UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

INTERPRETAÇÃO DE PARÂMETROS DE INTENSIDADES VIBRACIONAIS E PREVISÃO DE ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

Mozart Neves Ramos

Tese de Doutoramento

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

CAMPINAS - 1982

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,

pelo carinho e amizade

com que me ensinaram a

vida, meu eterno amor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero expressar minha alegria por ter sido orientado pelo Prof. Dr. Roy Edward Bruns, pela forma dedicada e amiga com que acompanhou todo trabalho e, muitas vezes, minha própria vida.

Minha gratidão ao Prof. Dr. Adalberto B.M.S.Bassi pelo seu esforço e auxílio computacional ao desenvolver o programa TPOLAR. Isto foi importante para o término deste trabalho. Além disto, não poderia esquecer as valiosas discussões que tive com ele.

Felizmente conheci na pós-graduação pessoas muito boas que me ensinaram muito, mas duas delas estarão sempre comigo; refiro-me aos Profs.Drs. Benício de Barros Neto e José Glauco R. Tostes.

Aos Profs. Hugo V. Vieira (em memória) e Vicente B.da Costa Pereira que me incentivaram e me deram condições de fazer uma pós-graduação.

Ao Prof. Paulo F.R. Maciel, quando reitor da UFPe, que empenhou-se na minha vinda para a Unicamp, sou eternamente grato.

Ao Centro de Computação da Unicamp pelas condições eficientes de trabalho que me proporcionaram.

À CAPES-PICD pela concessão de uma bolsa de estudo.

À Valda G. Carvalho pelo excelente trabalho datilográfico. Ao Jefferson O. Breda pela colaboração. Aos dois pela amizade.

Ao Sidney G. dos Santos pelos excelentes desenhos.

Em especial, a minha querida *Ana*, amiga e companheira, a quem devo a compreensão de muitas coisas que não compreendia.

You may say I'm a dreamer
But I'm not the only one
I hope someday you'll join us
And the world will be as one

John Lennon, "Imagine"

ÍNDICE

Página

I. INTRODUÇÃO 1

II. O FORMALISMO DO TENSOR POLAR, A REGRA G DE CRAWFORD E OS CÁLCULOS DE ORBITAIS MOLECULARES NA ANÁLISE DE DADOS DE INTENSIDADE 7

1. O Formalismo do Tensor Polar 7

2. A Regra de Soma G para Intensidades em Termos de Cargas Efetivas Atômicas 13

3. Cálculos de Orbitais Moleculares 16

III. DETERMINAÇÃO DE SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR, TENSORES POLARES E CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS : C_3H_4, 1,1-$C_2H_2F_2$, CIS-$C_2H_2F_2$ E CIS-$C_2H_2Cl_2$ 19

1. Alenos-h_4 e -d_4 19

2. 1,1-Difluoroetilenos-h_2 e -d_2 30

3. Cis-Difluoroetilenos-h_2 e -d_2 43

4. Cis-Dicloroetilenos-h_2 e -d_2 55

IV. PREVISÃO DE ESPECTROS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO POR TRANSFERÊNCIA DE TENSORES POLARES ATÔMICOS 69

1. O Porque da Previsão 71

2. Previsão dos Espectros Quantitativos dos Trans-Difluoro e -Dicloroetilenos-h_2 e -d_2 no Infravermelho 73

V. INTERPRETAÇÃO DAS INTENSIDADES VIBRACIONAIS DOS TRANS-DIFLUORO E -DICLOROETILENOS 80

1. Trans-difluoroetileno 81

2. Trans-dicloroetileno 86

VI. PLANOS FUTUROS 94

APÊNDICE 96

BIBLIOGRAFIA 101

FIGURAS

II-1. Duas possíveis representações gráficas da regra G para as moléculas hipotéticas XH_4 e XD_4 15

III-1. O sistema de coordenadas cartesianas e coordenadas de deslocamentos internos do aleno 21

III-2. Regra G para a espécie B_2 dos alenos-h_4 e -d_4 24

III-3. Representação gráfica da regra G para a espécie de simetria E do aleno 27

III-4. Sistema de eixos cartesianos e coordenadas de deslocamentos internos do 1,1-$C_2H_2F_2$ 33

III-5. Representação gráfica da regra G para a espécie de simetria B_2 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$ 38

III-6. Movimentos representando os deslocamentos unitários cartesianos da coordenada de simetria S_{12} 39

III-7. Sistema de eixos cartesianos e coordenadas de deslocamentos internos do cis-$C_2H_2F_2$ 44

III-8. As bandas sobrepostas ν_{11}(769 cm^{-1}) e ν_{12}(756 cm^{-1}) no cis-$C_2H_2F_2$ 49

III-9. Regra G para a espécie de simetria B_2 do cis-$C_2H_2F_2$.. 50

III-10. Regra G para B_1+B_2 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$ 51

III-11. Regra G da espécie de simetria B_2 dos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2, usando intensidades separadas pelos métodos gráficos 60

III-12. Regra G da espécie de simetria B_2 dos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2, usando intensidades calculadas pela regra F 62

IV-1. Sistema de eixos cartesianos usado para calcular as intensidades dos trans-difluoroetilenos-h_2 e -d_2.... 74

IV-2. Espectros simulados do trans-$C_2H_2F_2$:(A) experimental (B) calculado 76

IV-3. Espectros simulados do trans-$C_2H_2Cl_2$: (A)experimental (B) calculado 79

V-1. Sistema de eixos cartesianos e coordenadas de deslocamentos internos dentro do plano do trans-$C_2H_2F_2$.... 81

V-2. Regra G da espécie de simetria A_u dos trans-dicloroetilenos-h_2 e d_2 89

TABELAS

III-1. As coordenadas de simetria do aleno ativas no infravermelho 22

III-2. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_2 do C_3H_4 e C_3D_4..... 23

III-3. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria E do C_3H_4 e C_3D_4 26

III-4. Tensores polares e cargas efetivas atômicas do C_3H_4 29

III-5. Coordenadas de simetria do 1,1-difluoroetileno 34

III-6. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 para a espécie de simetria A_1 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$ 35

III-7. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_1 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$ 36

III-8. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 para a espécie de simetria B_2 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$ 37

III-9. Tensores polares e cargas efetivas atômicas do 1,1-$C_2H_2F_2$ 39

III-10. Intensidades experimentais e calculadas do 1,1-C_2HDF_2 41

III-11. Coordenadas de simetria do cis-difluoroetileno ... 45

III-12. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria A_1 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$ 46

III-13. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_1 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-C_2

D_2F_2 47

III-14. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_2 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$ 48

III-15. Intensidades das bandas ν_{11} e ν_{12} do cis-$C_2H_2F_2$ 49

III-16. Tensores polares e cargas efetivas atômicas do cis-$C_2H_2F_2$ 53

III-17. Comparação dos tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2H_2F_2$ 54

III-18. Frequências e intensidades fundamentais do cis-$C_2H_2Cl_2$ 57

III-19. Frequências e intensidades fundamentais do cis-$C_2D_2Cl_2$ 58

III-20. Valores individuais das bandas fundamentais sobrepostas no cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$ 59

III-21. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria A_1 do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$..... 63

III-22. Derivadas do momento dipolar experimentais e calculadas pelo CNDO/2 do F_2CO, Cl_2CO e Br_2CO..... 64

III-23. Derivadas do momento dipolar experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_1 do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$ 65

III-24. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_2 do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$ 67

III-25. Tensores polares e cargas efetivas atômicas para o cis-$C_2H_2Cl_2$ 68

IV-1. Trans-difluoroetileno-h_2: intensidades experimen

tais e calculadas usando tensores polares do cis-difluoroetileno 75

IV-2. Trans-difluoroetileno-d_2: intensidades experimentais e calculadas usando tensores polares do cis-difluoroetileno 75

IV-3. Trans-$C_2H_2Cl_2$: intensidades experimentais e calculadas usando tensores polares do cis-dicloroetileno 77

IV-4. Trans-$C_2D_2Cl_2$: intensidades experimentais e calculadas usando tensores polares do cis-dicloroetileno 78

V-1. Coordenadas de simetria do trans-difluoroetileno ... 82

V-2. Derivadas experimentais e calculadas da espécie de simetria A_u do trans-$C_2H_2F_2$ e trans-$C_2D_2F_2$ 83

V-3. Valores das componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ relativos à espécie de simetria B_u dos trans-$C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$ 84

V-4. Comparação do valor de ξ_H calculado a partir do tensor polar em relação ao valor indicado pelo cruzamento das retas na regra G 85

V-5. Tensores polares atômicos do trans-difluoroetileno.. 86

V-6. Valores das intensidades experimentais e calculadas do trans-C_2HDF_2 87

V-7. Derivadas do momento dipolar experimentais e calculadas da espécie de simetria A_u dos trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$ 88

V-8. Valores das componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ relativos à espécie de simetria B_u dos trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$ ... 91

V-9. Comparação do valor de ξ_H calculado a partir do tensor polar em relação ao valor indicado pelo cru

zamento das retas na regra G 92

V-10. Tensores polares atômicos do trans-dicloroetileno .. 93

RESUMO

Utiliza-se a invariabilidade isotópica de $\partial\vec{p}/\partial S_j$, a representação gráfica da regra de soma G e cálculos de orbitais moleculares CNDO/2 para interpretar os dados de intensidade no infravermelho em fase gasosa das moleculas: aleno-h_4 e $-d_4$, 1,1-difluoroetileno-h_2 e $-d_2$, cis-difluoroetileno-h_2 e $-d_2$, trans-difluoroetileno-h_2 e $-d_2$, cis-dicloroetileno-h_2 e $-d_2$ e trans-dicloroetileno-h_2 e $-d_2$. Mostra-se que, em certos casos, é possível separar bandas sobrepostas no espectro infravermelho usando o formalismo do tensor polar e as regras de soma F e G. Os tensores polares atômicos do cis-difluoroetileno e cis-dicloroetileno são usados para prever quantitativamente os espectros vibracionais dos trans--difluoro e -dicloroetilenos, respectivamente. Como consequência, as propriedades direcionais das derivadas do momento dipolar dos trans-difluoro e -dicloroetilenos são estimadas para as vibrações no plano molecular ativas no infravermelho.

ABSTRACT

This work makes use of the $\partial\vec{p}/\partial S_j$ isotopic invariance property, graphical representation of the G sum rule and CNDO/2 molecular orbital calculations to interpret infrared gas phase intensity data of the molecules: allene-h_4 and -d_4, 1,1-difluoroethylene-h_2 and -d_2, cis-difluoroethylene-h_2 and -d_2, trans-difluoroethylene-h_2 and -d_2, cis-dichloroethylene-h_2 and -d_2 and trans-dichloroethylene-h_2 and -d_2. It is shown that, in some cases, it is possible to separate overlapped bands in the infrared spectrum using the polar tensor formalism and the F and G sum rules. The atomic polar tensors of cis-difluoroethylene and cis-dichloroethylene are used to quantitatively predict the vibrational spectra of trans-difluoro and -dichloroethylenes, respectively. As a consequence, the directional properties of the dipole moment derivatives of the trans-difluoro and -dichloroethylenes are evaluated for the infrared active in-plane vibrations.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo de intensidades vibracionais no infravermelho tem desempenhado um importante papel na elucidação de estruturas eletrônicas e moleculares. Um dos aspectos fundamentais para um estudo bem sucedido é a precisão com que são feitas as medidas experimentais das intensidades. Infelizmente não é uma tarefa simples apesar dos avanços tecnológicos. Além disso, a complexidade de uma interpretação teórica adequada dos resultados tem induzido um certo desinteresse no estudo experimental das intensidades. Todos estes problemas podem ser claramente sentidos no decorrer do processo evolutivo das medidas experimentais, o que faremos a seguir. Nesta descrição daremos maior ênfase às intensidades medidas em fase gasosa, uma vez que nos permite, em boa aproximação, desprezar interações moleculares e interpretar os resultados das medidas em termos de parâmetros intramoleculares.

Se voltarmos ao passado em busca das medidas iniciais, podemos encontrar resultados que diferem por fatores de três ou quatro nas intensidades[1]. O primeiro passo para por fim a estas discrepâncias possivelmente foi dado por Kemble[2]. Ele mostrou que a potência de resolução do espectrômetro era um fator importante a ser considerado, contudo, isto era apenas o início. Dez anos mais tarde, isso já em plena década de 40, Wilson e Wells introduziram um método[3], que hoje tem seus nomes, que contribuiu enormemente para a diminuição dos erros experimentais nas intensidades.

Basicamente, o método relaciona o valor da intensidade medida, que podemos chamar de intensidade aparente (B), com o

valor da intensidade verdadeira (A). Para uma amostra de concentração molar c contida numa célula de caminho ótico l, a intensidade integrada A é definida por,

$$A = \frac{1}{cl} \int \ln (I_o/I) d\nu \qquad (I-1)$$

onde I_o e I são as intensidades da radiação incidente e transmitida. Na realidade Wilson e Wells perceberam que um monocromador não transmitia apenas radiação da freqüência ν' para a qual foi construido, mas sim um intervalo de freqüências. Conseqüentemente o valor da intensidade medida não refletia o valor verdadeiro, exceto, como mostraram Wilson e Wells, quando $cl \to 0$. Portanto,

$$\lim_{cl \to 0} B = A \qquad (I-2)$$

Assim, se traçarmos um gráfico de valores experimentais de (Bcl) versus (cl) teremos uma curva cuja tangente à origem é o valor de A.

O problema da largura da fenda estava desvendado, contudo, o teorema da extrapolação de Wilson-Wells ainda não era um método inteiramente satisfatório para determinar intensidades. Um dos problemas observados era a existência de um certo grau de incerteza no traçado da tangente. Um outro problema era que os pontos usados para traçá-la correspondiam a pontos de baixa absorção, que estão sujeitos a erros relativamente grandes na concentração e absorção aparente. Além destes problemas, em fase gasosa o problema era ainda mais grave devido às flutuações em I, provocadas pelas linhas rotacionais.

Foi então que Penner e Weber[4] sugeriram alargar as

bandas por pressão usando um gás inerte. Isto eliminaria o efeito das estruturas rotacionais sobre I e a pressão adequada seria aquela cujo gráfico fosse uma linha reta a partir da origem. Assim, o valor de A seria facilmente determinado e o seu erro aleatório refletido na dispersão dos pontos experimentais em relação à reta passando pela origem.

Já estamos na década de 50 e os métodos de Wilson--Wells e Penner-Weber bem estabelecidos. A partir de então, a espectroscopia de infravermenlho tomava um impulso notável, refletido no grande número de trabalhos publicados envolvendo medidas de intensidades. Entretanto, foi somente a partir de meados dos anos 60, com o auxílio dos computadores da terceira geração IBM,que foram feitas as primeiras tentativas de "interpretação adequada" dos resultados. Cálculos de orbitais moleculares semi-empíricos foram usados para este fim[5]. Na verdade, como estes cálculos se mostraram tão surpreendentemente eficientes e valiosos, eles até hoje são usados por quase todos aqueles interessados na interpretação dos dados de intensidade. Além disto, a introdução dos métodos semi-empíricos ajudou a mostrar as sérias limitações da teoria do momento de ligação, criada nos anos 50 com a finalidade de interpretar resultados experimentais de intensidades vibracionais no infravermelho.

Em paralelo ao desenvolvimento científico neste campo, surgia a necessidade de uma tecnologia mais apropriada, por aparelhos mais modernos e sofisticados. Se isto, em parte, já se havia conseguido com os computadores IBM, o advento do espectrômetro com Transformada de Fourier (FT-IR), em meados de 70, dava ao espectroscopista experimental um novo alento nas medidas experimentais. Hoje em dia, o uso em conjunto dos métodos de W-W e P-W com

aparelhos de alta qualidade tem permitido aos espectroscopistas experimentais medidas extremamente precisas com erro de até 1%.

Por outro lado, no campo teórico, as coisas começavam também a florescer com o surgimento dos cálculos ab initio[5], especialmente o método do gradiente[6]. Nestes últimos anos, a teoria Hartree-Fock ab initio tem sido de grande utilidade na interpretação e predição de espectros vibracionais de moléculas poliatômicas.

Contudo, do ponto de vista experimental, medidas precisas de intensidades ainda requerem um esforço considerável. Felizmente, como já dissemos, podem ser obtidas com um alto grau de precisão. Isto tem facilitado, em princípio, a interpretação dos dados de intensidade. Entretanto, em termos de complexidade, a própria interpretação não fica atrás da medida experimental.

Para os investigadores no campo teórico, uma das questões cruciais é a relação funcional da intensidade integrada com a variação do momento dipolar, decorrente do fluxo de carga associado ao movimento de vibração da molécula. Se levarmos em conta a hipótese da dupla harmonicidade[7], a i-ésima intensidade integrada de uma banda fundamental no infravermelho é proporcional ao quadrado da derivada do vetor momento dipolar em relação a i-ésima coordenada normal da molécula,

$$A_i = \frac{N_o \pi}{3c^2} \; d_i \; \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i}\right)^2 \qquad \text{(I-3)}$$

Aqui N_o, c e d_i são o número de Avogadro, a velocidade da luz e a degenerescência do i-ésimo modo normal de vibração, respectivamente. A derivada do vetor momento dipolar, $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, fornece duas informações a respeito do fluxo de carga associado ao i-ésimo modo normal de vibração: a sua magnitude e a sua direção. Entretanto,

podemos ver através da eq. (I-3) que a medida de A_i pode apenas fornecer o módulo de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Nada podemos dizer, em princípio, sobre a direção em virtude da ambigüidade do sinal. Neste fato reside o primeiro obstáculo na interpretação de intensidades em termos dos seus parâmetros.

Para saber o sinal precisamos de informações adicionais, que geralmente são obtidas pelos seguintes métodos[5]: (a) Regra de soma G das intensidades (b) Comparação isotópica dos valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ (c) Cálculos de mecânica quântica (d) Análise de contorno de bandas e (e) Medidas de momentos dipolares em estados vibracionalmente excitados. A determinação do sinal é um dos requisitos básicos para uma interpretação bem sucedida dos dados de intensidade.

Nestes últimos anos, além de interpretar, o químico tem mostrado grande interesse em prever espectros no infravermelho. Isto tem permitido resultados surpreendentes e informações valiosas sobre a estrutura molecular de muitos compostos. Por isso dedicaremos uma parte deste trabalho à importância da previsão de espectros no infravermelho para a Química no atual estágio.

Finalmente, podemos resumir os objetivos deste trabalho da seguinte forma: 1) Determinar sinais de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, como um passo fundamental na interpretação de dados de intensidade, de forma que se possa fazer um exame crítico da precisão dos resultados experimentais; 2) Prever espectros moleculares no infravermelho, cujos graus de interesse e de importância são os mais variados, assim vejamos: (a) aplicações em química orgânica e inorgânica nas situações onde a regra de seleção é falha; (b) aplicações na astrofísica, prevendo os espectros de moléculas ou fragmentos de moléculas existentes no espaço interestelar, que são instáveis ou ra

ros na Terra; (c) Determinações de propriedades direcionais em moléculas cujos movimentos não se localizam ao longo dos eixos de simetria; (d) Estimativa da concentração molar de intermediários de vida curta em certas reações químicas, com especial importância para catálise em superfície.

CAPÍTULO II

O FORMALISMO DO TENSOR POLAR, A REGRA G DE CRAWFORD E OS CÁLCULOS DE ORBITAIS MOLECULARES NA ANÁLISE DE DADOS DE INTENSIDADE

II.1. O Formalismo do Tensor Polar

No capítulo anterior, citamos os métodos que normalmente são empregados na determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar. Neste trabalho usamos a invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$, a regra G e os cálculos de mecânica quântica para resolver o problema da ambigüidade do sinal. Para melhor compreendê-los vamos agora introduzir o formalismo do "tensor polar". Portanto, o que é um tensor polar? Ao gosto do químico, quanto de simplificação poderá trazer na interpretação física dos números ? Na realidade estas são perguntas que logo vêm a nossa mente e cabe-nos, portanto, respondê-las.

Vimos que os valores absolutos dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ são obtidos a partir das medidas das intensidades integradas. Acontece que os $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ são parâmetros intrínsecos de cada molécula e até mesmo, a substituição isotópica já muda o valor de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Entretanto, o problema pode ser resolvido por uma transformação de coordenadas . Por isso, vamos usar "novas" coordenadas que são independentes da massa, ao invés de coordenadas normais, para representar as mudanças do momento dipolar decorrentes das vibrações moleculares. A questão agora é: Como chegar a essas "novas" coordenadas?

Essas "novas" coordenadas, apesar de não representarem tão fielmente o movimento vibratório das moléculas, como Q_i , permitem uma interpretação física mais fácil sobre o que está acon

tecendo com a molécula durante uma vibração. Para chegar até elas, precisamos fazer algumas transformações matriciais. Assim vejamos:

Os valores de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ são representados por uma matriz $\underset{\sim}{P}_Q$ de dimensão [3x(3N-6)], cujas linhas correspondem às três componentes cartesianas de $\vec{p}$ e cujas colunas correspondem às 3N-6 coordenadas normais. Assim, a matriz associada com a coordenada normal Q_i é:

$$\underset{\sim}{P}_{Q_i} = \begin{pmatrix} \gamma_i \left|\partial p_x/\partial Q_i\right| \\ \gamma_i \left|\partial p_y/\partial Q_i\right| \\ \gamma_i \left|\partial p_z/\partial Q_i\right| \end{pmatrix} \qquad \text{(II-1)}$$

onde γ_i designa o possível sinal (+) ou (-). Por sua vez, a matriz total de [3x(3N-6)] é formada pela justaposição de todas as 3N-6 matrizes colunas:

$$\underset{\sim}{P}_Q = \{\underset{\sim}{P}_{Q_1} \mid \underset{\sim}{P}_{Q_2} \mid \cdots \mid \underset{\sim}{P}_{Q_i} \mid \cdots \mid \underset{\sim}{P}_{Q_{3N-6}}\} \qquad \text{(II-2)}$$

Uma das formas úteis de se expressar as derivadas do momento dipolar é usando coordenadas de simetria, S_j, que refletem movimentos bem definidos da molécula. A transformação que relaciona os dois conjuntos de coordenadas, Q_i e S_j, é[7]:

$$S_j = \sum_i L_{ji} Q_i \qquad \text{(II-3)}$$

onde os coeficientes $L_{ji} = (\partial S_j/\partial Q_i)$ são os elementos da matriz $\underset{\sim}{L}$ de dimensão [(3N-6)x(3N-6)]. Em termos das derivadas do momento dipolar, a eq. (II-3) torna-se,

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial S_j} = \sum_i (L^{-1}_{ij}) \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \qquad \text{(II-4)}$$

Portanto, pela equação acima, para obter $\partial\vec{p}/\partial S_j$ para uma coordenada de simetria S_j pertencente a uma espécie de simetria particular, todos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ daquela espécie devem ser incluidos no somatório de (II-4). Por isso, em alguns casos, há dados de intensidade que não podem ser transformados em $\partial\vec{p}/\partial S_j$, porque as medidas não foram estendidas para todas as bandas da espécie de simetria envolvida.

Já os coeficientes (L^{-1}_{ij}) são na prática calculados pela inversão da matriz $\underset{\sim}{L}$ obtida pela solução da equação secular[8]

$$\underset{\sim}{G}\,\underset{\sim}{F}\,\underset{\sim}{L} = \underset{\sim}{L}\,\underset{\sim}{\Lambda} \qquad \text{(II-5)}$$

cujos autovalores, $\underset{\sim}{\Lambda}$, correspondem às frequências vibracionais. Assim, para obter valores confiáveis de $\partial\vec{p}/\partial S_j$, devemos ter cuidado no cálculo das constantes de força, $\underset{\sim}{F}$.

Generalizando a eq. (II-4), temos, $\underset{\sim}{P}_S = \underset{\sim}{P}_Q \underset{\sim}{L}^{-1}$, onde $\underset{\sim}{P}_S$ é uma matriz de dimensão [3x(3N-6)] constituida dos elementos $\partial p_\sigma/\partial S_j$ (σ = x, y, z). Para moléculas relacionadas isotopicamente a comparação direta de seus $\partial p_\sigma/\partial S_j$ pode determinar, em muitos casos, um conjunto único de sinais. Isto porque, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, as coordenadas de simetria dependem apenas da distribuição de carga e não das massas nucleares. Portanto, comparações de $\partial p_\sigma/\partial S_j$, em moléculas relacionadas isotopicamente, são de grande importância na determinação dos sinais dos seus $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

Entretanto, para moléculas com $\vec{p} \neq 0$ devemos levar em conta a correção rotacional, em consequência da conservação do momento angular. Esta correção rotacional depende das massas atômi-

cas, da geometria molecular e do momento dipolar permanente.

Uma vez que as coordenadas de simetria (S_j) são combinações lineares de coordenadas de deslocamentos internos (R_k), podemos ainda expressar as variações do momento dipolar em termos destas coordenadas (estiramentos ou deformações das ligações na molécula),

$$\underset{\sim}{P}_R = \underset{\sim}{P}_S \underset{\sim}{U} \qquad \text{(II-6)}$$

A forma da matriz de transformação $\underset{\sim}{U}$ é determinada pelo grupo pontual ao qual pertence a molécula.

Todas as coordenadas consideradas até aqui referem-se a um sistema de coordenadas fixo na molécula. Vamos agora, pensar em termos de um sistema de coordenadas fixo no espaço, e isto equivale representar as derivadas do momento dipolar em termos de coordenadas cartesianas.

As derivadas do momento dipolar no sistema cartesiano fixo no espaço representam o que nós chamamos de tensores polares e cujos elementos são da forma $\partial p_\sigma / \partial \sigma_\alpha$, onde σ = x, y ou z e σ_α representa a coordenada cartesiana σ do átomo α. Estes tensores polares foram introduzidos inicialmente por Biarge, Herranz e Morcillo[10], entretanto, algum tempo depois, Newton e Person[11] deram uma nova roupagem ao formalismo.

Neste formalismo cada átomo é representado por um tensor polar, assim:

$$\underset{\sim}{P}_x^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x/\partial x_\alpha & \partial p_x/\partial y_\alpha & \partial p_x/\partial z_\alpha \\ \partial p_y/\partial x_\alpha & \partial p_y/\partial y_\alpha & \partial p_y/\partial z_\alpha \\ \partial p_z/\partial x_\alpha & \partial p_z/\partial y_\alpha & \partial p_z/\partial z_\alpha \end{pmatrix} \qquad \text{(II-7)}$$

onde $\underset{\sim}{P}_X^{(\alpha)}$ é o tensor polar para o átomo α. Para uma molécula constituida de n átomos, o tensor polar molecular de dimensão [3x3n] é formado pela justaposição dos n tensores polares atômicos:

$$\underset{\sim}{P}_X = \{ \underset{\sim}{P}_X^{(1)} \mid \underset{\sim}{P}_X^{(2)} \mid \ldots \mid \underset{\sim}{P}_X^{(\alpha)} \mid \ldots \mid \underset{\sim}{P}_X^{(n)} \} \qquad \text{(II-8)}$$

O tensor polar molecular é obtido a partir de $\underset{\sim}{P}_Q$ pela seguinte transformação matricial:

$$\underset{\sim}{P}_X = \underset{\sim}{P}_Q \underset{\sim}{L}^{-1} \underset{\sim}{U} \underset{\sim}{B} + \underset{\sim}{P}_\rho \underset{\sim}{\beta} \qquad \text{(II-9)}$$

onde a matriz $\underset{\sim}{B}$ efetua a transformação de coordenadas internas em cartesianas. A primeira parcela na equação acima dá a contribuição vibracional ao tensor polar. Já a segunda parcela dá a contribuição rotacional que para moléculas com $\vec{p} = 0$ é nula, i.e., $\underset{\sim}{P}_\rho \underset{\sim}{\beta} = \underset{\sim}{O}$.

O tensor polar, assim definido, apresenta algumas propriedades e o seu conhecimento torna-se desta forma de interesse para o químico, especialmente ao espectroscopista molecular. Que propriedades estão contidas no tensor polar atômico?

(1) O tensor polar atômico é invariante à substituição isotópica. Portanto, a comparação de tensores polares atômicos em moléculas relacionadas isotopicamente pode ser de grande utilidade na determinação dos sinais experimentais.

