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6\\ \tilde{\nu}_7\\ A"\end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12 1020,40 1170,80 944,90 554,44	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_4 \ \omega_5 \ \omega_6 \ \omega_7 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90 1044,59 1205,81 980,58 565,53	
$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6\\ \tilde{\nu}_7\\ A"\\ \tilde{\nu}_8 \end{array}$	Do Experimentais 3570,00 2219,69 1738,70 1220,00 1142,31 970,89 620,57 873,39	$\begin{array}{c} \omega_1\\ \omega_2\\ \omega_3\\ \omega_4\\ \omega_5\\ \omega_6\\ \omega_7\\ \omega_8 \end{array}$	Harmônicas 3766,35 2297,39 1771,73 1274,79 1176,47 992,79 632,98 891,84	$\begin{array}{c} A'\\ \tilde{\nu}_1\\ \tilde{\nu}_2\\ \tilde{\nu}_3\\ \tilde{\nu}_4\\ \tilde{\nu}_5\\ \tilde{\nu}_6\\ \tilde{\nu}_7\\ A"\\ \tilde{\nu}_8 \end{array}$	DCOOD Experimentais 2631,87 2232,00 1725,12 1020,40 1170,80 944,90 554,44 874,80	$egin{array}{c} \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_4 \ \omega_5 \ \omega_6 \ \omega_7 \ \omega_8 \end{array}$	Harmônicas 2738,57 2310,57 1757,90 1044,59 1205,81 980,58 565,53 893,31	

Tabela 4.17: Freqüências harmônicas das espécies isotópicas do trans-ácido fórmico corrigidas por Dennison

Obs : Foi considerado uma prescição de duas casas decimais para estas freqüências como o programa NCT.

4.1.3 Regra do Produto para as moléculas de ácido fórmico em fase gasosa

Os fatores de anarmonicidade de Dennison sugeridos no capítulo anterior foram aplicados as freqüências das espécies de ácido fórmico observadas em fase gasosa. Estas freqüências foram utilizadas no cálculo dos campos de força A, B, C, D, E e F da Tabela 4.9. A Tabela 4.18 faz a comparação entre a razão do produto das freqüências experimentais, a razão do produto das freqüências harmônicas e a regra do produto. A razão do produto das freqüências experimentais está nesta Tabela para mostrar o efeito da correção de anarmonicidade. Estes cálculos foram realizados mantendo a molécula de HCOOH fixa em relação as moléculas de HCOOD, DCOOH e DCOOD. A maior discordância entre a razão do produto de freqüên-

Tabela 4.18: Razão de freqüências e regra do produto para os monômeros do ácido fórmico

1. I. I. I.				1 0	-
	a"	1,5378	1,5488	1,5631	
HCOOH/DCOOD	a'	3,4937	3,6338	3,6592	
	a"	1,2005	1,2057	1,2066	
HCOOH/DCOOH	a'	1,9155	1,9541*	1,9114*	
	a"	1,2561	1,2662	1,2746	
HCOOH/HCOOD	\mathbf{a}'	1,8490	1,8920	1,9131	
		freq. obs.	freq. harm.	Regra produto	

* maior discordância entre a regra do produto e razão do produto de freqüências harmônicas

cias harmônicas e a regra do produto está ocorrendo para a razão HCOOH/DCOOH. Isto pode ser devido a freqüência do modo $\tilde{\nu}_4$ que possui a maior contribuição da coordenada de simetria S_{COH} . . Como sugerido na referência [19], este modo pode estar em ressonância de Fermi com a sobreton $(2\tilde{\nu}_9)$. Se esta perturbação fosse corrigida esta freqüência era esperada ter um valor mais elevado. No entanto, não foi encontrado nenhuma sugestão para a correção de ressonância de Fermi e nenhum estudo sistemático roto-vibracional para esta freqüência. O valor observado para ela nas referências [19] e [18] era aproximadamente 1200,00 cm⁻¹. A primeira medida foi realizada em matriz de argônio e a segunda medida em matriz de neônio. Esta freqüência foi utilizada com peso 0,05 para as moléculas de DCOOH e suas espécies de oxigênio 18 no cálculo dos campos de força G e H. O valor sugerido na referência [38] foi de 1220,00 cm⁻¹. Esta freqüência foi considerada com peso zero no cálculo dos campo de força A, B, C, D, E, F e esta sendo utilizada no cálculo da razão do produto de freqüências. Se fosse utilizado um valor um pouco maior para esta freqüência no cálculo da razão do produto de freqüências, o valor deste resultado seria mais concordante com a regra do produto.

Para a molécula de HCOOD a razão do produto de freqüências harmônicas e a regra do produto estão fornecendo resultados muito próximos. Para esta molécula foi sugerido em algumas referências [18,35] uma leve perturbação do tipo de ressonância de Fermi entre o modo $\tilde{\nu}_6$ e a sobreton ($2\tilde{\nu}_7$). O trabalho [35] fez um estudo relacionado à análise rotovibracional sobre estas bandas tentando corrigir esta perturbação. O resultado alcançado era muito próximo das freqüências perturbadas observadas em outros trabalhos. A referência [33], que não corrigiu esta perturbação, encontrou valores de 972,2 cm⁻¹ para o modo $\tilde{\nu}_6$ e 1010,8 cm⁻¹ para a sobreton $2\tilde{\nu}_9$, enquanto que a referência [35] calculou valores de 972,8520 cm⁻¹ e 1011,6766 cm⁻¹, respectivamente, para as mesmas bandas. Para as demais freqüências, mesmo podendo estar perturbadas, não foram sugeridas nem perturbações e nem correções de ressonância de Fermi.

O trabalho [18] sugeriu várias pertubações de ressonância de Fermi no espectro vibracional da espécie isotópica DCOOD. Este trabalho foi realizado em matriz de neônio. As freqüências que sofrem mais intensamente este tipo de perturbação são $\tilde{\nu}_3$ com $(2\tilde{\nu}_8)$ e $\tilde{\nu}_5$ com $(2\tilde{\nu}_9)$. Ambas as freqüências foram corrigidas as perturbações pelo método empírico [18]. Este método consiste em multiplicar a fundamental relacionada à sobreton por 2, diminuir este valor da sobreton perturbada e o resultado é somado ou diminuido da fundamental. No caso do modo $\tilde{\nu}_3$ este valor foi adicionado. Já para o modo $\tilde{\nu}_5$ este valor foi subtraído. As freqüências experimentais pertubada e corrigida para o modo $\tilde{\nu}_3$ era, respectivamente, 1725,5 cm⁻¹ e 1737,10 cm⁻¹. Para o modo $\tilde{\nu}_5$ as freqüências perturbada e corrigida era, respectivamente, 1031,90 cm⁻¹ e 1020,4 cm⁻¹. Estas freqüências corrigidas foram utilizadas no cálculo da razão do produto de freqüências, no entanto, foram consideradas com 0,05 no cálculo dos campos de força G e H e com peso zero no cálculo dos campo de força A, B, C, D, E e F.

4.2 Cálculo dos coeficientes de correção de anarmonicidade do método proposto

Os coeficientes de correção de anarmonicidade deste trabalho foram calculados utilizando as freqüências harmônicas corrigidas pelo método de Dennison e os campos de força citados na Tabela 4.9. Estes coeficientes foram calculados considerando com peso zero as freqüências harmônicas obtidas das freqüências fundamentais consideradas com peso zero no cálculo dos campos de força. A Tabela 4.19 mostra estes coeficientes de acordo com suas definições em relação as coordenadas internas de simetria. Esta Tabela também contém uma média dos coeficientes calculados com o conjunto de A, B, C, D, E e F. Foi tirado a média apenas destes coeficientes porque eles são os que apresentam resultados mais similares e melhores ajustes de freqüências harmônicas. Este último conjunto de coeficientes foi utilizado para a reprodução de freqüências harmônicas e dos campos de força harmônicos discutidos nas próximas secções. Pode ser visto nesta Tabela que mesmo os campos de força sendo um pouco

Tabela 4.19: Coeficientes de correção de anarmonicidade

							3	-		
	А	В	С	D	Ε	F	Média dos coeficientes	G	Η	Ι
$C_{S_{OH}} =$	1,103	1,103	1,103	1,103	1,103	1,103	$1,103 \pm 0,000$	1,104	1,103	1,099
$C_{S_{CH}} =$	1,092	1,092	1,092	1,092	1,092	1,092	$1,092 \pm 0,000$	1,093	1,096	1,096
$C_{S_{C=O}} =$	1,030	1,031	1,033	1,031	1,032	1,033	$1,032 \pm 0,002$	1,032	1,031	1,026
$C_{S_{CO}} =$	1,065	1,064	1,060	1,064	1,062	1,060	$1,063 \pm 0,002$	1,064	1,068	1,086
$C_{S_{COH}} =$	1,117*	1,115*	1,114*	1,110*	1,109*	1,108*	$1,112 \pm 0,004$	1,166*	1,172*	1,131*
$C_{S_{OCO}} =$	1,025	1,024	1,026	1,024	1,025	1,026	$1,025 \pm 0,001$	1,018	1,014	1,013
$C_{S_{OCH}} =$	1,061	1,061	1,060	1,060	1,060	1,060	$1,063 \pm 0,003$	1,050	1,050	1,047
$C_{S_{\omega}} =$	1,047	1,047	1,047	1,047	1,047	1,047	$1,047 \pm 0,000$	1,043	1,043	1,043
$C_{S_{\tau}} =$	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	$1,075 \pm 0,000$	1,083	1,083	1,083
			4 11			0 1 1				

média somente com os coeficientes de A, B, C, D, E e F.

diferentes os valores dos coeficientes são muito próximos. O coeficiente mais discordante é o $C_{S_{COH}}$. Neste caso, para os campos de força A, B, C, D, E e F eles são muito próximos. Para os campos de força G, H e I eles também são próximos. No entanto, entre os campos de força A, B, C, D, E, F e G, H, I ocorre uma discrepância considerável. Isto provavelmente está relacionado ao tratamento dado às freqüências de deformação COH(D)-CO que são mais influenciadas pela coordenada interna de simetria S_{COH} . Para os campos de força calculados pelos espectros observados em fase gasosa (A - F), estas freqüências foram consideradas de HCOOD e DCOOH, e peso 0,1 para as moléculas de HCOOD e matriz, estas freqüências foram consideradas com peso 0,05 para a molécula de HCOOD e

suas espécies de carbono 13 e oxigênio 18 e 0,1 para as demais moléculas. Também pode ser observado que para a espécie HCOOH em fase gasosa esta freqüência tinha um módulo maior que aquela em matriz, $1248,67 \text{ cm}^{-1}$ contra $1217,6 \text{ cm}^{-1}$. Foi sugerido na referência [32] que esta diferença é devido a uma complicada ressonância de Fermi e interação de Corilolis envolvendo várias freqüências de vibração. Apenas este trabalho fez esta correção fazendo um estudo sistemático de atribuição das linhas roto-vibracionais. A diferença média entre as freqüências harmônicas observadas e calculadas para o conjuntos destes coeficientes é $3,80, 3,75, 3,74, 3,44, 3,81, 3,54, 8,55, 6,01, 6,10 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente para A, B, C, D, E, F, G, H e I. A maior diferença ocorreu para o campo de força G que é o campo de força completo. Provavelmente a inclusão dos termos de interação das coordendas OH e CH não melhoraram o ajuste de freqüências. Estes resultados mostram que coeficientes de correção de anarmonicidade de qualidade muito parecidas podem ser obtidos com campos de força diferentes, basta estes campos de força apresentarem semelhantes descrições dos modos normais de vibração. Além disso, ao menos neste caso, a observação das freqüências em matriz parece não ter afetado o campo de força significativamente. Pode ser verificado também na Tabela 4.19 que todos os coeficientes de correção de anarmonicidade são maiores que um. Isto se deve ao fato de que todas as freqüências harmônicas de Dennison são maiores do que as respectivas freqüências experimentais. Caso algumas freqüências harmônicas sejam menores que suas respectivas freqüências experimentais é muito provável que ocorra coficientes de correção de anarmonicidades menores do que um.

Como discutido anteriormente, a obtenção destes coeficientes foi possível considerando algumas freqüências harmônicas com peso zero. Porém, há a necessidade de que uma quantidade mínima de freqüências não sejam consideradas com peso zero, tornando possível a descrição da anarmonicidade de todos os modos normais de vibração moleculares.

4.3 Agrupamento dos coeficientes de correção de anarmonicidade

Os coeficientes de correção de anarmonicidade foram agrupados de acordo com a proximidade em seus valores. Este agrupamento foi realizado para que a correção de anarmonicidade fosse explicada com um número menor deste parâmetros, mesmo isto proporcionado resultados um pouco diferentes. Os coeficientes da Tabela 4.19 foram agrupados em um conjunto de três parâmetros de acordo com as seguintes definições; C_1 define o agrupamento dos coeficientes $C_{S_{OH}}$, $C_{S_{COH}}$, $C_{S_{CH}}$ e $C_{S_{\tau}}$: C_2 define o agrupamento dos coeficientes $C_{S_{C=O}}$, e C_{OCO} : C_3 define o agrupamento dos coeficientes $C_{S_{CO}}$, $C_{S_{OCH}}$ e $C_{S_{\omega}}$. Após este agrupamento eles foram novamente ajustados com as freqüências harmônicas obtidas pelo método de Dennison. A Tabela 4.20 contém estes coeficientes de correção de anarmonicidade. Nesta Tabela também contém um conjunto médio de coeficientes calculado com os coeficientes de A, B, C, D, E e F. Esta média de coeficientes foi calculado para serem utilizados na reprodução dos campos de força harmônicos e das freqüências harmônicas como será discutido nas secções seguintes. De acordo com a distribuição de energia potencial o agrupamento destes termos não alterou

-	-			• • • • • • • •						
	А	В	С	D	Е	F	Média dos coeficientes	G	Η	Ι
C_1	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	$1,099 \pm 0,000$	1,101	1,100	1,098
C_2	1,034	1,034	1,034	1,032	1,032	1,033	$1,033 \pm 0,001$	1,038	1,038	1,036
C_3	1,057	1,057	1,056	1,057	1,057	1,056	$1,057 \pm 0,001$	1,055	1,056	1,055
	média somente com os coeficientes de A. B. C. D. F. e. F.									

