

Tese de doutorado:

Investigação de energias de ionização e intensidades vibracionais (IV) utilizando o modelo potencial simples



1150054046



IQ

T/UNICAMP H125i

Roberto Luiz Andrade Haiduke
Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

Março

2003

UNIDADE	IA
Nº CHAMADA	TI UNICAMP
	H125i
V	EX
TOMBO BC/	54046
PROC.	127103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/03
Nº CPD	

CM001B3370-5

Brid. 294029

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

H125i

Haiduke, Roberto Luiz Andrade

Investigação de energias de ionização e intensidades vibracionais (IV) utilizando o modelo potencial simples / Roberto Luiz Andrade Haiduke. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Roy Edward Bruns.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Cargas atômicas. 2. Energias de ionização. 3. Modelo de Siegbahn. 4. Dipolos atômicos
I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Aos meus pais, Aloize e Alfredina, e meus irmãos, Paulo e Alessandro.

"You must be the change you wish to see in the world."

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

Ao Prof. Roy E. Bruns que foi responsável pela orientação desta tese e pelas muitas discussões acerca dos assuntos relativos à mesma.

Aos Profs. Rogério Custódio, Munir S. Skaf, Yoshiyuki Hase e Antonio C. Borin pelos cursos ministrados.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida.

Ao CENAPAD-SP pela disponibilidade de utilização de seu ambiente computacional.

Aos colegas de trabalho e amigos.

Resumo

Título: Investigação de energias de ionização e intensidades vibracionais (IV) utilizando o modelo potencial simples

Autor: Roberto Luiz Andrade Haiduke

Orientador: Roy Edward Bruns

Palavras-chave: *infravermelho, energias de ionização, modelo de Siegbahn, cargas atômicas, dipolos atômicos, derivadas do momento dipolar*

Foram determinados os tensores polares, a partir de dados experimentais do espectro infravermelho em fase gasosa, para as moléculas de aleno, dos fluoroclorometanos e do isocianeto de metila. Os resultados obtidos são similares aos disponíveis na literatura para aleno e fluoroclorometanos, exceto para o CF_3Cl .

Outra etapa constituiu na determinação dos parâmetros do modelo de Siegbahn, seu coeficiente angular e linear, através de dados de energias de ionização de camadas internas experimentais ou teóricas e derivadas médias do momento dipolar para os átomos de nitrogênio, oxigênio, flúor, cloro e bromo. A seguir, estes parâmetros foram interpretados com o auxílio de quantidades como número atômico e raio de valência, como definido por Pauling.

Finalmente, foi proposto um método para obtenção de dipolos atômicos, coerentes com as derivadas médias do momento de dipolo, a partir de derivadas do momento de segunda ordem. Tal método revelou-se adequado para moléculas lineares. Em outras moléculas, os termos de fluxo de carga e de dipolo não permitem o cálculo de todos os possíveis dipolos. Esta afirmação é suportada pela análise das cargas, dipolos atômicos e fluxos obtidos com o formalismo de Bader, os quais mostraram-se aptos a descrever força de uma partícula carregada sobre moléculas.

Abstract

Title: Simple potencial model investigation of ionization energies and vibrational intensities (VI)

Author: Roberto Luiz Andrade Haiduke

Thesis advisor: Roy Edward Bruns

Key words: *infrared, ionization energies, Siegbahn model, atomic charges, atomic dipoles, dipole moment derivatives*

The polar tensors for allene, the fluorochloromethanes and methyl isocyanide molecules have been determined from infrared gas phase experimental data. The results obtained are similar to those available in the literature for allene and the flurochloromethanes, except for CF_3Cl .

Another stage consisted in the determination of Siegbahn model parameters, from experimental or theoretical core ionization energy and mean dipole moment derivative data, for nitrogen, oxygen, fluorine, chlorine and bromine atoms. These parameters have been interpreted using atomic numbers and valency radii, as defined by Pauling.

Finally, a method for atomic dipole determination from second moment derivatives, consistent with mean dipole moment derivatives, has been proposed. This method was showed to be applicable to linear molecules. The charge and dipole flux terms do not permit the calculation of all possible dipoles in other molecules. This affirmation is supported by the analysis of charges, atomic dipoles and fluxes obtained from Bader's formalism, that permit description of the force of a charged particle over a molecule.

Curriculum vitae

Graduação (1993–1996)

Licenciatura e Bacharelado em Química

Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba/PR

Mestrado (1997–1999)

Título: O modelo do potencial simples como critério para avaliação da qualidade de cargas atômicas

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas/SP

Estágios

Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) – Curitiba/PR

Área: Divisão de Química Inorgânica

Período: 10/1992–02/1994

Companhia Paranaense de Energia (COPEL) – Curitiba/PR

Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento

Área: Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho

Período: 03/1996–12/1996

Iniciação científica

Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba/PR

Título do projeto: Síntese, isolamento e caracterização de compostos com possíveis propriedades anticolinesterásicas análogos à piridostigmina

Orientador: Paulo I.B. Carneiro

Período: 03/1994–07/1995

Atividades de Ensino

Colégio Estadual Professor Francisco Zardo – Curitiba/PR

Atividades: Professor de 2º grau de físico-química, química geral e orgânica

Período: 02/1995–02/1996

Universidade Federal do Paraná (UFPR) – Curitiba/PR

Atividades: Aluno do Projeto de Licenciatura (PROLICEN)

Período: 08/1995–12/1995

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas/SP

Atividades: Auxiliar didático nas disciplinas QF732 (Físico-química experimental II) e QF530 (Introdução à química quântica e espectroscopia molecular)

Período: QF732 03/1998–06/1998 e QF530 03/2002–06/2002

Publicações técnicas e científicas

- 1) R.L.A. Haiduke, Y. Hase, R.E. Bruns "The infrared intensities and polar tensor of CH_3NC " *Spectrochim. Acta Part A* (2003) **59**, 37–45.
- 2) R.L.A. Haiduke, A.E. de Oliveira, R.E. Bruns "Core ionization energies, mean dipole moment derivatives, and simple potential models for B, N, O, F, P, Cl, and Br atoms in molecules" *J. Phys. Chem. A* (2002) **106**, 1824–1833.
- 3) R. Custódio, J.R. dos S. Politi, M. Cyrillo, M. Segala, R.L.A. Haiduke "Quatro alternativas para resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio" *Quim. Nova* (2002) **25**, 159–170.
- 4) R.E. Bruns, R.L.A. Haiduke, A.T. do Amaral "The linear relationship between Koopmans' and hydrogen bond energies for some simple carbonyl molecules" *J. Braz. Chem. Soc.* (2002) **13**, 800–805.
- 5) R.L.A. Haiduke, Y. Hase, R.E. Bruns "The infrared fundamental intensities and polar tensor of allene" *Spectrochim. Acta Part A* (2001) **57**, 1369–1375.
- 6) I.S. Scarminio, B.B. Neto, A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns "An electronegativity model for the fundamental infrared intensities of halomethanes" *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (2001) **539**, 149–157.
- 7) H.P. Martins Fº, A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns "The infrared intensities and polar tensor of the halomethanes" *Spectrochim. Acta Part A* (2001) **57**, 255–264.
- 8) R.L.A. Haiduke, A.E. de Oliveira, R.E. Bruns "Simple potential models for carbon 1s ionization energies using infrared mean dipole moment derivatives" *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* (2000) **107**, 211–219.
- 9) A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns "The infrared fundamental intensities and polar tensor of CF_4 " *Spectrochim. Acta Part A* (2000) **56**, 1329–1335.
- 10) A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns "Atomic mean dipole moment derivatives and GAPT charges" *J. Phys. Chem. A* (2000) **104**, 5320–5327.
- 11) A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns "A simple potential model criterion for the quality of atomic charges" *J. Phys. Chem. A* (1999) **103**, 4918–4924.
- 12) E.J. dos Santos, R.L.A. Haiduke "Determinação potenciométrica de flúor, como íon fluoreto, no hexafluorossilicato de sódio" *Arq. Biol. Tecnol.* (1994) **37**, 363–369.