(2) Para cada tensor polar atômico podemos definir uma quantidade chamada de carga efetiva atômica[12] (ξ). Para um átomo α, a grandeza ξ_α é dada por:

$$\xi_\alpha = \{ TR[\underset{\sim}{P}_X^{(\alpha)} \; \underset{\sim}{P}_X'^{(\alpha)}] \}^{1/2} \qquad \text{(II-10)}$$

A carga efetiva, além de ser invariante à substituição isotópica , é também invariante às translações e rotações dos eixos cartesianos. Como veremos na seção seguinte, esta quantidade é extremamente útil na determinação de sinais para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ pelo método gráfico da regra G.

(3) O somatório de todos os tensores polares atômicos de uma molécula é uma matriz nula de dimensão (3x3):

$$\sum_{\alpha} \underset{\sim}{P}_X^{(\alpha)} = \underset{\sim}{O} \qquad \text{(II-11)}$$

Esta propriedade é uma consequência da invariabilidade do momento dipolar com relação a translação molecular. Logo, para a molécula do etileno (C_2H_4), por exemplo, necessitamos apenas avaliar o tensor polar do átomo de hidrogênio; o tensor polar do carbono pode ser obtido a partir de $\underset{\sim}{P}_X^{(H)}$ usando a eq. (II-11).

(4) O tensor polar atômico reflete de forma mais rigorosa, o que acontece com um átomo durante um movimento, do que a teoria do momento de ligação[13]. De acordo com esta teoria, o tensor polar atômico teria apenas elementos na diagonal na matriz [3x3]. Isto porque, ela supõe que um estiramento produza uma mudança em $\vec{p}$ ao longo da ligação, ou perpendicular a ela no caso de uma deformação. Entretanto, sabemos que isto geralmente não é correto e que os elementos não nulos fora da diagonal que aparecem nos tensores polares refletem as falhas das suposições da teoria do momento de ligação.

(5) A possibilidade de que o tensor polar atômico seja um parâmetro transferível, parece-nos ser esta sua propriedade mais útil. No capítulo IV este assunto será extensivamente abordado e discutido.

De acordo com o que vimos nesta seção, a obtenção dos tensores polares atômicos de uma molécula (eq. II-9) a partir dos valores experimentais das intensidades requer: (a) uma medida precisa de todas as intensidades fundamentais (b) sinais corretos para as derivadas do momento dipolar, $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ (c) coordenadas normais precisas ($\underset{\sim}{L}$ e $\underset{\sim}{L}^{-1}$) (d) conhecimento da geometria molecular e do momento dipolar permanente.

II.2. A Regra de Soma G para Intensidades em Termos de Cargas Efetivas Atômicas

Acabamos de ver que conhecendo-se os tensores polares atômicos poder-se-ia facilmente calcular os valores das cargas efetivas atômicas, eq. (II-10). Estas cargas efetivas ganham uma maior importância, no momento em que expressamos a regra de soma G de Crawford[14] para intensidades em função delas:

$$\sum_i A_i = N\pi/3c^2 \{ \sum_\alpha \xi_\alpha^2 / m_\alpha - \Omega \} \qquad \text{(II-12)}$$

onde $N\pi/3c^2$ é uma constante simbolizada geralmente por K, m_α representa a massa do átomo α e Ω é a correção rotacional. A questão agora é: Que informações úteis a regra G poderá nos fornecer, visualizando-a desta forma?

Em princípio, podemos dizer que ela é muito valiosa para apontar erros ou inconsistências que podem ocorrer na análise numérica dos dados de intensidades. Já para moléculas relacionadas isotopicamente por átomos de hidrogênio e deutério, uma representação gráfica pode ser dada a regra G e algumas informações adicionais podem ainda ser obtidas. Assim, para cada espécie isotópi

ca podemos construir retas do tipo:

$$\sum_{\alpha \neq H/D} \xi_\alpha^2/m_\alpha = - \sum_{\alpha=H/D} (1/m_\alpha)\ \xi_H^2 + 1/K \sum_i A_i + \Omega \qquad \text{(II-13)}$$

em que a ordenada é representada pela soma dos quadrados das cargas efetivas atômicas pelas respectivas massas (exceto para átomos de hidrogênio e/ou deutério), a abscissa é o quadrado da carga efetiva do hidrogênio (ξ_H^2), e os coeficientes angular ($\sum_{\alpha=H/D} 1/m_\alpha$) e linear ($1/k \sum_i A_i + \Omega$) são intrínsecos a cada espécie isotópica. Devemos notar que, além de simples retas, podemos usar faixas para representar as espécies isotópicas. Estas faixas são oriundas dos erros experimentais nas intensidades, cada A_i tem um ΔA_i, $(A_i \pm \Delta A_i)$. Logo, cada ξ_H^2, que antes era representado por um ponto, passa a ser agora representado por uma figura bidimensional contida numa certa região da faixa e que, numa primeira aproximação, pode ser representada por um retângulo. Assim, cada ponto ou retângulo representa um valor ou valores de carga(s) efetiva(s) correspondente (s) a um dado conjunto de sinais de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Como escolher o possível conjunto de sinais correto dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, a partir desta representação gráfica da regra G?

Em recentes artigos[15,16], a representação gráfica da regra G expressa em termos das cargas efetivas atômicas tem se mostrado extremamente útil para resolver o problema da ambigüidade de sinais dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Para explicar como isto é feito, vamos considerar as moléculas hipotéticas XH_4 e XD_4 relacionadas isotopicamente.

Já vimos que cada espécie isotópica pode ser representada na regra G por uma reta ou faixa. Assim, vamos considerar duas representações gráficas na regra G para as moléculas hipotéticas XH_4 e XD_4 (Figura II-1).

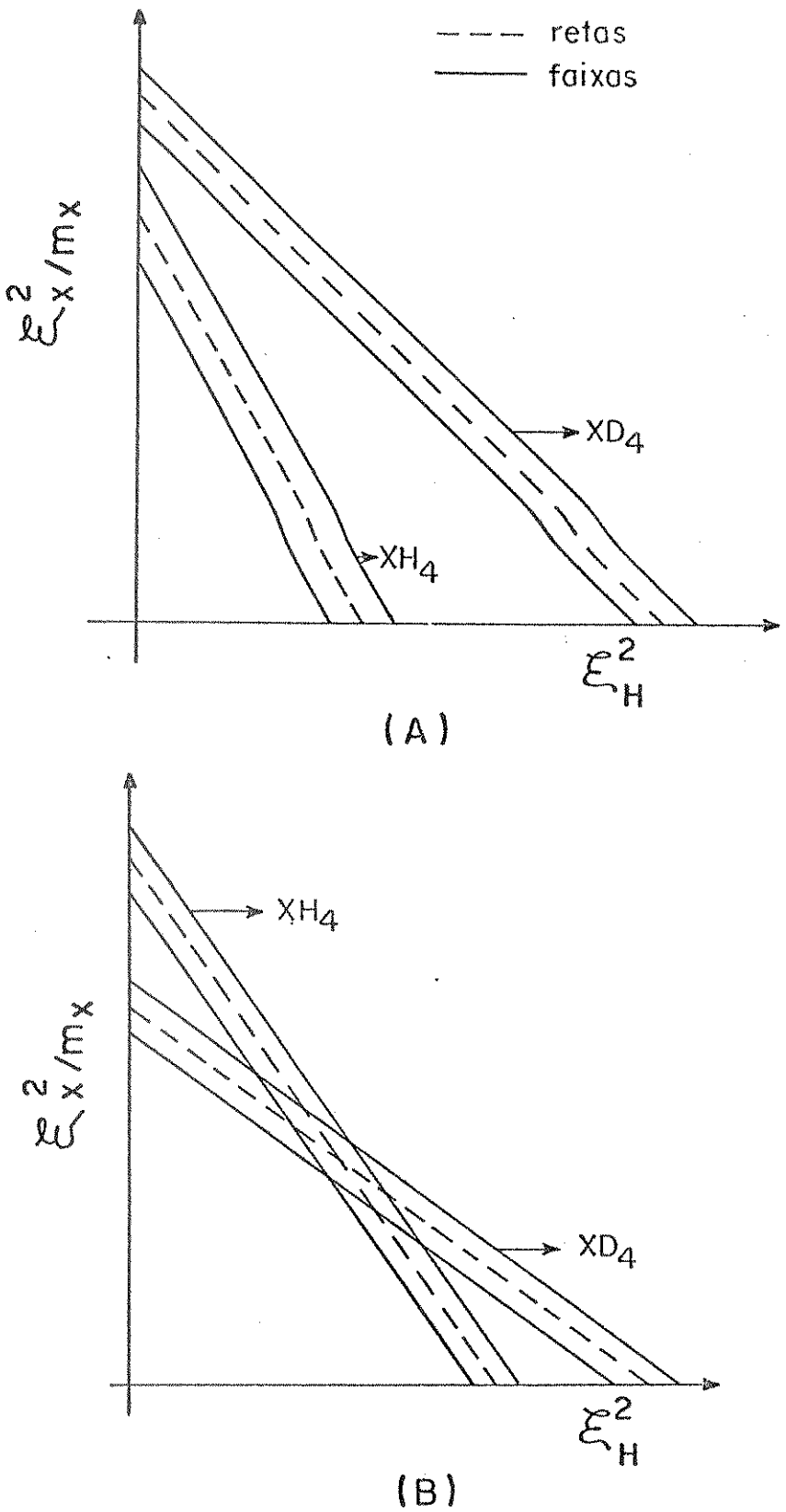


FIGURA II-1. Duas possíveis representações gráficas da regra G para as moléculas hipotéticas XH_4 e XD_4.

Gráfico (A) - Esta representação gráfica indica algum erro nas medidas experimentais das intensidades. Isto porque, sendo a carga efetiva um parâmetro invariante a substituição isotópica deve produzir, como consequência, um cruzamento das retas ou faixas e no 1º quadrante ($\xi_H^2 > 0$). Entretanto, no gráfico (A) isto não ocorre e qualquer interpretação das intensidades ou atribuição que seja feita aos sinais dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ não merecerá confiança.

Gráfico (B) - Nesta representação gráfica possivelmente não há erros nos dados experimentais, uma vez que as retas ou faixas se cruzam no 1º quadrante. O critério da invariabilidade isotópica de ξ_H^2 exige que o par de conjuntos de sinais (um para cada espécie) que mais se aproximar da interseção deva ser o escolhido. Basicamente é assim que funciona a regra G, de uma forma simples e precisa.

Além destas utilidades, a regra G pode, em alguns casos, separar bandas sobrepostas[17,18]. Entretanto, aplicações e discussões mais específicas da regra G serão vistas no capítulo seguinte para uma série de moléculas.

II.3. Cálculos de Orbitais Moleculares

Nestes últimos anos, métodos de química quântica foram extensivamente usados para calcular propriedades vibracionais de moléculas poliatômicas[5,6,19-26]. Em particular, isto tem possibi

litado ao espectroscopista molecular informações adicionais que, algumas vezes, não podem ser obtidas apenas por dados experimentais. Podemos citar, por exemplo, a grande utilidade dos métodos quânticos, especialmente ab initio, para calcular constantes de força de interação[6,21] e resolver problemas relativos a ambigüidade de sinais em $\partial\vec{p}/\partial Q_i$[22]. Cálculos ab initio são normalmente mais precisos, entretanto, os semi-empíricos, além de menores gastos computacionais, seus resultados podem ser mais facilmente interpretados à luz dos conceitos de valência química.

Neste trabalho utilizamos o método semi-empírico de orbitais moleculares CNDO/2 [23] para fornecer informações suplementares sobre os sinais dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

Os primeiros cálculos CNDO/2 para derivadas do momento dipolar foram realizados por Segal e Klein[24] e os resultados foram razoavelmente precisos. Isto possivelmente foi umas das razões que tornaram o CNDO/2 um método muito popular na interpretação de dados de intensidade[5,25]. Um outro método muito similar ao CNDO/2 é o INDO[23], que retém no cálculo mais integrais de repulsão eletrônica do que o CNDO/2. Entretanto, no que se refere as derivadas do momento dipolar, isto parece ter pouca influência[25].

Anteriormente já mostramos como obter $\underset{\sim}{P}_X$ a partir de $\underset{\sim}{P}_Q$, ver eq. (II-9). Contudo, podemos obter $\underset{\sim}{P}_Q$ a partir de $\underset{\sim}{P}_X$ usando uma transformação matricial inversa:

$$\underset{\sim}{P}_Q = \underset{\sim}{P}_X \underset{\sim}{A}\ \underset{\sim}{U}'\ \underset{\sim}{L} \qquad \text{(II-14)}$$

Uma vez que as matrizes $\underset{\sim}{A}$, $\underset{\sim}{U}'$ e $\underset{\sim}{L}$ são, em princípio, facilmente calculáveis, o conhecimento de $\underset{\sim}{P}_X$ permite-nos obter $\underset{\sim}{P}_Q$ e consequentemente os seus sinais. Neste trabalho construimos o tensor polar

molecular usando o CNDO/2, através do seguinte procedimento:

Cada elemento de um tensor polar atômico é calculado por meio de uma aproximação diferencial finita,

$$\partial p_\sigma / \partial x_i \approx \Delta p_\sigma / \Delta x_i \qquad \text{(II-15)}$$

ou seja, simplesmente calcula-se o momento dipolar no equilíbrio (p^o) e em seguida, dá-se um pequeno deslocamento na coordenada x do átomo α, por exemplo, e obtém-se pela eq. (II-15) os elementos $\partial p_x / \partial x_\alpha$, $\partial p_y / \partial x_\alpha$ e $\partial p_z / \partial x_\alpha$.

CAPÍTULO III

DETERMINAÇÃO DE SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR; TENSORES POLARES E CARGAS EFETIVAS ATÔMICAS: C_3H_4, 1,1-$C_2H_2F_2$, CIS-$C_2H_2F_2$ E CIS-$C_2H_2Cl_2$.

Neste capítulo vamos aplicar os métodos que acabamos de descrever para interpretar as intensidades vibracionais do aleno-h_4 e -d_4, 1,1-difluoroetileno-h_2 e -d_2, cis-difluoroetileno-h_2 e -d_2 e cis-dicloroetileno-h_2 e -d_2.Isto vai nos fornecer informações adicionais sobre as propriedades eletrônicas destas moléculas, além de permitir um exame crítico dos resultados experimentais. Entretanto, a grande importância de nossos estudos relativamente a outros já existentes neste campo, reside no fato de que pela primeira vez são estudadas as intensidades vibracionais de moléculas isômeras. Como sabemos, moléculas isômeras se caracterizam por ambientes químicos muito similares. Assim, podemos esperar que nestes casos a transferência de parâmetros de intensidade de um isômero para outro, seja um processo particularmente bem sucedido. Quando assim nos referimos, pensamos especialmente nos cis- e trans-dihaloetilenos que diferem entre si apenas por uma rotação em torno do eixo C=C. Contudo, como já dissemos em linhas anteriores, isto será extensivamente estudado no Capítulo IV.

III.1. Alenos-h_4 e -d_4

O aleno se caracteriza, em relação a outros compostos, por ser a molécula mais simples com duas ligações duplas carbono-carbono adjacentes. Por pertencer ao grupo pontual D_{2d} apresenta 3

bandas ativas de simetria B_2 e 4 bandas ativas de simetria E no infravermelho. Os primeiros estudos envolvendo as intensidades vibracionais do aleno foram feitos por Lord e Venkateswarlu[27]. Entretanto, recentemente foram feitas novas medidas, tanto para o aleno-h_4 como para o aleno -d_4, por Youngquist et al.[28] e por Koga et al.[29]. As intensidades experimentais de Youngquist e de Koga estão em boa concordância, exceto a banda ν_{11} do C_3H_4 por um fator de aproximadamente 2, felizmente trata-se de uma banda relativamente fraca.

Uma vez que a quantidade observada não é $(\partial\vec{p}/\partial Q_i)$ e sim $(\partial\vec{p}/\partial Q_i)^2$, a ambigüidade no sinal dá origem a 2^n diferentes soluções para $(\partial\vec{p}/\partial S_j)$, onde n é o número de vibrações normais de uma particular espécie de simetria. Entretanto, apenas uma destas soluções é fisicamente correta, embora algumas delas possam ser razoáveis, especialmente quando o módulo da derivada é pequeno. Para o aleno existem, na realidade, nos blocos B_2 e E, apenas 4 e 8 possíveis conjuntos de sinais para cada espécie isotópica e não, 8 e 16, respectivamente. Isto porque o aleno não tem momento dipolar e consequentemente, não tem correção rotacional. A ausência de correção rotacional implica que o conjunto de sinais (---), por exemplo, tem valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ que são iguais em grandeza mas opostos em sinal dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ do conjunto (+++). Como o sinal relativo não pode ser determinado, o número de conjuntos se reduz à metade. Vale aqui uma observação: sinais entre parênteses tratar-se-ão sempre de sinais relativos aos $(\partial\vec{p}/\partial Q_i)$.

Na Figura III-1 apresentamos o sistema de coordenadas cartesianas e as coordenadas de deslocamentos internos usadas para o aleno. Na Tabela III-1 listamos as coordenadas de simetria para as vibrações ativas do aleno no infravermelho. Os parâmetros de

estrutura molecular usados em nossos cálculos de $\underset{\sim}{L}^{-1}$ e $\underset{\sim}{P}_x$ foram de Maki e Toth[30] : r(C-H)=1,087(A), R(C=C)=1,308 e $\angle$HCH=118°10'. Também em nossos estudos teóricos (CNDO/2), usamos sempre a geometria experimental em vez daquela calculada para o mínimo da curva de energia potencial. Na verdade, isto é um procedimento quase que generalizado daqueles que utilizam a teoria CNDO/2. Não só porque a geometria calculada é, em geral, muito próxima à experimental, mas também, porque as derivadas do momento dipolar são relativamente menos sensíveis à geometria do que o momento dipolar de equilíbrio.

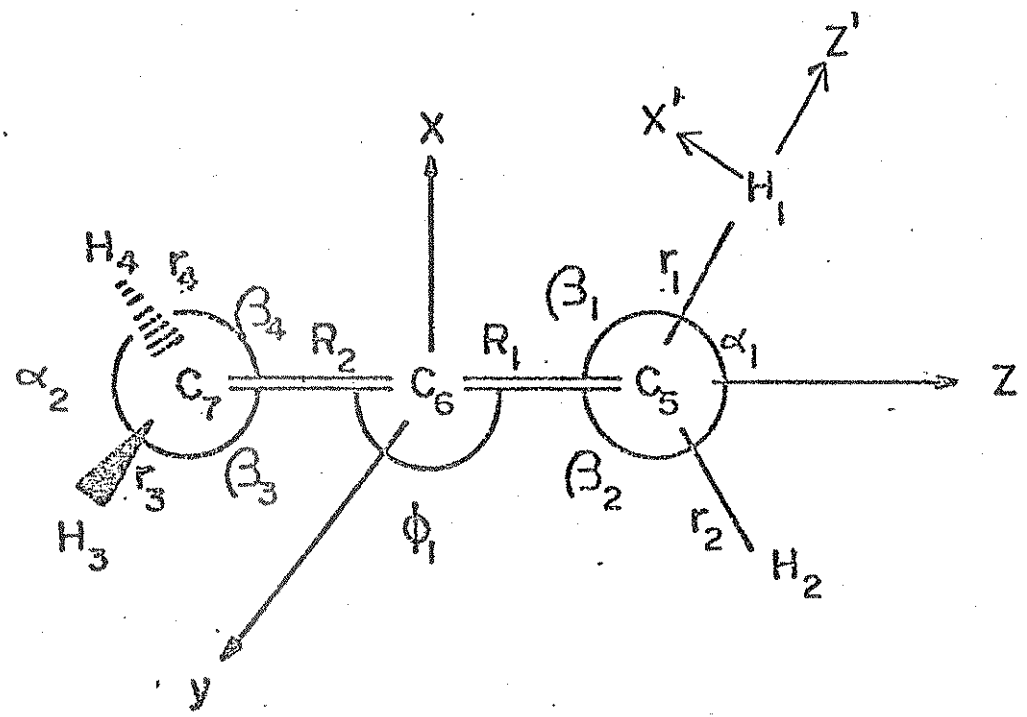


FIGURA III-1. O sistema de coordenadas cartesianas e coordenadas de deslocamentos internos do aleno.

Espécie B_2: Vimos, no Capítulo anterior, que a dependência das coordenadas normais com as massas atômicas impedia qualquer tipo de interpretação das intensidades, à luz das derivadas do momento dipolar como funções destas coordenadas. Entretanto, como funções

TABELA III-1. As coordenadas de simetria do aleno ativas no infravermelho.

B_2	$S_5 = 1/2\ (r_1 + r_2 - r_3 - r_4)$	
	$S_6 = 1/\sqrt{2}\ (R_1 - R_2)$	
	$S_7 = 1/\sqrt{12}\ (2\alpha_1 - \beta_1 - \beta_2 - 2\alpha_2 + \beta_3 + \beta_4)$	
E	$S_{8a} = 1/\sqrt{2}\ (r_1 - r_2)$	$S_{8b} = 1/\sqrt{2}\ (r_3 - r_4)$
	$S_{9a} = \gamma_2^{(a)}$	$S_{9b} = \gamma_1^{(a)}$
	$S_{10a} = 1/\sqrt{2}\ (\beta_1 - \beta_2)$	$S_{10b} = 1/\sqrt{2}\ (\beta_3 - \beta_4)$
	$S_{11a} = \phi_1$	$S_{11b} = \phi_2$

(a) γ_1 e γ_2 referem-se às coordenadas wagging CH_2 fora dos planos $C_5H_1H_2$ e $C_7H_3H_4$, respectivamente.

de outras coordenadas, isto poderia ser conseguido. Vimos que uma forma particularmente útil era expressar as derivadas do momento dipolar em termos de coordenadas de simetria, $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Isto porque, estas derivadas devem ser invariantes para todas as moléculas relacionadas isotopicamente. Desta forma, uma análise prévia dos $\partial p_z/\partial S_j$ em B_2 nos permitiu eliminar 2 dos 4 conjuntos de sinais possíveis de cada espécie isotópica do aleno (h_4 e d_4), porque estes conjuntos não eram idênticos dentro do erro experimental[16]. Na Tabela III-2 mostramos os 2 pares invariantes isotopicamente e o conjunto calculado pelo CNDO/2.

A equação que governa a construção gráfica da regra G para o bloco B_2 dos alenos $-h_4$ e $-d_4$ em termos das cargas efetivas atômicas, é dada por:

TABELA III-2. Derivadas experimentais[a] e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_2 do C_3H_4 e C_3D_4[b].

	$\partial p_z/\partial S_5$	$\partial p_z/\partial S_6$	$\partial p_z/\partial S_7$
C_3H_4 (+++)[c]	0,113	0,414	0,050
C_3D_4 (-++)	0,091	0,414	0,038
C_3H_4 (++-)	0,091	0,486	-0,052
C_3D_4 (-+-)	0,065	0,462	-0,042
CNDO/2	0,199	1,027	-0,013

[a] Estes valores foram obtidos das intensidades da ref. 28. Entretanto, vale salientar que, tanto para as intensidades da ref. 29 como da ref. 28, os valores foram muito similares. Isto também se estende para as demais Tabelas do aleno.

[b] Unidades de elétrons, e; e.Å/rad, 1e=4,803 D/A.

[c] Conjunto de sinais preferidos dos $\partial p_z/\partial Q_i$. (+++) indica que $\partial p_z/\partial Q_5$, $\partial p_z/\partial Q_6$ e $\partial p_z/\partial Q_7$ para o C_3H_4 são todos positivos.

$$(2\xi_c^2 + \xi_{c'}^2)_z/m_c = -[x/m_H + (4-x)/m_D](\xi_H^2)_z + (1/K)(\Sigma_i A_i \pm \Delta A_i)_{B_2} \qquad \text{(III-1)}$$

onde x é o número de átomos de hidrogênio e ξ_c e $\xi_{c'}$ são as cargas efetivas dos átomos de carbono não equivalentes, com c' representando o átomo central. Na Figura III-2 apresentamos a representação gráfica da regra G para as combinações de sinais da Tabela III-2. As figuras geométricas definem todos os valores possíveis

dos quadrados das cargas efetivas[31] decorrentes dos erros nas intensidades experimentais para os conjuntos de sinais da Tabela III-2.

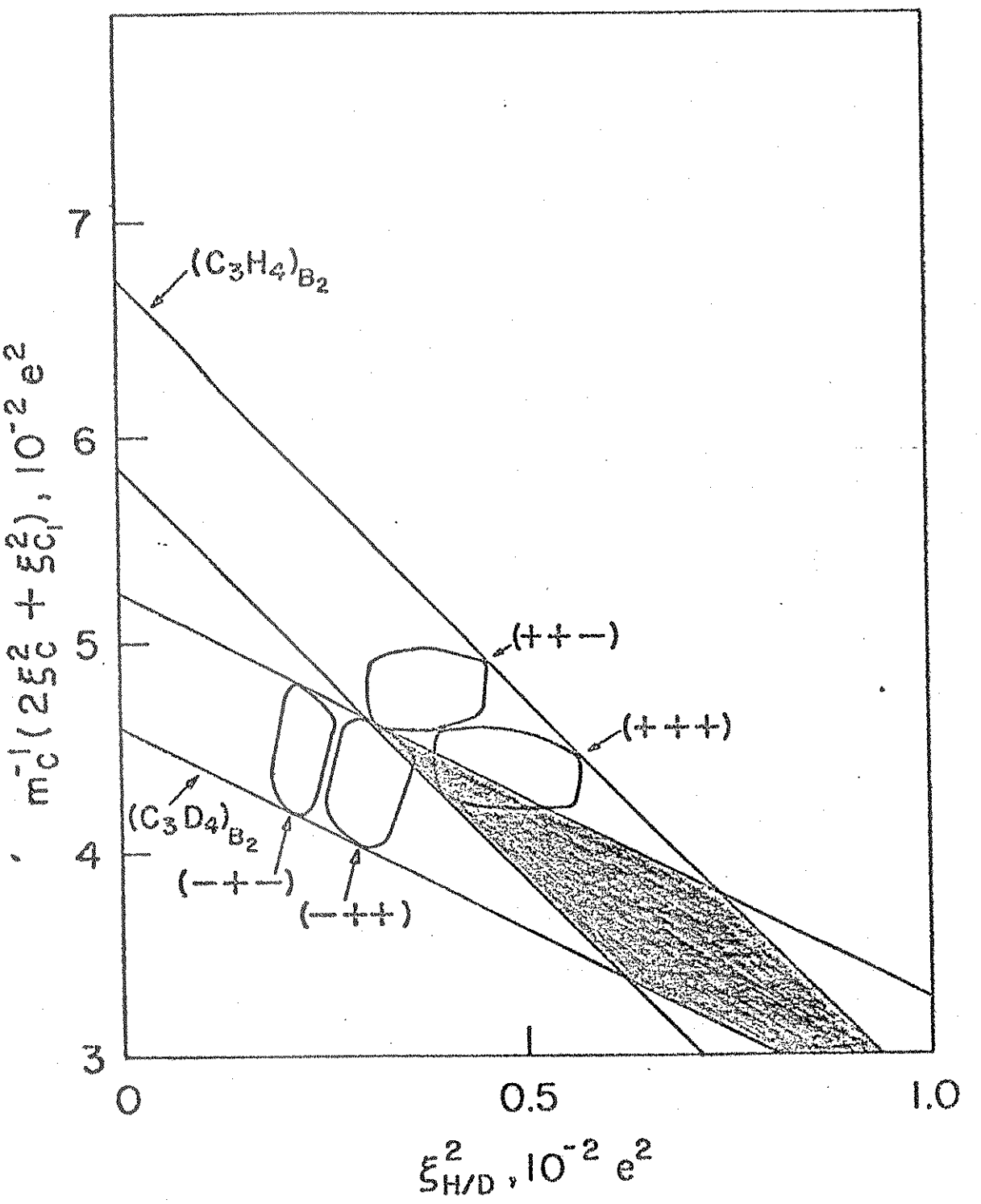


FIGURA III-2. Regra G para a espécie B_2 dos alenos $-h_4$ e $-d_4$.

Pelo que já vimos sobre a regra G, podemos escolher preferencialmente o par $(+++)_H$ e $(-++)_D$ que apresenta alguma sobreposição na região que define valores de cargas efetivas invariantes (região sombreada na regra G). De imediato, podemos ver que o valor teórico para $\partial p_z/\partial S_7$ é muito pequeno sugerindo pouca confiança no sinal calculado para esta derivada. Assim, os sinais experimentais concordam favoravelmente com os sinais obtidos pelo CNDO/2. Medidas da interação de Coriolis entre as bandas ν_7 e ν_{10} na espécie C_3D_4 confirmam estes resultados[29]. Aqui devemos salientar a potencialidade da regra G na determinação de sinais das derivadas do momento dipolar. Isto porque, enquanto o sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_7$ por interação de Coriolis exigiu uma atribuição prévia do sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_{10}$ na espécie de simetria E[29], pela regra G isto não foi necessário[16,32], já que a regra G apresenta a versatilidade de tratar cada espécie de simetria separadamente.