Tabela 4.20: Coeficientes de correção de anarmonicidade agrupados

a atribuição dos modos normais de vibração. No entanto, observou-se um desvio levemente maior no ajuste de freqüências. A diferença média entre as freqüências harmônicas de Dennison e as freqüências harmônicas calculadas foram 5,19, 5,16, 5,18, 5,00, 5,01, 5,04, 9,28, 6,56 e 6,87 cm⁻¹, respectivamente, para os campos de força A, B, C, D, E, F, G, H e I. Pode ser visto que os campos de força A, B, C, D, E e F forneram os menores desvios, os campos de força H e I forneceram desvios intermediários e o campo de força G, que é o campo de força completo, proporcionou o maior desvio no ajuste de freqüências. A discrepância em relação aos campos de força simplificados obtidos dos espectros em fase gasosa e dos espectros em matrizes de neônio pode estar relacionado as diferenças que ocorre nas freqüências de deformação COD-CO para as moléculas de HCOOD e os pesos aplicados a elas, como discutido no cálculo do campo de força. Em relação ao campo de força completo ter fornecido o maior desvio, isto pode estar relacionado as constantes de força de interação das coordenadas OH e CH com as demais coordenadas, como discutido no tópico anterior. Ao menos nestes casos, o campo de força completo e os campos de força simplificados estão fornecendo coeficientes de correção de anarmonicidade de mesma qualidade, porém, os campos de força simplificados estão fornecendo os melhores ajustes de freqüências. De acordo com estes resultados duas vantagens surgem quando é possível de se fazer simplificações nos campos de força: primeiro, campos de força simplificados são mais fáceis de serem calculados; segundo, estes campos de força fornecem melhores ajustes de freqüências nos cálculos dos coeficientes de correção de anarmonicidade.

4.4 Correção de anarmonicidade sobre os campos de força

Os dois tópicos anteriores estiveram relacionados com a obtenção dos coeficientes de correção de anarmonicidade, no entanto, não descreveram as mudanças que ocorrem nos campos de força pela aplicação destes coeficientes. Os campos de força harmônicos podem ser calculados de duas maneiras: ou utilizando os campos de força da análise de coordenadas normais e as freqüências harmônicas, ou utilizando o mesmo campo de força e os coeficientes de correção de anarmonicidade. Nos tópicos anteriores os campos de força harmônicos foram calculados utilizando os campos de força e as freqüências harmônicas. Neste tópico, a média dos coeficientes de correção de anarmonicidade não agrupados e agrupados foram aplicados ao campo de força B. Este tipo de correção de anarmonicidade fornece a descrição dos modos normais de vibração em termos de osciladores harmônicos através dos campos de força harmônicos, das freqüências harmônicas e da distribuição de energia potencial. A Tabela 4.21 contém o campo de força B da análise de coordenadas normais e os campos de força harmônicos obtidos pela correção de anarmonicidade sobre ele. A é o campo de força B da Tabela 4.9 da análise de coordenadas normais, B é o campo de força harmônico calculado pelo ajuste dos coeficientes de correção de anarmonicidade não agrupados, C é o campo de força harmônico calculado pelo ajuste dos coeficientes de correção de anarmonicidade agrupados, D é o campo de força harmônico calculado pela aplicação da média dos coeficientes de correção de anarmonicidade não agrupados e E é o campo de força harmônico calculado pela aplicação da média dos coeficientes de correção de anarmoninicidade agrupados. Os campos de força harmônicos B, C, D e E possuem constantes de força muito próximas e não são significativamente diferentes entre si. Isto demonstra que, tanto o ajuste dos coeficientes de correção de anarmonicidade, como a aplicação dos coeficientes sobre o campo de força molecular, estão descrevendo de maneira semelhante a correção de anarmonicidade. Como mostrado anteriormente, estes coeficientes foram definidos de acordo com as coordenadas internas de simetria aplicados ao campo de força. Neste sentido, para a aplicação destes coeficientes à outros campos de força deve ser analisado em quais constantes de força devem ser aplicados. No caso do trans-ácido fórmico todos os campos de força foram definidos nas mesmas coordenadas internas de simetria. No mesmo sentido, os coeficientes de correção de anarmonicidade possuem a mesma ordem e definições para todos estes campos de força. Assim, para se realizar a aplicação destes coeficientes a estes campos de força do trans-ácido fórmico, não necessita-se fazer uma análise de quais modos são mais ou menos anarmônicos, basta aplicá-los nesta mesma seqüências aos demais campos de força. O efeito desta correção anarmonicidade pode ser verificado comparando estes campos de força harmônicos ao campo de força A. Pode ser visto por essa comparação que as constantes de força dos campos de força harmônicos B, C, D e E são mais elevadas que as constantes de força do campo de força A. Neste caso, a aplicação dos coeficientes de correção de anarmonicidade sobre os campos de força está elevando os valores das constantes de força. Estes resultados ocorrem porque os coeficientes de correção de anarmonicidade foram calculados em função das freqüências

	А	В	С	D	Е
A'		NA	A	NA	А
f_{11}	7,164	7,899	7,871	7,902	7,873
f_{12}	-	_		-	_
f13	-	-	-	-	-
f_{14}	-	-	-	-	-
f_{15}	-	-	-	-	-
f_{16}	-	-	-	-	-
f_{17}	-	-	-	-	-
f_{22}	4,678	5,109	5,139	5,108	5,141
f_{23}	-	-	-	-	-
f_{24}	-	-	-	-	-
f_{25}	-	-	-	-	-
f_{26}	-	-	-	-	-
f_{27}	-	-	-	-	-
f_{33}	12,592	12,987	13,015	12,995	13,007
f_{34}	-0,393	-0,412	-0,411	-0,412	-0,411
f_{35}	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
f_{36}	0,400	0,411	0,413	0,411	0,413
f_{37}	0,737	0,771	0,770	0,772	0,770
f_{44}	5,500	5,853	5,812	5,846	5,813
f_{45}	0,047	0,051	0,051	0,051	0,051
f_{46}	-0,177	-0,185	-0,185	-0,185	-0,185
f_{47}	-0,459	-0,488	-0,485	-0,488	-0,486
f_{55}	$0,\!652$	0,728	0,717	0,726	0,717
f_{56}	-0,117	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125
f_{57}	-0,037	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040
f_{66}	1,462	1,497	1,512	1,499	1,511
f_{67}	-0,066	-0,069	-0,069	-0,069	-0,069
f_{77}	0,632	0,661	$0,\!658$	0,662	$0,\!659$
A"					
f_{88}	0,623	0,652	$0,\!658$	$0,\!652$	$0,\!659$
f_{89}	0,005	0,005	0,006	0,006	0,006
f_{99}	0,168	0,181	0,185	0,181	0,185

Tabela 4.21: Campos de Força Harmônicos do trans-ácido fórmico

Unidades estão em md/Å, mdÅ/rad² e md/rad para as constantes de força de estiramentos, deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente A campo de força B da análise de coordenadas normais.

B campo de força harmônico obtido pelo ajuste dos coeficientes não agrupados.

C campo de força harmônico obtido pelo ajuste dos coeficientes agrupados.

D campo de força harmônico obtido pela aplicação da média dos coeficientes não agrupados.

E campo de força harmônico obtido pela aplicação da média dos coeficientes agrupados.

 $\mathrm{NA}=$ coeficientes não agrupados, $\mathrm{A}=$ coeficientes agrupados.

harmônicas de Dennison, que são mais elevadas que as freqüências experimentais. Em relação a distribuição de energia potencial, os campos de força B, C, D e E apresentam a descrição dos modos normais muito semelhantes. As Tabelas A.2, A.9, A.10, A.11 e A.12 do apêndice A apresentam a distribuição de energia potencial dos campos de força da Tabela 4.21 para a molécula de *trans*-HCOOH.

4.5 Reprodução das freqüências harmônicas

As aplicações da média dos coeficientes de correção de anarmonicidades para o campo de força B da Tabela 4.9 além de reproduzir os campos de força harmônicos e a distribuição de energia potencial, também fornece as freqüências harmônicas. As freqüências harmônicas foram reproduzidas para as espécies de HCOOH, HCOOD, DCOOH e DCOOD. As Tabelas 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 comparam as freqüências harmônicas obtidas pelo método de Dennison, as freqüências harmônicas obtida pelo ajuste dos coeficientes não agrupados, as freqüências harmônicas obtidas pelo ajuste dos coeficientes agrupados, as freqüências harmônicas obtidas pela aplicação da média dos coeficientes de correção de anarmonicidade não agrupados e as freqüências harmônicas obtidas pela aplicação da média dos coeficientes agrupados. Para a molécula de HCOOH a Tabela 4.22 também contém um conjunto de freqüências harmônicas calculadas teoricamente no nível de teoria CCSD/aug-cc-pVDZ¹. As freqüências marcadas

HCOOH								
A'	Regra de Dennison	А	В	С	D	Teóricas		
ω_1	3766,88	3762,96	3756, 25	$3763,\!65$	3756, 83	3770,82		
ω_2	3078,57	3075,01	3083,94	$3074,\!67$	3084,40	3121,91**		
ω_3	1810,59	1810,01	$1810,\!62$	1810,22	1810, 18	1819, 17		
ω_4	1412,53	1411,76	$1408,\!62$	1412,85	$1408,\!84$	1408,76		
ω_5	1304,73	1298, 12	1293, 51	1297,01	1293,54	$1322, 15^{***}$		
ω_6	1142,37	1149,02	1145, 21	1148, 37	1145,28	1136, 26		
ω_7	$638,\!68$	640,05	640,87	640,08	640,78	628,91		
A"								
ω_8	1059,31	1060,99	1066, 14	1061,04	1066, 31	1059,09		
ω_9	666, 35	667, 35	674, 56	667, 39	$674,\!67$	662,23		

Tabela 4.22: Freqüências harmônicas para o trans-HCOOH

** freqüência ω_2 apresentou 50,00 cm⁻¹ mais elevada que as demais freqüências.

*** freqüências ω_5 apresentou 30,00 cm⁻¹ mais elevada que as demais freqüências.

A obtidas pelo ajustes dos coeficientes não agrupados.

B obtidas pelo ajustes dos coeficientes agrupados.

C obtidas pela aplicação da média dos coeficientes não agrupados.

D obtidas pela aplicação da média dos coeficientes agrupados.

com um asterisco foram consideradas com peso zero no cálculo dos coeficientes. Como discutido anteriormente estas freqüências possuem uma pequena margem de incerteza quanto aos

¹Este cálculo foi realizado pela gentileza do aluno de doutorado Luciano N. Vidal

Tabela 1.29. Trequencias narmonicas para o trans-meeoob								
HCOOD								
A'	Regra de Dennison	А	В	\mathbf{C}	D			
ω_1	$3080,\!60$	3075,01	3083,94	$3074,\!67$	3084,40			
ω_2	2740,33	2744,38	2739,50	2744, 87	2739,92			
ω_3	1807,34	1805,71	1806, 51	1805,97	1806,06			
ω_4	1411,60	$1407,\!67$	1404,96	1408, 84	1405, 17			
ω_5	1212,28	1206,72	1206, 18	1206,58	1206, 14			
ω_6^*	1006,19	995,85	990,72	994,79	990,81			
ω_7	567,43	572,34	572, 12	572, 19	572,07			
A"								
ω_8	1063,33	1059, 11	1064, 18	1059, 17	1064, 35			
ω_9	524, 25	524,01	529,71	$524,\!05$	$529,\!80$			

Tabela 4.23: Freqüências harmônicas para o trans-HCOOD

* freqüências consideradas com peso zero no cálculo dos coeficientes.

A obtidas pelo ajustes dos coeficientes não agrupados.

B obtidas pelo ajustes dos coeficientes agrupados.

C obtidas pela aplicação da média dos coeficientes não agrupados.

D obtidas pela aplicação da média dos coeficientes agrupados.

DCOOH					
A'	Regra de Dennison	А	В	\mathbf{C}	D
ω_1	3766, 35	3762,94	3756, 22	$3763,\!62$	$3756,\!80$
ω_2	2297, 39	2310,86	2317, 25	$2310,\!66$	2317,51
ω_3^*	1771,73	1774,35	1774,98	1774,48	1774,59
ω_4^*	1274,79	1277, 23	$1271,\!60$	1275, 91	$1271,\!66$
ω_5	1176,47	1179,80	1177,09	1179,56	1177, 15
ω_6	992,79	1000,85	998, 49	1001,43	$998,\!64$
ω_7	632,98	634,56	635,44	634, 61	635, 36
A"					
ω_8	891,84	894,09	898,26	894,13	898,40
ω_9	656,44	656, 49	663,72	$656,\!54$	663, 82

Tabela 4.24: Freqüências harmônicas para o *trans*-DCOOH

* freqüências consideradas com peso zero no cálculo dos coeficientes.

A obtidas pelo ajustes dos coeficientes não agrupados.

B obtidas pelo ajustes dos coeficientes agrupados.

C obtidas pela aplicação da média dos coeficientes não agrupados.