Índice

1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	3
3 Cálculos.....	4
4 Obtenção de tensores polares a partir de dados experimentais do espectro infravermelho.....	5
4.1 Aleno.....	7
4.2 Fluoroclorometanos.....	14
4.3 Isocianeto de metila.....	22
5 O modelo do potencial simples de Siegbahn.....	30
5.1 Aplicação do modelo potencial simples nos átomos de nitrogênio, oxigênio, flúor, cloro e bromo.....	32
5.2 Interpretação dos parâmetros do modelo de Siegbahn.....	47
6 Determinação de dipolos atômicos e a importância de fluxos de carga e de dipolo.....	54
6.1 Estudo das anisotropias.....	56
6.2 Proposição de um método para determinação de dipolos atômicos coerentes com as derivadas médias do momento dipolar.....	67
6.3 O formalismo de átomos em moléculas de Bader.....	73
6.4 O formalismo de Bader e as invariantes do tensor polar.....	88
7 Conclusões.....	89
8 Estudos futuros.....	90
Referências bibliográficas.....	91
Anexo A.....	94
Anexo B.....	95

Glossário

Siglas:

ACP = análise de componentes principais

AIM = formalismo de átomos em moléculas de Bader

B3LYP = método funcional híbrido de três parâmetros de Becke e LYP

CCD = método de pares eletrônicos acoplados

CHELPG = modelo de cargas parciais baseadas na reprodução do potencial eletrostático

CP = componente principal

EMP = erro médio padrão

ES = efeito do substituinte

FC = "frozen core", ou seja, cálculo que não considera a participação dos elétrons de camadas internas na formação de configuração para obtenção de correlação eletrônica

GAPT = modelo de cargas parciais baseados no formalismo generalizado do tensor polar atômico

HF = método Hartree–Fock

IV = intensidades vibracionais

QCISD = método quadrático de interação de configurações simples e duplas

TPA = tensor polar atômico

u.a. = unidade atômica

u.m.a. = unidade de massa atômica

Δ SCF = método de cálculo das energias de ionização de camadas internas

Símbolos comuns:

A_i = intensidade da banda fundamental i

ν_i = frequência da banda fundamental i

$\bar{p}_A$ = derivadas médias experimentais do átomo A

β_A^2 = anisotropia do átomo A

E_{relax} = energia de relaxação

$E_{Koop,core}$ = energia de Koopmans de um orbital interno

$E_{A,core}$ = energia de ionização experimental de uma camada interna pertencente ao átomo A

$E_{0,A}$ = coeficiente linear do modelo de Siegbahn dos dados do átomo A

r_{cov} = raio covalente

r_{ns} = raio do orbital n do tipo s

1 Introdução

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X já vem sendo utilizada durante algumas décadas no estudo da estrutura eletrônica e distribuição de cargas em moléculas. Desta forma, desde o trabalho pioneiro de Siegbahn e colaboradores,¹ procurou-se então relacionar as medidas de energia de ionização de elétrons de camadas internas ($E_{A,core}$) com propriedades como cargas atômicas (q_A) através de modelos potenciais tais como

$$E_{A,core} = k_A q_A + V + E_{0,A} \quad , \quad (1)$$

onde k_A e $E_{0,A}$ são constantes e V é o potencial eletrostático devido aos átomos vizinhos.

Mesmo assim, muitos dos trabalhos que procuravam utilizar as idéias de Siegbahn eram baseados num modelo muito mais simplificado, o qual não considerava explicitamente a contribuição do potencial devido aos demais átomos da molécula. Nestes modelos foram utilizadas as cargas efetivas e mesmo cargas de Mulliken.²⁻⁶ Foi demonstrado também que as energias de ionização de camadas internas podiam ser correlacionadas com médias de eletronegatividades.^{7,8}

Por outro lado, a determinação de tensores polares a partir de medidas experimentais de intensidade no espectro infravermelho produz elementos que são derivadas do momento dipolar frente a deslocamentos atômicos. Sendo assim, estas quantidades fornecem informações sobre a estrutura eletrônica que poderiam complementar aquelas obtidas através das energias de ionização na região de raios-X.

Além disto, estudos demonstraram que é possível desenvolver modelos de eletronegatividade para as invariantes do tensor polar.⁹ Por exemplo, a derivada média do momento dipolar do átomo de carbono foi correlacionada com as médias das eletronegatividades dos átomos terminais ligados ao carbono.¹⁰ Tais estudos indicaram que as derivadas médias estão nitidamente relacionadas com cargas atômicas.

1 K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hendman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North Holland: Amsterdam (1969).

2 R. Larsson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1981) **24**, 37.

3 B. Folkesson, R. Larsson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1981) **26**, 157.

4 P. Sundberg, C. Anderson, B. Folkesson, R. Larsson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988) **46**, 85.

5 P. Sundberg, R. Larsson, B. Folkesson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988) **46**, 19.

6 C. Sleigh, A.P. Pijpers, A. Jasper, B. Coussens, R.J. Meier *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1996) **77**, 41.

7 A.R. Zanatta, I. Chambouleyron *Solid State Commun.* (1995) **95**, 207.

8 T.D. Thomas *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92**, 4184.

9 B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1988) **89**, 1887.

10 B.B. Neto, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1990) **94**, 1764.

Finalmente, logo foi provado que as energias de ionização de camadas internas podem ser correlacionadas com as derivadas médias do momento dipolar através do modelo de potencial simples de Siegbahn.¹¹ Desta maneira, quantidades experimentais obtidas em regiões tão diversas do espectro eletromagnético puderam ser relacionadas.

Além disto, o modelo de Siegbahn foi posteriormente utilizado como um critério de qualidade de cargas atômicas.¹² Assim, utilizando-se este critério, as derivadas médias do momento dipolar teóricas, também chamadas de cargas GAPT,¹³ apresentaram vantagem frente aos formalismos de Bader,^{14,15} CHELPG¹⁶ e Mulliken.^{17,18} Desta forma, as derivadas médias parecem representar de maneira mais precisa e para um grupo maior de moléculas a energia de interação eletrostática entre o elétron envolvido no processo de ionização, que encontra-se numa região muito próxima do núcleo, e o restante da molécula.

Entretanto, muito embora as derivadas médias consigam reproduzir o potencial eletrostático próximo ao núcleo atômico,¹⁹ sabe-se que estas quantidades não são adequadas em regiões distantes destes. Primeiramente, o momento de dipolo total da molécula não pode ser calculado somente a partir destas derivadas. No caso do monóxido de carbono ocorre inclusive uma mudança na orientação do dipolo molecular obtido a partir das derivadas médias frente ao experimental.

Sendo assim, torna-se necessário considerar o fato da distribuição eletrônica de cada átomo na molécula não ser esférica. Uma das possibilidades de fazer isto é através de dipolos atômicos, que representariam como a nuvem eletrônica de cada átomo encontra-se deformada durante o estabelecimento de ligações químicas no sistema sob estudo.

11 P.H. Guadagnini, A.E. de Oliveira, B.B. Neto, R.E. Bruns *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**, 4224.