Espécie E: Seguindo o procedimento anterior, podemos eliminar pelo critério da invariabilidades isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$, 4 dos 8 conjuntos de sinais em cada espécie isotópica[32]. Na Tabela III-3 são listados os pares de conjuntos de sinais que obedecem a este critério e o conjunto de sinais indicado pelo CNDO/2.

Na Figura III-3 mostramos o gráfico da regra G para a espécie de simetria E e por ser duplamente degenerada nas direções x e y, as contribuições para as cargas efetivas ao longo destes eixos devem ser somadas. Cada um dos 4 conjuntos isotopicamente invariante é representado por um retângulo bem definido. Neste caso, o erro atribuido à carga efetiva atômica é calculado apenas para os limites superior e inferior de $\sum_i (A_i \pm \Delta A_i)$. Assim, para $\sum_i (A_i + \Delta A_i)$ e $\sum_i (A_i - \Delta A_i)$ teremos um ponto na faixa superior que corresponde

TABELA III-3. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria E do C_3H_4 e C_3D_4.

	$\partial p_x/\partial S_8$	$\partial p_x/\partial S_9$	$\partial p_x/\partial S_{10}$	$\partial p_x/\partial S_{11}$
C_3H_4 (--+-)[b]	-0,022	+0,176	-0,012	-0,289
C_3D_4 (--+-)	-0,026	+0,170	-0,001	-0,220
C_3H_4 (-++-)	-0,031	+0,170	-0,125	-0,251
C_3D_4 (-++-)	-0,050	+0,170	-0,102	-0,176
C_3H_4 (----)	-0,024	-0,123	-0,006	-0,240
C_3D_4 (----)	-0,039	-0,110	-0,048	-0,189
C_3H_4 (--++)	-0,039	+0,130	+0,112	-0,201
C_3D_4 (--++)	-0,035	+0,110	+0,141	+0,144
CNDO/2	-0,126	+0,178	-0,079	-0,028

[a] Unidades de elétrons, e e e.Å/rad, 1e=4,803 D/Å.

[b] Conjunto de sinais preferidos dos $\partial p_x/\partial Q_i$. (--+-) indica que $\partial p_x/\partial Q_8$, $\partial p_x/\partial Q_9$ e $\partial p_x/\partial Q_{11}$ são negativos, enquanto $\partial p_x/\partial Q_{10}$ é positivo.

rá a $(\xi^2_{H/D})_{MAX}$ e um outro ponto na faixa inferior que corresponderá a $(\xi^2_{H/D})_{MIN}$ para cada conjunto de sinal. Estes pontos são ligados de forma que a figura resultante seja um retângulo. Apesar de sua construção simples, o retângulo apresenta o inconveniente de

não refletir necessariamente os valores extremos das cargas efetivas atômicas, como mostrou B. de Barros Neto[31] . Estes valores extremos são mais fielmente representados por figuras que se assemelham com as da Figura III-2 e são calculadas por um programa computacional (ERRO) que usa um método de "força bruta". Entretanto, a

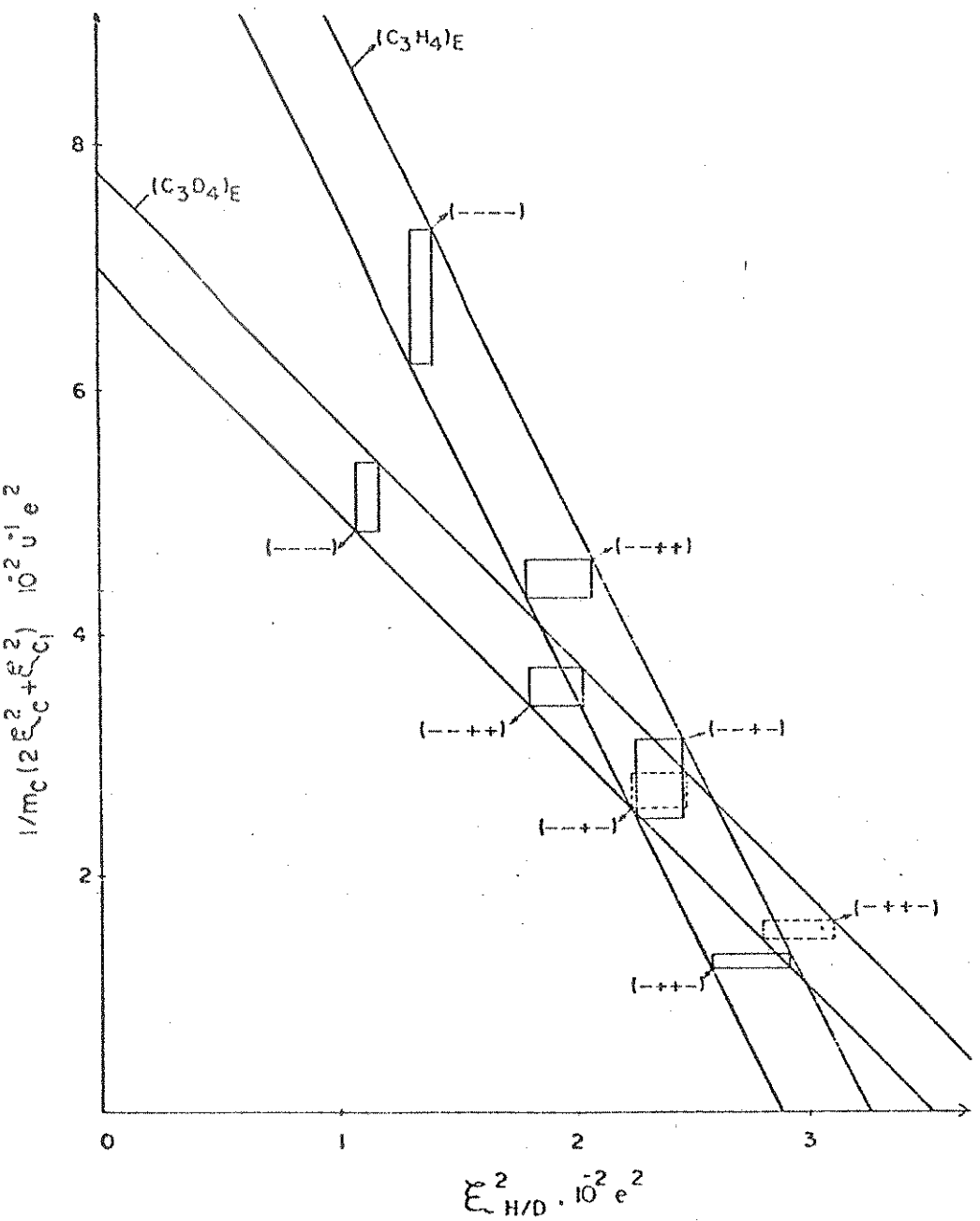


FIGURA III-3. Representação gráfica da regra G para a espécie de simetria E do aleno.

construção gráfica é relativamente mais complexa e elas só se fazem necessárias, no nosso ponto de vista, em casos que se exija grande precisão. Por exemplo, no caso anterior do bloco B_2, para mostrar que o conjunto (-++) da espécie C_3D_4 apresentava alguma sobreposição na região de ξ_H invariante. Isto permitiu justificar com maior segurança a sua escolha pela regra G.

De acordo com a Figura III-3, podemos excluir claramente os conjuntos (----) e (--++), uma vez que não há sobreposição na região de ξ_H invariante isotopicamente. Já os conjuntos (--+-) e (-++-) se localizam nesta região. Entretanto, o conjunto (--+-) apresenta uma sobreposição intensa e ainda, se localiza exatamente no centro de interseção das faixas. Portanto é, sem dúvida, o conjunto preferido pela regra G. Por outro lado, é gratificante notar que este conjunto concorda, não somente com os resultados do CNDO/2, como também com aqueles obtidos por medidas das interações de Coriolis entre as bandas ν_7 e ν_{10} [29], já mencionadas, e ν_9 e ν_{10} [33]. Estas medidas impõem que:

$$(\partial p_z/\partial Q_7)\ (\partial p_{x,y}/\partial Q_{10}) > 0$$

$$(\partial p_{x,y}/\partial Q_{9b})\ (\partial p_{x,y}/\partial Q_{10a}) < 0$$

Estabelecidos os sinais para o aleno, podemos agora através das eqs. (II-9) e (II-10) calcular seus tensores polares e cargas efetivas atômicas, respectivamente. Para efeito de interpretação e comparação com átomos de hidrogênio em outras moléculas, o tensor polar do hidrogênio foi calculado para o sistema de eixos localizado no átomo (ver Figura III-1 no H_1). Na Tabela III-4 mostramos os tensores polares e cargas efetivas atômica do aleno.

TABELA III-4. Tensores polares e cargas efetivas atômicas do C_3H_4 (unidades eletrônicas).

$$\underset{\sim}{P}_X^{(C_5)}$$

$$\begin{pmatrix} 0,225 & 0 & 0 \\ 0 & -0,230 & 0 \\ 0 & 0 & -0,290 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{C_5} = 0,434$$

$$\underset{\sim}{P}_X^{(C_6)}$$

$$\begin{pmatrix} -0,293 & 0 & 0 \\ 0 & -0,293 & 0 \\ 0 & 0 & 0,578 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{C_6} = 0,711$$

$$\underset{\sim}{P}_X^{(H_1)}$$

$$\begin{pmatrix} 0,034 & & 0,041 \\ 0 & 0,158 & 0 \\ -0,011 & 0 & -0,042 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{H_1} = 0,168$$

Conclusões: Observamos que o fluxo de carga associado aos movimentos de estiramento no aleno (S_5, S_6 e S_8) segue o comportamento padrão de outras moléculas, i.e., a densidade eletrônica é aumentada na direção dos átomos estirados. É interessante também notar que, o movimento"rocking"CH_2 no aleno produz uma mudança muito pequena no momento dipolar (magnitude de $\partial\vec{p}/\partial S_{10}$). O interesse prende-se ao fato de que este movimento tem um acoplamento de Coriolis com o movimento"wagging". No que se refere a carga efetiva do hidrogênio no aleno ($\xi_H = 0,175 \pm 0,005e$ usando a regra G), observamos que é muito similar a do etileno ($\xi_H = 0,180 \pm 0,009e$, usando a regra G)[31]

e se encontra na faixa de valores observados para outros hidrocarbonetos (0,14-0,21e). Isto sugere que a carga efetiva do hidrogênio talvez seja um parâmetro transferível de uma molécula para outra. A similaridade entre a carga efetiva do hidrogênio no aleno e no etileno parece ser um fato bem interessante já que existem grandes diferenças nos parâmetros locais de intensidade destas moléculas[29].

III.2. 1,1-Difluoroetilenos-h_2 e -d_2

O 1,1-difluoroetileno pertence ao grupo pontual C_{2v} apresentando 11 bandas ativas no infravermelho. Até hoje pouco se sabe sobre seu comportamento eletrônico durante suas vibrações. Os problemas experimentais, o grande número de bandas ativas e a sobreposição entre algumas delas parecem ser os fatores responsávies. Entretanto, o 1,1-difluoroetileno é uma molécula de grande interese para o químico porque faz parte de uma série de três isômeros. O estudo de moléculas isômeras pode revelar aspectos interessantes e fundamentais para o conhecimento químico, como, por exemplo, a comparação de seus parâmetros de intensidade. Serão os isômeros moléculas tão similares quimicamente como imaginamos? Será viável transferir os tensores polares atômicos do 1,1-difluoroetileno para prever as intensidades vibracionais do cis-difluoroetileno? Estas e outras questões vêm logo a nossa mente, por isso o estudo de isômeros se reveste de grande interesse e perspectiva para nós.

Overend e Kagel[34,35] estudaram as atribuições vibracionais e fizeram as medidas das intensidades em fase gasosa no infravermelho do 1,1-$C_2H_2F_2$ e suas modificações deuteradas. Os valores das intensidades foram obtidos usando o método de Wilson-Wells-Pen

ner-Weber[3,4]. Entre as nove vibrações ativas dentro do plano no 1,1-$C_2H_2F_2$ (5 de simetria A_1 e 4 de simetria B_1) existem três pares de bandas fundamentais sobrepostas, são elas: (a) estiramento simétrico CH_2 de A_1 (ν_1 = 3070 cm^{-1}) com estiramento assimétrico CH_2 de B_1 (ν_7 = 3154 cm^{-1}); (b) deformação simétrica CH_2 de A_1 (ν_3 = 1360 cm^{-1}) com estiramento assimétrico CF_2 de B_1 (ν_8 = 1302 cm^{-1}); (c) estiramento simétrico CF_2 de A_1 (ν_4 = 926 cm^{-1}) com deformação assimétrica CH_2 de B_1 (ν_9 = 955 cm^{-1}). Já na espécie deuterada existem dois pares de bandas fundamentais sobrepostas: (a) estiramento simétrico CD_2 de A_1 (ν_1 = 2274 cm^{-1}) com estiramento assimétrico CD_2 de B_1 (ν_7 = 2354 cm^{-1}); (b) estiramento simétrico CF_2 de A_1 (ν_4 = 858 cm^{-1}) com deformação assimétrica CD_2 de B_1 (ν_9 = = 807 cm^{-1}). Além destas sobreposições envolvendo bandas fundamentais, existem ainda sobreposições envolvendo uma fundamental com bandas de combinação e de sobretons. Felizmente, elas possuiam suficiente simetria e puderam ser separadas pelos métodos gráficos. Entretanto, em algumas delas, o erro atribuido às intensidades foram relativamente grandes. Por esta razão e pelo número de conjuntos de sinais dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ (existem 2^{11} combinações de sinais possíveis para os $\partial\vec{p}/\partial Q_i$) foi com grande dificuldade que realizamos a interpretação das intensidades vibracionais dos 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$.

Inicialmente foi necessária uma modificação drástica em nosso programa computacional, cuja versão inicial fez parte da tese de doutoramento do Prof. Adalberto Bassi[36]. Ele próprio realizou a modificação e a principal vantagem da nova versão é que permite comparar com um alto grau de confiabilidade, valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ isotopicamente invariantes. Isto foi fundamental para a nossa pesquisa, uma vez que os difluoroetilenos são moléculas que

apresentam um grande número de combinações de sinais de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

Por outro lado, o erro de separação relativamente grande atribuido a algumas bandas sobrepostas, como já falamos, tornou a construção da regra G para os blocos A_1 e B_1 praticamente inviável. Entretanto, este problema foi de certa forma contornado pela construção da regra G para $A_1 + B_1$. Isto eliminou o problema da largura excessiva das faixas na regra G decorrente do erro de separação e permitiu, assim, checar a consistência dos conjuntos escolhidos pela invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ [35].

Um outro problema que surge no 1,1-difluoroetileno relativamente, por exemplo, ao aleno é a existência de um momento dipolar permanente. Desta forma, as rotações podem ser ativas no infravermelho e podem contribuir para os $\partial\vec{p}/\partial S_j$ da mesma espécie de simetria a qual elas pertencem. Portanto, estes valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ devem ser corrigidos para eliminar todas as contribuições rotacionais. As correções rotacionais calculadas neste trabalho foram oriundas de um método desenvolvido por Bassi [8(a), 36].

Na Figura III-4 mostramos o sistema cartesiano e as coordenadas internas para o movimento dentro do plano molecular. Na Tabela III-5 são indicadas as coordenadas de simetria referentes às vibrações ativas do 1,1-difluoroetileno. Os parâmetros de estrutura molecular foram de Laurie e Pence [37]: R(C=C) = 1,3149Å, r(C-H) = 1,0784Å, r(C-F) = 1,3288Å, ∠HCH = 121°54' e ∠FCF = 109°10'.

Espécie A_1: Como os modos vibracionais pertencentes à representação totalmente simétrica A_1 são "vibracionalmente puros" não possuem correção rotacional. Portanto, as 5 bandas ativas de simetria A_1 dão 16, e não 32, conjuntos de sinais para cada espécie isotópica, consequentemente 512 pares de conjuntos de sinais entre as duas es

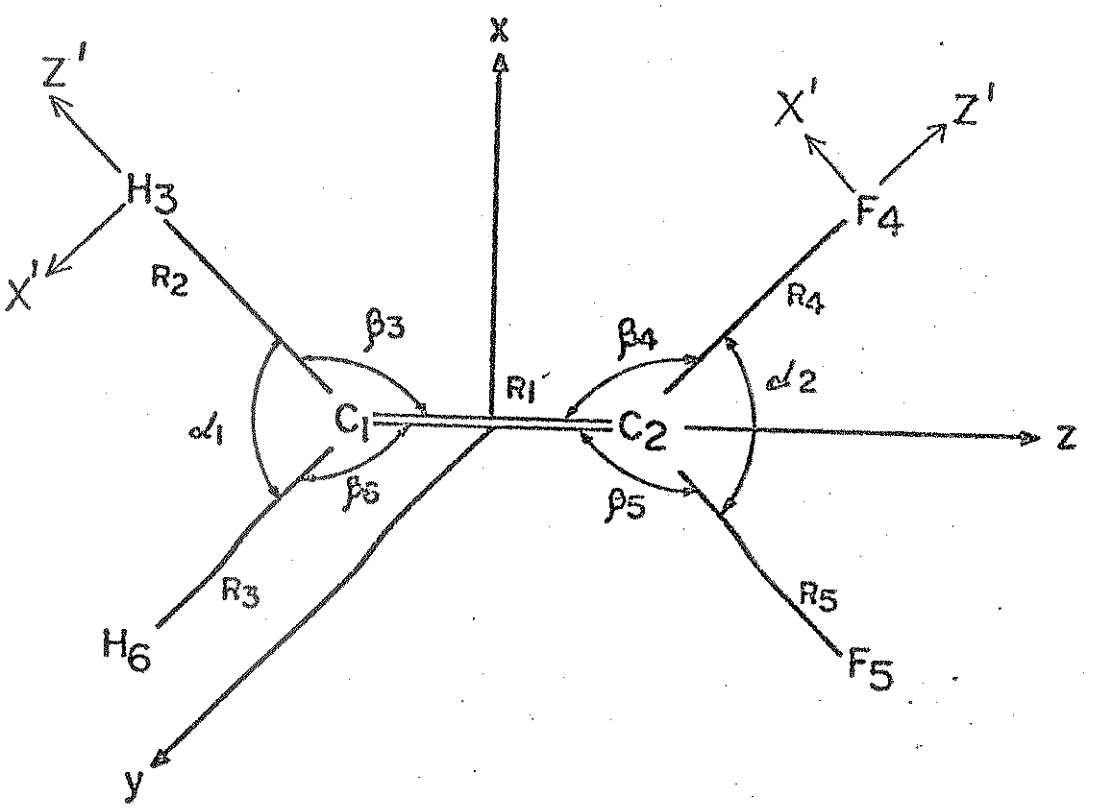


FIGURA III-4. Sistema de eixos cartesianos e coordenadas de deslocamentos internos do 1,1-$C_2H_2F_2$.

pécies isotópicas. Dentro do erro experimental apenas 2 pares são significativos pelo critério da invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$. A forma que estes conjuntos foram selecionados é descrita no Apêndice deste trabalho. Convém salientar que no aleno este procedimento não foi necessário, em virtude do número relativamente menor de combinações de sinais. Estes pares são mostrados na Tabela III-6 juntamente com o conjunto calculado pelo CNDO/2.

A contribuição dada a carga efetiva total do hidrogênio por cada conjunto destes 2 pares é similar, logo, em termos de $(\xi^2_{H/D})_z$ não é possível escolher entre um e outro. A diferença entre

TABELA III-5. Coordenadas de simetria do 1,1-difluoroetileno.

A_1	S_1	$= R_1$
	S_2	$= 1/\sqrt{2}\ (R_2 + R_3)$
	S_3	$= 1/\sqrt{2}\ (R_4 + R_5)$
	S_4	$= 1/\sqrt{6}\ (2\alpha_1 - \beta_3 - \beta_6)$
	S_5	$= 1/\sqrt{6}\ (2\alpha_2 - \beta_4 - \beta_5)$
B_1	S_7	$= 1/\sqrt{2}\ (R_2 - R_3)$
	S_8	$= 1/\sqrt{2}\ (R_4 - R_5)$
	S_9	$= 1/\sqrt{2}\ (\beta_6 - \beta_3)$
	S_{10}	$= 1/\sqrt{2}\ (\beta_4 - \beta_5)$
B_2	S_{11}	$= 1/\sqrt{2}\ (\eta_1 + \eta_2)$ [a]
	S_{12}	$= \eta_3$ [a]

[a] $\eta_1 = \Delta\angle$ (entre a ligação C_1–H_6 e o plano C_1–C_2–F_5)

$\eta_2 = \Delta\angle$ (entre a ligação C_1–H_3 e o plano C_1–C_2–F_4)

$\eta_3 = \Delta\angle$ (entre o plano C_1–C_2–F_5 e o plano C_1–C_2–F_4)

os 2 pares é no sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_5$, entretanto escolhemos preferencialmente o par $(++0--)_H$ e $(++---)_D$ que concorda com o CNDO/2. Podemos ter uma confiança relativamente grande no sinal escolhido de $\partial\vec{p}/\partial Q_5$, uma vez que a magnitude experimental e teórica para $\partial p_z/\partial S_5$ é grande. Na verdade, isto também se estende para as derivadas $\partial p_z/\partial S_1$ e $\partial p_z/\partial S_3$. O valor calculado para $\partial p_z/\partial S_4$ é pequeno, entretanto concorda com o sinal experimental. Já o sinal calculado para $\partial p_z/\partial S_2$ não apresenta nenhum significado físico, enquanto

o sinal experimental reflete o comportamento esperado para as coordenadas de estiramento[22], i.e., o movimento simétrico do estiramento CH_2 produz um acréscimo de polaridade negativa na direção dos átomos de hidrogênio.

TABELA III-6. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 para a espécie de simetria A_1 do $1,1\text{-}C_2H_2F_2$ e $1,1\text{-}C_2D_2F_2$[a].

	$\partial p_z/\partial S_1$	$\partial p_z/\partial S_2$	$\partial p_z/\partial S_3$	$\partial p_z/\partial S_4$	$\partial p_z/\partial S_5$
h_2 (++0−+)	+0,552±0,123	+0,263±0,019	−1,219±0,188	+0,112±0,048	−0,220±0,020
d_2 (++−−+)	+0,564±0,060	+0,353±0,013	−1,324±0,033	+0,076±0,007	−0,264±0,024
h_2 (++0−−)[b]	+0,315	+0,251	−1,029	+0,129	+0,152
d_2 (++−−−)	+0,259	+0,329	−1,154	+0,120	+0,139
CNDO/2	+0,556	−0,006	−1,001	+0,067	+0,348

[a] Unidades de elétrons, e e e.Å/rad. 1e=4,803 D/Å.

[b] O conjunto de sinais preferido dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ (++0−−) indica que $\partial\vec{p}/\partial Q_1$ e $\partial\vec{p}/\partial Q_2$ são positivos, $\partial\vec{p}/\partial Q_3$ é nulo, enquanto $\partial\vec{p}/\partial Q_4$ e $\partial\vec{p}/\partial Q_5$ são negativos.

Espécie B_1: As derivadas do momento dipolar de simetria B_1 foram corrigidas rotacionalmente para conservar o momento angular. As 4 bandas ativas de simetria B_1 dão origem a 256 pares de conjuntos de sinais relativos as duas espécies isotópicas $-h_2$ e $-d_2$. Apenas 4 pares satisfazem ao critério de invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Como no caso da espécie A_1, estes conjuntos dão contribui

ções muito similares para a carga efetiva total do hidrogênio.

De acordo com a Tabela III-7 podemos ver que 2 pares concordam com o CNDO/2: $(+++-)_{H/D}$ e $(++++)_{H/D}$. Os outros dois, $(-++-)_{H/D}$ e $(-+++)_{H/D}$, diferem do CNDO/2 no sinal de $\partial p_x/\partial S_7$ (estiramento assimétrico CH_2). Estes dois pares não seguem o comportamento químico esperado para os movimentos de estiramento CH[22], nos quais o H fica com polaridade negativa $[C^+-H^-\rightarrow]$. Apenas duas moléculas, HCN e C_2H_2, são exceções bem estabelecidas desta regra[31].

Acerca dos 2 pares que concordam com o CNDO/2, vemos que elas diferem tão somente no sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_{10}$. Como seu valor é pequeno, sugerimos que os valores médios dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ relativos a estes 2 pares sejam usados para o bloco B_1.

TABELA III-7. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_1 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$[a].

	$\partial p_x/\partial S_7$	$\partial p_x/\partial S_8$	$\partial p_x/\partial S_9$	$\partial p_x/\partial S_{10}$
$h_2(+++-)$[b]	−0,097±0,041	−1,080±0,168	+0,072±0,061	+0,149±0,028
$d_2(+++-)$	−0,055±0,016	−1,097±0,032	+0,065±0,011	+0,113±0,011
$h_2(-++-)$	+0,081	−1,080	+0,072	+0,151
$d_2(-++-)$	+0,026	−1,096	+0,066	+0,116
$h_2(++++)$[b]	−0,104	−0,973	+0,044	+0,269
$d_2(++++)$	−0,064	−1,001	+0,018	+0,236
$h_2(-+++)$	+0,073	−0,972	+0,044	+0,271
$d_2(-+++)$	+0,018	−1,001	+0,019	+0,239
CNDO/2	−0,060	−0,833	+0,110	+0,314

[a] Unidades de elétrons, e e e.Å/rad.

[b] Conjuntos de sinais escolhidos dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Apenas o sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_{10}$ permanece indeterminado. Os outros sinais são todos positivos.

Espécie B_2: As 2 bandas ativas de simetria B_2 dão origem a 4 combinações de sinais de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ em cada espécie isotópica. Como há correção rotacional neste bloco, teremos, portanto, 16 pares de conjuntos de sinais. Dentro do erro experimental, apenas o par $(--)_H$ e $(-+)_D$ satisfaz a invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ (Tabela III-8). Este é o par também indicado pela regra G (Figura III-5). Felizmente neste bloco não há problemas de sobreposição envolvendo bandas fundamentais, o que permitiu a construção da regra G com faixas relativamente estreitas.

Por outro lado, o sinal experimental de $\partial\vec{p}/\partial S_{12}$ não concorda com aquele calculado pelo CNDO/2. O sinal negativo de $\partial\vec{p}/\partial S_{12}$ atribuido pelo CNDO/2 indica que a contribuição devida ao movimento dos átomos de flúor (para fora do plano molecular na direção +y) é a mais importante para o sinal de Δp. Isto relativamente à contribuição oposta dada pelo movimento dos átomos de hidrogênio e por $(\Delta p)_{sp}$ (variação de p devido às mudanças das polarizações sp) (ver Figura III-6). Contudo, o valor experimental de $\partial\vec{p}/\partial S_{12}$ é pequeno (~0,07 e.Å/rad), o que torna o problema menos grave.

TABELA III-8. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 para a espécie de simetria B_2 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$.