D obtidas pela aplicação da média dos coeficientes agrupados.

seus valores experimentais. A representa as freqüências harmônicas calculadas pelo ajuste dos coeficientes não agrupados, B as freqüências harmônicas calculadas pelo ajuste dos coeficientes agrupados, C pela aplicação da média dos coeficientes não agrupados e D pela aplicação da média dos coeficientes agrupados. O agrupamento dos coeficientes não apresentou diferenças significativas entre as freqüências harmônicas. A aplicação da média dos coeficientes, tanto os não agrupados como os agrupados, ao campo de força B forneceu freqüências harmônicas de mesma qualidade àquelas do ajustamento dos coeficientes do campo de força B. Quando estes resultados são comparados ao método de Dennison, pode ser visto que a reprodução das freqüências não possue diferenças significativas. Também pode ser observado que o atual método reproduziu algumas freqüências harmônicas consideradas com peso zero nos cálculos. Em relação aos cálculos teóricos para a molécula de HCOOH as freqüências $\omega_2 e \omega_5$,

Tabela 4.25. Frequencias narmonicas para o <i>trans</i> -DCOOD								
DCOOD								
A'	Regra de Dennison	А	В	\mathbf{C}	D			
ω_1	2738,57	$2744,\!65$	2739,78	2745, 15	2740,20			
ω_2^*	2310,57	2309,24	$2315,\!67$	2309,05	2315,93			
ω_3^*	1757,90	1770,55	1771,34	1770,71	1770,95			
ω_4	1205,81	1200,51	1200,38	1200,55	1200,35			
ω_5^*	1044,59	1026, 49	1022, 89	1026, 48	1023,02			
ω_6	980,58	980,86	977,02	980, 48	977, 13			
ω_7	565,53	568,57	568,41	568,44	568, 37			
A"								
ω_8	893,31	894,02	898,18	894,06	898,33			
ω_9	507, 36	506, 33	$511,\!90$	506, 36	$511,\!98$			

Tabola 4.25: Erogüâncias harmânicas para o trans DCOOD

* freqüências consideradas com peso zero no cálculo dos coeficientes.

A obtidas pelo ajustes dos coeficientes não agrupados.

B obtidas pelo ajustes dos coeficientes agrupados.

C obtidas pela aplicação da média dos coeficientes não agrupados.

D obtidas pela aplicação da média dos coeficientes agrupados.

que possuem a maior contribuição das coordenas de simetria S_{CH} e S_{COH} , respectivamente, forneceram valores mais elevados quanto se compara o método proposto com o método de Dennison. Estes valores eram aproximadamente $50,00 \text{ cm}^{-1}$ para a primeira e $30,00 \text{ cm}^{-1}$ para a segunda. As freqüências de Dennison são citadas para se verificar a qualidade da correção de anarmonicidade sobre o campo de força. Pode ser visto por estes resultados que a aplicabilidade dos coeficientes de correção de anarmonicidade, tanto não agrupados como agrupados, estão fornecendo resultados de qualidade muito semelhante para os campos de força. O método de Dennison é muito útil se há o desejo de se obter somente as freqüências harmônicas, para isto basta que elas sejam observadas experimentalmente e que os coeficientes de correção de anarmonicidade estejam disponíveis. Porém, não fornece a descrição dos modos normais de vibração para as freqüências harmônicas. Para esta finalidade devese realizar uma nova análise de coordenadas normais com estas freqüências harmônicas. O atual método necessita do campo de força experimental e dos coeficientes de correção de anarmonicidade. A maior exigência é que haja uma quantidade mínima de freqüências para a obtenção de campos de forca que descrevam de maneira adequada os modos normais de vibração. Uma vez obtidos, eles fornecem uma descrição mais detalhada da correção de anarmonicidade que o método de Dennison, já que os campos de força harmônicos, a distribuição de energia potencial e as freqüências harmônicas são reproduzidos. Outra vantagem que o atual método dispõe é que ele fornece as freqüências harmônicas mesmo que elas não sejam observadas experimentalmente, basta que o campo de força e os coeficientes de correção de anarmonicidade estejam disponíveis. Assim, quando obtidos os campos de força pode-se prever as freqüências harmônicas, os campos de força harmônicos e a distribuição de energia potencial de moléculas istópicas com espectros não observados experimentalmente.

4.6 Dímero do ácido fórmico

4.6.1 Cálculo do campo de força

O dímero cíclico do ácido fórmico possui uma estrutura planar pertencendo ao grupo pontual C_{2h} com 24 modos normais de vibração. Estes modos de vibração são classificados como $\Gamma_{vib} = 9A_g + 3B_g + 4A_u + 8B_u$. Os modos A_g e B_u são movimentos no plano e os modos B_g e A_u são movimentos fora-do-plano. Esta é uma molécula de centro-simétrico permitindo que os modos A_g e B_g sejam ativos somente no Raman e os modos A_u e B_u sejam ativos somente no infravermelho. A Figura 4.2 mostra a estrutura desta molécula juntamente com as definições das coordenadas internas no plano e a Tabela 4.26 contém os parâmetros moleculares determinados pela técnica de difração de elétrons [17] utilizados nos cálculos. A



Figura 4.2: Estrutura do dímero ácido fórmico

Tabela 4.26: Parâmetro	s geométricos	do dímero	do ácido	fórmico	[17]
------------------------	---------------	-----------	----------	---------	------

r_{C-O}	1,220 Å
r_{CO}	1,323 Å
r_{CH}	1,082 Å
r_{OH}	1,036 Å
r _{OHO}	2,703 Å
< (OCO)	$126,20^{\circ}$
< (COH)	$108,50^{\circ}$
$\langle (HCO)$	$115,40^{\circ}$

análise de coordenadas normais foi realizada em termos das coordenadas internas de simetria que podem ser vistas na Tabela 4.27. Estas coordenadas de simetria foram determinadas no trabalho [10]. Logo a seguir a Tabela podem ser vistas as coordenadas internas que definem os movimentos fora-do-plano para as espécies de simetria A_u e B_g .

	4 97.	D C '	~ 1	1 1	• .	1	• • •	1	17	1	/ 1	C/ ·
 aneia	4 21	Definic	andas	coordenadas	internas	de	simetria	do	dimero	do	acido	tormico
 abuta	1.41.	Dominy	ao aas	coordenadas	mounas	uc i	Shincura	uo	unition	uo	aciuo	101 IIIICO

Coordenadas de Simetria	Descrição	Coordenadas de Simetria	Definição
A_g		A_u	
$S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 + \Delta r_1)$	S_{CH}	$S_{13} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \omega_2 + \Delta \omega_1)$	CH fora-do-plano
$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_4 + \Delta r_3)$	S_{OH}	$S_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \tau_2 + \Delta \tau_1)$	OH fora-do-plano
$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_6 + \Delta r_5)$	$S_{C=O}$	$S_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \phi_2 + \Delta \phi_1)$	δ_{OHO} fora-do-plano
$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_1)$	S_{COH}	$S_{16} = \frac{1}{2} [(\Delta x_1 + \Delta x_2) - (\Delta y_1 + \Delta y_2)]$	torção do anel
$S_5 = \frac{1}{2} [(\Delta \gamma_2 + \Delta \gamma_1) - (\Delta \theta_2 + \Delta \theta_1)]$	S_{OCH}	B_u	
$S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_7 + \Delta r_8)$	S_{CO}	$S_{17} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_4 - \Delta r_3)$	S_{OH}
$S_7 = \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{3}} [2(\Delta\beta_2 + \Delta\beta_1) - (\Delta\gamma_2 + \Delta\gamma_1) - (\Delta\theta_2 + \Delta\theta_1)]$	S_{OCO}	$S_{18} = \frac{V_1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_1)$	S_{CH}
$S_8 = \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{2}} (\Delta L_1 + \Delta L_2)$	$S_{\nu OHO}$	$S_{19} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_6 - \Delta r_5)$	$S_{C=O}$
$S_9 = \frac{1}{2} \left[\Delta \xi_2 + \Delta \xi_1 \right] - \left(\Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_1 \right)$	$S_{\delta OHO}$	$S_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_1)$	S_{COH}
B_g		$S_{21} = \frac{1}{2} [(\Delta \gamma_2 - \Delta \gamma_1) - (\Delta \theta_2 - \Delta \theta_1)]$	S_{OCH}
$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \omega_2 - \Delta \omega_1)$	CH fora-do-plano	$S_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_7 - \Delta r_8)$	S_{CO}
$S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \tau_2 - \Delta \tau_1)$	OH fora-do-plano	$S_{23} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left[2(\Delta\beta_2 - \Delta\beta_1) - (\Delta\gamma_2 - \Delta\gamma_1) - (\Delta\theta_2 - \Delta\theta_1) \right]$	S_{OCO}
$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \phi_2 - \Delta \phi_1)$	δ_{OHO} fora-do-plano	$S_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta L_1 - \Delta L_2)$	$S_{\nu OHO}$





O campo de força foi calculado utilizando as freqüênicas fundamentais das moléculas de $(HCOOH)_2$, $(HCOOD)_2$, $(DCOOH)_2$ e $(DCOOD)_2$ [13, 21–25, 48, 49]. Estas freqüências foram selecionadas da literatura e os seus valores podem ser vistos nas Tabelas 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31.

	1	1 1		91	1
A_g	Descrição	$(HCOOH)_2$	$(HCOOD)_2$	$(DCOOH)_2$	$(DCOOD)_2$
$\tilde{\nu}_1$	estiramento OH(D)	-	2951, 4, c	3078 c	-
$\tilde{\nu}_2$	estiramento $CH(D)$	$2948,9^{\ a}$	2300 ^c	2208 c	2210,8 ^a
$\tilde{\nu}_3$	estiramento $C=O$	1669,9 ^a	1663 ^c	1643 ^c	$1647,6^{\ a}$
$\tilde{\nu}_4$	deformação COH(D)	1415,0 ^a	$1060 \ ^{d}$	1385 ^c	$1080,7^{\ a}$
$\tilde{\nu}_5$	deformação OCH(D)	1374,8 ^a	1383,3 ^c	994 c	$989,6^{\ a}$
$\tilde{\nu}_6$	estiramento CO	1214,0 ^a	1260,9 ^c	1230 ^c	1250,0 ^a
$\tilde{\nu}_7$	deformação OCO	680 ^b	628 ^b	675 ^b	$624^{\ b}$
$\tilde{\nu}_8$	estiramento OH(D)O	194 ^b	194 ^b	192 ^b	$192^{\ b}$
$\tilde{\nu}_9$	deformação OH(D)O	165 ^b	160 ^b	162 ^b	158 ^b

Tabela 4.28: Freqüências fundamentais para espécie de simetria A_q para os isótopos do dímero

freqüências não observadas experimentalmente.
 ^a Referência [21]. ^b Referência [23]. ^c Referência [22]. ^d Referência [13].

Tabela 4.29: Freqüências fundamentais do dímero do ácido fórmico e suas espécies isotópicas para a espécie de simetria B_q

B_g	Descrição	$(HCOOH)_2$	$(HCOOD)_2$	$(DCOOH)_2$	$(DCOOD)_2$				
$\tilde{\nu}_{10}$	deformação CH(D) fora-do-plano	$1059,7^{\ a}$	1060 ^b	-	$892^{\ a}$				
$\tilde{\nu}_{11}$	torção CO	-	-	-	-				
$\tilde{\nu}_{12}$	deformação fora-do-plano ${\rm O}{\rm H}({\rm D}){\rm O}$	$242^{\ c}$	$237^{\ c}$	222 c	209 ^c				
	- freqüência não observada experimentalmente.								
ω = CH fora-do-plano. τ = OH fora-do-plano.									

^a Referência [21]. ^b Referência [22].^c Referência [23].

Tabela 4.30: Freqüências fundamentais do dímero do ácido fórmico e suas espécies isotópicas para a espécie de simetria A_u

1100 1100					
A_u	Descrição	$(HCOOH)_2$	$(HCOOD)_2$	$(DCOOH)_2$	$(DCOOD)_2$
$\tilde{\nu}_{13}$	deformação fora-do-plano $CH(D)$	$1050^{\ a}$	$1037^{\ a}$	$930^{\ a}$	$890^{\ a}$
$\tilde{\nu}_{14}$	torção CO	917 a	$693 \ ^{a}$	$890^{\ a}$	$678^{\ a}$
$\tilde{\nu}_{15}$	deformação fora-do-plano OH(D)O	163 ^b	158 ^c	-	135 ^b
$\tilde{\nu}_{16}$	torção do anel	68 ^b	68 c	-	$68^{\ b}$
-	$a \mathbf{D}_{\mathbf{f}} $	D.f.,	C D of out of a	501	

^a Referência [48]. ^b Referência [49]. ^c Referência [50].

A descrição dos modos normais apresentada nestas Tabelas é com relação a distribuição de energia potencial do cálculo do campo de força. Esta descrição é baseada nas coordenadas de simetria que mais contribuem para as freqüências, embora cada modo normal de vibração seja representado pelo movimento de mais do que uma coordenada de simetria. Por meio destes resultados podem ser selecionados quais coeficientes de correção de anarmonicidade de Dennison são mais adequados para se realizar a correção de anarmonicidade.

Para a espécie de simetria A_g não foram observadas as freqüências ν_1 para as moléculas $(\text{HCOOH})_2$ e $(\text{DCOOD})_2$. Para a espécie de simetria B_u todas as freqüências foram supostamente atribuídas. Para a espécie de simetria A_u não foram observadas as freqüências $\tilde{\nu}_{15}$

Tabela 4.31: Freqüências fundamentais do dímero do ácido fórmico e suas espécies isotópicas para a espécie de simetria B_u

B_u	Descrição	$(HCOOH)_2$	$(HCOOD)_2$	$(DCOOH)_2$	$(DCOOD)_2$
$\tilde{\nu}_{17}$	estiramento $OH(D)$	3084^{a}	2314^{b}	3078^{d}	2323^{b}
$\tilde{\nu}_{18}$	estiramento $CH(D)$	$2938,5^{a}$	2960^{b}	2224^{b}	2226^{b}
$\tilde{\nu}_{19}$	estiramento $C=O$	1746^{a}	1745^{b}	1726^{b}	1720^{b}
$\tilde{\nu}_{20}$	deformação OCH(D)	1454^{a}	1037^{b}	1360^{b}	1055^{b}
$\tilde{\nu}_{21}$	deformação COH(D)	1364^{a}	1387^{b}	996^{b}	987^{b}
$\tilde{\nu}_{22}$	estiramento CO	1218^{a}	1259^{b}	1239^{b}	1246^{b}
$\tilde{\nu}_{23}$	deformação OCO	698^{a}	651^{b}	695^{b}	642^{b}
$\tilde{\nu}_{24}$	estiramento $OH(D)O$	268^{a}	240^{c}	242^{e}	227^{f}

- freqüências não observadas experimentalmente.