12 A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *J. Phys. Chem. A* (1999) **103**, 4918.

13 J. Cioslowski *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 8333.

14 R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford (1990).

15 R.F.W. Bader *Acc. Chem. Res.* (1985) **18**, 9.

16 C.M. Breneman, K.B. Wiberg *J. Comput. Chem.* (1990) **11**, 361.

17 R.S. Mulliken *J. Chem. Phys.* (1955) **23**, 1833.

18 R.S. Mulliken *J. Chem. Phys.* (1962) **36**, 3428.

19 R.L.A. Haiduke, A.E. de Oliveira, R.E. Bruns *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (2000) **107**, 211.

2 Objetivos

- 1) Cálculo dos tensores polares para as moléculas de aleno, fluoroclorometanos e isocianeto de metila a partir de medidas experimentais de frequência e intensidade das bandas fundamentais do espectro infravermelho em fase gasosa;
- 2) Obtenção dos parâmetros do modelo de Siegbahn para os átomos de nitrogênio, oxigênio, flúor, fósforo, cloro e bromo e posterior interpretação destes parâmetros;
- 3) Desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de dipolos atômicos coerentes com as derivadas médias do momento dipolar;
- 4) Estudo da influência de quantidades que têm origem durante a vibração molecular tais como fluxos de carga e de dipolo atômico em grandezas que dependem da estrutura eletrônica molecular.

3 Cálculos

Os cálculos foram realizados em estações de trabalho IBM RISC 6000, ALPHA 1000 e DS20. Os programas utilizados foram o GAMESS-US²⁰ e GAUSSIAN 98.²¹

Os métodos de cálculo empregados aqui foram o Hartree-Fock e outros que consideram a participação de correlação eletrônica, como funcionais de densidade (B3LYP), teoria de perturbação (MP2), pares eletrônicos acoplados (CCD) e interação de configurações (QCISD).

Em termos de funções de base, geralmente foram utilizadas funções gaussianas de Pople do tipo 6-31G e 6-311G com ou sem inclusão de funções difusas ou de polarização. Alguns testes foram realizados com a utilização de funções de base otimizadas em ambiente de correlação eletrônica como aug-cc-pVTZ no cálculo das derivadas médias do momento dipolar utilizando o método MP2(FC). Porém os resultados obtidos com estas funções foram praticamente de mesma qualidade que os alcançados com a base 6-311++G(3d,3p), conforme pode-se observar no Anexo A.

20 M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Batz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery *J. Comput. Chem.* (1993) **14**, 1347.

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

4 Obtenção de tensores polares a partir de dados experimentais do espectro infravermelho

Todos os átomos em uma molécula encontram-se vibrando acerca de suas posições de equilíbrio. Além disto, estas moléculas podem absorver radiação eletromagnética com energia adequada, geralmente na região do infravermelho, de forma a sofrerem uma transição vibracional. Desta forma, a intensidade da i -ésima banda fundamental seria dada por

$$A_i = \frac{1}{Cl} \int_i \ln \frac{I}{I_0} dv, \quad (2)$$

onde l é o comprimento do caminho ótico, C a concentração da substância absorvente, I_0 a intensidade da radiação incidente e I a intensidade da radiação transmitida.²²

Supondo que a função potencial que representa a vibração é harmônica e que a variação do momento dipolar, $\vec{p}$, com respeito às pequenas distorções da geometria de equilíbrio é linear, a intensidade A_i pode ser relacionada com a derivada do momento dipolar com respeito à i -ésima coordenada normal Q_i de forma que

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

onde N_A e c são respectivamente o número de Avogadro e a velocidade da luz.²³

Para a conversão das derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas normais para o sistema cartesiano utiliza-se^{24,25}

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^T \mathbf{U} \mathbf{B} + \mathbf{P}_\rho \boldsymbol{\beta}, \quad (4)$$

sendo $\mathbf{P}_Q$ a matriz contendo os elementos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. $\mathbf{L}^{-1}$, $\mathbf{U}$ e $\mathbf{B}$ são matrizes de transformação comumente encontradas numa análise de coordenadas normais.²⁶ O produto $\mathbf{P}_\rho \boldsymbol{\beta}$ representa a correção rotacional aos elementos do tensor. Assim os elementos da matriz $\mathbf{P}_x$ são obtidos a partir da geometria molecular (matrizes $\mathbf{B}$ e $\boldsymbol{\beta}$), simetria (matriz $\mathbf{U}$), frequências vibracionais e massas atômicas (matriz

22 W.T. King, In *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, W.B. Person and G. Zerbi, Eds.; Elsevier:Amsterdam (1982).

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

24 W.B. Person, J.H. Newton *J. Chem. Phys.* (1974) **61**, 1040.

25 J.F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* (1961) **A57**, 81.

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

L^{-1}), momento de dipolo permanente (matriz P_p) e intensidades experimentais de infravermelho (matriz P_Q).

O tensor polar molecular é dado então pela justaposição de tensores polares atômicos (TPA)

$$P_X = \{P_X^{(1)} P_X^{(2)} \dots P_X^{(N)}\} \quad , \quad (5)$$

onde N é o número de átomos na molécula.

Cada TPA é uma matriz contendo as derivadas do momento de dipolo molecular com respeito às coordenadas cartesianas de um átomo A de forma que

$$P_X^{(A)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_A} & \frac{\partial p_x}{\partial y_A} & \frac{\partial p_x}{\partial z_A} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_A} & \frac{\partial p_y}{\partial y_A} & \frac{\partial p_y}{\partial z_A} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_A} & \frac{\partial p_z}{\partial y_A} & \frac{\partial p_z}{\partial z_A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(A)} & p_{xy}^{(A)} & p_{xz}^{(A)} \\ p_{yx}^{(A)} & p_{yy}^{(A)} & p_{yz}^{(A)} \\ p_{zx}^{(A)} & p_{zy}^{(A)} & p_{zz}^{(A)} \end{pmatrix} \quad . \quad (6)$$

Finalmente, a derivada média do momento de dipolo do átomo A é dada por um terço do traço de sua matriz de tensor polar atômico tal que

$$\bar{p}_A = 1/3 (p_{xx}^{(A)} + p_{yy}^{(A)} + p_{zz}^{(A)}) \quad . \quad (7)$$

4.1 Aleno

A molécula de aleno apresenta uma estrutura eletrônica pouco comum devido ao ambiente químico do átomo de carbono central, o qual forma duas ligações duplas com outros átomos de carbono. Esta molécula pertence ao grupo pontual de simetria D_{2d} e apresenta 11 bandas fundamentais no espectro infravermelho. As frequências e intensidades destas bandas para o aleno e sua molécula deuterada são apresentadas na Tabela 1.

Os dados de intensidade presentes na Tabela 1 foram obtidos por duas fontes diferentes.^{27,28} A concordância entre os valores destas fontes distintas é, em geral, razoável, embora observa-se uma diferença significativa de aproximadamente 10 km mol^{-1} para a banda ν_{11} da molécula de aleno.

Tabela 1: Frequências e intensidades das bandas fundamentais do aleno e do aleno deuterado no espectro infravermelho.