	$\partial p_y/\partial S_{11}$	$\partial p_y/\partial S_{12}$
h_2 (--)	- 0,247 ± 0,002	+ 0,068 ± 0,007
d_2 (-+)	- 0,245 ± 0,010	+ 0,068 ± 0,014
CNDO/2	- 0,289	- 0,118

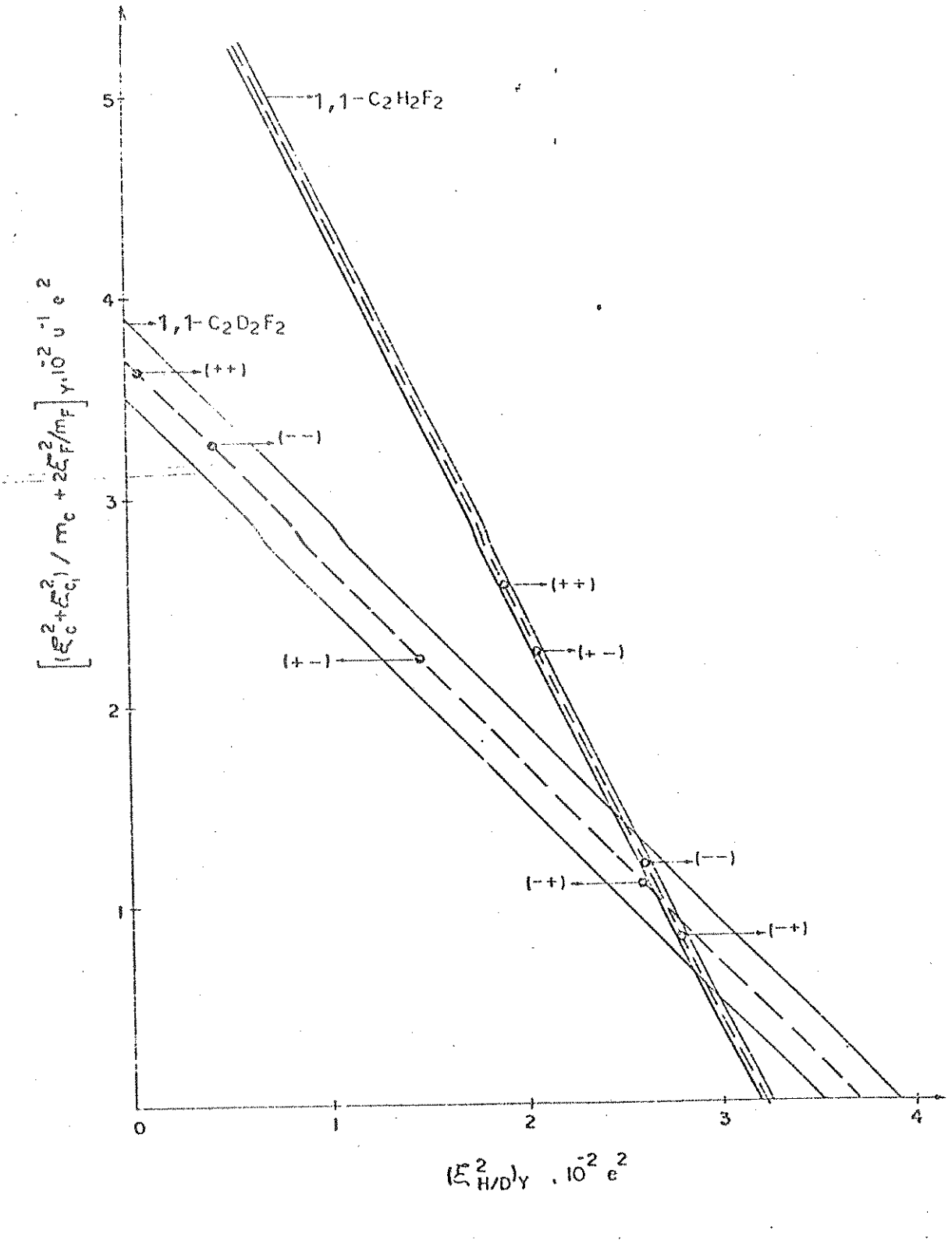


FIGURA III-5. Representação gráfica da regra G para a espécie de simetria B_2 do 1,1-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2D_2F_2$.

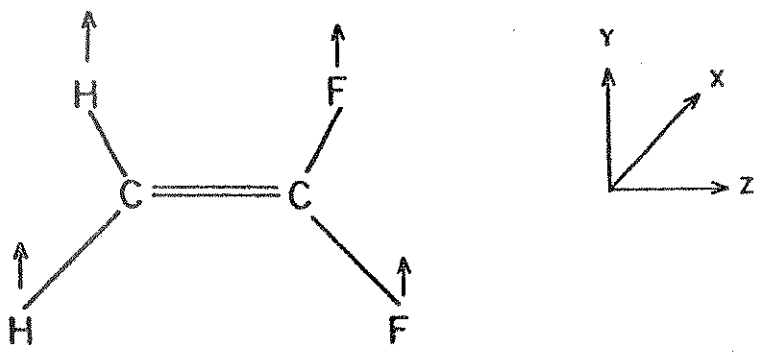


FIGURA III-6. Movimento representando os deslocamentos unitários cartesianos da coordenada de simetria S_{12} .

Os tensores polares e as cargas efetivas atômicas do 1,1-$C_2H_2F_2$ são mostradas na Tabela III-9. Os tensores polares do hidrogênio e do flúor se referem ao sistema de eixos cartesianos locais (Figura III-4). Os erros relativamente grandes nos elementos dos tensores polares, para os movimentos dentro do plano, refletem o erro de separação atribuido às bandas sobrepostas.

TABELA III-9. Tensores polares e cargas efetivas atômicas do 1,1-$C_2H_2F_2$ (e).

$$\underset{\sim}{P}^{(C_1)}_{x} = \begin{pmatrix} -0,094 \pm 0,153 & 0 & 0 \\ 0 & -0,329 \pm 0,006 & 0 \\ 0 & 0 & -0,398 \pm 0,074 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{C_1} = 0,537$$

$$P_{\sim X}^{(C_2)}$$

$$\begin{pmatrix} 1,383\pm0,124 & 0 & 0 \\ 0 & 0,161\pm0,014 & 0 \\ 0 & 0 & 1,386\pm0,036 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{C_2} = 1,965$$

$$P_{\sim X'}^{(H_3)}$$

$$\begin{pmatrix} 0,147\pm0,028 & 0 & -0,151\pm0,024 \\ 0 & 0,162\pm0,001 & 0 \\ 0,039\pm0,039 & 0 & -0,094\pm0,031 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{H_3} = 0,291$$

$$P_{\sim X'}^{(F_4)}$$

$$\begin{pmatrix} -0,179\pm0,017 & 0 & 0,171\pm0,143 \\ 0 & -0,078\pm0,005 & 0 \\ -0,010\pm0,018 & 0 & -1,013\pm0,149 \end{pmatrix}$$

$$\xi_{F_4} = 1,046$$

Uma vez que o tensor polar atômico é uma entidade invariante à substituição isotópica, podemos usar estes tensores para prever o espectro infravermelho do 1,1-C_2HDF_2. Isto é interessante porque vai nos permitir avaliar as intensidades experimentais do 1,1-C_2HDF_2, que apresenta várias bandas fundamentais sobrepostas que não foram separadas por falta de simetria[34]. Na Tabela III-10 mostramos as intensidades experimentais e calculadas do 1,1-

$-C_2HDF_2$. As intensidades foram calculadas usando a eq. II-14 e, exceto para a banda ν_1 em 3110 cm^{-1} (estiramento CH), todas as intensidades estão em excelente concordância.

TABELA III-10. Intensidades experimentais e calculadas do 1,1-$-C_2HDF_2$ ($km.mol^{-1}$).

espécie de simetria	i	ν_i, $cm.mol^{-1}$	(A_i)exp.	(A_i)calc.
A'	1	3110	2.1	19.1
	2	2296	7.8	3.0
	3	1711	203.7	208.5
	4	1255	205.3[a]	207.8[a]
	5	1164	a	a
	6	920	51.6	59.0
	7	782	51.0[b]	54.2[b]
	8	516	10.2[c]	10.1[c]
	9	352	0.7	0.3
A''	10	818	b	b
	11	627	c	c
	12	543	c	c

[a] ν_4 e ν_5 bandas sobrepostas. A separação calculada indica A_4 = = 171.1 e A_5 = 36.7.

[b] ν_7 e ν_{10} bandas sobrepostas. A separação calculada indica A_7 = = 9.6 e A_{10} = 44.6.

[c] ν_8, ν_{11} e ν_{12} bandas sobrepostas. A separação calculada indica A_8 = 6.7, A_{11} = 1,6 e A_{12} = 1.8.

Conclusões: Acreditamos que novas medidas de intensidades para os 1,1-difluoroetilenos usando um espectrômetro de alta precisão (FT-IR) seriam benvindas. Quando assim pensamos, deve-se especialmente a dois aspectos: 1) As bandas sobrepostas poderiam ser mais corretamente separadas e menores seriam os erros atribuidos às intensidades; 2) Os espectros poderiam mostrar detalhes mais finos sobre as estruturas rotacionais das bandas fundamentais, particularmente informações sobre acoplamentos de Coriolis, que são úteis na determinação de sinais relativos de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

Apesar das dificuldades envolvidas na interpretação das intensidades do 1,1-difluoroetileno-h_2 e -d_2, algumas informações interessantes foram obtidas. A carga efetiva do hidrogênio (ξ_H = 0,29e) se encontra fora da faixa normalmente encontrada para esta quantidade (0,14e a 0,21e)[12], entretanto é ainda menor do que aquela encontrada para C_2H_2 e HCN[31]. O valor de 0,29e está em boa concordância com o valor indicado pela regra G (0,28±0,12e). A influência dos átomos de flúor sobre o carbono a eles ligado é marcante, basta comparar a magnitude de sua carga efetiva (1,96e) com aquela do carbono ligado aos hidrogênios (0,54e). De certa forma, reflete o caráter eletronegativo e o maior efeito de polarização dos átomos de flúor, isto, consequentemente, causa maiores mudanças eletrônicas ao carbono a eles ligado.

É bem possível que o grupo $-CH_2$ mantenha o mesmo perfil eletrônico na série 1,1-$C_2H_2X_2$ (X=F, Cl, Br) e desta forma, podemos esperar que $\underset{\sim}{P}_X^{(C)}$ e $\underset{\sim}{P}_X^{(H)}$ do 1,1-$C_2H_2F_2$ seja uma razoável fonte de transferência de tensores polares atômicos para prever as intensidades de 1,1-$C_2H_2Cl_2$ e 1,1-$C_2H_2Br_2$. O tensor polar do flúor no F_2CO[25] é similar ao do flúor no 1,1-$C_2H_2F_2$, exceto para o elemento $\partial p_{x'}/\partial x'$ por um fator de dois. Isto nos sugere, em princí-

pio, que Cl_2CO[25] e Br_2CO[38] possam ser as fontes de $\underset{\sim}{P}_x^{(Cl)}$ e $\underset{\sim}{P}_x^{(Br)}$ em 1,1-$C_2H_2Cl_2$ e 1,1-$C_2H_2Br_2$, respectivamente.

III.3. Cis-Difluoroetilenos-h_2 e -d_2

O cis-difluoroetileno apresenta uma estrutura molecular muito similar ao do trans-difluoroetileno, apenas diferindo por uma rotação em torno da ligação C=C. Portanto, acreditamos que os parâmetros de intensidade de isômeros rotacionais sejam também muito similares e consequentemente, transferíveis de um para outro. Como no 1,1-$C_2H_2F_2$, até o momento pouco se conhece a respeito das mudanças eletrônicas no cis-$C_2H_2F_2$ decorrentes de suas vibrações ativas no infravermelho. Nesta seção trataremos do problema com o objetivo de melhor entender a similaridade química entre os isômeros rotacionais cis- e trans-difluoroetilenos. Isto também nos permitirá avaliar a qualidade dos resultados experimentais do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$. Finalmente, como veremos, estas moléculas apresentam uma simetria que permite uma separação de bandas pela regra G[18]. Este processo foi iniciado por Brown e Bruns[17] para separar bandas sobrepostas no CHF_3 e parece ser um processo alternativo muito promissor. Entretanto, a sua aplicação é restrita a alguns casos especiais.

O cis-$C_2H_2F_2$ possui uma simetria C_{2v} com 10 bandas ativas no infravermelho, assim distribuidas: 5 de simetria A_1, 4 de simetria B_1 e 1 de simetria B_2. As intensidades experimentais e as atribuições vibracionais foram obtidas da ref. (34). As coordenadas normais do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$[18] foram calculadas a partir do campo de força da ref. (39) usando o formalismo do método de Wilson[8]. O sistema de eixos cartesianos e as coordenadas de

deslocamentos internos dentro do plano são dadas na Figura III-7 . Na Tabela III-11 são indicadas as coordenadas de simetria que representam os movimentos ativos do cis-$C_2H_2F_2$ no infravermelho.

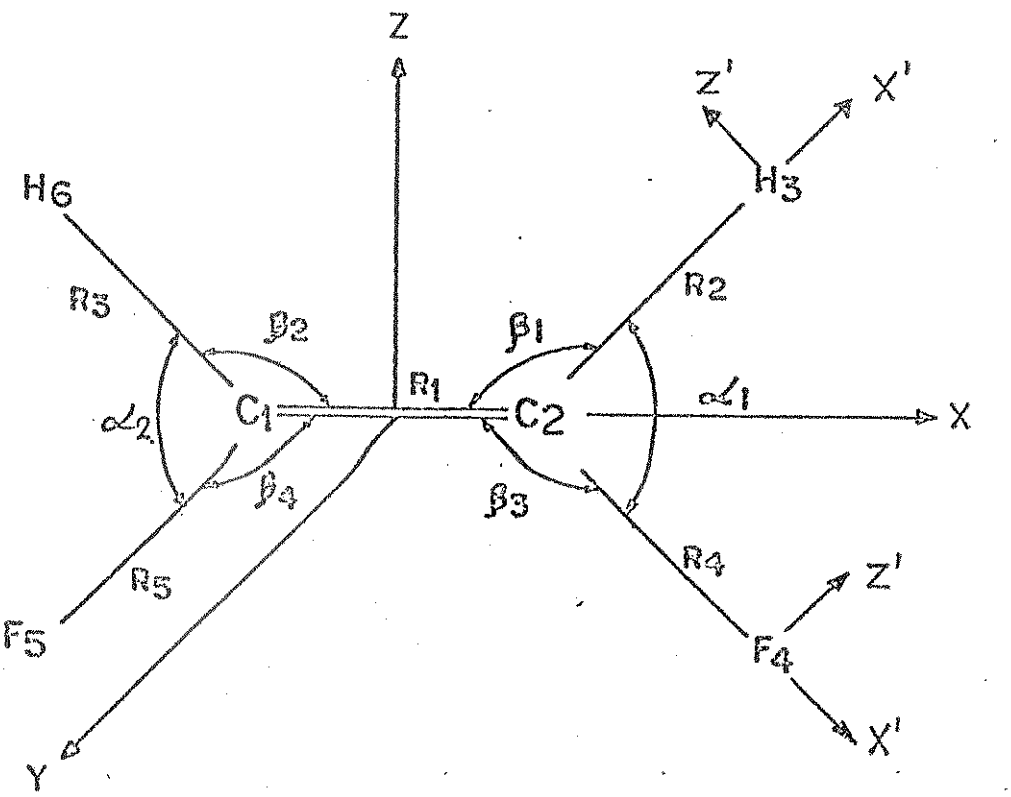


FIGURA III-7. Sistema de eixos cartesianos e coordenadas de deslocamentos internos do 1,1-$C_2H_2F_2$.

Espécie A_1: Como não há correção rotacional em blocos de simetria A_1 nos grupos pontuais C_{nv}, as 5 vibrações ativas geram 512 pares de conjuntos de sinais entre as duas espécies isotópicas $-h_2$ e $-d_2$. Dentro do erro experimental apenas 3 pares satisfazem ao critério da invariabilidade isotópica (Tabela III-12) e são, por sua vez, consistentes com a regra G, i.e., situados na região de $\xi^2_{H/D}$ invariante isotopicamente. Contudo, apenas o par $(--+++)_{H/D}$ possui sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ que concordam com aqueles calculados pelo CNDO/2.As magnitudes das derivadas calculadas são relativamente grandes, o

TABELA III-11. Coordenadas de simetria do cis-difluoroetileno.

A_i	$S_1 = R_1$
	$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_2 + R_3)$
	$S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_4 + R_5)$
	$S_4 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\alpha_1 - \beta_1 - \beta_3 + 2\alpha_2 - \beta_4 - \beta_2)$
	$S_5 = \frac{1}{2} (\beta_1 - \beta_3 + \beta_2 - \beta_4)$
B_1	$S_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_2 - R_3)$
	$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_4 - R_5)$
	$S_{10} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\alpha_1 - \beta_1 - \beta_3 - 2\alpha_2 + \beta_4 + \beta_2)$
	$S_{11} = \frac{1}{2} (\beta_1 - \beta_3 - \beta_2 + \beta_4)$
B_2	$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\eta_1 + \eta_2)^a$

[a] "wagging" CH_2.

que nos dá alguma confiança nos sinais calculados. Além disto, o par $(--+++)_{H/D}$ também concorda com a direção do fluxo de carga observada para átomos estirados.

Espécies B_1 e B_2: As 4 vibrações de simetria B_1 dão origem a 256 pares de conjuntos de sinais entre as duas espécies isotópicas $-h_2$ e $-d_2$, dos quais 6 satisfazem ao critério da invariabilidade isotó

TABELA III-12. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria A_1 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$[a].

	$\partial p_z/\partial S_1$	$\partial p_z/\partial S_2$	$\partial p_z/\partial S_3$	$\partial p_z/\partial S_4$	$\partial p_z/\partial S_5$
h_2 (−−+++)[b]	−0,280±0,013	−0,050±0,043	+0,833±0,012	+0,112±0,006	+0,136±0,006
d_2 (−−+++)	−0,288±0,022	−0,064±0,018	+0,788±0,015	+0,070±0,008	+0,149±0,005
h_2 (−−++−)	−0,040	−0,055	+0,943	−0,072	−0,193
d_2 (−−++−)	−0,062	−0,074	+0,887	−0,105	−0,176
h_2 (+−+++)	−0,285	+0,070	+0,844	+0,118	+0,138
d_2 (+−+++)	−0,314	+0,040	+0,787	+0,075	+0,152
CNDO/2	−0,125	−0,152	+0,666	+0,123	+0,117

[a] Unidade de elétrons, e e e.Å/rad.

[b] Conjunto de sinais preferidos de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$; (−−+++) indica que $\partial\vec{p}/\partial Q_1$ e $\partial\vec{p}/\partial Q_2$ são negativos enquanto $\partial\vec{p}/\partial Q_3$, $\partial\vec{p}/\partial Q_4$ e $\partial\vec{p}/\partial Q_5$ são positivos.

pica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ (Tabela III-13). Já para a espécie B_2 temos só 1 vibração ativa no infravermelho em cada espécie isotópica, que produz 4 pares de conjuntos de sinais. Dois deles satisfazem a invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ (Tabela III-14).

O cis-$C_2H_2F_2$ apresenta 2 pares de bandas sobrepostas constituidas pelas fundamentais (ν_1, ν_8) e (ν_{11} , ν_{12})[34]. O par (ν_1, ν_8) refere-se ao estiramento simétrico CH_2 de A_1 com o estiramento assimétrico CH_2 de B_1, enquanto o par (ν_{11}, ν_{12}) refere-se à deforma

TABELA III-13. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_1 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$.

	$\partial p_x/\partial S_8$	$\partial p_x/\partial S_9$	$\partial p_x/\partial S_{10}$	$\partial p_x/\partial S_{11}$
h_2 (++−−)	−0,008±0,043	−0,348±0,014	−0,097±0,005	−0,151±0,004
d_2 (++−−)	−0,037±0,009	−0,270±0,017	−0,103±0,006	−0,176±0,005
h_2 (−−++)	+0,005	+0,572	+0,240	+0,439
d_2 (−−++)	+0,032	+0,473	+0,231	+0,472
h_2 (++−+)	+0,056	−0,965	+0,104	+0,247
d_2 (++−+)	+0,101	−0,982	+0,076	+0,283
h_2 (−+−+)	−0,064	−0,979	+0,099	+0,248
d_2 (−+−+)	−0,114	−1,004	+0,070	+0,288
h_2 (−−+−)	−0,059	+1,189	+0,039	+0,041
d_2 (−−+−)	−0,107	+1,185	+0,052	+0,013
h_2 (+−+−)	+0,061	+1,203	+0,044	+0,041
d_2 (+−+−)	+0,108	+1,207	+0,058	+0,007
CNDO/2	−0,037	−1,045	+0,181	+0,289

ção assimétrica CF_2 de B_1 com o "wagging" assimétrico CH_2 de B_2. Entretanto, apenas este último par representa um problema grave, não só porque a intensidade total (59,7 km.mol^{-1}) é relativamente forte (representa 20,2% da soma de todas as fundamentais), mas porque a sobreposição é quase total (Figura III-8), o que acarreta um erro de separação relativamente grande. Convém salientar que a intensidade total do par (ν_1, ν_8) é 7,4 km.mol^{-1} que representa apenas 2,6% da soma de todas as fundamentais. Portanto, diferentes razões de separação tem efeitos desprezíveis nos gráficos da regra

TABELA III-14. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_2 do cis-$C_2H_2F_2$ e cis-$C_2D_2F_2$ (e).

	$\partial p_y/\partial S_{12}$
h_2 (+)	+0,246 ± 0,002
d_2 (+)	+0,246 ± 0,003
h_2 (-)	-0,141
d_2 (-)	-0,081
CNDO/2	+0,123

G para as espécies A_1 e B_1 e sobre os valores das derivadas do momento dipolar. Por isso, para o par (ν_1, ν_8), usamos em nossos cálculos a razão proposta pela separação gráfica (1:1)[34].

Para as bandas $(\nu_{11})_{B_1}$ e $(\nu_{12})_{B_2}$ em 769 cm^{-1} e 756 cm^{-1} mostradas na Figura III-8, a separação gráfica proposta por Kagel[34] também indica uma razão de 1:1. Entretanto, o erro de separação atribuido a estas bandas foi, conforme previamos, relativamente grande (Tabela III-15).

Em termos da regra G, isto leva a faixas muito largas, como podemos ver na Figura III-9 da espécie B_2 do cis-$C_2H_2F_2$. Estas faixas são representadas pelas linhas sólidas e podemos ainda ver que, para a razão de 1:1, nenhum dos conjuntos satisfaz a regra G. A forma de eliminarmos este erro de separação gráfica pro-

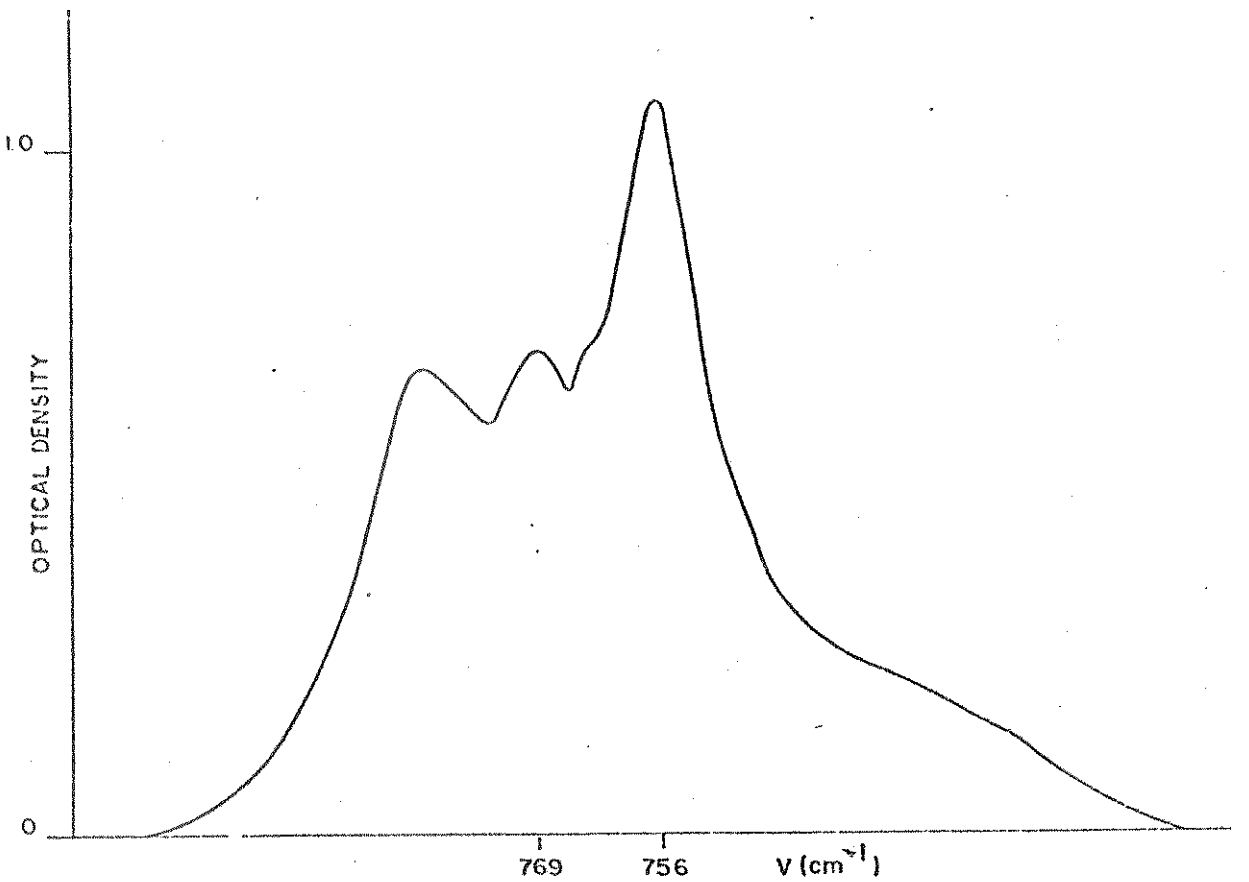


FIGURA III-8. As bandas sobrepostas ν_{11}(769 cm^{-1}) e ν_{12}(756 cm^{-1}) no cis-$C_2H_2F_2$.

TABELA III-15. Intensidades das bandas ν_{11} e ν_{12} do cis-$C_2H_2F_2$ (km. mol^{-1}).

	A_{11}	A_{12}
Métodos gráficos	30,1 ± 15,1	29,6 ± 14,8
Regra G	20,6 ± 0,3	39,0 ± 0,5

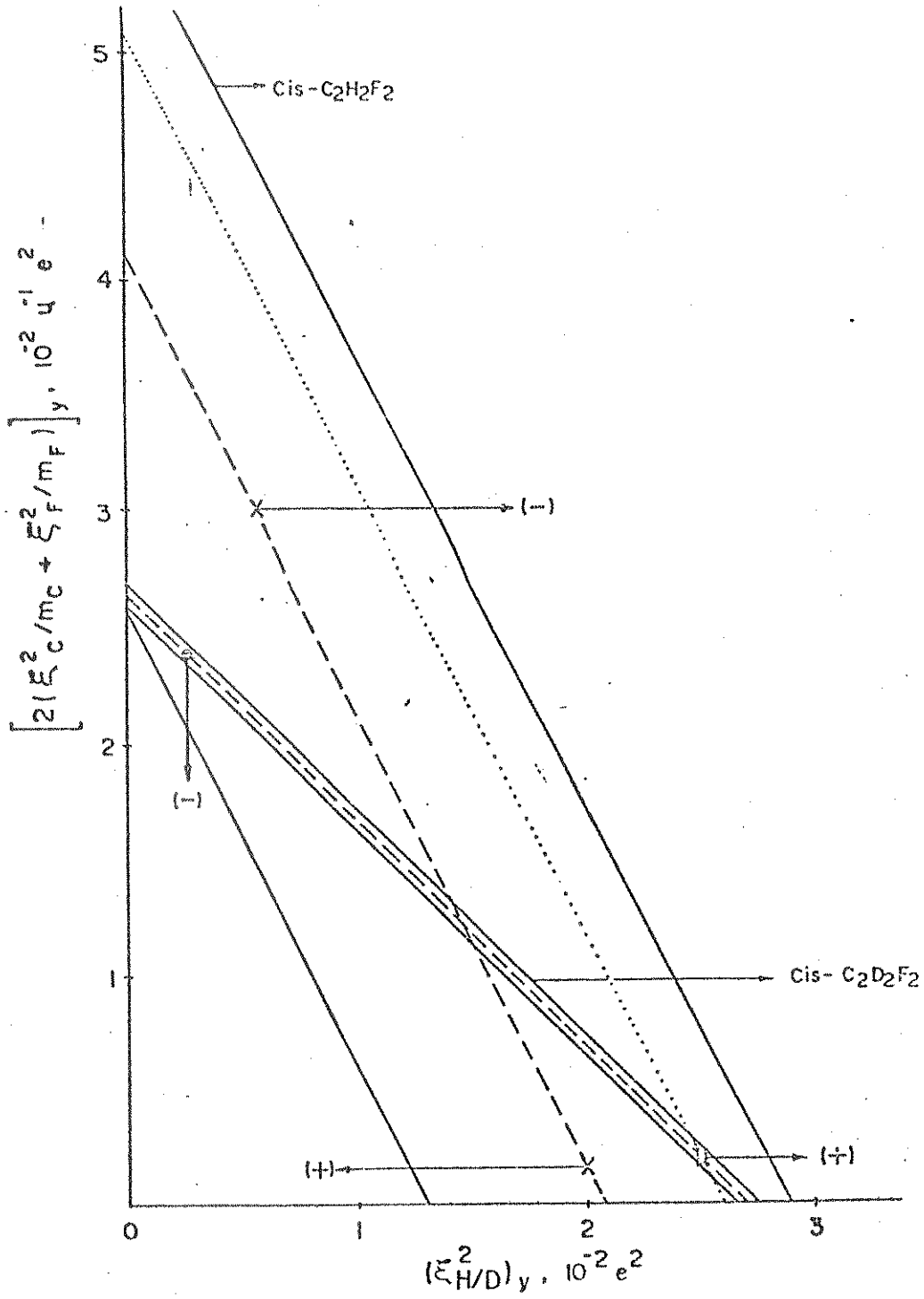


FIGURA III-9. Regra G para a espécie de simetria B_2 do cis-$C_2H_2F_2$; a linha tracejada refere-se a separação de ν_{11} e ν_{12} pelo método gráfico e a linha pontilhada pela regra G, usando informações da Figura III-10.