^a Referência [24]. ^b Referência [48]. ^c Referência [50]. ^d Referência [25]. ^e Referência [51]. ^f Referência [49].

e $\tilde{\nu}_{16}$ para a molécula (DCOOH)₂. Para a espécie de simetria B_g não foram observadas as freqüências ν_{11} para todas as espécies isotópicas e também não foi observada a freqüência ν_{10} para a molécula (DCOOH)₂. Algumas freqüências que dificultavam o cálculo do campo de força e não se ajustavam foram consideradas com peso zero. Estas freqüências e a espécie de simetria a que elas pertencem pode ser visto logo a seguir: para a espécie de simetria A_g a freqüência $\tilde{\nu}_1$ foi considerada com peso zero para a molécula (HCOOD)₂; para a espécie de simetria B_u a freqüência $\tilde{\nu}_4$ para a molécula (HCOOH)₂ e as freqüências $\tilde{\nu}_1$ para as moléculas (HCOOD)₂ e (DCOOD)₂ foram consideradas com peso zero; as demais freqüências observadas para todas as espécies de simetria foram consideras com peso 0,1.

O cálculo do campo de força utilizou como ponto de partida algumas constantes de força do trans-ácido fórmico. As partes do campo de força representado pelas espécies de simetria $A_g \in B_u$ foram simplificadas e desconsideraram as constantes de força de interação OH e CH com as demais coordenadas. As partes representadas pelas espécies de simetria $A_u \in B_g$ não foram submetidas a nenhum tipo de simplificação. A Tabela 4.32 contém este campo de força para todas as espécies de simetria. Este cálculo foi realizado fazendo com que as constantes de força diagonais seguissem a mesma tendência que as constantes de força diagonais do trans-ácido fórmico. Isto proporcionou um bom ajuste de freqüências e a descrição dos modos normais em termos da distribuição de energia potencial esta sendo equivalente com os resultados da literatura [10]. Neste cálculo várias constantes de força foram ajustadas manualmente. Para a espécie de simetria A_g as constantes força ajustadas manualmente foram $f_{3,6}, f_{3,7}, f_{3,8}, f_{3,9}, f_{4,8}, f_{4,9}, f_{5,8}, f_{5,9}, f_{6,8}, f_{6,9}, f_{7,8}, f_{7,9}, f_{8,9}$ e $f_{9,9}$. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas para esta espécie de simetria foi de 3,49 cm^{-1} . Para a espécie de simetria B_q a constante de força $f_{11,11}$ foi ajustada manualmente no cálculo. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas foi de $1,31 \text{ cm}^{-1}$. Para a espécie A_u a constante de força de interação $f_{14,16}$ e a constante de força diagonal $f_{16,16}$ foram ajustadas manualmente. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas foi de 0,96 cm⁻¹. Para a espécie de simetria B_u as constantes de força de interação

	Ta	ubela 4.	.32: Cai	mpo de :	força do	dímero o	lo ácido	fórmico	
A_g	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9
f_1	4.716	-	-	-	-	-	-	-	-
f_2		5.046	-	-	-	-	-	-	-
f_3			11.410	-0.505	0.302	1.657^{*}	0.233^{*}	-0.061*	-0.016*
f_4				0.665	-0.013	0.300	-0.199	-0.030*	0.003^{*}
f_5					0.622	-0.198	0.075	-0.010*	-0.002*
f_6						7.731	0.312	-0.028*	0.015^{*}
f_7							1.086	-0.051*	0.006^{*}
f_8								0.325	0.209^{*}
f_9									0.736^{*}
B_g	f_{10}	f_{11}	f_{12}		A_u	f_{13}	f_{14}	f_{15}	f_{16}
f_{10}	0.659	-0.002	0.048		f_{13}	0.668	0.056	-0.011	0.054
f_{11}		0.102^{*}	-0.006		f_{14}		0.083	-0.016	-0.020*
f_{12}			0.044		f_{15}			0.081	0.004
					f_{16}				0.025^{*}
B_u	f_{17}	f_{18}	f_{19}	f_{20}	f_{21}	f_{22}	f_{23}	f_{24}	
f_{17}	4.865	-	-	-	-	-	-	-	
f_{18}		4.682	-	-	-	-	-	-	
f_{19}			12.806	-0.607	0.714^{*}	1.051^{*}	-0.456	-0.401	
f_{20}				0.990	0.001	0.323	0.009	-0.004	
f_{21}					0.614	-0.184*	0.042^{*}	-0.033	
f_{22}						6.624	0.048	-0.636	
f_{23}							1.578^{*}	-0.159	
f_{24}								0.478	

Unidades estão em md/Å, mdÅ/rad² e md/rad para as constantes de força de estiramentos, deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente * constantes de força mantidas fixas

 $f_{19,21}$, $f_{19,22}$, $f_{21,22}$, $f_{21,23}$ e a constante de força diagonal $f_{23,23}$ foram ajustadas manualmente. A diferença média entre as freqüências observadas e calculadas foi de 4,27 cm⁻¹. Se estivessem disponíveis mais freqüências experimentais de outras espécies isotópicas seria possível de se liberar mais constantes de força para o ajuste. Porém, não foram encontrados medidas para outras espécies isotópicas.

4.6.2 Cálculo dos campos de força harmônicos e das freqüências harmônicas

A média dos coeficientes de correção de anarmonicidade do *trans*-ácido fórmico foram aplicados às espécies de simetria $A_g \in B_u$ do campo de força do dímero para a reprodução do campo de força harmônico e das freqüências harmônicas. Também, foi realizada a correção de anarmonicidade pelo método de Dennison para estas freqüências. Neste caso, as freqüências $\tilde{\nu}_8 \in \tilde{\nu}_9$ para a espécie de simetria $A_g \in \tilde{\nu}_{24}$ para a espécie de simetria B_u não foram corrigidas à anarmonicidade porque não foram encontrados coeficientes de Dennison para estas modos. Devido a esta dificiculdade foi sugerido os coeficientes de 1,040 para $C_{S_{\nu_O...HO}} \in 1,060$ para $C_{S_{\delta_O...HO}}$. Estes coeficientes foram escolhidos porque reproduziam aproximadamente as freqüências harmônicas obtidas pelo cálculo teórico. Não foram considerados coeficientes

nulos para estas coordenadas porque desconsideraria a correção de anarmonicidade sobre as constantes de força fora-da-diagonal relacionadas à estas coordenadas. Isto seria refletido nas constantes de força harmônicas e conseqüentemente nas freqüências harmônicas e não seria reproduzido resultados confiáveis. Os coeficientes do atual método para o trans-ácido fórmico foram aplicados nas constantes de força do dímero que eram correspondentes entre ambas as moléculas. A ordem dos coeficientes não agrupados e os seus valores são: $C_{S_{OH}} =$ $1,103, C_{S_{CH}} = 1,092, C_{S_{C=O}} = 1,032, C_{S_{CO}} = 1,063, C_{S_{COH}} = 1,112, C_{S_{OCO}} = 1,025, C_{S_{OCH}} = 1,012, C_$ 1,063, $C_{S_{\nu_{O...HO}}} = 1,040$ e $C_{S_{\delta_{O...HO}}} = 1,060$. Para os coeficientes agrupados a ordem e os valores é a seguinte: C_1 representa o agrupamento dos coeficientes $C_{S_{CH}}$, $C_{S_{OH}}$ e $C_{S_{COH}}$ e tem um valor de 1,099; C_2 representa o agrupamento dos coeficientes $C_{S_{C=O}}$ e $C_{S_{OCO}}$ e tem um valor de 1,033; C_3 representa o agrupamento dos coeficientes $C_{S_{HCO}}$, $C_{S_{C-O}}$, $C_{S_{\nu O...HO}}$ e $C_{S_{\delta O\dots HO}}$ e tem um valor de 1,057. As partes do campo de força A_g e B_u da análise de coordenadas normais dos coeficientes não agrupados e dos coeficientes agrupados podem ser vistos na Tabela 4.33. O campo de força da análise de coordenadas normais esta sendo apresentado nesta Tabela apenas para mostrar o efeito da correção de anarmonicidade. Pode ser visto nesta Tabela que o efeito dos coeficientes de correção de anarmonicidade é aumentar o módulo das constantes de força sem alterar os seus sinais. O aumento nas constantes de força não é demasiadamente grande, mas pode claramente ser percebido. Se fosse utilizado um coeficiente de correção de anarmonicidade menor do que 1,000 as constantes de força que recebem a aplicação deste coeficiente poderão fornecer constantes de força harmônicas menores. Provavelmente, a constante de força diagonal harmônica seria menor do que a constante de força da análise de coordenadas normais. No entanto, para as constantes de força harmônicas fora-da-diagonal tal afirmação pode não ser verdadeira, isto porque, este termo depende de outro coeficiente que pode ter valor elevado. A aplicação dos coeficientes agrupados não está causando grandes alterações nos campos de força quando comparado ao campo de força dos coeficientes não agrupados. Isto torna coveniente a aplicação destes coeficientes agrupados a outras moléculas quando se tem conhecimento da anarmoncidade dos modos normais de vibração.

Na literatura não foi encontrado a correção de anarmonicidade das freqüências experimentais para o dímero do ácido fórmico pelo método de Dennison e por nenhum outro método. Neste sentido, o atual trabalho também realizou a correção de anarmonicidade pelo método de Dennison com os coeficientes do *trans*-ácido fórmico. As Tabelas 4.34, 4.35, 4.36, 4.37 e 4.38 contém as freqüências harmônicas para as moléculas de (HCOOH)₂, (HCOOD)₂, (DCOOH)₂ e (DCOOD)₂ por esta correção de anarmonicidade, com os coeficientes não agrupados e com os coeficientes agrupados para as espécies de simetria A_g e B_u . Para a molécula de (HCOOH)₂ também contém as freqüências harmônicas calculadas teoricamente no nível

		A_g				B_u	
	anal. coord.	NA	А	anal. coord	NA	А	
$f_{1,1}$	4,716	5,150	5,183	$f_{17,17}$	4,864	5,366	5,347
$f_{1,2}$	-	-	-	$f_{17,18}$	-	-	-
$f_{1,3}$	-	-	-	$f_{17,19}$	-	-	-
$f_{1,4}$	-	-	-	$f_{17,20}$	-	-	-
$f_{1.5}$	-	-	-	$f_{17,21}$	-	-	-
$f_{1.6}$	-	-	-	$f_{17,22}$	-	-	-
$f_{1.7}$	-	-	-	$f_{17,23}$	-	-	-
$f_{1.8}$	-	-	-	$f_{17,24}$	-	-	-
f1 9	-	_	-	f18.18	4.681	5.112	5.145
$f_{2,2}$	5,046	5,566	5,546	$f_{18,19}$	-	-	-
f2 3	-	, _	-	f18 20	-	-	-
$f_{2,4}$	-	_	-	f18 21	-	-	-
f2 5	-	_	_	f18.22	_	_	-
12,5 f2.6	-	-	-	f _{18 23}	-	_	-
$f_{2,0}$	-	-	-	$f_{18,24}$	-	_	-
12,1 f2.8	_	_	_	f10.10	12.806	13.216	13.229
f2.0	_	-	-	$f_{10,20}$	-0.607	-0.650	-0.647
12,9 f2 2	11.410	11.775	11.787	$f_{10,21}$	0.714	0.748	0.746
13,3 f2 1	-0.505	-0.541	-0.538	$f_{10,22}$	1.051	1,100	1,100
13,4 f2 5	0.302	0.316	0.316	$f_{10,22}$	-0.456	-0.469	-0.471
13,5 f2 c	1,657	1,736	1,732	$f_{10,22}$	-0.401	-0.416	-0.419
13,0 f2 7	0.223	0.230	0.231	f20.20	0,990	1 101	1 088
13,1 f2 0	-0.061	-0.063	-0.064	f20,20	0.001	0.002	0.002
13,8 f2.0	-0.016	-0.017	-0.017	f20,21	0.323	0.352	0.349
J 3,9 f 4 4	0.665	0 739	0.731	f20,22	0,020	0.010	0,049
14,4 f1 r	-0.013	-0.014	-0.014	f20,23	-0.004	-0.005	-0.005
14,5 f4.c	0,300	0.326	0.324	fo1 01	0.614	0.653	0.649
J4,6 f4 7	-0.199	-0.212	-0.212	fo1 00	-0.184	-0.196	-0.195
14,1 f10	-0.030	-0.032	-0.032	fo1 02	0.042	0.044	0.044
J4,8 f4.0	0.003	0.003	0.002	J21,23	-0.032	-0.034	-0.034
J4,9 f= =	0,000	0,662	0,658	J21,24	6 624	7 042	7 002
јэ,э f= с	_0 198	-0.210	-0.200	J 22,22	0.048	0.050	0.050
јэ,0 fr д	0.075	0.078	0.078	J 22,23	-0.636	-0.669	-0.672
15,7 fr o	-0.010	-0.011	-0.011	J22,24	1.578	1 618	1.630
15,8 fr o	-0,010	-0,011	-0.002	J23,23	_0 150	-0.164	-0.166
15,9 fo c	7 731	-0,002 8 218	8 172	J23,24	0.478	0 /07	0,100
16,6 fo =	0.312	0.210	0,112	$J_{24,24}$	0,410	0,431	0,000
J6,7 fo.o	0.012	0,525	0,520				
J6,8 fo.o	-0,026	-0,029 0.016	-0,029				
J6,9 f	1.086	1 119	1 1 2 1				
J7,7 f	1,000	1,113	1,121				
J7,8 f	-0,001	-0,003	-0,003				
J7,9 fc -	0,000	0,000	0,000				
J8,8 f	0,320	0,000	0,343				
J8,9 fc -	0,209	0,220	0,221				
$_{J9,9}$	0,730	0,781	0,778				

Tabela 4.33: Campos de Força Harmônicos do dímero do ácido fórmico

Unidades estão em md/Å, mdÅ/rad² e md/rad para as constantes de força de estiramentos, deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente anal. coord. = campo de força da análise de coordenadas normais. NA = campo de força harmônico dos coefientes não agrupados.