Banda	C_3H_4			C_3D_4		
	Frequência (cm^{-1})	Intensidade (km mol^{-1}) ^a	Intensidade (km mol^{-1}) ^b	Frequência (cm^{-1})	Intensidade (km mol^{-1}) ^a	Intensidade (km mol^{-1}) ^b
ν_5	3007	$5,69 \pm 0,03$	$5,4 \pm 1,2$	2230	$5,33 \pm 0,18$	$1,7 \pm 0,4$
ν_6	1957	$46,79 \pm 0,73$	$48,8 \pm 1,5$	1921	$41,89 \pm 0,15$	$44,0 \pm 2,5$
ν_7	1398	$5,28 \pm 0,11$	$7 \pm 1,6$	1032	$2,49 \pm 0,02$	$2,3 \pm 0,2$
ν_8	3085	$2,75 \pm 0,01$	$4,3 \pm 0,9$	2330	$2,82 \pm 0,07$	$3,6 \pm 0,4$
ν_9	999	$8,41 \pm 0,05$	$8,8 \pm 2,5$	829	$4,85 \pm 0,07$	$5,8 \pm 0,6$
ν_{10}	841	$91,98 \pm 0,92$	$91,2 \pm 2,7$	667	$51,10 \pm 0,39$	$50,9 \pm 2,3$
ν_{11}	356	$25,17 \pm 0,23$	$14,6 \pm 0,8$	307	$11,35 \pm 0,05$	$11,8 \pm 0,5$

^a Dados obtidos da referência 27;

^b Dados obtidos da referência 28.

A geometria experimental²⁹ e as coordenadas de simetria para a molécula de aleno, construídas a partir das coordenadas internas ilustradas na Fig. 1, são apresentadas na Tabela 2.

27 M.J. Youngquist, B. Crawford Jr., J. Overend *J. Phys. Chem.* (1979) **83**, 2638.

28 Y. Koga, S. Kondo, T. Nakanaga, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1979) **71**, 2404.

29 D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: New York (1997–1998).

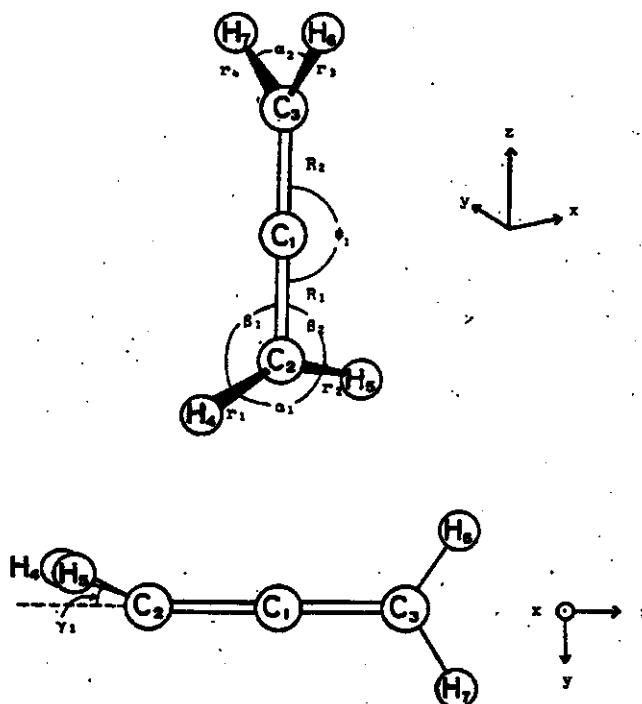


Fig. 1: Coordenadas internas para o aleno.

Tabela 2: Coordenadas de simetria e geometria experimental do aleno.

<i>Espécie</i>	<i>Coordenada</i>
B_2	$S_5 = (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4) / 2$
	$S_6 = (\Delta r_1 - \Delta r_2) / \sqrt{2}$
	$S_7 = (2\Delta\alpha_1 - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - 2\Delta\alpha_2 + \Delta\beta_3 + \Delta\beta_4) / 2\sqrt{3}$
E	$S_{8a} = (\Delta r_1 - \Delta r_2) / \sqrt{2}$
	$S_{9a} = \Delta\gamma_2$
	$S_{10a} = (\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2) / \sqrt{2}$
	$S_{11a} = \Delta\phi_1$
	$S_{8b} = (\Delta r_3 - \Delta r_4) / \sqrt{2}$
	$S_{9b} = \Delta\gamma_1$
	$S_{10b} = (\Delta\beta_3 - \Delta\beta_4) / \sqrt{2}$
	$S_{11b} = \Delta\phi_2$
Γ_{CC}	$1,3084 \text{ \AA}^\circ$
Γ_{CH}	$1,087 \text{ \AA}^\circ$
α_{HCH}	$118,2^\circ$

O campo de força utilizado na análise de coordenadas normais foi determinado por Tanabe e Saeki³⁰ para as espécies de simetria A_1 , B_1 e B_2 e por Nemes, Duncan e Mills³¹ para a espécie E. Este campo de força, para ambas as espécies de simetria, foi obtido a partir do ajuste de dados de frequência vibracionais e constantes de Coriolis. Assim, a matriz L utilizada neste trabalho, para obtenção do tensor polar, é apresentada na Tabela 3. Os elementos do tensor polar cartesiano e seus respectivos erros foram calculados através do programa TPOLAR.³²

Tabela 3: Matriz L do aleno e aleno deuterado (u.m.a.^{-1/2}).

	C_3H_4				C_3D_4			
Espécie B_2	1,0019	0,0341	-0,1055		0,6834	0,2619	-0,0692	
	-0,0757	0,4942	0,0072		-0,2533	0,4311	0,0047	
	0,0462	0,3090	1,6532		-0,1521	0,2710	1,2147	
Espécie E	1,0513	-0,0976	-0,0013	0,0157	0,7841	-0,0636	-0,0090	0,0167
	0,0009	-0,0235	1,4751	-0,0823	-0,0080	-0,1795	1,1645	-0,0208
	-0,0659	1,0793	-0,0377	-0,1470	-0,1526	0,8473	0,0684	-0,1638
	-0,0541	0,2816	-0,1477	0,4339	-0,0787	0,3624	-0,1612	0,3588

Com o fim de resolver as ambiguidades de sinal das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, os elementos tensoriais foram comparados com resultados de cálculo em nível B3LYP, MP2(FC) e CCD(FC) com a função de base 6-311++G(3d,3p). Para tanto empregou-se o método de análise de componentes principais (ACP), que permite que um problema multidimensional seja visualizado em apenas duas dimensões. As equações que definem as componentes principais encontradas e a percentagem de variância explicada são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Equações das componentes principais e percentagem de variância explicada.

		% variância
B_2	$CP1 = 0,92p_{xz,C1} - 0,40p_{xz,C3} - 0,05p_{zy,H7} - 0,03p_{zx,H7}$	98,0
	$CP2 = 0,31p_{xz,C1} + 0,79p_{xz,C3} - 0,25p_{zy,H7} - 0,47p_{zx,H7}$	1,4
E	$CP1 = -0,39p_{xx,C1} + 0,88p_{xx,C3} - 0,27p_{xx,H7} + 0,02p_{yy,H7} - 0,04p_{yz,H7}$	71,7
	$CP2 = 0,82p_{xx,C1} + 0,27p_{xx,C3} - 0,41p_{yy,C3} - 0,30p_{xx,H7} - 0,04p_{yy,H7} + 0,03p_{yz,H7}$	23,1
	$CP3 = 0,27p_{xx,C1} + 0,07p_{xx,C3} + 0,81p_{yy,C3} - 0,24p_{xx,H7} - 0,33p_{yy,H7} + 0,33p_{yz,H7}$	4,5

30 K. Tanabe, S. Saeki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1974) 47, 1847.31 L. Nemes, J.L. Duncan, I.M. Mills *Spectrochim. Acta Part A* (1967) 23, 1803.32 A.B.M.S. Bassi, *Tese de doutorado*, UNICAMP: Campinas (1975).