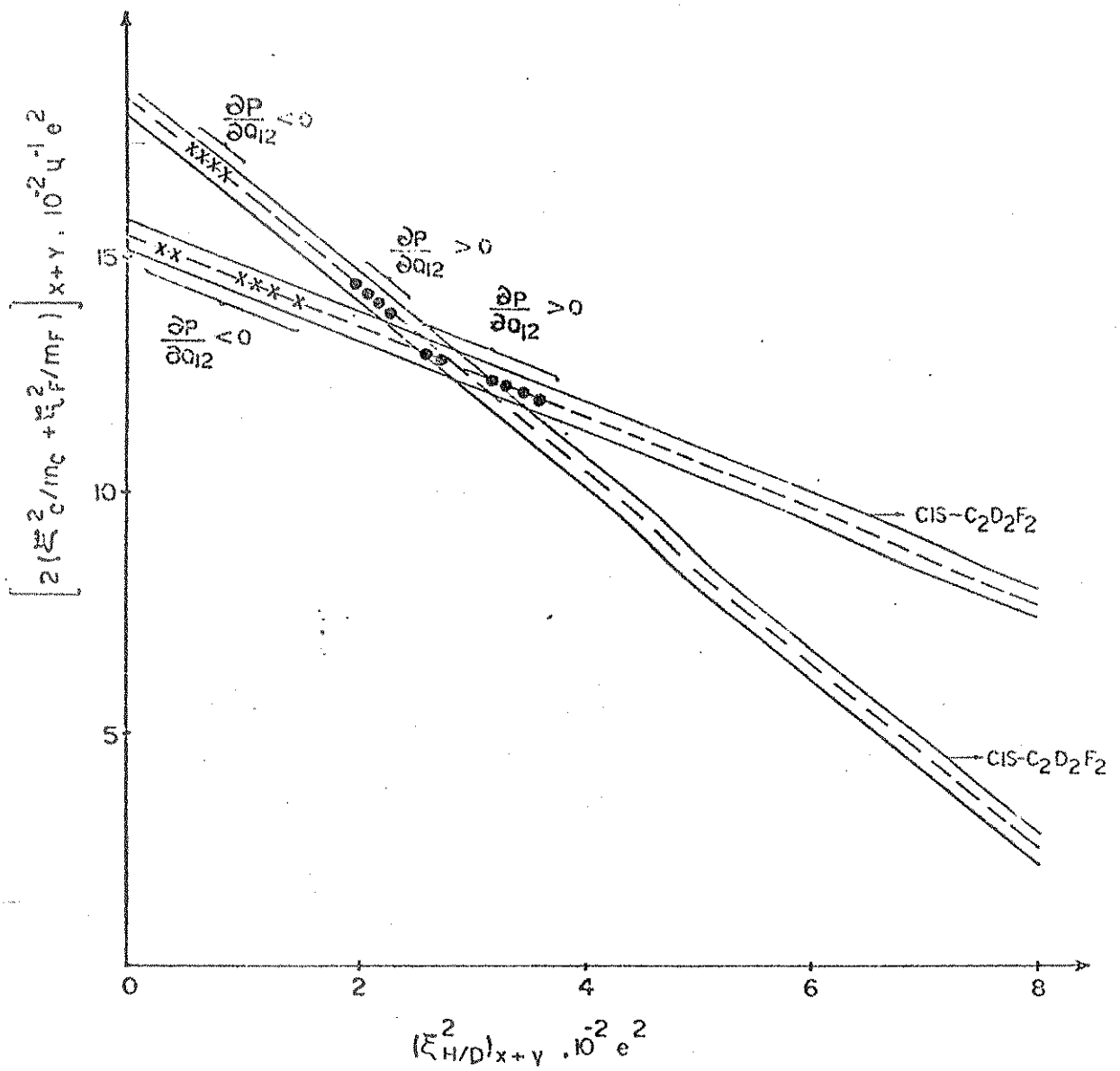


FIGURA III-10. Regra G para $B_1 + B_2$ indicando claramente o sinal positivo para $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$.

veniente da sobreposição de ν_{11} e ν_{12} é construindo a regra G para a soma das intensidades das espécies $B_1 + B_2$. O erro agora atribuido a $(\Sigma A_i)_{B_1+B_2}$ é apenas de 2% (erro médio atribuido para as outras bandas não sobrepostas). A regra G para espécies $B_1 + B_2$ é mostrada na Figura III-10. O grupo de pontos simbolizado por x corresponde aos 6 conjuntos de sinais de B_1 e ao sinal negativo para $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$ de B_2, enquanto o grupo simbolizado por · corresponde aos

6 conjuntos de B_1 e ao sinal positivo para $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$ de B_2 para cada espécie isotópica.

A Figura III-10 mostra claramente que o sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$ para ambas as espécies isotópicas tem que ser positivo para satisfazer a regra G, $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}>0$, e isto nos possibilitou separar as bandas ν_{11} e ν_{12}. Para isso voltemos nossa atenção para a Figura III-9. Para o valor original de A_{12} (29,6 $km.mol^{-1}$) do $cis\text{-}C_2H_2F_2$ nenhum conjunto de sinal satisfaz a regra G, o que mostra que a razão de 1:1 atribuida para A_{11} e A_{12} pela separação gráfica não é correta. Entretanto, como o bloco B_2 só é constituido por $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$ e com sinal positivo para ambos $-h_2$ e $-d_2$, isto implica baseado na invariabilidade isotópica de $\xi^2_{H/D}$, que a linha tracejada correspondente ao valor original de A_{12} para o $cis\text{-}C_2H_2F_2$ deve ser progressivamente aumentada até o valor de $\xi^2_{H/D}$ relativo a $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$ positivo do $cis\text{-}C_2D_2F_2$. O novo valor de A_{12} (39,0 $km.mol^{-1}$; Tabela III-14) para o $cis\text{-}C_2H_2F_2$ é representado pela linha pontilhada. Assim, a razão entre A_{11} e A_{12}, que antes era de 1:1, passa a ser de 1:2.

Com relação aos sinais do bloco B_1 podemos escolher preferencialmente o par $(-+-+)_{H/D}$, porque não só satisfaz a regra G, mas também porque concorda com o CNDO/2. Na realidade não podemos excluir o par (++-+) com base apenas no CNDO/2, uma vez que o valor calculado para $\partial\vec{p}/\partial S_8$ é muito pequeno e portanto, de pouca confiabilidade. Todavia, como se trata de um estiramento CH, leva-nos a pensar num sinal realmente negativo para $\partial\vec{p}/\partial S_8$ (argumento semelhante ao que foi usado para $\partial\vec{p}/\partial S_7$ no $1,1\text{-}C_2H_2F_2$).

Na Tabela III-16 listamos os tensores polares e as cargas efetivas atômicas do $cis\text{-}C_2H_2F_2$. Os tensores polares do hidrogênio e do flúor são relativos ao sistema de eixos cartesianos localizados (Figura III-7).

TABELA III-16. Tensores polares e cargas efetivas atômicas do cis-$C_2H_2F_2$.

$P_X^{(C_1)}$

$$\begin{pmatrix} 0,497\pm0,020 & 0,000 & 0,453\pm0,029 \\ 0,000 & -0,060\pm0,003 & 0,000 \\ 0,447\pm0,022 & 0,000 & 0,579\pm0,027 \end{pmatrix} \qquad \xi_{C_1} = 0,995$$

$P_{X,3}^{(H_3)}$

$$\begin{pmatrix} -0,054\pm0,042 & 0,000 & 0,003\pm0,004 \\ 0,000 & 0,157\pm0,001 & 0,000 \\ 0,018\pm0,042 & 0,000 & 0,044\pm0,004 \end{pmatrix} \qquad \xi_{H_3} = 0,173$$

$P_{X,4}^{(F_4)}$

$$\begin{pmatrix} -0,867\pm0,012 & 0,000 & 0,021\pm0,007 \\ 0,000 & -0,097\pm0,003 & 0,000 \\ -0,273\pm0,012 & 0,000 & -0,197\pm0,007 \end{pmatrix} \qquad \xi_{F_4} = 0,936$$

Conclusões: Neste ponto podemos extrair algumas conclusões sobre o comportamento eletrônico do cis-$C_2H_2F_2$ relativamente ao do seu isômero 1,1-$C_2H_2F_2$. Em princípio, sabemos que estes isômeros apresentam o mesmo número e espécies de ligações químicas, diferindo no que diz respeito as suas orientações relativas na molécula. Por outro lado, até agora nada sabemos sobre o grau de influência destas diferentes orientações na estrutura eletrônica de ambos os isômeros. Com esta finalidade, vamos comparar seus tensores polares

e cargas efetivas atômicas, uma vez que são parâmetros intrínsecos a cada átomo na molécula e que refletem, de certa forma, o ambiente químico a que estão expostos. Na Tabela III-17 comparamos os elementos dos tensores polares e cargas efetivas do hidrogênio, fluor e carbono nos dois isômeros. Entretanto, ressaltamos que para comparações deste tipo, previamente necessitamos deixar os átomos de mesma natureza com igual orientação de eixos cartesianos. Portanto, quando isto se faz necessário, precisamos fazer uma subsequente ordenação nos elementos dos tensores polares atômicos. Aqui mesmo isto foi necessário e além disso, como os átomos de carbono no 1,1-$C_2H_2F_2$ não são equivalentes, tomamos os valores médios para os elementos da diagonal. Para um melhor efeito de comparação, os elementos foram arredondados para a 2ª casa decimal com os 1,1-$C_2H_2F_2$ entre parênteses.

TABELA III-17. Comparação dos tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2F_2$ e 1,1-$C_2H_2F_2$ (unidades eletrônicas).

$$P_x^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,50\,(0,50) & & 0,45\ (0) \\ & -0,06\,(-0,08) & \\ 0,45\,(0) & & 0,58\,(050) \end{pmatrix} \quad \xi_C = 0,99\,(1,25)$$

$$P_x^{(H)} = \begin{pmatrix} -0,05\,(-0,09) & & 0,00\,(-0,04) \\ & 0,16\,(0,16) & \\ 0,02\,(0,15) & & 0,04\,(0,15) \end{pmatrix} \quad \xi_H = 0,17\,(0,29)$$

$$P_x^{(F)} = \begin{pmatrix} -0,87\,(-1,01) & & 0,02\,(0,01) \\ & -0,10\,(-0,08) & \\ -0,27\,(-0,17) & & -0,20\,(-0,18) \end{pmatrix} \quad \xi_F = 0,94\,(1,05)$$

Conforme mostra a Tabela III-17, os tensores polares

do carbono (elementos da diagonal) e do flúor nos dois isômeros são razoavelmente similares. Isto mostra que as mudanças eletrôni cas nestes átomos no infravermelho são compatíveis com a idéia que o químico faz acerca de estruturas isômeras. A maior diferença e- letrônica é nos movimentos ao longo do eixo z refletidos sobre o hidrogênio, i.e., nas parcelas relativas a $\partial p_z/\partial\sigma$ (σ = x, z) dos tensores polares do hidrogênio no cis- e 1,1-$C_2H_2F_2$. O maior reflexo desta diferença reside no valor de ξ_H no 1,1-$C_2H_2F_2$ (0,291e), enquanto que no cis-$C_2H_2F_2$ é de 0,173e, que é comparável aos outros valores de ξ_H encontrados em outros hidrocarbonetos.

Esta maior diferença nos elementos do tensor polar do hidrogênio, além da ausência de elementos fora da diagonal nos do carbono, representam aspectos desanimadores na transferência de tensores do 1,1-$C_2H_2F_2$ para prever as intensidades do cis-$C_2H_2F_2$. Por outro lado, acreditamos, por razões já mencionadas, que os tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2F_2$ sejam uma excelente fonte para o trans-$C_2H_2F_2$.

III.4. Cis-Dicloroetilenos-h_2 e -d_2.

Como o cis-difluroetileno, o cis-dicloroetileno faz parte de uma série de três isômeros: 1,1-$C_2H_2Cl_2$, cis-$C_2H_2Cl_2$ e trans-$C_2H_2Cl_2$. Uma vez que séries deste tipo apresentam o mesmo número e espécies de ligações químicas, podemos atribuir as diferenças nas intensidades vibracionais destas moléculas às diferentes orientações relativas de suas ligações químicas. A possibilidade de que os parâmetros de intensidade do cis-$C_2H_2Cl_2$ possam ser transferidos para o trans-$C_2H_2Cl_2$, reveste seu estudo de grande interesse para os químicos. Isto porque o trans-$C_2H_2Cl_2$, como o trans-C_2

H_2F_2, é uma molécula que devido a sua simetria não apresenta derivadas do momento dipolar situadas ao longo dos eixos principais de simetria para os movimentos dentro do plano molecular. Um outro aspecto interessante é que, se as conclusões obtidas para os difluoroetilenos podem ser estendidas para os dicloroetilenos, o $\underset{\sim}{P}_X^{(Cl)}$ do cis-$C_2H_2Cl_2$ e os $\underset{\sim}{P}_X^{(H)}$ e $\underset{\sim}{P}_X^{(C)}$ do grupo $-CH_2$ no 1,1-$C_2H_2F_2$ podem fornecer estimativas razoáveis das intensidades do 1,1-$C_2H_2Cl_2$.

As intensidades fundamentais em fase gasosa no infravermelho dos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2 foram medidas inicialmente por Höpper[40]. Algum tempo depois, Tanabe e Saëki fizeram novas medidas para a espécie -h_2[41], cujos resultados foram muito similares aos de Höpper. Nas Tabelas III-18 e III-19 mostramos as frequências e as intensidades vibracionais do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$, respectivamente.

Os espectros dos cis-dicloroetilenos-h_2 e d_2 são complicados pela existência de 10 vibrações fundamentais em cada espécie isotópica, e pelas bandas de combinação e de sobretons. Cada uma das espécies isotópicas contém um par de bandas fundamentais sobrepostas. Na espécie -h_2 sobrepõem-se ν_4 de simetria A_1 em 714 cm^{-1} com ν_{12} de simetria B_2 em 697 cm^{-1}, enquanto em -d_2 sobrepõem-se ν_{11} de simetria B_1 em 558 cm^{-1} com ν_{12} de simetria B_2 em 540 cm^{-1}.

O cis-dicloroetileno apresenta 5 bandas de simetria A_1, 4 de simetria B_1 e 1 de simetria B_2 pelo critério da regra de seleção. Entretanto, das 5 vibrações ativas de simetria A_1 esperadas pela regra de seleção, apenas 2 bandas fundamentais são observadas claramente no espectro infravermelho, em ambas espécies isotópicas.

TABELA III-18. Frequências fundamentais observadas (cm^{-1}) e intensidades ($km.mol^{-1}$) do cis-$C_2H_2Cl_2$[a].

Espécie de simetria	i	ν_i	A_i
A_1	1	3077	...
	2	1587	30,9±1,2
	3	1179	...
	4	714	b
	5	173	...
B_1	8	3087	10,3±0,3
	9	1303	21,4±0,7
	10	857	56,4±2,6
	11	571	4,9±0,2
B_2	12	697	56,4±0,6[b]

[a] Intensidades medidas por Höpper.

[b] Intensidade total das bandas sobrepostas ν_4 e ν_{12}

Em nossos cálculos, usamos o sistema de eixos cartesianos e coordenadas internas similares ao do cis-difluoroetileno (Figura III-7), assim como as definições das coordenadas de simetria (Tabela III-11). As coordenadas normais do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$ foram calculadas usando as constantes de força da ref. (40) através do formalismo GF de Wilson[8].

Separação das Bandas Fundamentais: As bandas fundamentais sobrepostas nos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2 foram separadas inicialmente

TABELA III-19. Frequências fundamentais observadas (cm^{-1}) e intensidades ($km.mol^{-1}$) do cis-$C_2D_2Cl_2$.

Espécie de simetria	i	ν_i	A_i
A_1	1	2325	...
	2	1570	27,1±1,4
	3	850	...
	4	689	15,1±0,3
	5	171	...
B_1	8	2280	12,5±0,6
	9	1040	43,1±1,2
	10	761	23,1±1,1
	11	558	a
B_2	12	540	26,5±0,8[a]

[a] Intensidade total das bandas sobrepostas ν_{11} e ν_{12}.

por Höpper[40] usando técnicas gráficas e os seus valores individuais são mostrados na Tabela III-20. No trabalho de Saëki[41], as fundamentais sobrepostas da espécie $-h_2$ não foram separadas. Em nosso trabalho, iniciamos usando os valores das intensidades separadas por Höpper, entretanto, as faixas da regra G de simetria B_2 não se cruzaram (ver Figura III-11). Isto nos levou a empregar aproximações teóricas para calcular novos valores individuais de intensidades das bandas sobrepostas[42].

Crawford, além da regra G, introduziu a regra de soma F para intensidades[14], que é uma análoga à regra do produto de Teller-Redlich[8] para frequências. Aqui, vamos usar a re-

TABELA III-20. Valores individuais das bandas fundamentais sobrepostas no cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$ ($km.mol^{-1}$).

Espécie de simetria	i	$\nu_i(cm^{-1})$	A_i	
A_1	4	714	21,2±0,8[a]	(15,6±0,3)[b]
-h_2 { B_2	12	697	35,2±0,8	(40,8±0,8)
B_1	11	558	16,8±1,3	(6,3 ±0,3)
-d_2 { B_2	12	540	9,7 ±1,3	(20,2±0,4)

[a] Estes valores foram obtidos pela separação gráfica feita por Höpper.

[b] Estes valores foram obtidos pela aplicação conjunta da regra F e da transferência de tensores polares atômicos.

gra F para separar as bandas ν_4 e ν_{12} do cis-$C_2H_2Cl_2$. A regra de soma F fornece uma quantidade invariante com a substituição isotópica para moléculas com momento dipolar permanente igual a zero. Isto também se estende para moléculas do grupo pontual C_{nv} que apresentam modos ativos de simetria A_1, i.e., não precisam ser corrigidos rotacionalmente. Desta maneira, a regra F aplicada às espécies de simetria A_1 dos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2 adquire a forma:

$$\sum_i^{A_1} (A_i/\nu_i^2)_H = \sum_i^{A_1} (A_i/\nu_i^2)_D \qquad \text{(III-2)}$$

consequentemente, permite-nos calcular um novo valor para A_4 do cis-$C_2H_2Cl_2$ (A_4=15.6 $km.mol^{-1}$; ver Tabela III-20). É bom lembrar que isto só foi possível, porque as intensidades de simetria A_1 do cis-$C_2D_2Cl_2$ não apresentavam problemas de sobreposição. A intensi

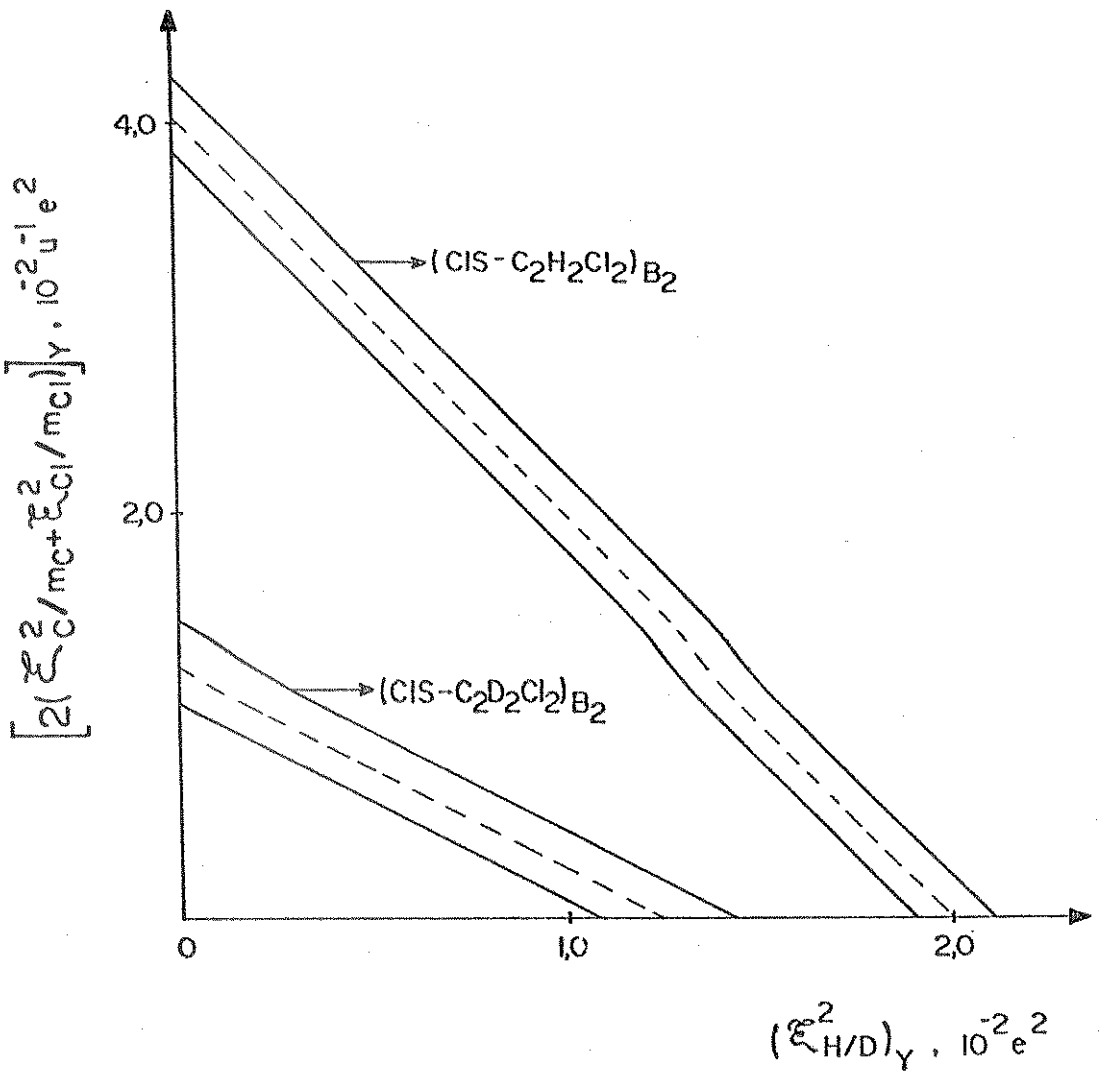


FIGURA III-11. Regra G da espécie de simetria B_2 dos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2, usando valores de intensidades separadas pelos métodos gráficos.

dade de ν_{12} foi obtida em subtraindo A_4 da intensidade total (A_4 + A_{12} = 56,4 km.mol^{-1}; Tabela III-18).

A partir do valor de A_{12} do cis-$C_2H_2Cl_2$ foi possível calcular um valor para A_{12} do cis-$C_2D_2Cl_2$. Como? Já sabemos que o tensor polar atômico é um parâmetro invariante à substituição isotópica e que a espécie de simetria B_2 é constituida apenas por A_{12}. Desta forma, admitimos o sinal positivo para $\partial p_y/\partial Q_{12}$ e calculamos, em seguida, os elementos $\partial p_y/\partial y$ dos respectivos tensores po

lares atômicos do cis-$C_2H_2Cl_2$ usando a eq. (II-9). Esses elementos tensoriais foram, então, transferidos para o cis-$C_2D_2Cl_2$ e usando respectivamente as eqs. (II-14 e I-3), obtivemos um valor de 20,2 $km.mol^{-1}$ para A_{12} desta molécula. Por um procedimento análogo, calculamos um valor de 28,7 $km.mol^{-1}$ usando $\partial p_y/\partial Q_{12}$ negativo. Entretanto, este último valor é ligeiramente maior do que a intensidade experimental total do sistema de bandas ν_{11} e ν_{12} ($A_{11} + A_{12}$ = = 26,5 $km.mol^{-1}$; Tabela III-19). Além disto, a separação gráfica indica um valor quase duas vezes maior para A_{11} relativamente a A_{12}, portanto é difícil acreditar que toda a intensidade seja concentrada em A_{12}. De acordo com estas considerações, devemos usar em nossos cálculos um sinal positivo para $\partial\vec{p}/\partial Q_{12}$ e valores de 6,3 e 20,2 $km.mol^{-1}$ para A_{11} e A_{12} do cis-$C_2D_2Cl_2$. Na Figura III-12 mostramos a regra G da espécie B_2 usando os valores calculados para A_{12} e agora, podemos observar uma região de valores de ξ_H^2 invariantes à substituição isotópica.

Espécie A_1: Uma vez que das 5 bandas fundamentais de simetria A_1 apenas 2 são observadas nos cis-dicloroetilenos-h_2 e d_2, temos tão somente 2 conjuntos de sinais para cada espécie isotópica. Os dois pares de conjuntos de sinais invariantes isotopicamente são mostrados na Tabela III-21. Ambos os pares satisfazem ao critério da regra G, i.e., valores de ξ_H^2 invariantes isotopicamente. De outras vezes, temos usado o CNDO/2 para ajudar na escolha do conjunto de sinal correto. Infelizmente, os cálculos CNDO/2 para moléculas contendo átomos da segunda fila da Tabela Periódica, tais como cloro, são de inferior qualidade do que aqueles para moléculas mais simples[43]. Parte deste problema deve-se à incerteza de como incorporar nos cálculos os orbitais 3d. Um exemplo imediato do proble-

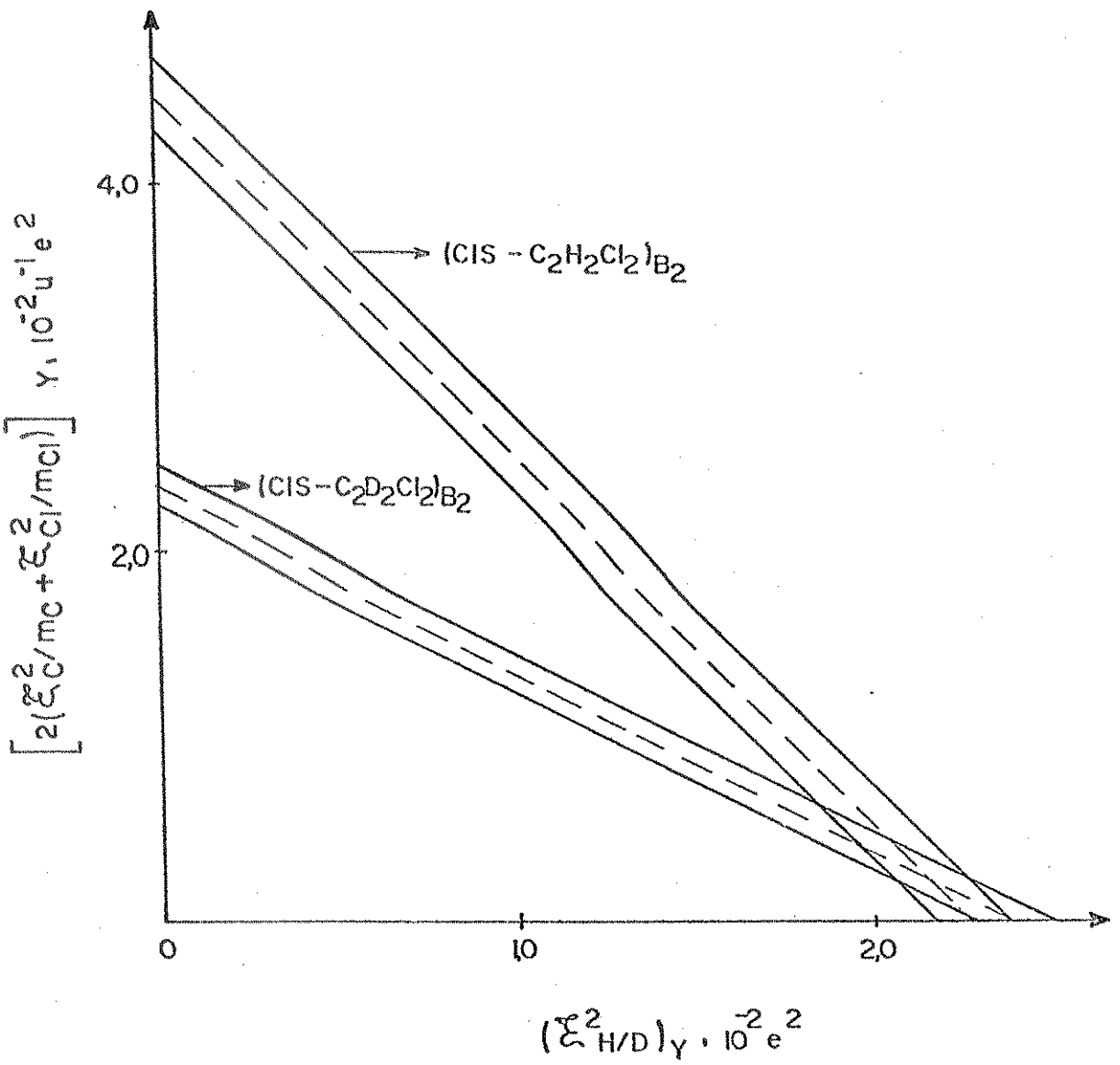


FIGURA III-12. Regra G da espécie de simetria B_2 usando os valores 40,8 e 20,2 km.mol^{-1} para a intensidade de ν_{12} no cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$, respectivamente.

ma é o valor de $\partial p_z/\partial S_3$ (estiramento simétrico CCl_2) na Tabela III-21 sem e com orbitais d.