 $\mathbf{A}=\operatorname{campo}$ de força harmônico dos coeficientes agrupados.

A_g	Este trabalho	Este trabalho	Dennison	Teórico
	NA	А	\mathbf{C}	
ω_1	3229,21	3224,79	-	3330,98**
ω_2	3083, 49	3093,22	3085,79	3136,60
ω_3	1702,87	1702,31	1701,70	1732,73
ω_4	1476, 83	1471,52	$1478,\!54$	1487, 15
ω_5	1417,09	1414,26	1418,53	$1404,\!67$
ω_6	1259,50	1255,86	1250, 39	1238,58
ω_7	695, 37	697,40	$693,\!60$	675, 82
ω_8	199,67	200,80	*	198,38
ω_9	161,03	160,93	*	$165,\!30$

Tabela 4.34: Freqüências harmônicas do $(HCOOH)_2$ espécie de simetria A_q

 ${\rm NA}={\rm freqüências}$ calculadas com coeficientes não agrupados.

A = freqüências calculadas com coeficientes agrupados.

C = calculadas pelo método de Dennison neste trabalho.

- freqüência não observada experimentalmente.

* freqüências que não foram encontrados coeficientes de correção de Dennison.

** freqüência harmônica teórica $\tilde{\nu}_1$ com resultado mais elevado que as outras harmônicas.

de teoria $CCSD/aug-cc-PVDZ^2$.

Pode ser visto que as freqüências harmônicas dos coeficentes não agrupados e dos coeficientes agrupados são muito próximas, e assim como no caso dos campos de força harmônicos, o método também reproduz resultados satisfatórios em relação aos coeficientes agrupados para as freqüências harmônicas. Quando estas freqüências são comparadas com as freqüências harmônicas de Dennison três delas foram mais distantes que as freqüências harmônicas dos coeficientes não agrupados e agrupados. Estas freqüências são ω_{20} , para a molécula $(\text{HCOOH})_2$, ω_{17} para as moléculas $(\text{HCOOD})_2$ e $(\text{DCOOD})_2$, todas para a espécie simetria B_u e podem ser vistas nas Tabelas 4.35, 4.36 e 4.38. A freqüência ω_{20} possui a maior contribuição da coordenada de simetria S_{OCH} e a freqüência ω_{17} da coordenada de simetria S_{OH} . Isto pode ser devido ao cálculo do campo de força que considerou estas freqüências com peso zero. Em relação aos demais resultados o método proposto esta reproduzindo aproximadamente com a mesma qualidade as freqüências harmônicas de Dennison. Os coeficientes 1,040 e 1,060 estão proporcionando reproduzir freqüências harmônicas aproximadamente semelhantes às freqüências harmônicas dos cálculos teóricos. Em relação aos cálculos teóricos referente a molécula de (HCOOH)₂, as freqüências $\omega_1 \in \omega_{17}$ forneceram resultados mais elevados quando comparadas com aquelas do método de Dennison. Uma suposição para a diferença entre estas freqüências pode ser que, o cálculo teórico esta considerando a interação entre o hidrogênio da ligação OH de uma unidade de monômero com o oxigênio da ligação C=O da outra unidade de monômero. Esta interação pode estar alterando a função potencial desta ligação e provavelmente tornando esta freqüência mais anarmônica. Este efeito não ocorre

²Este cálculo foi realizado pelo aluno de doutorado Luciano N. Vidal e os resultados obtidos foram apresentados XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica [52]

B_u	Este trabalho	Este trabalho	Dennison	Teórico
	NA	А	\mathbf{C}	
ω_{17}	3228,41	3225,09	$3253,\!62$	$3411,96^{**}$
ω_{18}	3079, 15	3088,88	3074,85	3133,76
ω_{19}	1781,86	1782,94	1779, 17	1789,44
ω_{20}	1450, 31	1445,04	1425, 24	$1461,\!37$
ω_{21}	1421,94	$1416,\!65$	$1500,24^{***}$	1400,70
ω_{22}	1263, 89	1260,76	1254, 42	1245,97
ω_{23}	711,81	713,38	711,96	702,28
ω_{24}	256, 37	258,23	*	$255,\!67$

Tabela 4.35: Freqüências harmônicas do $(HCOOH)_2$ espécie de simetria B_u

NA freqüências calculadas com coeficientes não agrupados.

A freqüências calculadas com coeficientes agrupados.

C calculadas pelo método de Dennison neste trabalho.

* freqüências que não foram encontrados coeficientes de correção de Dennison.

** freqüência harmônica teórica $\tilde{\nu}_{17}$ com resultado mais elevado que as outras harmônicas.

*** freqüência experimental $(\tilde{\nu}_{21})$ foi considerado com peso zero no cálculo do campo de força.

Tabela 4.36: Freqüências harmônicas do (HCOOD)_2 para as espécies de simetria ${\cal A}_g$ e ${\cal B}_u$

A_q	Este trabalho	Este trabalho	Dennison	B_u	Este trabalho	Este trabalho	Dennison
5	NA	А	\mathbf{C}		NA	А	\mathbf{C}
ω_1	2352,36	2349,03	2394, 34	ω_{17}	2347,58	2345,05	2409,49***
ω_2	$3083,\!64$	3093,39	3088, 34	ω_{18}	3079,09	3088, 82	3072,44
ω_3	1696, 18	$1695,\!80$	$1694,\!60$	ω_{19}	1776,03	1777,28	1778, 15
ω_4	1100,94	1097,01	1096, 43	ω_{20}	1432,21	1428,09	1431, 11
ω_5	1421,08	1418,02	1427, 29	ω_{21}	1092,89	1087,52	1072,40
ω_6	1295,51	1292,75	$1298,\!60$	ω_{22}	1297,08	1295,51	1296,44
ω_7	639,71	641,10	640,56	ω_{23}	663, 69	664,60	664,02
ω_8	198,73	199,80	*	ω_{24}	249,04	250,84	*
ω_9	158,47	158,43	*				

NA freqüências calculadas com coeficientes não agrupados.

A freqüências calculadas com coeficientes agrupados.

C calculadas pelo método de Dennison neste trabalho.

* freqüências que não foram encontrados coeficientes de correção de Dennison.

*** a freqüência experimental desta harmônica $(\tilde{\nu}_1)$ foi considerada com peso zero no cálculo do campo de força.

Tabela 4.37: Freqüências harmônicas do (DCOOH)_2 para as espécies de simetria A_g e B_u

A_{q}	Este trabalho	Este trabalho	Dennison	B_u	Este trabalho	Este trabalho	Dennison
	NA	А	\mathbf{C}		NA	А	\mathbf{C}
ω_1	3228,98	3224,54	3247, 29	ω_{17}	3228,25	3224,93	3247, 29
ω_2	2305, 23	2312, 13	2284,71	ω_{18}	2322,75	$2329,\!64$	2302,10
ω_3	1682,30	1681,95	1674,22	ω_{19}	1752,24	1753,01	1758,79
ω_4	1448,42	$1443,\!48$	1447, 19	ω_{20}	1026, 16	1023, 45	1019,88
ω_5	1027,57	$1024,\!80$	1016,85	ω_{21}	1421,00	1414,51	1421,06
ω_6	1271,57	1268,02	1266,78	ω_{22}	1269,35	1266, 43	1276,06
ω_7	685, 88	687,92	688,50	ω_{23}	707, 57	709,18	708,90
ω_8	197, 45	198,56	*	ω_{24}	250,36	252,17	*
ω_9	160, 36	160, 26	*				

NA freqüências calculadas com coeficientes não agrupados.

A freqüências calculadas com coeficientes agrupados.

C calculadas pelo método de Dennison neste trabalho.

* freqüências que não foram encontrados coeficientes de correção de Dennison.

Tabela 4.38: Freqüências harmônicas do (DCOOD)₂ para as espécies de simetria A_g e B_u

A_g	Este trabalho	Este trabalho	Dennison	B_u	Este trabalho	Este trabalho	Dennison
	NA	А	С		NA	А	\mathbf{C}
ω_1	2356, 14	2353,71	-	ω_{17}	2351,11	2350, 17	2419,24***
ω_2	2300,03	2306,08	2287,70	ω_{18}	2318,03	2323, 34	2304,24
ω_3	1670, 17	1670, 24	1678,90	ω_{19}	1742,80	1743,89	1754,23
ω_4	1118,06	1114,38	1117,76	ω_{20}	1017, 13	1014,09	1008, 31
ω_5	1015,58	$1012,\!61$	1012,25	ω_{21}	1103,44	1098,43	$1091,\!64$
ω_6	1281,03	$1278,\!67$	1287, 37	ω_{22}	$1284,\!68$	1283,05	1283, 25
ω_7	$633,\!05$	634,49	636, 48	ω_{23}	660,79	661,76	654, 84
ω_8	196,53	197,58	*	ω_{24}	243,31	245,06	*
ω_9	157,87	157,84	*				

NA freqüências calculadas com coeficientes não agrupados.

A freqüências calculadas com coeficientes agrupados.

C calculadas pelo método de Dennison neste trabalho.

- freqüência não observada experimentalmente.

* freqüências que não foram encontrados coeficientes de correção de Dennison.

*** a freqüência experimental desta harmônica $(\tilde{\nu}_1)$ foi considerada com peso zero no cálculo do campo de força.

no *trans*-ácido fórmico já que não ocorre nenhuma ligação de hidrogênio nesta molécula. Se fosse utilizado um coeficiente de correção de anarmonicidade mais elevado seria reproduzido a freqüência harmônica teórica, mas o objetivo deste trabalho não é reproduzir as freqüências harmônicas teóricas e sim desenvolver um novo método de correção de anarmonicidade a partir dos resultados experimentais.

4.7 Cis-ácido fórmico

4.7.1 Cálculo do campo de força

O cis-ácido fórmico também pertence ao grupo pontual C_S com nove modos de vibrações normais, $\Gamma_{vib} = 7A' + 2A''$. A estrutura pode ser vista Figura 4.3, os parâmetros geométricos determinados pela técnica de microondas [32] na Tabela 4.39 e as coordenadas internas de simetria na Tabela 4.40. Como demonstrado nas referências [16,19,20] o cis-ácido fórmico se



Figura 4.3: Estrutura do cis-ácido fórmico

Tal	pela	4.39:	Geometria	[16]	do	cis-ácido	fórmico
-----	------	-------	-----------	------	----	-----------	---------

	Geometria
r_1	$r_{OH} = 0,9555(53)$ Å
r_2	$r_{CH} = 1,1050(43)$ Å
r_3	$r_{C=O} = 1,1945(31)$ Å
r_4	$r_{C-O} = 1,3520(28)$ Å
α	< (COH) = 109,68(44)°
β	$<(OCO) = 122,12(37)^{\circ}$
γ_1	$< (O=CH) = 123,23(58)^{\circ}$
γ_2	< (OCH) = 114,64(56)°

-

Tabela 4.40: Coordenadas Internas de Simetria do *cis*-ácido fórmico Coordenada de Simetria Descrição

Coordenada de Simetria	Descrição
A'	
$S_1 = \Delta r_1$	ν_{OH}
$S_2 = \Delta r_2$	ν_{CH}
$S_3 = \Delta r_3$	$\nu_{C=O}$
$S_4 = \Delta r_4$	ν_{CO}
$S_5 = \Delta \alpha$	δ_{COH}
$S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\beta - \Delta\gamma_1 - \Delta\gamma_2)$	δ_{OCO}
$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Delta \gamma_1 - \Delta \gamma_2 \right)$	δ_{CH}
A" * -	
$S_8 = \Delta \omega$	CH fora-do-plano
$S_9 = \Delta \tau$	torção aixo CO

apresenta na natureza em uma abundância muito menor que o rotâmero *trans*-. Esta pequena abundância explica o fato do espectro vibracional desta molécula ainda não ter sido observado

experimentalmente em fase gasosa. Entretanto, utilizando a técnica de moléculas presas em matriz de argônio tornou possível a observação dos espectros vibracionais no infravermelho das espécies *cis*-HCOOH e *cis*-DCOOH. A Tabela 4.41 contém as freqüências fundamentais para estas espécies isotópicas. Os modos normais de vibração são compostos pelo movimento

		HCOOH	DCOOH
A'	Descrição		
$\tilde{\nu}_1$	estiramento OH	3616.55	3615.70
$\tilde{\nu}_2$	estiramento $CH(D)$	2897.90	2183.50
$\tilde{\nu}_3$	estiramento C=O	1807.45	1778.70
$\tilde{\nu}_4$	deformação OCH	1391.80	962.40
$\tilde{\nu}_5$	estiramento CO	1246.15	1236.70
$\tilde{\nu}_6$	deformação COH	1105.95	1143.40
$\tilde{\nu}_7$	deformação OCO	662.30	655.20
A"			
$\tilde{\nu}_8$	deformação CH fora-do-plano	-	-
$\tilde{\nu}_9$	torcão COH	504.10	500.70