Assim, a partir destas componentes, foram obtidas as Figs. 2 e 3. Através da análise destas figuras, os elementos tensoriais relativos aos sinais escolhidos foram determinados e são apresentados nas Tabelas 5 e 6. Nestas tabelas também pode-se encontrar os resultados dos cálculos em nível MP2, B3LYP e CCD usados na escolha dos sinais.

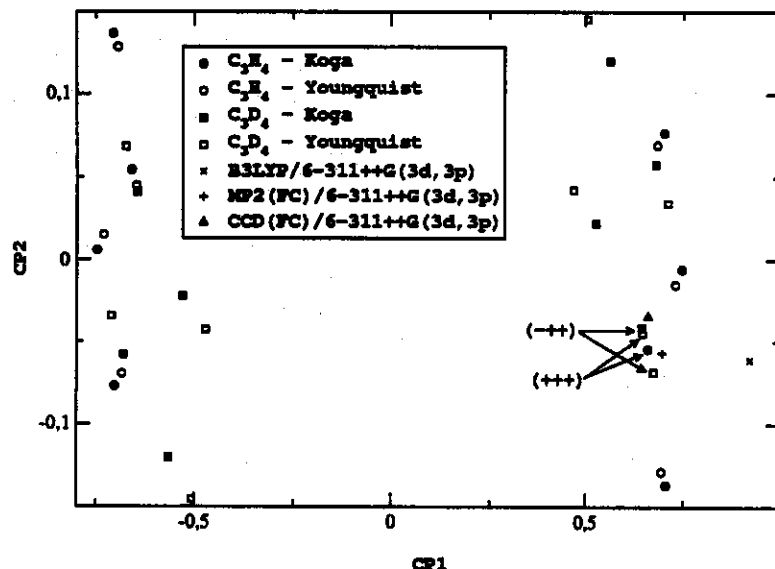


Fig. 2: Gráfico das duas primeiras componentes principais da espécie de simetria B_2 do aleno e aleno deuterado (unidades de carga, e).

Como pode-se observar pelos gráficos de análise das componentes principais, os dados de intensidade obtidos por Koga²⁸ estão em melhor acordo com o critério de invariância isotópica dos elementos do tensor polar que os dados obtidos por Youngquist.²⁷ Este fato também é confirmado pela análise dos erros dos elementos do tensor polar (Tabelas 5 e 6).

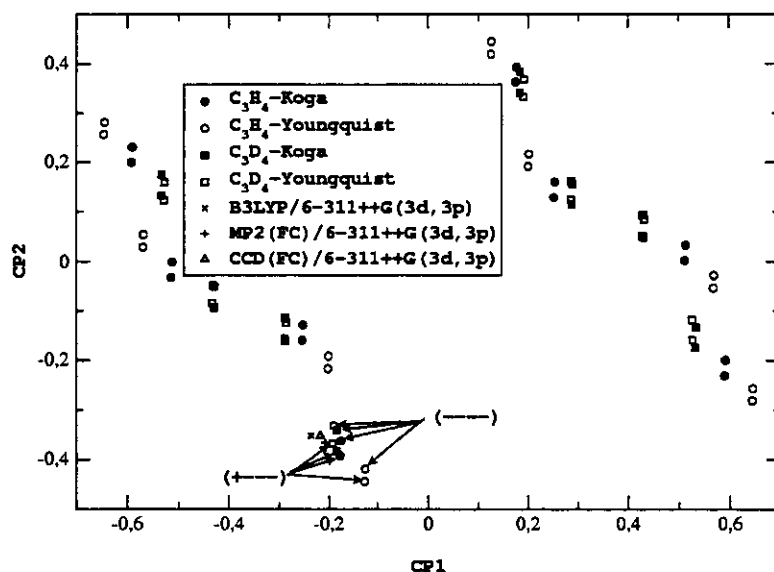


Fig. 3: Gráfico das duas primeiras componentes principais da espécie de simetria E do aleno e aleno deuterado (unidades de carga, e).

Por sua vez, no caso específico dos elementos relativos à espécie de simetria E, duas escolhas de sinais são igualmente aceitáveis. Isto pode-se observar na Fig. 3, devido ao erro das medidas de intensidade que são propagados aos elementos do tensor. Então empregou-se a média destas duas possíveis escolhas no cálculo do tensor polar. Os tensores polares para as moléculas de aleno e aleno deuterado, conforme obtidos neste trabalho, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 5: Elementos tensoriais do aleno e do aleno deuterado (e) relativos à espécie de simetria B_2 obtidos a partir de dados de intensidade do espectro vibracional e calculados com os métodos MP2, B3LYP e CCD a partir de funções de onda 6-311++G(3d,3p).

<i>Molécula</i>	<i>Sinais</i>	$p_{zz}^{(CI)}$	$p_{zz}^{(C3)}$	$p_{yy}^{(H7)}$	$p_{zz}^{(H7)}$	<i>Ref. int.</i>
C ₃ H ₄	(+++)	0,581±0,016	-0,314±0,015	-0,067±0,006	0,012±0,006	28
C ₃ D ₄	(---)	0,573±0,023	-0,296±0,013	-0,060±0,005	0,005±0,003	28
C ₃ H ₄	(-+-)	0,573±0,005	-0,301±0,003	-0,065±0,000	0,007±0,000	27
C ₃ D ₄	(-+-)	0,593±0,002	-0,327±0,002	-0,042±0,001	0,015±0,000	27
Média		0,580	-0,310	-0,059	0,010	
MP2		0,618	-0,325	-0,038	0,008	
B3LYP		0,821	-0,419	-0,056	0,004	
CCD		0,591	-0,294	-0,048	0,000	

Tabela 6: Elementos tensoriais do aleno e do aleno deuterado (e) relativos à espécie de simetria E obtidos a partir de dados de intensidade do espectro vibracional e calculados com os métodos MP2, B3LYP e CCD a partir de funções de onda 6-311++G(3d,3p).

<i>Molécula</i>	<i>Sinais</i>	$p_{xx}^{(CI)}$ ^a	$p_{xx}^{(C3)}$	$p_{yy}^{(C3)}$	$p_{xx}^{(H7)}$	$p_{yy}^{(H7)}$	$p_{yz}^{(H7)}$	<i>Ref. int.</i>
C ₃ H ₄	(----)	-0,238±0,042	-0,257±0,018	0,127±0,046	0,153±0,006	0,031±0,012	0,027±0,015	28
C ₃ D ₄	(----)	-0,227±0,021	-0,262±0,020	0,093±0,019	0,153±0,007	0,045±0,006	0,034±0,009	28
C ₃ H ₄	(+---)	-0,229±0,042	-0,256±0,018	0,222±0,046	0,152±0,006	-0,021±0,012	-0,011±0,015	28
C ₃ D ₄	(+---)	-0,220±0,021	-0,260±0,020	0,214±0,019	0,152±0,007	-0,019±0,006	-0,011±0,009	28
C ₃ H ₄	(----)	-0,303±0,004	-0,228±0,005	0,150±0,002	0,158±0,002	0,033±0,000	0,014±0,001	27
C ₃ D ₄	(----)	-0,215±0,003	-0,265±0,003	0,092±0,003	0,152±0,001	0,042±0,001	0,029±0,001	27
C ₃ H ₄	(+---)	-0,297±0,004	-0,227±0,005	0,226±0,002	0,158±0,002	-0,009±0,000	-0,015±0,001	27
C ₃ D ₄	(+---)	-0,208±0,003	-0,264±0,003	0,198±0,003	0,152±0,001	-0,015±0,001	-0,011±0,001	27
Média		-0,242	-0,252	0,165	0,154	0,011	0,007	
MP2		-0,200	-0,286	0,151	0,162	0,006	-0,003	
B3LYP		-0,188	-0,301	0,162	0,165	-0,002	-0,012	
CCD		-0,204	-0,278	0,187	0,157	-0,009	-0,006	

^a) $p_{xx}^{(CI)} = p_{yy}^{(CI)}$.