Entretanto, se nos determos nas séries de compostos CH_3X (X=F, Cl, Br e I)[44,45] e X_2CO (X=F, Cl e Br)[46], podemos observar a manutenção de um perfil eletrônico ao longo de cada série, no que diz respeito aos sinais das derivadas do momento dipolar de

magnitudes relativamente grandes (ver, por exemplo, a Tabela III-22 para X_2CO). O que isto pode significar? Em princípio, isto que suportar a idéia de que,a substituição de um halogênio por outro, não deve causar mudanças radicais na estrutura eletrônica de moléculas assim relacionadas. Se isto pode ser estendido para a série dos cis-dihaloetilenos, cis-$C_2H_2X_2$ (X=F, Cl, Br e I), podemos esperar que nenhuma grande modificação ocorra nos sinais das derivadas do momento dipolar ($\partial\vec{p}/\partial S_j$) de magnitudes relativamente grandes, como, por exemplo, $\partial\vec{p}_z/\partial S_1$ e $\partial\vec{p}_z/\partial S_3$, na Tabela III-21.

TABELA III-21. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria A_1 do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$[a].

	$\partial p_z/\partial S_1$	$\partial p_z/\partial S_2$	$\partial p_z/\partial S_3$	$\partial p_z/\partial S_4$	$\partial p_z/\partial S_5$
d_0(0-0-0)	−0,163±0,012	+0,002±0,001	+0,465±0,011	−0,052±0,001	−0,011±0,001
d_2(0-0-0)	−0,151±0,012	−0,007±0,002	+0,474±0,005	−0,040±0,001	−0,016±0,001
d_0(0+0-0)	+0,565	+0,049	+0,413	+0,027	−0,030
d_2(0+0-0)	+0,580	+0,110	+0,404	+0,010	−0,023
CNDO(spd)	−0,281	−0,254	−0,050	+0,104	+0,155
CNDO(sp)	−0,233	−0,235	+0,248	+0,152	+0,173

[a] Unidades de elétrons, e e e.Å/rad.

Uma vez que os valores obtidos no cis-$C_2H_2F_2$ para $\partial\vec{p}_z/\partial S_1$ (estiramento C=C) e $\partial\vec{p}_z/\partial S_3$ (estiramento C-Cl) foram negativo e positivo, respectivamente (Tabela III-12), vamos indicar o

TABELA III-22. Derivadas do momento dipolar experimentais e calculadas pelo CNDO/2 do F_2CO, Cl_2CO e Br_2CO[a].

A_1	$\partial p_z/\partial S_1$ (e)	$\partial p_z/\partial S_2$ (e)	$\partial p_z/\partial S_3$ (e Å)
F_2CO	−0.86 (−1.13)	+0.81 (+0.96)	−0.38 (−0.40)
Cl_2CO	−0.98 (−1.46)	+0.50 (+0.31)	−0.14 (−0.26)
Br_2CO	−1.10 (−1.79)	+0.35 (+0.15)	−0.02 (−0.04)
B_1	$\partial p_x/\partial S_4$ (e)		$\partial p_x/\partial S_5$ (e Å)
F_2CO	+1.09 (+1.06)		−0.26 (−0.49)
Cl_2CO	+1.08 (+0.54)		−0.31 (−0.52)
Br_2CO	+0.49 (+0.44)		−0.48 (−0.51)
B_2	$\partial p_y/\partial S_6$ (e Å)		
F_2CO	−0.33 (−0.60)		
Cl_2CO	+0.01 (−0.33)		
Br_2CO	+0.09 (−0.21)		

[a] Unidade de elétrons. Os valores experimentais são seguidos pelos valores entre parênteses calculados pelo CNDO/2.

conjunto de sinais (0-0-0) como o mais provável para o cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$. Os sinais de $\partial p_z/\partial S_1$ (−0,281e) e $\partial p_z/\partial S_3$ (+0,834e) obtidos pela transferência dos tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2F_2$ para o cis-$C_2H_2Cl_2$ reforçam esta indicação e mostram que à substituição do cloro pelo fluor não deve alterar o sentido da polaridade nas derivadas de módulos relativamente grandes.

Espécie B_1: As espécies vibracionais de simetria B_1 produzem uma mudança do momento dipolar ao longo do eixo x e existem 16 combinações de sinais de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ para cada modificação isotópica, que dão origem a 256 pares de conjuntos de sinais. Entretanto, apenas 4 pares satisfazem ao critério da invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$, os quais estão listados na Tabela III-23 juntamente com os valores calculados pelo CNDO/2 (sem e com orbitais d) e com aqueles obtidos pela transferência de tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2F_2$. Aqui, alguns aspectos são novamente observados: 1) A sensibilidade das magnitudes das derivadas calculadas no CNDO/2.Fe

TABELA III-23. Derivadas do momento dipolar experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_1 do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$[a].

	$\partial p_x/\partial S_8$	$\partial p_x/\partial S_9$	$\partial p_x/\partial S_{10}$	$\partial p_x/\partial S_{11}$
h_2(−++−)	−0,065±0,004	+0,869±0,025	+0,061±0,009	+0,173±0,011
d_2(−++−)	−0,091±0,015	+0,867±0,014	+0,044±0,007	+0,145±0,006
h_2(+−−+)	+0,065	−0,680	+0,073	+0,077
d_2(+−−+)	+0,090	−0,689	+0,084	+0,109
h_2(+++−)	+0,133	+0,875	+0,061	+0,173
d_2(+++−)	+0,205	+0,872	+0,041	+0,139
h_2(−−−+)	−0,133	−0,686	+0,074	+0,077
d_2(−−−+)	−0,206	−0,694	+0,087	+0,115
CNDO/2(spd)	−0,056	−0,295	+0,149	+0,105
CNDO/2(sp)	−0,066	−0,547	+0,291	+0,308
P_x(cis-$C_2H_2F_2$)[b]	−0,065	−1,037	+0,103	+0,240

[a] Unidades de elétrons, e.

[b] Sinais obtidos pela transferência de tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2F_2$.

tômicas foram calculadas usando as eqs. (II-9) e (II-10), respectivamente (Tabela III-25). Os tensores polares do hidrogênio e do cloro se referem ao sistema de eixos cartesianos localizados, análogo ao do cis-$C_2H_2F_2$ (Figura III-7). A carga efetiva do hidrogê-

lizmente, a inclusão ou não de orbitais d, não mudou os sinais dos $\partial p_x/\partial S_j$ o que nos dá alguma confiança nos sinais calculados pelo CNDO/2; 2) Os sinais experimentais dos $\partial p_x/\partial S_j$ do cis-$C_2H_2F_2$ (ver Tabela III-13) concordam com os sinais previstos para o cis-$C_2H_2Cl_2$ usando seus tensores polares atômicos. Isto confirma a nossa intuição química de que a substituição do cloro pelo fluor não deve causar mudanças radicais nos sinais das derivadas do momento dipolar de magnitudes relativamente grandes. Pela Tabela III-23 apenas o par (---+) satisfaz simultaneamente aos sinais do CNDO/2 (sp e spd) e aqueles previstos pela transferência de $\underset{\sim}{P}_x^{(H)}$ e $\underset{\sim}{P}_x^{(Cl)}$ do cis-$C_2H_2F_2$. Na verdade, notamos que a única diferença do par (+--+) com relação ao escolhido é no sinal de $\partial p_x/\partial S_8$ cuja magnitude é muito pequena, o que poderia dar alguma incerteza no sinal de $\partial\vec{p}/\partial Q_8$. Entretanto, como se trata de um estiramento CH e pelas considerações anteriores, é bem razoável escolher o conjunto(---+).

Espécie B_2: Existe apenas 1 vibração fora do plano ativa no infravermelho no cis-dicloroetileno. Como vimos, o sinal de $\partial p_y/\partial Q_{12}$ foi baseado na separação das bandas A_{11} e A_{12} do cis-$C_2D_2Cl_2$. Um sinal positivo foi escolhido para $\partial p_y/\partial Q_{12}$ após seu correspondente $\partial p_y/\partial S_{12}$ no cis-$C_2H_2Cl_2$ ter sido transferido para o cis-$C_2D_2Cl_2$ e fornecido uma separação de bandas mais razoável do que no caso de $\partial p_y/\partial Q_{12}$ negativo. A Tabela III-24 mostra que o sinal de $\partial p_y/\partial S_{12}$, assim escolhido, concorda com o sinal calculado pelo CNDO/2 (sp e spd) e com o sinal anteriormente determinado para $\partial p_y/\partial S_{12}$ no cis-difluoroetileno.

Conclusões: A partir dos sinais escolhidos para os $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ dos cis-dicloroetilenos-h_2 e -d_2, os tensores polares e cargas efetivas a

TABELA III-24. Derivadas experimentais e calculadas pelo CNDO/2 da espécie de simetria B_2 do cis-$C_2H_2Cl_2$ e cis-$C_2D_2Cl_2$[a]:

	$\partial p_y/\partial S_{12}$
h_2 (+)	+0,223
d_2 (+)	+0,223
CNDO/2 (spd)	+0,138
CNDO/2 (sp)	+0,140

[a] Unidades de elétrons, e.

nio obtida pela regra G (ξ_H = 0,202±0,031e) está em boa concordância com o valor calculado pelo tensor polar (ξ_H = 0,180e). Este valor, por sua vez, é muito similar ao valor calculado no cis-$C_2H_2F_2$ (ξ_H = 0,173e).

Com relação ao valor da carga efetiva do cloro (ξ_{Cl} = = 0,591), observamos que ele é bem inferior aos valores no Cl_2CO e Cl_2CS (0,86 e 0,87e, respectivamente). Isto é surpreendente em vista dos valores similares encontrados para a carga efetiva do fluor no 1,1-$C_2H_2F_2$, cis-$C_2H_2F_2$, F_2CO e F_2CS (1,05, 0,94, 1,05 e 1,06e, respectivamente). Isto, de certa forma, também desencoraja a transferência do $P_{\sim x}^{(Cl)}$ do cis-$C_2H_2Cl_2$ para o 1,1-$C_2H_2Cl_2$, ou, pelo menos, indica que a tranferência de $P_{\sim x}^{(Cl)}$ para o 1,1-$C_2H_2Cl_2$ deva ser do cis-$C_2H_2Cl_2$ ou do Cl_2CY (Y=O, S).

É conveniente lembrar que os tensores polares atômicos do cis-$C_2H_2Cl_2$ poderão fornecer excelentes estimativas das intensidades vibracionais e propriedades direcionais das derivadas

TABELA III-25. Tensores polares e cargas efetivas atômicas para o cis-$C_2H_2Cl_2$[a].

$P_{\underset{\sim}{X}}^{(C_1)}$

$$\begin{pmatrix} 0,371\pm0,012 & 0,000 & 0,496\pm0,018 \\ 0,000 & -0,106\pm0,003 & 0,000 \\ 0,392\pm0,008 & 0,000 & 0,282\pm0,007 \end{pmatrix} \qquad \xi_{C_1} = 0,792$$

$P_{\underset{\sim}{X'}}^{(H_3)}$

$$\begin{pmatrix} -0,046\pm0,002 & 0,000 & -0,019\pm0,003 \\ 0,000 & 0,147\pm0,001 & 0,000 \\ 0,082\pm0,003 & 0,000 & -0,039\pm0,004 \end{pmatrix} \qquad \xi_{H_3} = 0,180^{b} \quad (0,202\pm0,031)^{c}$$

$P_{\underset{\sim}{X'}}^{(Cl_4)}$

$$\begin{pmatrix} -0,533\pm0,016 & 0,000 & -0,056\pm0,004 \\ 0,000 & -0,041\pm0,002 & 0,000 \\ -0,243\pm0,019 & 0,000 & -0,035\pm0,006 \end{pmatrix} \qquad \xi_{Cl_4} = 0,591$$

[a] Unidades de elétrons.

[b] Calculada usando o tensor polar do hidrogênio.

[c] Calculada usando a regra de soma G.

do momento dipolar do trans-$C_2H_2Cl_2$. Estes isômeros, como já falamos em linhas anteriores, diferem apenas por uma rotação em torno do eixo C=C e portanto, não há quebra de ligação para passar de um para outro, como no caso do 1,1-$C_2H_2Cl_2$ para o cis-$C_2H_2Cl_2$.

CAPÍTULO IV

PREVISÃO DE ESPECTROS VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO POR TRANSFERÊNCIA DE TENSORES POLARES ATÔMICOS

Não é difícil de imaginar que uma das curiosidades primeiras do espectroscopista molecular tenha sido entender porque certas bandas do espectro infravermelho, de uma molécula poliatômica, são fortes e outras são fracas. Que sentido isto teria? Hoje nós sabemos que a compreensão deste fenômeno está intimamente relacionada com a estrutura molecular e com a magnitude da variação do momento dipolar.

A informação concernente com a estrutura molecular tem interessado mais de perto ao químico. Por esta razão, ele tem procurado, nos últimos anos, reduzir dados de intensidades para parâmetros de intensidades, que podem refletir mais claramente o comportamento eletrônico dos átomos na molécula. No capítulo I, vimos que cada intensidade é relacionada com a derivada do momento dipolar com respeito à coordenada normal da i-ésima vibração, $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, e que este parâmetro é uma propriedade intrínseca de cada vibração. Entretanto, no capítulo II, vimos que por uma transformação matricial podemos obter outros parâmetros que são propriedades das ligações ($\partial\vec{p}/\partial R_k$) e átomos ($\underset{\sim}{P}_x^{(\alpha)}$) da molécula.

O químico espera que parâmetros de ligação, como $\partial\vec{p}/\partial R_k$, sejam característicos da k-ésima ligação em qualquer molécula que contenha esta ligação e que a possível mudança no valor de $\partial\vec{p}/\partial R_k$ forneça informações sobre o novo ambiente químico. Naturalmente, isto também se estende para os parâmetros atômicos ($\underset{\sim}{P}_x^{(\alpha)}$).

A primeira tentativa do químico em transferir parâmetros de ligação foi usando a teoria do momento de ligação, em que admitia que o dipolo total da molécula, $\vec{p}$, era uma simples soma vetorial dos dipolos das ligações individuais, $\vec{p}_k$, ao longo de cada ligação: $\vec{P} = \sum_k \vec{p}_k$. Ele observou que desta forma os parâmetros de ligação não eram muito transferíveis e que, além disso, apresentavam dois problemas. Um era relativo à correção rotacional quando a transferência envolvia formas isotópicas, por exemplo, o $\partial\vec{p}/\partial R_{O-H}$ no H_2O para D_2O não era possível, exceto por uma correção rotacional . O outro problema era com relação a escolha do conjunto de sinais corretos para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

Foi dentro deste diapasão que começaram a surgir duas novas "aproximações" para obter novos parâmetros de intensidades vibracionais, que fossem mais transferíveis. A primeira foi desenvolvida por Gribov[47] usando, o que ele chamou, "parâmetros eletro-ópticos". Atualmente, estes parâmetros têm sido muito usados, não só por Gribov, mas também pelos grupos de pesquisa dos professores Sverdlov[48] na Rússia e Zerbi[49] na Itália, com o objetivo de interpretar e prever intensidades no infravermelho. A outra "aproximação" usa tensores polares atômicos e foi desenvolvida por Morcillo e colaboradores[10], conforme já falamos no capítulo II. Em paralelo com estas duas "aproximações", vários pesquisadores têm usado cálculos ab initio para prever espectros quantitativos no infravermelho e Raman[6,21]. Entretanto, isto só é bem sucedido se for usado um conjunto de base adequado e se os efeitos de correlação eletrônica não são relevantes[50].

Neste capítulo vamos transferir tensores polares atômicos para prever intensidades vibracionais no infravermelho. Este tipo de transferência foi introduzido por Person[50-52] e se carac-

teriza pela sua simplicidade relativamente aos outros modelos. Entretanto, não é apenas isto que tem estimulado a sua aplicação por outros pesquisadores, mas,também, pelo considerável sucesso que conseguiu ao prever quantitativamente os espectros do SF_6 [51], UF_6 [51] e UF_5 [52] usando o tensor polar do flúor do CH_3F [53]. Em nosso caso, vamos usar os tensores polares atômicos dos cis-difluoro e -dicloroetilenos para prever as intensidades vibracionais dos trans-difluoro e -dicloroetilenos, respectivamente.

IV.1. O Porque da Previsão

Acreditamos que não seria estranho alguém perguntar : Que interesse existe em prever, por prever, o espectro de uma molécula? Realmente, em nossa opinião, está é uma questão chave e que está intimamente ligada aos objetivos do pesquisador. Isto porque a simples palavra "prever" já nos implica em valores de intensidades que necessariamente podem não ser os verdadeiros, mas sim aqueles que foram obtidos naquele determinado processo, usando um conjunto particular de tensores. E quantos conjuntos particulares de tensores existem para se prever o espectro de uma molécula? Isto, em princípio, não sabemos, nem mesmo qual o melhor, pelo menos com bases teóricas definidas e até mesmo, se elas existem! Por isso, em nosso trabalho, usamos a terminologia "aproximação".

Na verdade, quando alguém pensa em prever o espectro de uma molécula, ele não deseja apenas obter valores quantitativos razoáveis, mas, principalmente, obter informações adicionais que o auxiliem nas investigações. Neste sentido, há vários graus de interesse envolvidos, senão vejamos:

(1) Quando se estuda dentro de uma matriz a estrutura

de uma molécula e de seus fragmentos obtidos por fotólise, observa-se, com alguma frequência, o mascaramento de uma banda esperada pela regra de seleção. Desta forma, pode-se cometer o erro de atribuir uma falsa estrutura para a molécula cuja banda é mascarada. Um exemplo típico da questão foi discernir a estrutura do UF_5 obtido pela fotólise do UF_6 em matriz de argônio[52]. Observando-se o espectro infravermelho na região de estiramento U-F, apenas duas bandas eram localizadas relativas ao UF_5 e, de acordo com a regra de seleção, isto indicava uma estrutura D_{3h}. Entretanto, ao prever o espectro do UF_5, além de duas bandas fortes, obteve-se uma banda muito fraca em 660 cm^{-1} que era evidentemente mascarada pela forte banda em 620 cm^{-1} do UF_6. Neste caso, a previsão do espectro foi de grande importância em discenir uma estrutura C_{4v} para o UF_5.

(2) Quando se estuda uma reação química envolvendo várias etapas e que, em uma delas, toma parte um intermediário de vida curta, pode ser de interesse o conhecimento das posições e das intensidades relativas que esta espécie absorve no infravermelho. Entretanto, informações experimentais sobre isto são geralmente complexas e difíceis de se obter. Desta forma, seria interessante prever o espectro infravermelho desta espécie para se obter estas informações, mesmo que de uma maneira aproximada. Além disto, poder-se-ia também obter informações sobre a concentração molar aproximada, a partir das intensidades absolutas previstas[50,54]. Hoje em dia, estas informações têm sido também usadas no campo da astrofísica para compreender como certas reações químicas se processam no espaço interestelar, já que as moléculas ou fragmentos de moléculas envolvidos são instáveis ou raros na Terra[55,56].

(3) Quando se estuda moléculas cujas direções das de-

rivadas do momento dipolar não são conhecidas, nenhuma interpretação pode ser feita com os dados de intensidades destas moléculas . Não existem, até o momento, métodos experimentais convenientes para esta finalidade. Aqui, novamente, a previsão do espectro vibracional poderia fornecer estimativas razoáveis sobre as direções das derivadas do momento dipolar. Este é exatamente o caso dos trans--difluoro e -dicloroetilenos-h_2 e -d_2, cujas intensidades são conhecidas[34,40,41,57] mas não podemos calcular tensores polares e cargas efetivas atômicas porque não conhecemos as direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

IV.2. Previsão dos Espectros Quantitativos dos Trans-Difluoro e -Dicloroetilenos-h_2 e -d_2 no Infravermelho.

Conforme questionamos, até o momento, não existe um critério bem definido de onde transferir tensores polares para prever o espectro da molécula de interesse. Entretanto, podemos usar algumas informações empíricas e a nossa intuição química para melhor escolher a fonte de tensores polares atômicos. Em particular, acreditamos que a transferência de tensores polares atômicos entre isômeros rotacionais, deva ser um processo com grandes chances de sucesso. Isômeros rotacionais são moléculas que, não só possuem o mesmo número e espécies de ligações químicas, como diferem tão somente por uma simples rotação, não havendo quebra de ligação para passar de uma para outra. Este é o caso dos cis- e trans-dihaloetilenos e, desta forma, esperamos que os tensores polares da forma cis possam fornecer excelentes estimativas das intensidades vibracionais da forma trans.

Trans-$C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$: Os tensores polares do hidrogênio e do

flúor do cis-difluoroetileno listados na Tabela III-16 foram rodados para o sistema de eixos cartesianos da Figura IV-1, que foi o sistema usado para calcular as intensidades do trans-difluoroetileno. O tensor polar do carbono foi calculado de forma a satisfazer a propriedade de que a soma de todos os tensores polares atômicos numa molécula deva ser uma matriz nula, i.e., $\sum_{\alpha} \underset{\sim}{P}_x^{(\alpha)} = \underset{\sim}{0}$ (eq.II-11). Nas Tabelas IV-1 e IV-2, mostramos as intensidades experimentais e calculadas para os trans-difluoroetilenos-h_2 e -d_2, respectivamente. Os resultados estão em boa concordância dentro do erro experimental, especialmente se pensarmos nas dificuldades experimentais das medidas de intensidade em fase gasosa; θ é o ângulo que dá a provável direção de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, i.e., $tg\theta = (\partial p_y/\partial Q_i)/(\partial p_x/\partial Q_i)$. Para efeito

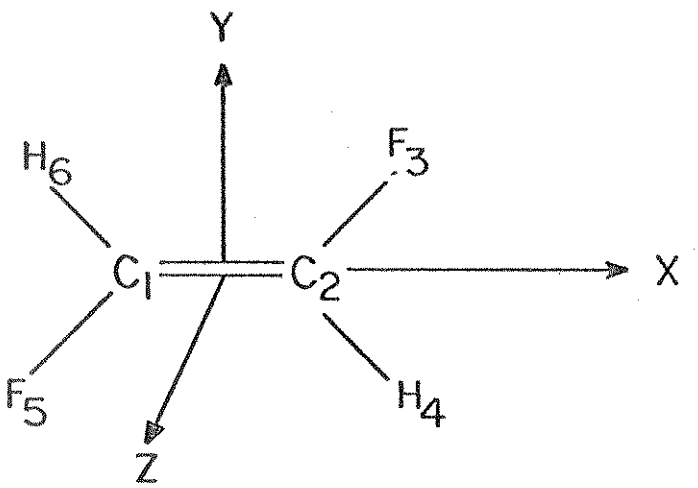


FIGURA IV-1. Sistema de eixos cartesianos usado para calcular as intensidades dos trans-difluoroetilenos-h_2 e -d_2.

de comparação, os espectros experimental e calculado do trans-$C_2H_2F_2$ foram simulados por um programa de computação que usa uma combinação linear de funções Gaussianas, na construção das áreas das bandas de absorção (Figura IV-2). Este programa foi escrito pelo

Prof. Dr. J.H. Newton da Universidade da Flórida, USA.

TABELA IV-1. Trans-difluoroetileno-h_2: intensidades experimentais [a] e calculadas usando tensores polares do cis-difluoroetileno.

Espécie de simetria	i	$\nu_i(cm^{-1})$	(A_i)exp.	(A_i)calc.	θ
A_u	6	873	56,7±0,7	40,0	-
	7	325	12,7±1,4	9,1	-
B_u	9	3116	9,5±0,2	9,9	128°
	10	1274	14,7±0,2	6,0	198°
	11	1160	217,7±4,4	205,0	221°
	12	338	1,5±1,5	9,1	312°

[a] Ref. 34; $km.mol^{-1}$.

TABELA IV-2. Trans-difluoroetileno-d_2: intensidades experimentais [a] e calculadas usando tensores polares do cis-difluoroetileno.

Espécie de simetria	i	$\nu_i(cm^{-1})$	(A_i)exp.	(A_i)calc.	θ
A_u	6	651	27,8±1,1	17,0	-
	7	309	12,6±1,5	9,8	-
B_u	9	2315	13,0±0,5	10,0	116°
	10	1175	217,9±2,0	196,3	219°
	11	941	10,3±0,3	16,5	235°
	12	329	1,4±1,6	7,0	312°

[a] Ref. 34; $km.mol^{-1}$.

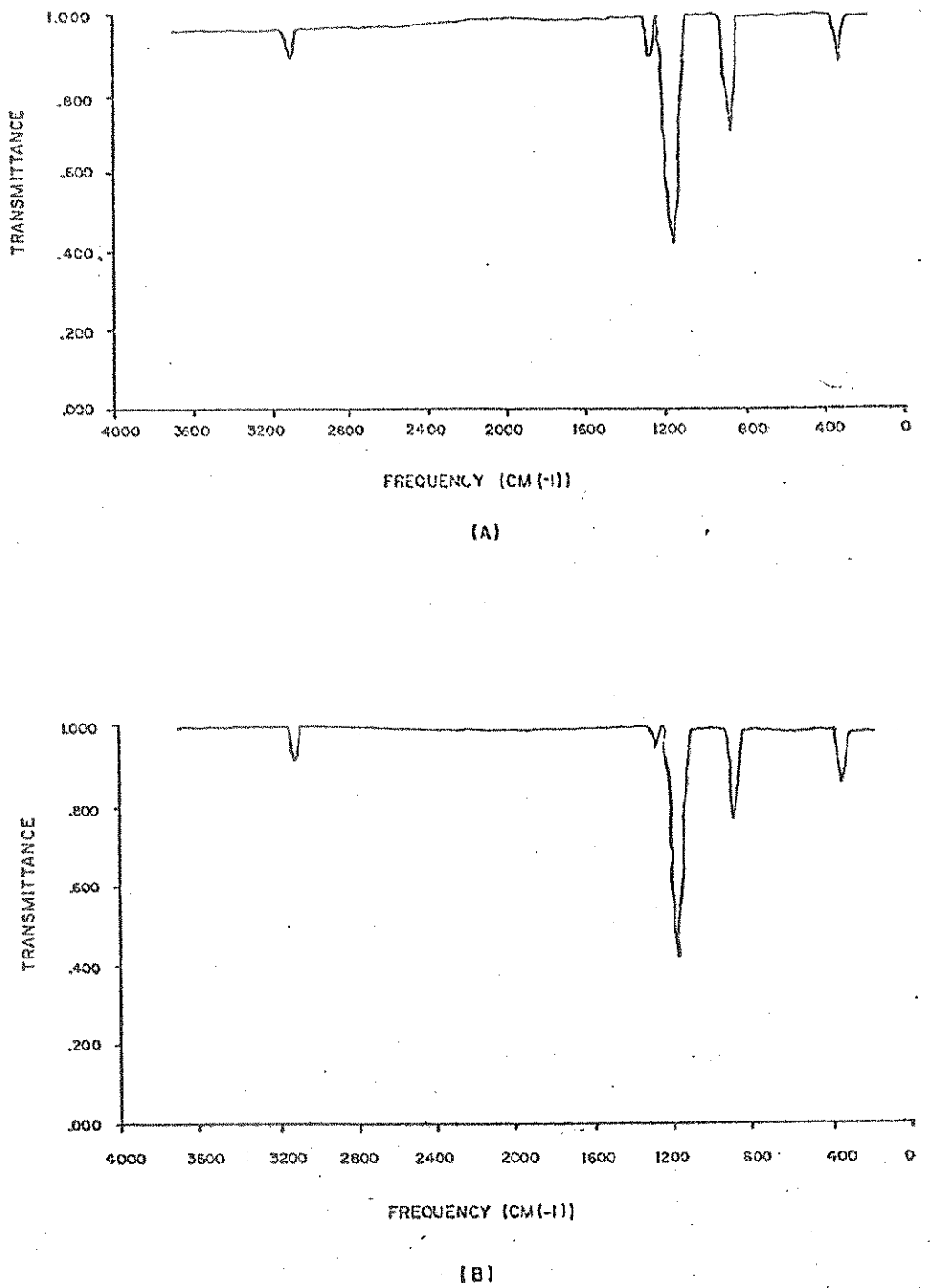


FIGURA IV-2. Espectros simulados do trans-$C_2H_2F_2$: (A) experimental e (B) calculado.

Trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$: Uma vez que o sistema de eixos cartesianos usado para os trans-dicloroetilenos-h_2 e d_2 foi análogo ao da

Figura IV-1, os tensores polares do hidrogênio e do cloro do cis--dicloroetileno, dados na Tabela III-25, foram também rodados e o do carbono foi calculado usando a eq. (II-11), i.e., seguindo o mesmo procedimento anterior. Nas Tabelas IV-3 e IV-4, listamos as intensidades experimentais e calculadas dos trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$, respectivamente, que estão em excelente concordância. Na Figura IV-3 mostramos os espectros simulados experimental e calculado do trans-$C_2H_2Cl_2$.

TABELA IV-3. Trans-$C_2H_2Cl_2$: intensidades experimentais[(a)] e calculadas usando tensores polares do cis-dicloroetileno.

Espécie de simetria	i	$\nu_i(cm^{-1})$	(A_i)exp.	(A_i)calc.	θ
A_u	6	898	48,0±0,5	45,0	-
	7	227	0,2±0,0	0,3	-
B_u	9	3097	10,5±0,2	13,4	178°
	10	1201	16,7±0,6	21,3	229°
	11	826	93,3±3,0	78,0	218°
	12	250	0,1±0,0	1,9	76°

(a) Ref. 40; $km.mol^{-1}$.

Conclusões: A transferência de tensores polares atômicos entre isômeros rotacionais parece ser um processo extremamente promissor, de acordo com os bons resultados obtidos para os trans-difluoro e -dicloroetilenos. Isto, consequentemente, nos dá uma razoável confiança nas direções estimadas para as derivadas do momento dipolar. Estes resultados também refletem a similaridade eletrônica, imagi-

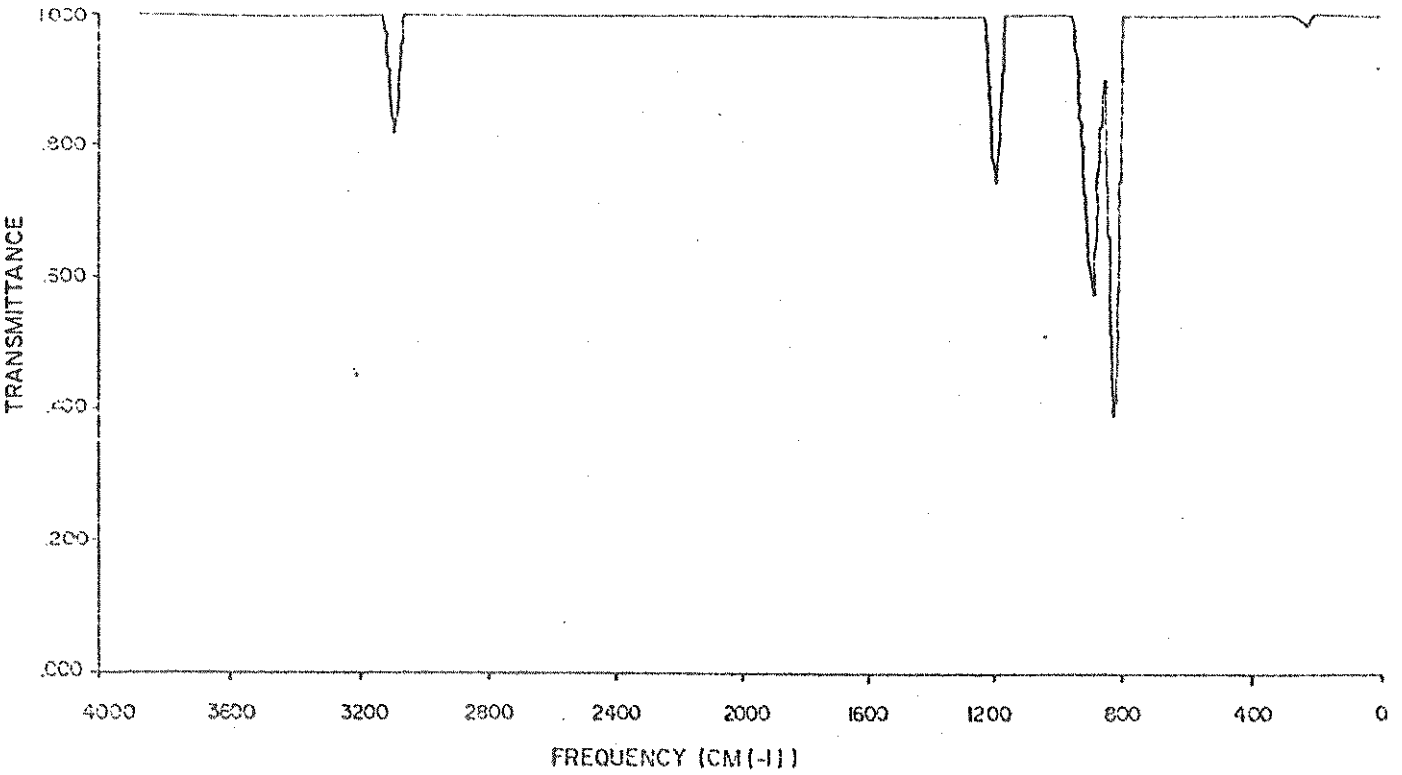
TABELA IV-4. Trans-$C_2D_2Cl_2$: intensidades experimentais[(a)] e calculadas usando tensores polares do cis-dicloroetileno.

Espécie de simetria	i	$\nu_i(cm^{-1})$	(A_i)exp.	(A_i)calc.	θ
A_u	6	658	22,9±0,9	22,9	-
	7	217	0,2±0,1	0,5	-
B_u	9	2295	8,7±0,2	5,4	174°
	10	915	43,9±0,3	49,0	225°
	11	789	54,0±1,5	49,4	216°
	12	234	0,1±0,0	1,7	75°

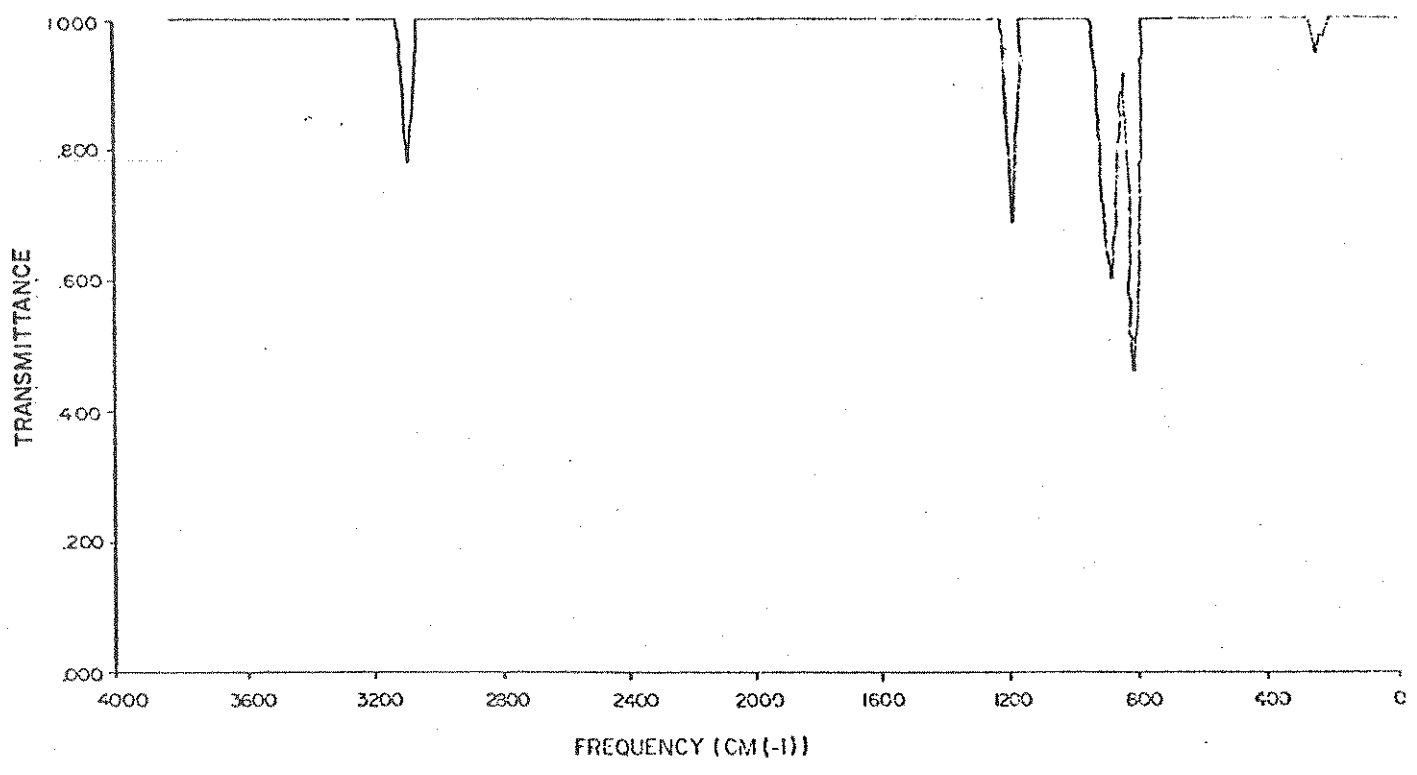
(a) Ref. 40; $km.mol^{-1}$.

nada pelos químicos, em isômeros rotacionais.

Contudo, a nossa experiência mostra que nem sempre funciona o modelo da transferência de tensores polares atômicos. Uma das razões é consequência da maior sensibilidade ao ambiente químico pelos tensores polares relativamente, por exemplo, aos parâmetros eletro-óticos, que são parâmetros mais localizados e, portanto, mais transferíveis de uma molécula para outra. Uma outra razão, é a ausência de um critério definido de onde melhor transferir os tensores polares. Isto, em parte, minimizaria a sensibilidade dos tensores polares às mudanças de ambiente químico. Finalmente, gostaríamos de citar uma frase de Pierre Du Noüy "o objetivo da ciência é prever e não, como muitos pensam, compreender". Você concorda?



(A)



(B)

FIGURA IV-3. Espectros simulados do trans-$C_2H_2Cl_2$: (A) experimental e (B) calculado.

CAPÍTULO V

INTERPRETAÇÃO DAS INTENSIDADES VIBRACIONAIS DOS TRANS-DIFLUORO E -DICLOROETILENOS

Os trans-difluoro e -dicloroetilenos são moléculas que possuem simetria C_{2h} com 6 bandas ativas no infravermelho, das quais 4 são de simetria B_u e 2 de simetria A_u. As 4 bandas de natureza B_u são relativas aos movimentos dentro do plano molecular, cujas derivadas do momento dipolar não são restritas a ter direções ao longo de qualquer dos eixos cartesianos situados no centro de massa. Portanto, além da dificuldade costumeira relativa aos sinais, enfrentamos agora uma dificuldade adicional, as direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Isto, consequentemente, confere um caráter mais complexo ao problema da interpretação das intensidades vibracionais dos trans-difluoro e -dicloroetilenos.

Conforme já falamos até o momento, não existe uma técnica experimental conveniente para tratar do problema das direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Por sua vez, os cálculos de orbitais moleculares semi-empíricos se mostraram inadequados para esta finalidade[58]. Isto porque os módulos teóricos dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ são muito sensíveis aos métodos de orbitais moleculares aproximados, relativamente aos seus valores experimentais. Por estas razões, pela similaridade química entre as espécies trans e cis, e pelas boas estimativas das intensidades dos trans-difluoro e -dicloroetilenos transferindo os $\underset{\sim}{P}_x$ dos cis-difluoro e -dicloroetilenos, respectivamente, é que usaremos as direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ calculadas por esta transferência. Estas direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ calculadas pela transferência dos tensores polares da espécie cis são mostradas na Tabela IV-1, IV-2, IV-3 e IV-4 relativamente aos trans-difluoro-h_2 e -d_2 e trans-dicloro-h_2

e $-d_2$.

V-1. Trans-difluoroetileno

Para interpretar as intensidades dos trans-difluoroetilenos-h_2 e $-d_2$ usando as direções calculadas pela forma supra mencionada, foi usado o sistema de eixos cartesianos da Figura V-1. Esta figura também inclui as definições das coordenadas de deslocamentos internos dentro do plano. A Tabela V-1 contém as definições das coordenadas de simetria e das coordenadas de deslocamentos internos fora do plano. A geometria de equilíbrio empregada em nossos cálculos foi de Laurie e Pence[37] e as coordenadas normais foram calculadas usando o campo de força da ref. 39.

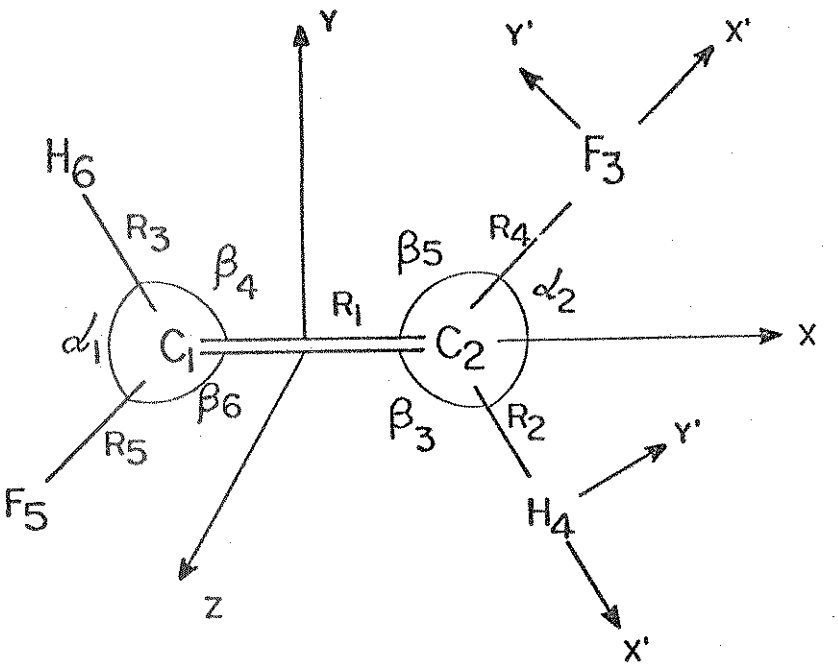


FIGURA V-1. Sistema de eixos cartesianos e coordenadas de deslocamentos internos dentro do plano do trans-$C_2H_2F_2$.

Espécie A_u: As 2 bandas de simetria A_u dão origem a 2 pares de conjuntos de sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ entre as duas espécies isotópicas h_2 e d_2, e não a 4, devido a ausência de correção rotacional (a forma

trans não tem momento dipolar permanente). As direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ para esta espécie de simetria são bem definidas, i.e., perpendiculares ao plano molecular (eixo Z, Figura V-1). Dentre os 2 pares de conjuntos de sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ apenas 1 satisfaz ao critério da invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ (Tabela V-2).

TABELA V-1. Coordenadas de simetria do trans-difluoroetileno.

A_u	$S_6 = 1/\sqrt{2}(\eta_1 + \eta_2)$ [a]
	$S_7 = \eta_3$
B_u	$S_9 = 1/\sqrt{2}(R_2 - R_3)$
	$S_{10} = 1/\sqrt{2}(R_4 - R_5)$
	$S_{11} = 1/2\sqrt{3}(2\alpha_2 - \beta_3 - \beta_5 - 2\alpha_1 + \beta_4 + \beta_6)$
	$S_{12} = 1/2(\beta_3 - \beta_5 - \beta_4 + \beta_6)$

[a] $\eta_1 = \Delta$ (entre a ligação C_1-H_6 e o plano $C_2C_1F_5$)
$\eta_2 = \Delta$ (entre a ligação C_1-H_4 e o plano $C_1C_2F_3$)
$\eta_3 = \Delta$ (entre o plano $C_1C_2F_3$ e o plano $C_2C_1F_5$)

Os sinais dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ relativos a este par concordam com os sinais calculados pelo CNDO/2 e pela transferência dos tensores polares atômicos do cis-difluoroetileno. Estes sinais são também aqueles preferencialmente escolhidos pela regra G[59].

Espécie B_u: Os 4 movimentos assimétricos dentro do plano molecular em cada um dos trans-difluoroetilenos-h_2 e -d_2 dão origem a 4 bandas ativas no infravermelho. As derivadas do momento dipolar relacionadas com as intensidades destas bandas, não apresentam di-

TABELA V-2. Derivadas experimentais e calculadas da espécie de simetria A_u do trans-$C_2H_2F_2$ e trans-$C_2D_2F_2$[a].

	$\partial p_z/\partial S_6$	$\partial p_z/\partial S_7$
h_2 (+-)	+ 0,283±0,003	- 0,389±0,016
d_2 (+-)	+ 0,301±0,009	- 0,384±0,019
P_x: cis-$C_2H_2F_2$	+ 0,236	- 0,329
CNDO/2	+ 0,185	- 0,380

[a] Unidades de elétrons.

reções bem definidas em relação ao sistema de eixos cartesianos localizados no centro de massa. Na verdade, as direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ estão localizadas em eixos comuns ao plano XY, i.e., cada $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ é constituido por duas componentes, uma ao longo de X($\partial\vec{p}_x/\partial Q_i$) e outra, ao longo de Y($\partial\vec{p}_y/\partial Q_i$). Para calcular cada uma destas componentes de cada $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, usamos as direções estimadas pela transferência dos tensores polares do cis-difluoroetileno (Tabela IV-1 e IV-2). Isto reduz o nosso problema a um sistema constituido por duas equações a duas incógnitas:

$$(\partial p/\partial Q_i)^2 = (\partial p_x/\partial Q_i)^2 + (\partial p_y/\partial Q_i)^2$$

$$tg\ \theta = (\partial p_y/\partial Q_i / \partial p_x/\partial Q_i)$$

Evidentemente que a transferência da direção (θ), já implica na determinação dos sinais das componentes $\partial p_x/\partial Q_i$ e $\partial p_y/\partial Q_i$. Na Tabela V-3 listamos as componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ dos trans-$C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$

TABELA V-3. Valores das componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ relativos a espécie de simetria B_u dos trans-$C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$.

	$\partial p_x/\partial S_9$	$\partial p_x/\partial S_{10}$	$\partial p_x/\partial S_{11}$	$\partial p_x/\partial S_{12}$
(1) h_2 (——+)	−0,071±0,005	−1,017±0,019	+0,077±0,026	+0,138±0,053
(1) d_2 (——+)	−0,093±0,013	−1,014±0,012	+0,073±0,025	+0,140±0,005
(2) $\underset{\sim}{P}_x$:cis-$C_2H_2F_2$	− 0,064	−0,979	+0,099	+0,248
(3) CNDO/2	− 0,032	−0,988	+0,183	+0,245

	$\partial p_y/\partial S_9$	$\partial p_y/\partial S_{10}$	$\partial p_y/\partial S_{11}$	$\partial p_y/\partial S_{12}$
(1) h_2 (+——)	−0,056±0,004	−0,861±0,022	−0,044±0,021	−0,016±0,010
(1) d_2 (+——)	+0,095±0,008	−0,848±0,012	−0,029±0,019	−0,024±0,015
(2) $\underset{\sim}{P}_x$:cis-$C_2H_2F_2$	+0,049	−0,832	−0,111	−0,137
(3) CNDO/2	+0,157	−0,723	−0,147	−0,129

[a] Unidades de elétrons.

para os valores de θ das Tabelas IV-1 e IV-2. A comparação destas componentes com as componentes de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ calculadas pelo CNDO/2 (sp e spd) e com aquelas calculadas usando os $\underset{\sim}{P}_x$ do cis-difluoroetileno mostra que não há nenhuma divergência quanto aos sinais dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Isto confere uma relativa confiança aos valores de θ. Além disto, as componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$, entre as duas espécies isotópicas h_2 e d_2, satisfazem razoavelmente bem ao critério da invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ dentro do erro experimental.

Tensores polares e cargas efetivas atômicas do trans-difluoroetileno: A partir das considerações anteriores, podemos calcular os tensores polares e as cargas efetivas atômicas do trans-difluoroetileno. Uma vez que a representação gráfica da regra G pode ser construida sem o conhecimento prévio das direções das derivadas do momento dipolar, podemos checar a consistência do valor de ξ_H, calculado pelo tensor polar, em termos de sua localização na regra G (Tabela V-4).

TABELA V-4. Comparação do valor de ξ_H calculado a partir do tensor polar em relação ao valor indicado pelo cruzamento das retas na regra G[a].

	$(\xi_H)_{A_u}$	$(\xi_H)_{B_u}$	$(\xi_H)_{A_u+B_u}$
tensor polar	0,184	0,077	0,200
regra G	0,171	0,022	0,172

[a] Unidades de elétrons, e.

De acordo com a Tabela V-4, o valor de ξ_H calculado pelo tensor polar se encontra bem próximo ao valor mais provável de ξ_H indicado pela regra G. Isto vem confirmar ainda mais a nossa suposição, de que as direções usadas para os $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ foram bem razoáveis. Os tensores polares atômicos são mostrados na Tabela V-5, salientando que os do hidrogênio e do cloro são relativos ao sistema de eixos localizados, conforme a Figura V-1. Estes tensores polares foram provenientes das intensidades experimentais dos trans-$C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$, de forma que eles agora podem ser usados pa

TABELA V-5. Tensores polares atômicos do trans-difluoroetileno[a].

$$\underset{\sim}{P}_{X}^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,496 & 0,504 & 0 \\ 0,249 & 0,561 & 0 \\ 0 & 0 & 0,014 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{P}_{X'}^{(F)} = \begin{pmatrix} -0,894 & 0,029 & 0 \\ 0,289 & -0,102 & 0 \\ 0 & 0 & -0,196 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{P}_{X'}^{(H)} = \begin{pmatrix} -0,077 & -0,014 & 0 \\ -0,019 & 0,015 & 0 \\ 0 & 0 & 0,184 \end{pmatrix}$$

[a] Unidades de elétrons, e.

ra prever quantitativamente as intensidades experimentais do trans-C_2HDF_2. Na Tabela V-6 listamos as intensidades experimentais e calculadas do trans-C_2HDF_2, cujos valores estão em boa concordância. Portanto, se os valores experimentais foram bem medidos, significa que os tensores polares atômicos da Tabela V-5 são de boa qualidade.

V-2. Trans-dicloroetileno

A natureza dos problemas envolvidos na interpretação dos dados de intensidades dos trans-dicloroetilenos-h_2 e -d_2 é muito similar aos do trans-difluoroetilenos-h_2 e -d_2, especialmente no que se refere às direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ para os movimentos no pla-

TABELA V-6. Valores das intensidades experimentais e calculadas do trans-C_2HDF_2[a].

Espécie de simetria	i	ν_i, cm^{-1}	(A_i)exp.	(A_i) calc.
A'	1	3110	4,4±0,2	7,0
	2	2335	10,8±0,3	9,4
	3	--	--	0,1
	4	1273	11,1±0,3	19,3
	5	1165	217,7±2,7	206,7
	6	--	--	0,5
	7	939	44,3±0,8[b]	34,9[b]
	8	--	--	0,0
	9	335	15,4±0,2[c]	14,5[c]
A"	10	826	b	b
	11	671	17,3±0,7	10,2
	12	318	c	c

[a] Unidades de $km.mol^{-1}$.

[b] ν_7 e ν_{10} bandas sobrepostas.

[c] ν_9 e ν_{12} bandas sobrepostas.

no molecular. Para calcular os parâmetros de intensidade dos trans-dicloroetilenos-h_2 e -d_2 foi usada a orientação dos eixos cartesianos e as coordenadas de deslocamentos internos análogas as da Figura V-1. As definições das coordenadas de simetria foram idênticas as da Tabela V-1. A geometria molecular foi de Shimizu e Takuma[60], e as coordenadas normais[59] foram calculadas a partir do cam

po de força da ref. 40.

Espécie A_u: As duas bandas de simetria A_u possuem derivadas do momento dipolar cujas direções estão localizadas ao longo do eixo z. Para esta espécie de simetria existem dois pares de conjuntos de sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ e ambos, não só satisfazem ao critério da invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$, como também têm os mesmos sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Cálculos de orbitais moleculares CNDO/2 com funções de base sp e spd também indicaram os mesmos sinais para $\partial p_z/\partial S_6$ e $\partial p_z/\partial S_7$ (Tabela V-7). Estes sinais foram também confirmados usando os tensores polares atômicos do cis-difluoroetileno. Felizmente, a regra G mostrou que o conjunto (+-) deve ser o escolhido, ver Figura V-2.

TABELA V-7. Derivadas do momento dipolar experimentais e calculadas da espécie de simetria A_u dos trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$[a].

	$\partial p_z/\partial S_6$	$\partial p_z/\partial S_7$
h_2(+-)[b]	+ 0,234±0,009	-0,179±0,006
d_2(+-)	+ 0,222±0,005	-0,162±0,008
h_2(++)	+ 0,227	- 0,091
d_2(++)	+ 0,208	- 0,070
$\underset{\sim}{P}_x$:cis-$C_2H_2Cl_2$	+ 0,227	- 0,198
CNDO/2 (spd)	+ 0,199	- 0,343
CNDO/2 (sp)	+ 0,200	- 0,433

[a] Unidades de elétrons.

[b] Conjunto de sinais preferido dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ (+-). Isto indica que $\partial\vec{p}/\partial Q_6$ é positivo, enquanto $\partial\vec{p}/\partial Q_7$ é negativo.