Tabela 4.41: Freqüências fundamentais do cis-HCOOH e cis-DCOOH da refe rência [19]

de várias coordenadas de simetria. A descrição proposta na Tabela 4.41 é com relação as coordenadas que mais contribuem para a distribuição de energia potencial do campo de força da Tabela 4.42. Utilizando estes espectros e algumas constantes de força do trans-ácido fórmico foi calculado um campo de força simplificado para o rotâmero cis-. A Tabela 4.42 mostra este campo de força. A parte do campo de força relacionado a espécie de simetria A" não foi calculado. No caso da espécie de simetria A' as constantes de força diagonais foram mantidas fixas. Estas constantes de força foram selecionadas para serem próximas àquelas do trans-ácido fórmico. A diferença média entre as freqüências calculadas e observadas foi de 0,400 cm⁻¹. A descrição dos modos normais em termos da distribuição de energia potencial para a molécula de cis-HCOOH pode ser visto na Tabela A.17 do Apêndice A. Mesmo obtendo um bom ajuste de freqüências, o campo de força seria melhor calculado se estivessem disponíveis as freqüências fundamentais de outras moléculas isotópicas. Se estas estivessem disponíveis poderia ser liberado mais constantes de força havendo mais liberdade no ajuste de freqüências. Foi observado algumas diferenças em termos da distribuição de energia potencial entre o cis- e trans-ácido fórmico na região de freqüências entre 1300 à 1000 cm⁻¹. No caso do *cis*-ácido fórmico a freqüências mais elevada de 1246,15 cm⁻¹ possue a maior influência da coordenada de simetria S_{COH} , no caso de qualquer campo de força do trans-ácido fórmico das freqüências em fase gasosa a maior freqüência de 1248,67 cm⁻¹ possue maior influência da coordenada de simetria S_{CO} . Para a menor freqüência nesta região no caso do *cis*-ácido fórmico, por volta de 1105,95 $\rm cm^{-1}$, a influência foi maior para a coordenada de simetria S_{COH} , já para o trans, freqüência por volta de 1109,20 cm⁻¹, a influência foi maior para a coordenada de simetria S_{CO} . O que pode ser percebido no cálculo deste campo de força é que a freqüência que possui a maior influência da coordenada S_{CO} do *cis*-ácido fórmico é

Tabela 4.42: Campo de força do *cis*-ácido fórmico

	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f_7	f_8	f_9
f_1	7,299*	-	-	-	-	-	-		
f_2		$4,532^{*}$	-	-	-	-	-		
f_3			12,709*	0,480	0,398	0,529	0,233		
f_4				6,713*	0,529	-0,055	-0,211		
f_5					0,569*	0,162	0,018		
f_6						1,509*	-0,024		
f_7							0,630*		
f_8								**	**
f_9									**

Unidades estão em md/Å, mdÅ/rad² e md/rad para as constantes de força de estiramentos, deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente - = constantes de força consideradas nulas

* =constantes de força mantidas fixas

** =constantes de força não calculadas da espécie de simetria A"

muito próxima da freqüência que possui a maior influência da coordenada S_{COH} do transácido formico, e a freqüência mais influênciada pela coordenada S_{COH} do cis-ácido fórmico é muito próxima da freqüência mais influênciada pela coordenada S_{CO} do trans-ácido fórmico. Experimentalmente foi observado que a maior freqüência do cis-ácido fórmico e a menor freqüência trans-ácido fórmico eram as que possuiam maior intensidade. A menor freqüência do cis-ácido fórmico e a maior freqüência do trans-ácido fórmico eram as menos intensas. Melhores conclusões sobre os cálculos dos campos de força e a descrição dos modos normais de vibração do cis-ácido fórmico poderão ser obtidas quando estiverem disponibilizadas as freqüências fundamentais de outras espécies isotópicas.

4.7.2 Cálculo dos campos de força harmônicos e das freqüências harmônicas

A média dos coeficientes de correção de anarmoncidade agrupados e não agrupados obtidos para o *trans*-ácido fórmico foram aplicados ao campo de força do *cis*-ácido fórmico para a reprodução do campo de força harmônico e das freqüências harmônicas. As frequências harmônicas foram reproduzidas para as espécies isotópicas de *cis*-HCOOH, *cis*-DCOOH, *cis*-HCOOD *cis*-DCOOD. Para os dois primeiros isotopômeros também foi realizada a correção de anarmonicidade pelo método de Dennison com os coeficientes de correção de anarmonicidade obtidos para o *trans*-ácido fórmico. Os campos de força harmônicos do *cis*-ácido fórmico podem ser vistos na Tabela 4.43. As diferenças entre o campo de força das freqüências experimentais e os campos de força harmônicos é com relação aos valores das constantes de força. Os campos de força harmônicos apresentam constantes de força com módulos maiores que o campo de força da análise de coordenadas normais, no entanto, não ocorre troca de sinais

	frea, exper.	coef. não-agru.	coef. agru.
A'			
f_{11}	7,294	8,045	8,016
f_{12}	-	-	-
f_{13}	-	-	-
f_{14}	-	-	-
f_{15}	-	-	-
f_{16}	-	-	-
f_{17}	-	-	-
f_{22}	4,532	4,949	4,980
f_{23}	-	-	-
f_{24}	-	-	-
f_{25}	-	-	-
f_{26}	-	-	-
f_{27}	-	-	-
f_{33}	12,709	13,115	13,128
f_{34}	0,479	0,502	0,501
f_{35}	0,398	0,426	0,424
f_{36}	0,529	0,544	0,547
f_{37}	0,234	0,245	0,244
f_{44}	6,713	7,136	7,096
f_{45}	0,529	0,575	0,570
f_{46}	-0,055	-0,057	-0,058
f_{47}	-0,211	-0,225	-0,223
f_{55}	0,569	0,633	0,625
f_{56}	0,163	0,173	0,173
f_{57}	0,018	0,019	0,019
f_{66}	1,509	1,546	1,558
f_{67}	-0,024	-0,026	-0,026
f_{77}	0,630	$0,\!670$	0,666
A"		-te	-te
f_{88}	*	*	*
f_{89}	*	*	*
f_{99}	*	*	*

Tabela 4.43: Campos de força Harmônicos do cis-ácido fórmico

Unidades estão em md/Å, mdÅ/rad² e md/rad para as constantes de força de estiramentos, deformações de ângulos e interações entre estiramentos e deformações de ângulo, respectivamente freq. exper. = campo de força das freqüências experimentais.

coef. não-agru. = campo de força harmônico com os coerficientes não agrupados.

coef. agru. = campo de força harmônico com os coeficientes agrupados.

* constantes de força da espécie de simetria A" não calculadas.

A^{\prime}	Descrição*	Este trabalho	Este trabalho	Dennison	$\operatorname{Refer}^{\hat{a}}$	Teóricas
		NA	А	С		
ω_1	estiramento OH	$3797,\!68$	$3797,\!68$	3815,46	3806,9	3830,85
ω_2	estiramento CH	3026,57	3026,57	3032,36	3018,7	3046,70
ω_3	estiramento C=O	1842,60	1842,60	1841,79	1835,3	1861,02
ω_4	deformação OCH	1430, 42	1430,42	1436,06	1420,2	1422,06
ω_5	estiramento CO	1282,51	1282,51	1283,41	1265,1	1115,76*
ω_6	deformação COH	1156,97	1156,97	1155, 61	$1122,8^*$	$1306,97^*$
ω_7	deformação OCO	675, 81	675,81	675, 55	675,8	654,75
$A^{\prime\prime}$						
ω_8	-	-	-	-	-	1036, 68
ω_9	-	-	-	524,26	519,7	505,90

Tabela 4.44: Freqüências harmônicas do *cis*-HCOOH calculadas com os coeficientes não agrupados e agrupados

 ${\rm NA}={\rm freqüências}$ calculadas com coeficientes não agrupados

 $\mathbf{A}=\mathbf{f}\mathbf{r}\mathbf{e}\mathbf{q}\ddot{\mathbf{u}}\hat{\mathbf{e}}\mathbf{n}\mathbf{c}\mathbf{i}\mathbf{a}\mathbf{s}$ calculadas com coeficientes agrupados

 $\mathbf{C}=$ calculadas pelo método de Dennison neste trabalho

 a referência $\left[32\right]$

 * está é uma descrição aproximada de acordo com a distribuição de energia potencial do campo de força .

entre eles. Pode ser visto que o efeito dos coeficientes de correção de anarmonicidade é aumentar o módulo das constantes de força. Com relação aos campos de força dos coeficientes não agrupados e agrupados não houve diferenças significativas entre as constantes de força e ambos estão descrevendo de maneira aproximada a correção de anarmonicidade.

As Tabelas 4.44 e 4.45 comparam as freqüências obtidas pelo método de Dennison àquelas obtidas pelos coeficientes não agrupados e agrupados para as moléculas de *cis*-HCOOH e *cis*-DCOOH, respectivamente. A Tabela 4.44 também traz para a molécula de *cis*-HCOOH um conjunto de freqüências harmônicas encontradas na literatura [32] e um conjunto de freqüências calculadas teoricamente no nível de teoria CCSD/aug-cc-pVDZ³. A Tabela 4.46 contém as freqüências harmônicas para as moléculas cis-HCOOD e cis-DCOOD, respectivamente. As freqüências harmônicas dos coeficientes agrupados e não agrupados são de qualidade muito semelhantes demonstrando a conveniência da aplicabilidade dos coeficientes de correção de anarmonicidade agrupados. Estas freqüências harmônicas também concordam com a correção anarmonicidade realizada pelo método de Dennison proposto neste trabalho. Todos estes três conjuntos de freqüências se originam de uma mesma fonte, que são os coeficientes de correção de anarmonicidade de Dennison obtidos para o trans-ácido fórmico. Isto demonstra que tanto o método de Dennison como o método proposto fornecem freqüências harmônicas muito próximas, no entanto, em relação ao método de Dennison o atual método fornece mais informações com respeito ao campo de força molecular. A referência [32] também realizou a correção a correção de anarmonicidade pelo método de Dennison, mas, os coeficientes de

³Este cálculo foi realizado pela gentileza do aluno de doutorado Luciano N. Vidal

Tabela 4.45: Freqüências harmônicas do cis-DCOOH

A'	Descrição*	Este trabalho	Este trabalho	Dennison
		NA	А	\mathbf{C}
ω_1	estiramento OH	$3797,\!67$	3797,67	3814,56
ω_2	estiramento CD	2274,87	2274,87	2259,84
ω_3	estiramento C=O	1815, 48	1815, 48	1812,49
ω_4	estiramento CO	1268, 68	1268, 68	$1273,\!68$
ω_5	deformação COH	1198,78	1198,78	1194,74
ω_6	deformação OCD	994,02	994,02	983,56
ω_7	deformação OCO	669,90	669,90	668,30
$A^{\prime\prime}$				
ω_8	-	-	-	-
ω_9	-	-	-	520, 59

 $\mathbf{N}\mathbf{A}=\mathbf{f}\mathbf{r}\mathbf{e}\mathbf{q}\mathbf{\ddot{u}}\mathbf{\hat{e}}\mathbf{n}\mathbf{c}\mathbf{i}\mathbf{a}\mathbf{s}$ calculadas com coeficientes não agrupados

A = freqüências calculadas com coeficientes agrupados

 $\mathbf{C}=\operatorname{calculadas}$ pelo método de Dennison neste trabalho

 \ast descrição aproximada de acordo com a distribuição de energia potencial do campo de força .

correção de anarmonicidade eram diferentes. A freqüência mais discordante desta Referência com a do atual trabalho é a freqüência $\tilde{\nu}_6$ com um menor resultado. A coordenada de simetria S_{COH} é a que mais contribui para esta freqüência de acordo com a distribuição de energia potencial. As demais freqüências forneceram resultados aproximados. Em relação aos resultados teóricos as freqüências $\tilde{\nu}_5$ e $\tilde{\nu}_6$ não concordam com nenhuma das correções de anarmonicidades anteriores. $\tilde{\nu}_5$ possui a maior contribuição da coordenada de simetria S_{CO} e $\tilde{\nu}_6$ da coordenada de simetria S_{COH} . Neste caso, a freqüência $\tilde{\nu}_5$ teórica é mais próxima das freqüências de $\tilde{\nu}_6$ das outras fontes. Assim também ocorre para a freqüência $\tilde{\nu}_6$ teórica que é mais próxima das freqüências $\tilde{\nu}_5$ das outras correções. Experimentalmente [19,20] tem sido proposto que a freqüência de $\tilde{\nu}_6$ possue um valor menor que a freqüência tilde ν_5 , o que está discordando dos cálculos teóricos. Para a molécula de DCOOH a correção de anarmonicidade entre os coeficientes agrupados, não agrupados e pela regra de Dennison também são muito próximas e concordam em seus resultados.

Os resultados para as moléculas *cis*-HCOOD e *cis*-DCOOD são uma proposta para a correção de anarmonicidade com os coeficientes adquirido do *trans*-ácido fórmico, visto que os espectros vibracionais experimentais não foram observados. Estes resultados poderão ser úteis para compreender a natureza anarmônica destas moléculas quando as medidas experimentais estiverem disponíveis. Mais conclusões sobre estes resultados poderão ser obtidas quando as medidas experimentais forem realizadas.