Tabela 7: Tensor polar do aleno e do aleno deuterado (e).^a

	$P_X^{(C1)}$	$P_X^{(C3)}$	$P_X^{(H7)}$
C_3H_4	$\begin{pmatrix} -0,267 & 0 & 0 \\ 0 & -0,267 & 0 \\ 0 & 0 & 0,577 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,242 & 0 & 0 \\ 0 & 0,181 & 0 \\ 0 & 0 & -0,307 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,155 & 0 & 0 \\ 0 & 0,008 & 0,004 \\ 0 & -0,066 & 0,009 \end{pmatrix}$
C_3D_4	$\begin{pmatrix} -0,218 & 0 & 0 \\ 0 & -0,218 & 0 \\ 0 & 0 & 0,583 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,263 & 0 & 0 \\ 0 & 0,149 & 0 \\ 0 & 0 & -0,311 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,152 & 0 & 0 \\ 0 & 0,013 & 0,010 \\ 0 & -0,051 & 0,010 \end{pmatrix}$

^a Valores médios das Tabelas 5 e 6 para cada isotópômero

4.2 Fluoroclorometanos

Os fluoroclorometanos são moléculas do tipo $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$, onde $x=1, 2$ ou 3 . Estas moléculas são motivo de interesse visto que apresentam ligações C–F e C–Cl, ou seja, o átomo de carbono está ligado ao mesmo tempo ao átomo mais eletronegativo da tabela periódica e a um átomo muito polarizável. Assim sendo, estas moléculas são um teste para o modelo de Siegbahn, que relaciona energias de ionização de camada interna e cargas atômicas, por apresentarem significantes efeitos de transferência intramolecular de carga e átomos de carbono com uma notável carga parcial positiva.

Os tensores polares dos fluoroclorometanos já foram previamente obtidos a partir de dados de intensidades experimentais do infravermelho em fase gasosa.³³ Medidas mais recentes das intensidades de bandas fundamentais encontradas na literatura são apresentados na Tabela 8, juntamente com os valores que foram utilizados anteriormente para a obtenção do tensor polar para estas moléculas (primeira coluna de dados de intensidade).^{34 - 42}

Nesta tabela pode-se observar que as diversas fontes de medida de intensidade apresentam resultados em boa concordância entre si para o CF_2Cl_2 e CFCl_3 . Por sua vez, os dados apresentados para o CF_3Cl em dois diferentes conjuntos de medidas mostram discrepâncias de até 160 km mol^{-1} para a banda mais intensa do espectro desta molécula. Esta discrepância é uma indicação de que os tensores polares obtidos com cada um destes conjuntos de medida para o CF_3Cl serão, por sua vez, significantemente diferentes entre si.

No caso do CF_3Cl existem dois grupos completos de medidas de intensidade, Refs. 34 e 36, que podem ser utilizados na determinação dos tensores polares após dois cálculos distintos. Entretanto, para as moléculas de CF_2Cl_2 e CFCl_3 , apenas as bandas mais intensas foram medidas recentemente. Então, no caso do CF_2Cl_2 também foram realizados dois cálculos, um com os dados da Ref. 37 e outro com uma média das medidas das bandas mais intensas ($1095, 1152$ e 915 cm^{-1}) das Refs. 38 e 39 e com os dados das bandas menos intensas da Ref. 37. Para o CFCl_3 o procedimento foi similar, sendo

33 H.P. Martins F^o, J.B.L. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 11357.

34 J. Herranz, R. del Ciego, J. Morcillo *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* (Madrid) (1959) **A55**, 69.

35 W.B. Person, S.K. Rudys, J.H. Newton *J. Phys. Chem.* (1975) **79**, 2525.

36 W.G. Golden, D. Horner, J. Overend *J. Chem. Phys.* (1978) **68**, 964.

37 J. Morcillo, L.J. Zamarano, J.M.V. Heredia *Spectrochim. Acta Part A* (1966) **22**, 1969.

38 P. Varanasi, F.K. Ko *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1977) **17**, 385.

39 P. Varanasi, S. Chudamani *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1988) **39**, 193.

40 Z. Li, P. Varanasi *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1994) **52**, 137.

41 R. Names, P.M. Silvaggio, R.W. Boese *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1980) **23**, 211.

42 A. Goldman, F.S. Bonomo, D.G. Murray *Ap. Opt.* (1976) **15**, 2305.

um dos cálculos realizados com os dados da Ref. 35 e outro com uma média das medidas das bandas mais intensas (1085 e 846 cm^{-1}) das Refs. 38 e 40–42 e com os dados das bandas menos intensas da Ref. 35.

Tabela 8: Frequência e intensidade das bandas fundamentais do espectro infravermelho medidas para os fluoroclorometanos.

<i>Molécula</i>	$\nu_i (\text{cm}^{-1})$	$A_i (\text{km mol}^{-1})^a$	$A_i (\text{km mol}^{-1})^b$	$A_i (\text{km mol}^{-1})^b$	$A_i (\text{km mol}^{-1})^b$	$A_i (\text{km mol}^{-1})^b$
CF ₃ Cl		Refs. 34 e 35	Ref. 36			
A ₁	1105	560,8 ± 28	427			
	783	35,1 ± 1,75	27,9			
	470	0	0			
E	1212	672,9 ± 33,6	514			
	560	3,1 ± 0,15	3,47			
	350	0	0			
CF ₂ Cl ₂		Ref. 37	Ref. 38	Ref. 39		
A ₁	1095	298	278,3 ± 5,4	276,6 ± 3		
	665	12,3				
	442	0,2				
	261	2,6				
B ₁	1152	199	176 ± 3,43	175 ± 3		
	475	0,14				
B ₂	915	307,4	319 ± 9,8	348 ± 3		
	432	0,13				
CFCl ₃		Ref. 35	Ref. 38	Ref. 40	Ref. 41	Ref. 42
A ₁	1085	175	156 ± 9	156,0 ± 5,5	145 ± 3	
	539	1,13				
	347	0,29				
E	846	374	378 ± 11	420,0 ± 2,3	381,0 ± 10,8	420,2 ± 62,9
	394	0,05				
	243	<0,01				

^a) Intensidades já utilizadas para cálculo dos tensores polares na Ref. 33;

^b) Intensidades usadas para calcular os tensores polares neste trabalho.

A orientação das moléculas em relação aos eixos cartesianos e a geometria utilizada no cálculo

dos tensores polares para os fluoroclorometanos com as medidas de intensidade mais recentes da Tabela 8 foram as mesmas utilizadas na Ref. 33. Esta orientação é apresentada na Fig. 4, juntamente com as coordenadas internas utilizadas na análise de coordenadas normais.

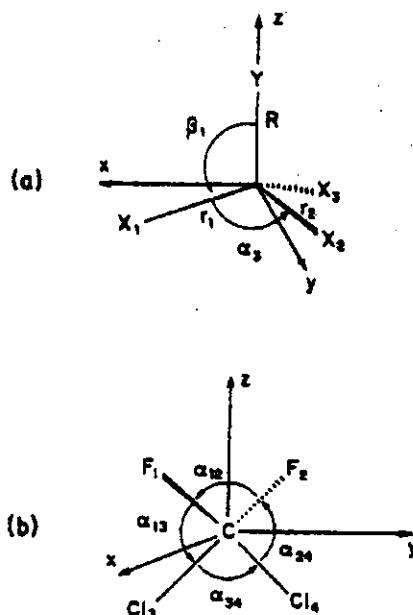


Fig. 4: Orientação e coordenadas internas usada nos cálculos dos fluoroclorometanos.