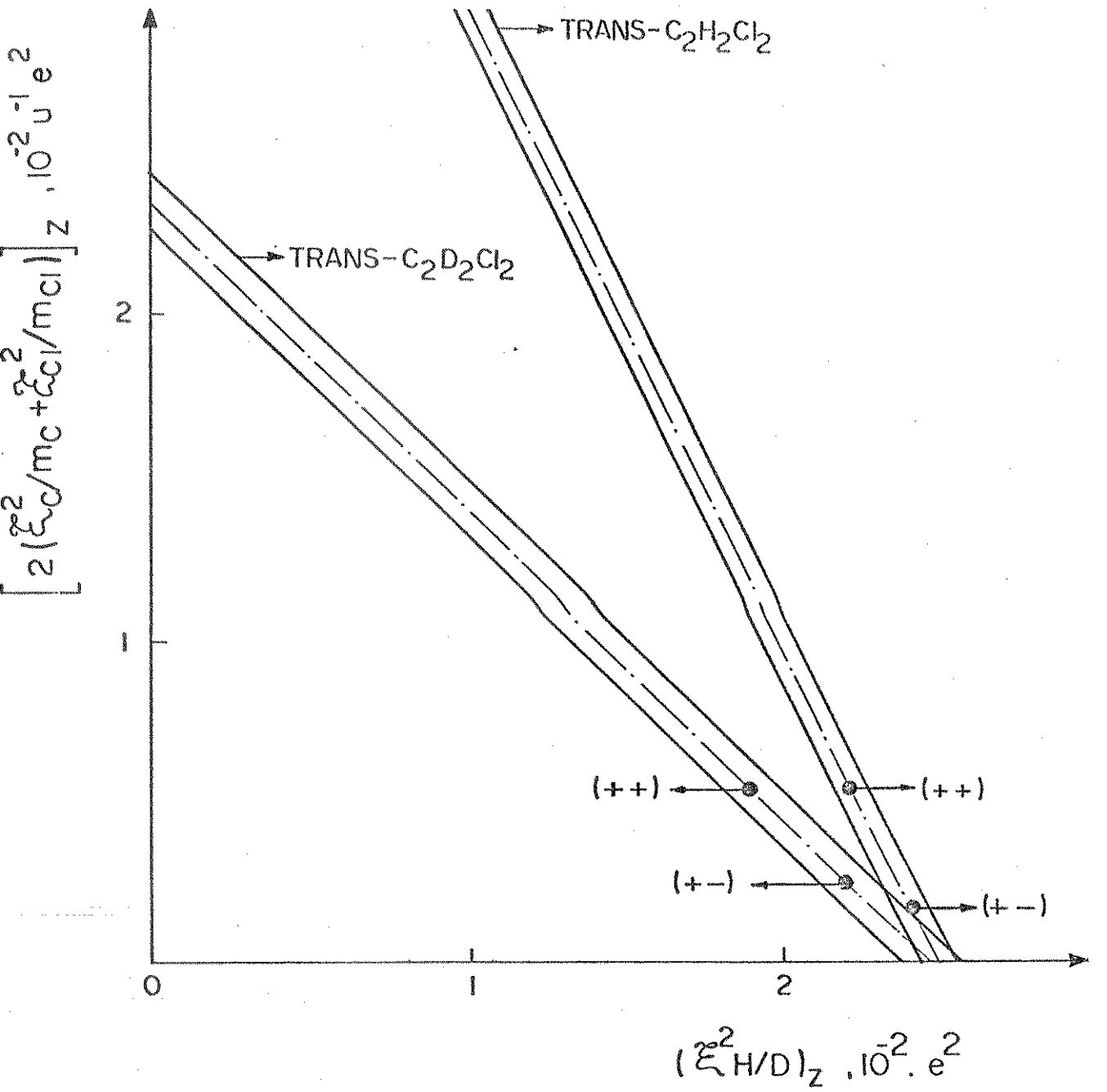


FIGURA V-2. Regra G da espécie de simetria A_u dos trans-dicloroetilenos-h_2 e-d_2.

Espécie B_u: Relativamente às duas intensidades de simetria A_u, a interpretação das 4 intensidades de simetria B_u é ainda mais difícil. Não só pelo maior número de bandas ativas mas, também, porque as derivadas do momento dipolar que estão relacionadas com as intensidades destas bandas, não apresentam direções bem definidas em relação ao sistema de eixos cartesianos localizados no centro

de massa (Figura V-1). Isto representa um obstáculo sério na interpretação das intensidades de simetria B_u dos trans-dicloroetilenos-h_2 e -d_2. Como fizemos nas intensidades de simetria B_u dos trans-difluoroetilenos-h_2 e -d_2, vamos usar para os trans-dicloroetilenos-h_2 e -d_2 as direções dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ estimadas pela transferência dos tensores polares atômicos do cis-dicloroetileno (Tabelas IV-3 e IV-4). Desta forma, podemos obter não somente as duas componentes de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ mas, também, os seus sinais.

Na Tabela V-8 listamos as componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ dos trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$ para os valores de θ das Tabelas IV-3 e IV-4. Elas são comparadas com as componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ calculadas pelo CNDO/2 (sp e spd) e com aquelas calculadas usando os $\underset{\sim}{P}_x$ do cis-dicloroetileno. Para as componentes ao longo do eixo x não há nenhuma divergência quanto aos sinais, entretanto para as componentes ao longo do eixo y, isto não ocorre. Os valores calculados pelo CNDO/2 (sp e spd), exceto para $\partial p_y/\partial S_{10}$, são opostos aos experimentais e aqueles calculados usando os $\underset{\sim}{P}_x$ do cis-dicloroetileno. Acreditamos que uma das causas é a surpreendente direção para o estiramento assimetrico CH. Isto porque o valor de θ para $\partial\vec{p}/\partial S_{CH}$ indicado pela transferência dos $\underset{\sim}{P}_x$ dos cis-dicloroetileno é 186^o enquanto pelo CNDO/2 é 105^o. Portanto, valores bem diferentes, e simultaneamente opostos àquele que fisicamente esperaríamos para este movimento, que seria em torno de 135^o. Felizmente, estas componentes, que apresentam sinais opostos ao CNDO/2, têm magnitudes relativamente pequenas quando comparadas com a magnitude de $\partial p_y/\partial S_{10}$, o que torna o problema menos grave.

Tensores polares e cargas efetivas atômicas do trans-dicloroetileno: Acreditamos que seja válido, como primeira tentativa, usar os

TABELA V-8. Valores das componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ relativos à espécie de simetria B_u dos trans-$C_2H_2Cl_2$ e $C_2D_2Cl_2$[a].

	$\partial p_x/\partial S_9$	$\partial p_x/\partial S_{10}$	$\partial p_x/\partial S_{11}$	$\partial p_x/\partial S_{12}$
h_2 (−−−+)	−0,123±0,002	−0,760±0,020	+0,050±0,003	+0,054±0,004
d_2 (−−−+)	−0,168±0,002	−0,727±0,013	+0,037±0,003	+0,059±0,003
$\underset{\sim}{P}_x$:cis-$C_2H_2Cl_2$	−0,133	−0,688	+0,072	+0,072
CNDO/2 (spd)	−0,055	−0,254	+0,189	+0,226
CNDO/2 (sp)	−0,070	−0,531	+0,295	+0,336

	$\partial p_y/\partial S_9$	$\partial p_y/\partial S_{10}$	$\partial p_y/\partial S_{11}$	$\partial p_y/\partial S_{12}$
h_2 (+−−+)	−0,013±0,003	−0,594±0,025	+0,075±0,003	+0,063±0,006
d_2 (+−−+)	−0,017±0,011	−0,574±0,018	+0,074±0,003	+0,064±0,003
$\underset{\sim}{P}_x$:cis-$C_2H_2Cl_2$	−0,004	−0,554	+0,154	+0,184
CNDO/2 (spd)	+0,214	−0,080	−0,070	−0,160
CNDO/2 (sp)	+0,202	−0,385	−0,111	−0,175

[a] Unidades de elétrons.

valores de θ das Tabelas IV-3 e IV-4 para calcular os tensores polares e cargas efetivas atômicas do trans-dicloroetileno. Realmente, foi um tanto desanimador, em termos do que poderíamos esperar, o valor de θ para $\partial\vec{p}/\partial S_{CH}$ e também, a ausência de um perfil para os sinais das componentes dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ ao longo do eixo y na espécie B_u. Entretanto, para melhor julgar o grau de influência destes problemas sobre os tensores polares, vamos usar a regra G para verificar a consistência do valor de ξ_H calculado pelo tensor polar. Isto porque a regra G pode ser construida independente dos valores das direções das derivadas do momento dipolar. Na Tabela V-9

podemos comparar o valor de ξ_H calculado pelo tensor polar com aquele esperado pela regra G.

TABELA V-9. Comparação do valor de ξ_H calculado a partir do tensor polar em relação ao valor indicado pelo cruzamento das retas na regra G[a].

	$(\xi_H)_{A_u}$	$(\xi_H)_{B_u}$	$(\xi_H)_{A_u+B_u}$
tensor polar	0,151	0,112	0,186
regra G	0,158	0,118	0,197

[a] Unidades de elêtrons, e.

Os valores de ξ_H calculado pelo tensor polar e pela regra G (equivalente ao ponto de interseção das retas) são muito similares. Isto, pelo menos, nos dá algum alento sobre a qualidade dos tensores polares calculados a partir dos valores de θ. Estes tensores polares são listados na Tabela V-10, salientando que os do hidrogênio e do cloro são relativos ao sistema de eixos localizados, análogos aos da Figura V-1. Contudo, é bom lembrar que a similaridade de ξ_H observada na Tabela V-9, não é uma condição necessária para afirmar que os tensores polares da Tabela V-10 são aqueles que refletem corretamente as distorções eletrônicas que ocorrem no trans-dicloroetileno. Isto porque, teoricamente, poderia existir uma outra matriz $\underset{\sim}{P}_X^{(H)}$, cujo arranjo dos seus elementos fosse de tal forma que reproduzisse um valor de ξ_H próximo ao da regra G.

Os resultados mostram que a carga efetiva do hidrogênio no trans-dicloroetileno (ξ_H = 0,186e) é muito similar a do

TABELA V-10. Tensores polares atômicos do trans-dicloroetileno[a].

$$\underset{\sim}{P}_{X}^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,365 & 0,345 & 0 \\ 0,295 & 0,330 & 0 \\ 0 & 0 & -0,131 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{P}_{X'}^{(Cl)} = \begin{pmatrix} -0,630 & 0,068 & 0 \\ 0,234 & -0,004 & 0 \\ 0 & 0 & -0,020 \end{pmatrix}$$

$$\underset{\sim}{P}_{X'}^{(H)} = \begin{pmatrix} -0,041 & 0,022 & 0 \\ -0,094 & -0,023 & 0 \\ 0 & 0 & 0,151 \end{pmatrix}$$

[a] Unidades de elétrons, e.

trans-difluoroetileno (ξ_H = 0,200e) e que os movimentos fora do plano são os que efetivamente contribuem para este valor. Isto significa que os movimentos no plano dão contribuições desprezíveis para o valor de ξ_H e que, portanto, o valor de θ para $\partial\vec{p}/\partial S_{CH}$ tem pouca influência no valor de ξ_H.

CAPÍTULO VI

PLANOS FUTUROS

Para investigações futuras, parece-nos que o passo seguinte são os cálculos ab initio, que poderiam ser utilizados para várias finalidades, em termos do que foi desenvolvido nesta tese . Acreditamos que eles seriam particularmente úteis para calcular as direções das derivadas do momento dipolar dos trans-difluoro e -dicloroetilenos. Estas direções poderiam ser comparadas com aquelas que foram obtidas pela transferência dos tensores polares atômicos. Pensamos que seria interessante avaliar a sensibilidade dos valores de θ para vários conjuntos de base de orbitais atômicos. Além disto, seria interessante também incluir cálculos ab initio com interações de configuração.

Uma outra finalidade, em que os cálculos ab initio poderiam ser aplicados, seria para compreender o que causa a variação dos elementos dos tensores polares atômicos quando passam de um ambiente molecular para outro. Desta forma, os parâmetros empíricos que fossem escolhidos para uma determinada transferência, poderiam ser adequadamente modificados pela intuição química, guiada por este modelo de cálculos ab initio. Na verdade, estar-se-ia dentro do espírito que se observa, hoje em dia, de se combinar informações de cálculos ab initio com informações de dados experimentais. Esta combinação poderia ser de grande utilidade na determinação de constantes de força, derivadas do momento dipolar e geometria molecular.

Uma outra linha de pesquisa interessante, seria o estudo combinado da fotofragmentação de carbonilas de metais de transição em matrizes poliméricas, com a previsão quantitativa do es-

pectro infravermelho na região dos estiramentos das carbonilas. Isto poderia fornecer informações sobre a estrutura molecular da molécula-pai e dos seus fragmentos dentro da matriz. Estas informações poderiam ser de melhor qualidade do que aquelas provenientes da regra de seleção. Pensamos em iniciar um projeto dessa natureza com o grupo do Prof. Dr. Marco-A. De Paoli. Este estudo envolveria a fotofragmentação do $Fe(CO)_5$ em matriz polimérica e a previsão das intensidades das bandas na região de estiramento CO.

APÊNDICE

DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR PELO PROGRAMA "TPOLAR"

Um dos sérios problemas na interpretação de dados de intensidades vibracionais,é a determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar. Este problema se torna mais complexo quanto maior o número de bandas ativas no infravermelho. Se uma molécula tem n modos ativos, ela dará origem a 2^n combinações de sinais. Portanto, a comparação dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ de duas moléculas relacionadas isotopicamente produzirá 2^{2n} pares de conjuntos de sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$. O problema é, em parte, amenizado já que podemos tratá-lo por espécie de simetria, especialmente se não há correção rotacional. Entretanto, em algumas moléculas, o problema é ainda difícil. Este é exatamente o caso dos dihaloetilenos.

Para resolver o problema da ambiguidade de sinal dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ nos dihaloetilenos, foi necessária uma modificação no programa ININT, até então usado para calcular parâmetros vibracionais, com os sinais dos $\partial\vec{p}/\partial Q_i$ escolhidos manualmente. Isto não causava nenhum problema, uma vez que as moléculas, até então estudadas, apresentavam no máximo 3 modos ativos por espécie de simetria e,muitas vezes, sem correção rotacional. Para os dihaloetilenos,1,1- e cis-difluoroetileno e cis-dicloroetileno, a situação era bem outra. Por exemplo, o 1,1-difluoroetileno apresentava 5 bandas ativas de simetria A_1 e a comparação isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$ das espécies-h_2 e -d_2 dava 512 pares de conjuntos de sinais. A questão era: Como escolher manualmente os pares invariantes à substituição isotópica , sem o perigo de excluir algum par fisicamente aceitável? Era, por

tanto, necessário fazer modificações no ININT, de forma que ele indicasse automaticamente todos os pares fisicamente aceitáveis, sem o erro da exclusão. Isto também deveria ser feito pela ordem crescente de invariabilidade isotópica dos $\partial\vec{p}/\partial S_j$, em paralelo com um tratamento estatístico baseado nos erros experimentais das intensidades. Com esta finalidade, dois parâmetros foram introduzidos : (1) Distância e (2) Índice de recobrimento.

Para melhor compreendê-los, vamos imaginar duas moléculas, 1 e 2, relacionadas isotopicamente e que tenham apenas um modo ativo numa dada espécie de simetria, que possui correção rotacional. Desta forma, teremos neste caso 4 pares de conjuntos de sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Vamos admitir, agora, que as moléculas 1 e 2 tenham os seguintes valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$:

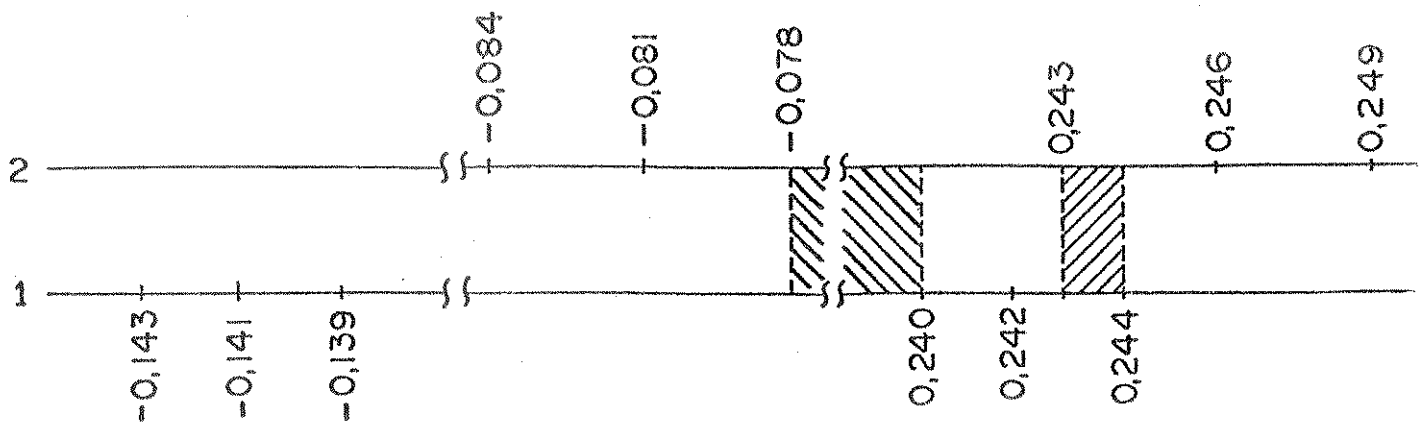
MOLÉCULA 1		$(\partial\vec{p}/\partial S_j)$	MOLÉCULA 2		$(\partial\vec{p}/\partial S_j)$
1	(+)[a]	(+0,242±0,002)	1	(+)	(+0,246±0,003)
2	(−)	(−0,141±0,002)	2	(−)	(−0,081±0,003)

[a] sinais de $\partial\vec{p}/\partial Q_i$.

O que seria a "distância", segundo o TPOLAR*? Para isso vamos considerar dois eixos de valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$, um para cada molécula, e vamos marcar no eixo 1 os dois valores de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ da molécula 1, analogamente para a molécula 2, assim:

---

* A nova versão do ININT foi denominada TPOLAR.



O TPOLAR calcula, então, a distância do conjunto 1 da molécula 1 para o conjunto 1 da molécula 2, em termos do valor mais provável do $\partial\vec{p}/\partial S_j$ de cada conjunto. Neste caso, por exemplo, a distância será dada por (0,246-0,242) = 0,004. Este procedimento é estendido para todas as outras combinações entre as moléculas 1 e 2, ou seja, resulta em 4 distâncias diferentes relativas aos 4 pares de conjuntos de sinais de $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Em seguida, ordena estes pares por ordem de menor distância, o que significa, pelo par que melhor satisfaz ao critério da invariabilidade isotópica de $\partial\vec{p}/\partial S_j$.

Uma vez que cada valor mais provável de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ tem uma incerteza proveniente das incertezas nas medidas experimentais das intensidades, o TPOLAR calcula, agora, o chamado "índice de recobrimento". O que seria, então, o "índice de recobrimento"? Na verdade, uma pequena distância não significa, em princípio, que haja valores comuns de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ entre os dois conjuntos selecionados. Por exemplo, o conjunto 1 da molécula 1 tem valores extremos de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ iguais a 0,240 e 0,244, enquanto os do conjunto 1 da molécula 2 são 0,243 e 0,249. Neste caso, os dois conjuntos apresentam valores comuns de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ refletidos na porcentagem sobreposta de um conjunto em relação ao outro. A porcentagem sobreposta no conjunto 1 da molécula 1 pelo conjunto 1 da molécula 2 é dada por : [(0,244-0,243)÷(0,244-0,240)]100 = 25%, ou seja, é a fração do conjunto 1 da molécula 1 contida pelo conjunto 1 da molécula 2. Por

sua vez, a fração deste conjunto contida pelo conjunto 1 da molécu 1 é: [(0,244-0,243)÷(0,249-0,243)]100 = 16,7%. Entretanto, há casos, como já falamos, em que os dois conjuntos não apresentam valores comuns de $\partial\vec{p}/\partial S_j$. Este é o caso, por exemplo, do conjunto 1 da molécula 1 com o conjunto 2 da molécula 2. Em casos como este, o programa atribui um índice de recobrimento negativo. Inicialmente, o programa calcula a distância mínima entre os dois conjuntos: 0,240-(-0,078) = 0,318 e em seguida, calcula o quanto esta grandeza contém cada um dos conjuntos. Portanto, para o conjunto 1 da molécula 1 é: (0,318 ÷ 0,004)100 = -7950%, onde o sinal (-) indica o quanto o conjunto 1 da molécula 1 está distante do conjunto 2 da molécula 2 para que, pelo menos, exista um valor comum de $\partial\vec{p}/\partial S_j$ entre os dois conjuntos. Para o conjunto 2 da molécula 2 é: (0,318÷0,006)100 = -5300%. Na Tabela A-1 mostramos como o TPOLAR fornece os resultados para esta situação particular, onde o índice de recobrimento total é uma média dos índices de recobrimento nas duas moléculas. Portanto, o "índice de recobrimento" reflete a precisão de uma intensidade relativamente à intensidade correspondente na espécie isotópica, em termos de seus parâmetros ($\partial\vec{p}/\partial S_j$). Isto significa dizer que, uma pequena incerteza ΔA_i atribuida à intensidade A_i, não é necessariamente uma certeza de boa medida. O procedimento é análogo para uma espécie de simetria com muitas bandas ativas. Na verdade, foram estes casos que deram origem ao TPOLAR.

TABELA A-1. Ordem crescente das distâncias entre os conjuntos de valores prováveis dos P_s isotopicamente invariantes relativas às moléculas 1 e 2.

-Distância 0,0040 entre o conjunto número 1 da molécula 1 e o conjunto número 1 da molécula 2.

Molécula 1			Molécula 2		
valor provável	erro	% sobreposta	valor provável	erro	% sobreposta
0,242	± 0,002	25,0	0,246	± 0,003	16,7

Índice de recobrimento total = 20,8%

-Distância 0,0600 entre o conjunto número 2 da molécula 1 e o conjunto número 2 da molécula 2.

Molécula 1			Molécula 2		
valor provável	erro	% sobreposta	valor provável	erro	% sobreposta
-0,141	± 0,002	-1375,0	-0,081	± 0,003	-916,7

Índice de recobrimento total = -1145,8%

-Distância 0,3230 entre o conjunto número 1 da molécula 1 e o conjunto número 2 da molécula 2.

Molécula 1			Molécula 2		
valor provável	erro	% sobreposta	valor provável	erro	% sobreposta
0,242	± 0,002	-7950,0	-0,081	± 0,003	-5300,0

Índice de recobrimento total = -6625%

-Distância 0,3870 entre o conjunto número 2 da molécula 1 e o conjunto número 1 da molécula 2.

Molécula 1			Molécula 2		
valor provável	erro	% sobreposta	valor provável	erro	% sobreposta
-0,141	± 0,002	-9550,0	0,246	± 0,003	-6366,7

Índice de recobrimento total = -7958,3%

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BIBLIOGRAFIA

1. E. Bartholomé, Z. Physik. Chem., 23(B), 131(1933); D. G. Bourgin, Phys. Rev., 29, 794 (1927).
2. E. C. Kemble, J. Chem. Phys., 3, 316 (1935).
3. E.B. Wilson, Jr., e A. J. Wells, J. Chem. Phys., 14, 578 (1946).
4. S. S. Penner e D. Weber, J. Chem. Phys., 19, 807 (1951).
5. W. B. Person e D. Steele, "Molecular Spectroscopy", (R. F. Barrow et al., Ed.), Cap. V, London, 1974.
6. A. Komornicki e J. W. McIver, Jr., J. Chem. Phys., 70, 2014 (1979), P. Pulay e W. Meier, Mol. Phys., 27, 473 (1974).
7. J. Overend, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", (M. Davies, Ed.), Cap. X, Amsterdam, 1963.
8. E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius e P.C. Cross, "Molecular Vibrations", (McGraw-Hill), New York, 1955.
9. (a) A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, comunicação particular; (b) A. J. van Straten e W. M. A. Smit, J. Mol. Spectrosc., 56, 484 (1975).
10. J. F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 57(A), 81 (1961).
11. W. B. Person e J. H. Newton, J. Chem. Phys., 61, 1040 (1974).
12. W. T. King, G. B. Mast e P. P. Blanchette, J. Chem. Phys., 56, 4440 (1972).
13. I. M. Mills, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", (M. Davies, Ed.), Cap. V, Amsterdam, 1963.
14. B. L. Crawford, Jr., J. Chem. Phys., 20, 977 (1952).
15. B. de Barros Neto e R. E. Bruns, J. Chem. Phys. 68, 5451 (1978); R. E. Bruns e B. de Barros Neto, J. Chem. Phys., 68,

847 (1978); B. de Barros Neto e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 71, 5042 (1972).

16. Mozart N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Mol. Spectrosc., 87, 298 (1981).
17. D. I. Brown e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 76, 821 (1982).
18. R. O. Kagel, D.L. Powell, John Overend, Mozart N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., submetido para publicação.
19. R. E. Bruns e W. B. Person, J. Chem. Phys., 53, 1413 (1970).
20. W. Meyer e P. Pulay, J. Chem. Phys., 56, 2109 (1972).
21. C. E. Blom e C. Altona, Mol. Phys., 33, 875 (1977).
22 R. E. Bruns, 'NATO Advanced Studies Institute on Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy', Belgirate, Itália (1978).
23. J. A. Pople e D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", (McGraw-Hill), New York, 1970.
24. G. A. Segal e M. L. Klein, J. Chem. Phys., 47, 4236 (1967).
25. D. C. McKean, R. E. Bruns, W. B. Person e G. A. Segal, J. Chem. Phys., 55, 2890 (1971); A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 62, 3235 (1975).
26. I. W. Levin, J. Chem. Phys., 52, 2783 (1970); I. W. Levin, J. Chem. Phys., 52, 1608 (1970).
27. R. C. Lord e P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys., 20 1237 (1952).
28. M. J. Youngquist, B. Crawford, Jr., e J. Overend, J. Chem. Phys., 83, 2638 (1979).
29. Y. Koga, S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saëki, J. Chem. Phys., 71, 2404 (1979).
30. A. G. Maki e R. A. Toth, J. Mol. Spectrosc., 17, 136 (1965).
31. B. de Barros Neto, 'Tese de Doutoramento', Universidade Esta-

dual de Campinas, 1980.

32. Mozart N. Ramos, B. de Barros Neto e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 84, 2808 (1980).

33. I. M. Mills, W. L. Smith e J. L. Duncan, J. Mol. Spectrosc., 16, 349 (1965).

34. R. O. Kagel, 'Ph. D. Dissertation', University of Minnesota, 1964; J. Overend, comunicação particular.

35. R. O. Kagel, D. L. Powell, John Overend, Mozart N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 77(3), XXX (1982).

36. A. B. M. S. Bassi, 'Tese de Doutoramento', Universidade Estadual de Campinas, 1975.

37. V. W. Laurie e D. T. Pence, J. Chem. Phys., 38, 2693 (1963).

38. A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 79, 1880 (1975).

39. N. C. Craig e J. Overend, J. Chem. Phys., 51, 1127 (1969).

40. M. J. Höpper, 'Ph. D. Dissertation', University of Minnesota, 1967.

41. K. Tanabe e S. Saëki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2545 (1974).

42. M. J. Höpper, John Overend, Mozart N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., submetido para publicação.

43. R. E. Bruns e R. K. Nair, J. Chem. Phys., 58, 1849 (1973).

44. D. L. I. Brown, 'Tese de Doutoramento', Universidade Estadual de Campinas, 1981.

45. S. Abbate e M. Gussoni, Chem. Phys., 40, 385 (1979); M. L. Loboda e John Overend, Spectrochim. Acta, 32A, 1033 (1976); G. Buthier, Israel J. Chem., 19, 276 (1980).

46. R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 82, 1908 (1978).

47. L. A. Gribov, "Intensity Theory for Infrared Spectra of

Polyatomic Molecules", (Consultants Bureau, New York), 1964; ver também L. A. Gribov, M. E. Elyashberg e M. M. Raikshtot, J. Mol. Struct., 53, 81 (1979).

48. L. M. Sverdlov, M. A. Kovner e E. P. Krainov, "Vibrational Spectra of Polyatomic Molecules", (Traduzido para o inglês pelo IPST), (Wiley, New York), 1974.
49. G. Zerbi, "Vibrational Intensities", (W. B. Person e G. Zerbi, Eds.), Cap. XV, Amsterdam, 1980.
50. W. B. Person e J. H. Newton, J. Mol. Struct., 46, 105 (1978).
51. W. B. Person and J. Overend, J. Chem. Phys., 66, 1442 (1977).
52. B. J. Krohn, W. B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys., 65, 969 (1976).
53. J. H. Newton e W. B. Person, J. Chem. Phys., 64, 3036 (1976).
54. Tereza Z. Atvars, 'Tese de Doutoramento', Universidade Estadual de Campinas, 1981.
55. J. D. Rogers e J. J. Hillman, J. Chem. Phys., 75, 1085 (1981).
56. S. Green, J. Phys. Chem. 85, 1676 (1981).
57. R. O. Kagel, D. L. Powell e J. Overend, Applied Optics, 7, 2075 (1968).
58. R. E. Bruns, 'Tese de Livre Docência', Universidade Estadual de Campinas, 1979.
59. R. O. Kagel, D. L. Powell, M. J. Höpper, J. Overend, M. N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., submetido para publicação.
60. T. Shimizu e H. Takuma, J. Phys. Soc. Japan, 15, 646 (1960).