Tabela 4.46: Freqüências harmônicas cis-HCOOD e cis-DCOOD calculadas com os coeficientes não agrupados e agrupados

A'	Descrição*	HCOOD	HCOOD	DCOOD	DCOOD
		NA	А	NA	А
ω_1	estiramento OH	2769,73	2764,72	2769,75	2764,74
ω_2	estiramento CH	3026,58	3036, 16	$2274,\!64$	2281,44
ω_3	estiramento $C=O$	1841,76	1841, 21	1814,96	1814,72
ω_4	deformação OCH	1429,56	1425,08	1040,96	1037, 91
ω_5	estiramento CO	1269, 29	1267,86	1268, 28	1267,73
ω_6	deformação COH	922,20	919, 17	902,07	899,36
ω_7	deformação OCO	622,32	622,01	615,30	615,02
$A^{\prime\prime}$					
ω_8	-	-	-	-	-
ω_9	-	-	-	-	-

 $\mathbf{N}\mathbf{A}=\mathbf{f}\mathbf{r}\mathbf{e}\mathbf{q}\ddot{\mathbf{u}}\mathbf{\hat{e}}\mathbf{n}\mathbf{c}\mathbf{i}\mathbf{a}\mathbf{s}$ calculadas com coeficientes não agrupados

 $\begin{array}{l} A = \mbox{freqüências calculadas com coeficientes agrupados} \\ * \mbox{descrição aproximada de acordo com a distribuição de energia potencial do campo de força . } \end{array}$

Capítulo 5

Conclusão

Pode ser visto no atual trabalho que para a reprodução das freqüências harmônicas não necessita-se de campos de força muito prescisos. No entanto, estes campos de força devem descrever adequadamente os modos normais de vibração. A reprodução das freqüências harmônicas pode ser sugeridas mesmo que as freqüências fundamentais experimentais não sejam observadas, basta ter o campo de força da análise de coordenadas normais e os coeficientes de correção de anarmonicidade. O método proposto também fornece informações com relação a correção de anarmonicidade em termos dos campos de força e distribuição de energia potencial. O método de Dennison, que recentemente vêm sendo aplicado para a correção de anarmonicidade, corrige a anarmonicidade utilizando as freqüências fundamentais experimentais das espécies isotópicas, assim, ele não fornece as freqüências harmônicas se elas não forem observadas experimentalmente. Além disso, o método de Dennison não descreve as diferenças que ocorrem em termos da função potencial e do campo de força quando a correção de anarmonicidade é realizada. No atual método o agrupamento dos coeficientes de correção de anarmonicidade pela proximidade de seus resultados estão reproduzindo campos de força harmônicos e freqüências harmônicas de qualidade tão semelhante quanto ao dos coeficientes não agrupados. Também foi observado que, quando convém fazer simplificações nos campos de força para a realização dos cálculos, como a desconsideração de algumas constantes de força, as freqüências harmônicas são bem reproduzidas. Se os campos de força forem calculados com freqüências duvidosas ou perturbadas, as freqüências harmônicas, assim como os campos de força harmônicos, não serão os melhores reproduzidos. Este método e estes coeficientes também podem ser aplicados a outras moléculas com modos de vibração semelhantes. A maior dificuldade neste método é com relação a análise de coordenadas normais que, dependendo da molécula pode estar faltando freqüências experimentais e ser um pouco custoso calcular um campo de força que descreva satisfatoriamente os modos normais de vibração.
Referências Bibliográficas

- Herzberg, G. Molecular Spectra and Molecular Structure: II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules; Kriegar Publishing Company: Malabar, 1945.
- [2] Wilson Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. Molecular Vibrations; McGraw-Hill Book Company: New York, 1955.
- [3] Sala, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho; Editora Unesp: São Paulo, 1995.
- [4] Curtis, E. C. J Mol Spectrosc **1964**, 14, 279.
- [5] Curtis, E. C. J Mol Spectrosc **1964**, 14, 292.
- [6] D'yachenko, G. C. J Struct Chem **1993**, 34(1), 68.
- [7] Dennison, D. M. Rev Mod Phys **1940**, *12*, 175.
- [8] Hansen, G. E.; Dennison, D. M. J Chem Phys 1951, 20, 313.
- [9] Mallinson, P. D.; McKean, D. C. Spedtrochim Acta 1974, 30A, 1133.
- [10] Fernández, L. E.; Marigliano, A. C. G.; Varetti, E. L. Vibr Spectrosc 2005, 37, 179.
- [11] Scott, A. P.; Radom, L. J Phys Chem **1996**, 1000, 16502.
- [12] Ha, T. K.; Meyer, R.; Günthard, H. H. Chem Phys Lett 1978, 59(1), 17.
- [13] Yokoyama, I.; Miwa, Y.; Machida, K. J Phys Chem 1991, 95, 9740.
- [14] Demaison, J.; Herman, M.; Liéven, J. J Chem Phys 2007, 126, 164305.
- [15] Davis, R. W.; Robiette, A. G.; Gerry, M. C. L. J Mol Spectrosc 1980, 81, 93.
- [16] Bjarnov, E.; Hocking, W. H. Z Naturforsch A 1978, 33a, 610.
- [17] Almenningen, A.; Bastiansen, O.; Motzfeldt, T. Acta Chem. Scand 1969, 23, 2848.
- [18] Redington, R. L. J Mol Spectrosc. 1977, 65, 171.
- [19] Maçôas, E. M. S.; Lundell, J.; Pettersson, M.; Khriachtchev, L.; F, R.; Räsänen, M. J Mol Spectrosc 2003, 219, 70.
- [20] Pettersson, M.; Lundell, J.; Khriachtchev, L.; Räsänen, M. J Am Chem Soc 1997, 119, 11715.
- [21] Bertie, J. E.; Michaelian, K. H. J Chem Phys 1982, 76(2), 886.
- [22] Bertie, J. E.; Michaelian, K. H.; Eysel, H. H.; Hager, D. J Chem Phys 1986, 85(9), 4779.
- [23] Zielke, P.; Suhm, M. A. Phys Chem Chem Phys 2007, 9, 4528.
- [24] Georges, R.; Freytes, M.; Hurtmans, D.; Kleiner, I.; Auwera, J. V.; Herman, M. Chem Phys 2004, 305, 187.
- [25] Ito, F.; Nakagana, T. Chem Phys 2002, 277, 163.
- [26] Susi, H.; Scherer, J. R. Spectrochim Acta A 1969, 25, 1243.
- [27] Duncan, J. L.; McKean, D. C.; Mallison, P. D. J. Mol. Spectrosc. 1973, 45, 221.

- [28] Hase, Y. Quim Nova **2004**, 27(4), 664.
- [29] Bellet, J.; Deldalle, A.; Steenbeckeliers, C. S. G.; Wertheimer, R. J Mol Structure 1971, 9(65), 1971.
- [30] Kwei, G. H.; Jr, R. F. C. J Chem Phys 1960, 32, 1592.
- [31] Freytes, M.; Hurtmans, D.; Kassi, S.; Liéven, J.; Auwera, J. V.; Campargue, A.; Herman, M. Chem Phys 2002, 283, 47.
- [32] Baskakov, O. L.; Markov, I. A.; Alekseev, E. A.; Motiyenko, R. A.; Lohilahti, J.; Horneman, V.-M.; Winnewisser, B. P.; Medvedev, I. R.; Lucia, F. C. D. *Mol Structure* 2006, 795, 54.
- [33] Hisatsune, I. C.; Heicklen, J. Can J Spectroscop 1973, 18, 135.
- [34] Goh, K. L.; Teo, O. H. H.; Tan, T. L. J Mol Spectrosc 1999, 197, 322.
- [35] Tan, T. L.; Goh, K. L.; Ong, P. P.; Teo, H. H. J Mol Spectrosc 1999, 198, 110.
- [36] Goh, K. L.; Ong, P. P.; Tan, T. L.; Teo, H. H.; Wang, W. F. J Mol Spectrosc 1998, 191, 343.
- [37] Baskakov, O. I.; Büger, H.; Jerzembeck, W. J Mol Spectrosc 1999, 193, 33.
- [38] Millikan, R. C.; Pitzer, K. J Chem Phys 1957, 27, 1305.
- [39] Tan, T. L.; Ong, K. L. G. P. P.; Teo, H. H. J Mol Spectrosc 1999, 198, 387.
- [40] Goh, K. L.; Tan, P. P. O. T. L.; Wang, W. F.; Teo, H. H. J Mol Spectrosc 1998, 190, 125.
- [41] Goh, K. L.; Ong, P. P.; Tan, T. L.; Teo, H. H. Spectrochimica Acta Part A 1999, 55, 1309.
- [42] Baskakov, O. I.; Lohilahti, J.; Horneman, V. M. J Mol Spectrosc 2003, 219, 191.
- [43] Baskakov, O. I.; Alanko, S.; Koivusaari, M. J Mol Spectrosc 1999, 198, 40.
- [44] Goh, K. L.; Ong, P. P.; Teo, H. H.; Tan, T. L. Spectrochimica Acta Part A 2000, 56, 991.
- [45] Madeja, F.; Hecker, A.; Ebbinghaus, S.; Havenith, M. Spectrochimica Acta Part A 2003, 59, 1773.
- [46] Tan, T. L.; Goh, L.; Pong, P. P.; Teo, H. H. J Mol Spectrosc 1999, 195, 324.
- [47] Sengodan, V.; Srinivasacharya, K. G. Bull Soc Chim Belg 1979, 88, 13.
- [48] Millikan, R. C.; Pitzer, K. S. J Am Chem Soc 1958, 80, 3515.
- [49] Clague, D.; Novak, A. J Mol Structure 1970, 5, 149.
- [50] Carlson, G. L.; Witkowski, R. E.; Fateley, W. G. Spedtrochim Acta 1966, 22, 1117.
- [51] Afheim, I.; Hagen, G.; Cyvin, S. J. J Mol Structure 1971, 8, 159.
- [52] Sousa, M.; Vidal, L. N.; Hase, Y.; Vazquez, P. A. M. "Análise de Coordenadas Normais do dímero do ácido fórmico utilizando um campo de força CCSD", XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, MG, Novembro 2007.

Apêndice A

Distribuição de Energia Potencial **A.1**

A.1.1 Trans-ácido fórmico

Tabela A.1: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força A

		3	0 1	1			1	1	3
Obsd.	3570.50	2942.06	1776.83	1368.99	1248.67	1109.20	626.16	1033.47	640.72
Calc.	3583.70	2943.83	1776.97	1369.86	1249.00	1109.51	626.38	1036.54	643.96
ObsdCalc.	-13.20	-1.77	-0.14	-0.87	-0.33	-0.31	-0.22	-3.07	-3.24
S_{OH}	94.84	0.01	0.01	0.00	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.06	0.79	0.06	0.75	0.30	0.03	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.00	81.47	3.74	0.08	19.40	3.02	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	11.74	7.84	13.81	38.28	36.85	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.39	1.74	46.81	36.53	14.53	0.00	0.00
S_{OCO}	0.07	0.82	1.05	1.91	27.62	9.51	62.69	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.13	105.50	0.05	5.73	6.10	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.35	2.67
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.22	96.80

 $\begin{aligned} \delta_{\omega} &= \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} &= \text{movimento de torção OH} \end{aligned}$

Tabela A.2: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força B

Obsd.	3570.50	2942.06	1776.83	1368.99	1248.67	1109.20	626.16	1033.47	640.72
Calc.	3583.74	2943.73	1777.06	1369.79	1249.08	1109.59	626.56	1036.54	643.96
ObsdCalc.	-13.24	-1.67	-0.23	-0.80	-0.41	-0.39	-0.40	-3.07	-3.24
S_{OH}	99.84	0.01	0.01	0.00	0.13	0.01	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.06	0.83	0.05	0.74	0.27	0.04	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.06	87.13	3.53	0.05	16.55	0.78	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	10.58	7.40	15.47	41.11	32.68	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.31	1.73	46.00	37.99	13.88	0.00	0.00
S_{OCO}	0.07	0.77	1.00	1.56	25.65	7.59	67.64	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.20	105.64	0.01	5.03	5.52	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.35	2.57
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.22	96.80

 $\begin{aligned} \delta_{\omega} &= \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} &= \text{movimento de torção OH} \end{aligned}$

Tabela A.3: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força C

Obsd.	3570.50	2942.06	1776.83	1368.99	1248.67	1109.20	626.16	1033.47	640.72
Calc.	3583.78	2943.63	1777.13	1369.75	1249.16	1109.70	626.81	1036.54	643.96
ObsdCalc.	-13.28	-1.57	-0.30	-0.76	-0.49	-0.50	-0.65	-3.07	-3.24
S_{OH}	99.84	0.01	0.00	0.00	0.13	0.01	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.06	0.87	0.04	0.73	0.23	0.05	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.13	93.55	3.24	0.01	12.89	0.01	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	9.24	6.79	17.08	44.47	29.34	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.19	1.72	45.24	39.47	13.50	0.00	0.00
S_{OCO}	0.07	0.73	0.95	1.27	24.03	6.03	72.38	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.32	105.59	0.00	4.26	5.19	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.35	2.67
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.22	96.80
			$\delta - mov$	imento for	a do plano.	CH			

 $\delta_{\omega} = \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} = \text{movimento de torção OH}$

Tabela A.4: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força D

Obsd.	3570.50	2942.06	1776.83	1368.99	1248.67	1109.20	626.16	1033.47	640.72
Calc.	3583.96	2943.71	1777.58	1369.74	1249.37	1109.95	627.39	1036.54	643.96
ObsdCalc.	-13.46	-1.65	-0.75	-0.75	-0.70	-0.75	-1.23	-3.07	-3.24
S_{OH}	99.85	0.01	0.00	0.01	0.12	0.00	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.10	0.93	0.03	0.69	0.18	0.07	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.08	86.99	1.36	0.00	17.43	0.86	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.11	13.06	7.11	27.27	47.41	9.95	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.10	2.91	1.98	42.26	40.87	15.40	0.00	0.00
S_{OCO}	0.06	0.63	1.06	0.57	18.68	2.81	79.61	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.78	104.56	0.22	4.82	1.28	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.35	2.67
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.22	96.80
			$\delta_{\omega} = mov$	imento for:	a do plano	CH			

 δ_{ω} = movimento fora do plano CH δ_{τ} = movimento de torção OH

Tabela A.5: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força E

		2	<u> </u>	1			1	1	,
Obsd.	3570.50	2942.06	1776.83	1368.99	1248.67	1109.20	626.16	1033.47	640.72
Calc.	3583.99	2943.65	1777.64	1369.74	1249.45	1110.04	627.67	1036.54	643.96
ObsdCalc.	-13.49	-1.59	-0.81	-0.75	-0.78	-0.84	-1.51	-3.07	-3.24
S_{OH}	99.86	0.01	0.00	0.01	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.10	0.96	0.02	0.68	0.15	0.08	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.13	91.69	1.03	0.02	14.42	0.10	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.11	11.96	6.30	28.86	50.01	8.09	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.10	2.82	1.99	41.86	41.96	15.41	0.00	0.00
S_{OCO}	0.05	0.61	1.03	0.46	17.67	2.15	82.20	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	1.06	103.95	0.39	4.27	1.18	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.35	2.67
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.22	96.80
			5	• • • •	1 1	OII			