A geometria molecular e o momento de dipolo usados para a obtenção dos tensores polares dos fluoroclorometanos são apresentados na Tabela 9.³³ Nota-se que os valores dos ângulos de ligação utilizados neste tratamento foram sempre iguais a $109,47^\circ$, independentemente do tipo de ângulo considerado.

Tabela 9: Geometria molecular e momento de dipolo dos fluoroclorometanos em fase gasosa empregados na obtenção dos tensores polares.

CF ₃ Cl	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂
$r(\text{CF})=1,323 \text{ \AA}$	$r(\text{CF})=1,4 \text{ \AA}$	$r(\text{CF})=1,35 \text{ \AA}$
$r(\text{CCl})=1,765 \text{ \AA}$	$r(\text{CCl})=1,77 \text{ \AA}$	$r(\text{CCl})=1,74 \text{ \AA}$
$\angle \text{FCF}=109,47^\circ$	$\angle \text{ClCCl}=109,47^\circ$	$\angle \text{FCF}=\angle \text{ClCCl}=109,47^\circ$
$p=0,46 \text{ D}$	$p=0,45 \text{ D}$	$p=0,55 \text{ D}$

A matriz L^{-1} , necessária para a transformação dos elementos do tensor polar entre coordenadas normais e cartesianas, foi a mesma utilizada na Ref. 33 e é apresentada na Tabela 10. Nesta tabela as matrizes estão apresentadas separadas por espécies de simetria. As espécies de simetria presentes dependem do grupo pontual a que a molécula pertence. No caso do CF_3Cl e $CFCl_3$ o grupo pontual é C_{3v} , enquanto para o CF_2Cl_2 este é C_{2v} .

Tabela 10: Matrizes L^{-1} obtidas através da aplicação de análise de coordenadas normais para os fluoroclorometanos (u.m.a.^{-1/2} e u.m.a.^{-1/2} Å⁻¹).

<i>Moléculas</i>				
CF ₃ Cl	A ₁			
		0,1741	-2,0976	0,6535
		1,1339	3,6662	1,0054
	E	-4,6790	0,0220	1,8456
		2,1140	-0,1147	0,2580
		2,7011	0,4759	-2,0962
		1,4787	2,8585	0,8185
	CFCl ₃			
		2,2931	0,2483	0,3400
		2,5077	4,1985	-0,6091
CF ₂ Cl ₂	A ₁	-2,1899	3,7792	2,2505
		2,0071	-0,4022	0,0707
		3,7942	1,9548	-0,5855
	E	-2,0066	0,9592	2,9795
	B ₁			
		2,4229	0,0298	-0,6319
		3,1406	2,0518	1,6622
	B ₂	0,1056	-4,4166	2,4295
		-1,1168	2,1108	1,3641
	B ₁			
		2,1491	-0,3695	
		3,1511	3,4546	
	B ₂			
		1,4316	-1,0044	
		4,2988	3,1305	

Para resolver as ambiguidades de sinal das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais ($\partial \vec{p}/\partial Q_i$), os elementos tensoriais foram comparados com cálculos quânticos em nível B3LYP e MP2 com funções de base do tipo 6-31G(d) e 6-311+G(3d). Os cálculos em nível MP2/6-31G(d) e MP2/6-311+G(3d) foram reportados na Ref. 33.

Com a finalidade de analisar-se os resultados experimentais com a ajuda dos cálculos teóricos foi empregado o método de análise de componentes principais. As equações que representam os componentes principais encontrados foram similares às apresentadas na Ref. 33.

A Fig. 5 mostra a análise de componentes principais para o CF_3Cl . Nesta figura pode-se observar que, para a espécie de simetria A_1 , a escolha mais adequada dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação aos cálculos teóricos é $(--0)$. No caso da espécie de simetria E, os sinais escolhidos foram $(-+0)$. Isto quer dizer que $\partial \vec{p}/\partial Q_i$ é negativa para as coordenadas normais relativas à primeira, segunda e quarta banda e positiva para a quinta.

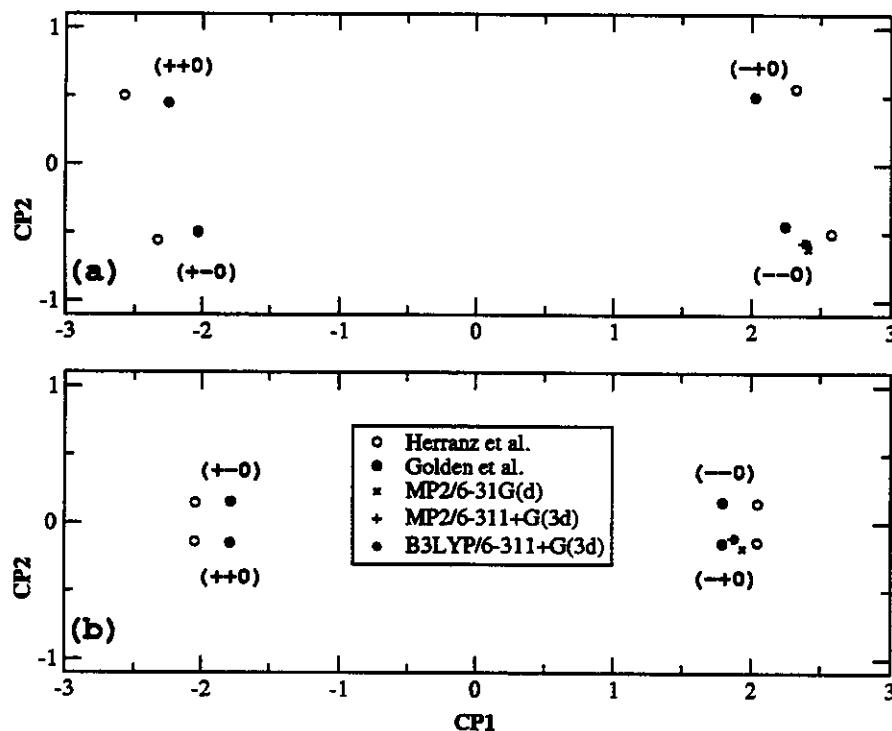


Fig. 5: Gráfico de componentes principais do CF_3Cl para (a) espécie de simetria A_1 e (b) espécie de simetria E (unidades de carga, e).

Os gráficos para o CF_2Cl_2 e CFCl_3 não são apresentados, visto que os elementos do tensor polar

obtidos após a escolha de sinais são muito similares aos previamente determinados na literatura. Desta forma, os gráficos serão idênticos aos presentes na Ref. 33, com a inclusão de pontos quase sobrepostos, referentes às medidas mais recentes.

Tabela 11: Elementos do tensor polar determinados para o CF_3Cl e o CFCl_3 a partir dos sinais selecionados para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ (e).