 δ_{ω} = movimento fora do plano CH δ_{τ} = movimento de torção OH

Tabela A.6: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força F

Obsd.	3570.50	2942.06	1776.83	1368.99	1248.67	1109.20	626.16	1033.47	640.72
Calc.	3584.02	2943.57	1777.68	1369.76	1249.54	1110.13	628.01	1036.54	643.96
ObsdCalc.	-13.52	-1.51	-0.85	-0.77	-0.87	-0.93	-1.85	-3.07	-3.24
S_{OH}	99.86	0.01	0.00	0.01	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.10	1.00	0.02	0.65	0.13	0.09	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.19	97.40	0.65	0.11	10.52	0.21	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.12	10.52	5.36	30.58	53.45	6.44	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.10	2.66	2.02	40.97	43.22	15.44	0.00	0.00
S_{OCO}	0.05	0.59	0.99	0.36	16.72	1.54	85.33	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	1.46	103.04	0.69	3.60	1.15	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.35	2.67
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.22	96.80

 $\begin{aligned} \delta_{\omega} &= \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} &= \text{movimento de torção OH} \end{aligned}$

Tabela A.7: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força G

Obsd	3569.40	2037-80	1773 00	1379 70	1217~60	1102.80	625 00	1035.60	637 60
Obsu.	3309.40	2931.80	1775.90	1373.70	1217.00	1102.00	020.90	1035.00	037.00
Calc.	3575.39	2938.66	1779.06	1380.79	1228.88	1106.22	632.66	1039.00	641.20
ObsdCalc.	-5.99	-0.86	-5.16	-1.09	-11.28	-3.42	-6.76	-3.4	3.60
S_{OH}	95.51	0.63	3.14	1.20	2.98	4.38	3.06	0.00	0.00
S_{CH}	0.28	95.50	1.16	4.20	0.40	11.79	0.64	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.31	0.85	98.35	0.03	0.00	9.98	0.14	0.00	0.00
S_{CO}	0.07	0.01	10.65	0.35	34.19	54.92	12.06	0.00	0.00
S_{COH}	0.04	0.69	2.26	7.59	32.76	45.49	25.73	0.00	0.00
S_{OCO}	0.07	0.56	1.39	0.01	26.56	2.48	80.94	0.00	0.00
S_{OCH}	0.07	0.12	2.99	90.07	12.81	3.52	5.94	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.92	3.08
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.34	96.66
			$\delta - mov$	imento for	a do plano	CH			

 $\delta_{\omega} = \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} = \text{movimento de torção OH}$

Tabela A.8: Distribuição de energia potencial para trans-HCOOH para o campo de força H

Obsd.	3569.40	2937.80	1773.90	1379.70	1217.60	1102.80	625.90	1035.60	637.60
Calc.	3583.81	2937.61	1777.99	1379.16	1229.34	1104.99	632.72	1039.00	641.20
ObsdCalc.	-14.41	0.19	-4.09	0.54	-11.74	-2.19	-6.82	-3.40	-3.60
S_{OH}	99.85	0.01	0.00	0.02	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	97.88	1.18	0.02	0.74	0.10	0.07	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	1.24	96.97	1.10	1.08	7.42	0.50	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.11	8.25	1.19	35.70	46.64	15.80	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.10	3.56	4.04	29.83	46.64	21.95	0.00	0.00
S_{OCO}	0.06	0.71	1.45	0.31	25.13	1.45	77.38	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	4.77	90.03	4.98	4.85	6.60	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.62	3.08
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.34	96.66
			$\delta_{\rm ell} = {\rm mov}$	imento for	a do plano	CH			

 $\delta_{\omega} = \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} = \text{movimento de torção OH}$

Tabela A.9: Distribuição de energia potencial do trans-HCOOH para o campo de força harmônico B

	,	0	, <u>1</u>			1	1	,	
Obsd.	3766.88	3078.57	1810.59	1412.53	1304.73	1142.37	638.68	1059.31	666.35
Calc.	3762.92	3075.11	1809.82	1411.92	1298.50	1148.29	640.60	1060.99	667.35
ObsdCalc.	3.96	3.46	0.77	0.61	6.23	-5.92	-1.92	-1.68	-1.00
S_{OH}	99.85	0.01	0.01	0.00	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.23	0.69	0.04	0.62	0.39	0.03	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	0.89	80.16	3.47	0.10	20.98	3.09	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	12.38	7.15	11.38	41.62	36.00	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.91	3.09	54.74	27.84	13.22	0.00	0.00
S_{OCO}	0.07	0.75	1.04	1.27	23.16	12.12	64.26	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.11	104.83	0.41	6.18	5.96	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.18	2.85
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.41	96.61
			5	• • • • •	1 1	CII			

 δ_{ω} = movimento fora do plano CH δ_{τ} = movimento de torção OH

Tabela A.10: Distribuição de energia potencial do trans-HCOOH para o campo de força harmônico C

Obsd.	3766.88	3078.57	1810.59	1412.53	1304.73	1142.37	638.68	1059.31	666.35
Calc.	3756.23	3084.05	1811.07	1408.68	1293.30	1144.57	640.88	1066.19	674.57
ObsdCalc.	10.56	-5.48	-0.48	3.85	11.43	-2.20	-2.20	-6.88	-8.22
S_{OH}	99.85	0.01	0.01	0.00	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.23	0.69	0.04	0.64	0.36	0.03	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	0.89	80.60	3.57	0.03	20.52	3.09	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	12.13	7.34	11.84	40.79	36.43	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.78	2.67	52.95	29.93	13.48	0.00	0.00
S_{OCO}	0.07	0.75	1.06	1.44	24.33	12.36	63.66	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.11	105.10	0.16	6.12	6.00	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.09	2.93
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.51	96.52

 δ_{ω} = movimento fora do plano CH δ_{τ} = movimento de torção OH

						-	-		
Obsd.	3766.88	3078.57	1810.59	1412.53	1304.73	1142.37	638.68	1059.31	666.35
Calc.	3762.97	3075.03	1809.00	1411.97	1298.83	1149.30	640.42	1060.99	667.35
ObsdCalc.	3.92	3.54	1.59	0.56	5.90	-6.93	-1.74	-1.68	-1.00
S_{OH}	99.85	0.01	0.00	0.01	0.11	0.02	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.22	0.74	0.03	0.62	0.35	0.04	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	0.95	86.07	3.32	0.11	17.84	0.81	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	11.09	6.74	12.81	44.72	31.89	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.79	2.89	53.57	29.83	12.83	0.00	0.00
S_{OCO}	0.06	0.71	1.00	1.04	21.80	10.49	69.17	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.19	105.04	0.46	5.34	5.39	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.18	2.85
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.41	96.61

Tabela A.11: Distribuição de energia potencial do trans-HCOOH para o campo de força harmônico D

 δ_{ω} = movimento fora do plano CH

 δ_{τ} = movimento de torção OH

Tabela A.12: Distribuição de energia potencial do trans-HCOOH para o campo de força harmônico E

Ohad	2766 00	2079 57	1910 50	1419 59	1204 72	1149.97	630 60	1050.21	666 95
Obsa.	5700.00	3078.37	1810.59	1412.05	1504.75	1142.37	030.00	1059.51	000.55
Calc.	3756.25	3083.37	1810.55	1408.69	1293.50	1145.23	640.86	1066.19	674.56
ObsdCalc.	10.63	-5.37	0.04	3.84	11.23	-2.86	-2.18	-6.88	-8.21
S_{OH}	99.85	0.01	0.00	0.00	0.11	0.02	0.01	0.00	0.00
S_{CH}	0.00	98.23	0.73	0.03	0.63	0.32	0.04	0.00	0.00
$S_{C=O}$	0.00	0.94	86.33	3.36	0.05	17.61	0.82	0.00	0.00
S_{CO}	0.03	0.10	10.95	6.91	13.22	43.92	32.26	0.00	0.00
S_{COH}	0.02	0.09	2.71	2.62	52.17	31.38	13.03	0.00	0.00
S_{OCO}	0.06	0.71	1.01	1.17	22.64	10.03	68.65	0.00	0.00
S_{OCH}	0.01	0.00	0.19	105.15	0.26	5.38	5.42	0.00	0.00
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.09	2.93
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.51	96.52
						0177			

 $\delta_{\omega} = \text{movimento fora do plano CH} \\ \delta_{\tau} = \text{movimento de torção OH}$

A.1.2 Dímero do ácido fórmico

	,		0 1	-	`	/- 1	1		
Obsd.	-	2948.96	1669.97	1415.01	1374.81	1214.09	680.00	194.00	165.00
Calc.	3078.95	2951.71	1670.06	1418.41	1378.14	1219.57	684.67	194.99	155.72
ObsdCalc.	-3078.95	-2.75	-0.09	-3.40	-3.33	-5.48	-4.67	-0.99	9.28
S_{CH}	0.17	98.31	0.25	0.34	0.45	0.33	0.14	0.01	0.00
S_{OH}	95.06	0.20	0.02	0.08	0.02	0.04	0.02	4.04	0.53
$S_{C=O}$	0.00	0.54	87.77	0.42	16.21	0.01	2.75	1.20	1.40
S_{COH}	0.03	0.07	0.02	44.19	4.54	15.51	1.51	7.93	41.30
S_{OCH}	0.02	0.00	19.16	16.78	61.71	4.77	1.19	0.01	0.16
S_{CO}	0.09	0.29	16.55	1.53	7.64	83.34	0.68	0.00	0.21
S_{OCO}	0.08	0.54	0.62	4.71	4.32	3.39	78.03	1.35	17.74
S_1	5.45	0.02	0.08	0.20	0.24	0.19	1.27	111.13	6.62
S_2	0.78	0.01	0.31	23.18	3.79	4.27	15.69	42.59	32.47

Tabela A.13: Distribuição de energia potencial para $(HCOOH)_2$ para a espécie de simetria A_q

 $S_1 = \text{estimaliento O...HO}$ $S_2 = \text{deformação O...HO}$

Tabela A.14: Distribuição de energia potencial para $(HCOOH)_2$ para a espécie de simetria A_u

Obsd.	1050.00	917.00	163.00	68.00					
Calc.	1049.86	971.22	163.27	68.53					
ObsdCalc.	0.14	-0.22	-0.27	-0.53					
S_1	90.05	16.09	6.22	53.15					
S_2	9.94	33.12	61.84	69.08					
S_3	2.70	12.85	79.07	9.14					
S_4	0.88	10.02	8.53	174.89					
$S_1 = \omega_1 + omega_2$ CH fora-do-plano									
$S_2 = \tau_1 + \tau_2$ OH fora-do-plano									
$S_3 = \delta_1 + \delta_2 \delta_{OHO}$ fora-do-plano									
$S_4 = \Omega$ torça do anel									

Tabela A.15: Distribuição de energia potencial para $(HCOOH)_2$ para a espécie de simetria B_g

Obsd.	1059.70	-	242.00					
Calc.	1060.49	801.18	244.99					
ObsdCalc.	-0.79	-801.18	-2.99					
S_1	98.43	0.65	9.78					
S_2	1.22	73.29	26.34					
S_3	0.00	38.33	71.41					
$S_1 = \omega_1 + omega_2$ CH fora-do-plano								
$S_2 = \tau_1 + \tau_2$ OH fora-do-plano								
$S_3 = \delta_1 + \delta_2 \delta_{OHO}$ fora-do-plano								
$S_4 = \Omega$ torça do anel								

Tabela A.16: Distribuição de energia potencial para $(HCOOH)_2$ para a espécie de simetria B_u

Obsd.	3084.00	2938.50	1746.00	1454.00	1364.00	1218.00	698.00	268.00
Calc.	3081.45	2948.27	1753.31	1397.60	1366.30	1223.28	699.50	250.87
ObsdCalc.	2.55	-9.77	-7.31	56.40	-2.30	-5.28	-1.50	17.13
S_{OH}	91.51	0.00	0.01	0.07	0.16	0.33	1.42	6.50
S_{CH}	0.00	97.72	0.98	0.47	0.31	0.44	0.07	0.00
$S_{C=O}$	0.00	0.79	96.00	0.76	3.10	0.14	15.22	1.24
S_{COH}	0.07	0.11	0.01	17.95	57.04	25.68	5.01	0.01
S_{OCH}	0.03	0.00	0.88	64.03	40.42	3.36	1.33	0.05
S_{CO}	0.01	0.25	6.30	16.62	0.00	69.36	10.20	17.66
S_{OCO}	0.11	0.91	3.20	7.78	7.46	9.30	71.99	5.32
S_1	8.10	0.00	0.28	0.01	0.37	0.01	0.03	113.44

 $S_1 = \text{estiramento O...HO}$

Tabela 11.11. Distribuição de chergia potencial para els filecori															
Obsd.	3616.55	2897.90	1807.45	1391.80	1246.15	1105.95	662.30	-	-						
Calc.	3616.13	2897.74	1807.19	1391.47	1245.78	1105.53	661.60	-	-						
ObsdCalc.	0.42	0.16	0.26	0.33	0.37	0.42	0.70	0.00	0.00						
S_{OH}	99.85	0.00	0.01	0.01	0.01	0.07	0.05	0.00	0.00						
S_{CH}	0.00	98.05	0.51	0.43	0.93	0.00	0.07	0.00	0.00						
$S_{C=O}$	0.00	1.11	83.51	12.96	3.42	1.10	1.92	0.00	0.00						
S_{CO}	0.04	0.19	15.48	5.55	48.82	12.04	27.89	0.00	0.00						
S_{COH}	0.02	0.07	0.33	0.09	20.29	61.38	31.62	0.00	0.00						
S_{OCO}	0.06	0.81	0.25	5.24	25.93	0.54	72.09	0.00	0.00						
S_{OCH}	0.01	0.00	13.54	74.10	8.44	4.98	1.27	0.00	0.00						
S_{ω}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	**	**						
S_{τ}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	**	**						
$\delta_{\omega} = ext{movimento}$ for ado plano CH															
$\delta_{ au}$ = movimento de torção OH															
	- freqüê	encias da es	spécie de si	metria A "	não consid	eradas no o	cálculo								
	A														

Tabela A.17: Distribuição de energia potencial para *cis*-HCOOH

** distribuição de energia potencial da espécie de simetria $A^{\prime\prime}$ não calculada