A ₁					E					
CF ₃ Cl										
Sinais [Ref.]	$p_{zz}^{(C)}$	$p_{zz}^{(Cl)}$	$p_{xx}^{(FI)}$	$p_{zz}^{(FI)}$	Sinais [Ref.]	$p_{xx}^{(C)}$	$p_{xx}^{(Cl)}$	$p_{xx}^{(FI)}$	$p_{yy}^{(FI)}$	$p_{zz}^{(FI)}$
(--0) [36]	2,174	-0,307	0,251	-0,622	(-+0) [36]	1,585	-0,041	-0,749	-0,280	0,274
(-+0) [36]	1,720	0,077	1,019	-0,599	(--0) [36]	1,506	-0,004	-0,938	-0,063	0,299
(--0) [34]	2,486	-0,347	0,297	-0,713	(-+0) [34]	1,806	-0,048	-0,875	-0,298	0,318
(-+0) [34]	1,977	0,083	1,158	-0,687	(--0) [34]	1,732	-0,013	-1,053	-0,093	0,341
Média (--0)	2,330	-0,327	0,274	-0,668	Média (-+0)	1,696	-0,045	-0,812	-0,289	0,296
D. Padrão (--0)	0,221	0,028	0,033	0,064	D. Padrão (-+0)	0,156	0,005	0,089	0,013	0,031
B3LYP/6-311+G(3d)	2,320	-0,646	0,313	-0,558	B3LYP/6-311+G(3d)	1,658	-0,062	-0,814	-0,249	0,284
MP2/6-31G(d)	2,343	-0,659	0,275	-0,563	MP2/6-31G(d)	1,736	-0,121	-0,786	-0,289	0,256
MP2/6-311+G(3d)	2,299	-0,630	0,299	-0,557	MP2/6-311+G(3d)	1,641	-0,051	-0,805	-0,254	0,284
CFCl ₃										
Sinais [Ref.]	$p_{zz}^{(C)}$	$p_{zz}^{(F)}$	$p_{xx}^{(Cl)}$	$p_{zz}^{(Cl)}$	Sinais [Ref.]	$p_{xx}^{(C)}$	$p_{xx}^{(F)}$	$p_{xx}^{(Cl)}$	$p_{yy}^{(Cl)}$	$p_{zz}^{(Cl)}$
(-+-) [38,40-42]	1,217	-0,784	-0,064	-0,145	(-±±) [38,40-42]	1,457	-0,310	-0,727	-0,037	0,135
(-++) [38,40-42]	1,190	-0,859	0,028	-0,111	(--±) [38,40-42]	1,453	-0,279	-0,752	-0,030	0,158
(-+-) [35]	1,301	-0,849	-0,070	-0,151	(-±±) [35]	1,409	-0,301	-0,703	-0,036	0,131
(-++) [35]	1,273	-0,924	0,022	-0,116	(--±) [35]	1,405	-0,270	-0,728	-0,029	0,154
Média (-±±)	1,245	-0,854	-0,021	-0,131	Média (--±)	1,431	-0,290	-0,728	-0,033	0,145
D. Padrão (-±±)	0,051	0,057	0,053	0,020	D. Padrão (--±)	0,028	0,019	0,020	0,004	0,013
B3LYP/6-311+G(3d)	1,214	-1,008	0,144	-0,069	B3LYP/6-311+G(3d)	1,659	-0,341	-0,748	-0,131	0,144
MP2/6-31G(d)	1,313	-0,948	0,135	-0,116	MP2/6-31G(d)	1,734	-0,384	-0,727	-0,174	0,116
MP2/6-311+G(3d)	1,160	-0,977	0,140	-0,059	MP2/6-311+G(3d)	1,582	-0,346	-0,703	-0,122	0,128

Obs: nesta tabela $p_{xx}^{(C)} = p_{yy}^{(C)}$, $p_{xx}^{(FI)} = p_{yy}^{(FI)}$ (CF_3Cl) e $p_{xx}^{(Cl)} = p_{yy}^{(Cl)}$ (CFCl_3).

As Tabelas 11 e 12 apresentam os elementos do tensor polar escolhidos para os fluoroclorometanos, a partir da análise de componentes principais. Nestas tabelas também podem ser encontrados os resultados dos cálculos teóricos empregados para a definição dos sinais das derivadas

do momento dipolar, além de elementos obtidos com outra combinação de sinais para o CF_3Cl .

Tabela 12: Elementos do tensor polar determinados para o CF_2Cl_2 a partir dos sinais selecionados para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ (e).

A₁						B₁				
Sinais [Ref.]	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{xx}^{(FI)}$	$P_{zz}^{(FI)}$	$P_{xy}^{(CI)}$	$P_{zz}^{(CI)}$	Sinais [Ref.]	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(FI)}$	$P_{zz}^{(FI)}$	$P_{xx}^{(CI)}$
(-+++ [38,39]	1,611	-0,274	-0,832	-0,245	0,027	(-+) [38,39]	1,286	-0,569	-0,282	-0,074
(-++-) [38,39]	1,700	-0,275	-0,690	0,076	-0,160	(--) [38,39]	1,260	-0,541	-0,330	-0,039
(-+-+) [38,39]	1,623	-0,309	-0,787	-0,317	-0,025	(-+) [37]	1,369	-0,605	-0,303	-0,079
(-+--) [38,39]	1,712	-0,310	-0,644	0,004	-0,212	(--) [37]	1,343	-0,627	-0,351	-0,045
(-+++ [37]	1,666	-0,296	-0,860	-0,244	0,027	Média (-±)	1,315	-0,598	-0,317	-0,060
(-++-) [37]	1,754	-0,296	-0,717	0,077	-0,160	D. Padrão (-±)	0,050	0,024	0,030	0,020
(-+-+) [37]	1,678	-0,331	-0,814	-0,317	-0,025	B3LYP/6-311+G(3d)	1,341	-0,630	-0,374	-0,040
(-+--) [37]	1,767	-0,331	-0,672	0,004	-0,212	MP2/6-31G(d)	1,440	-0,626	-0,335	-0,094
Média (-+±±)	1,689	-0,302	-0,752	-0,161	-0,093	MP2/6-311+G(3d)	1,306	-0,620	-0,368	-0,030
D. Padrão (-+±±)	0,560	0,022	0,081	0,176	0,104	B₂				
B3LYP/6-311+G(3d)	1,700	-0,405	-0,636	-0,245	-0,214	Sinais [Ref.]	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(FI)}$	$P_{yy}^{(CI)}$	$P_{yz}^{(CI)}$
MP2/6-31G(d)	1,795	-0,354	-0,640	-0,227	-0,253	(++) [38,39]	1,913	-0,368	-0,589	-0,255
MP2/6-311+G(3d)	1,666	-0,384	-0,632	-0,242	-0,199	(+-) [38,39]	1,915	-0,408	-0,549	-0,205
						(++) [37]	1,836	-0,352	-0,565	-0,247
						(+-) [37]	1,838	-0,393	-0,526	-0,196
						Média (+±)	1,876	-0,380	-0,557	-0,226
						D. Padrão (+±)	0,044	0,025	0,027	0,030
						B3LYP/6-311+G(3d)	2,075	-0,405	-0,633	-0,245
						MP2/6-31G(d)	2,152	-0,435	-0,640	-0,220
						MP2/6-311+G(3d)	2,025	-0,406	-0,607	-0,231

Deve-se ressaltar a grande concordância entre os elementos do tensor polar obtidos por ambos os métodos teóricos empregados, MP2 e B3LYP. O tipo de função de base empregada também não parece afetar os valores teóricos de maneira significativa e todos estes valores indicam o mesmo conjunto de elementos do tensor polar como o conjunto correto.

Na Tabela 13 pode-se observar as derivadas médias do momento de dipolo, obtidas a partir dos dados das Tabelas 11 e 12. Nota-se que as derivadas médias determinadas para o CFCl_3 e CF_2Cl_2 , a

partir dos dados recentes de intensidade, apresentam boa concordância com aquelas determinadas previamente. Por outro lado, como havia sido observado para as intensidades das bandas de infravermelho, as derivadas média para o CF_3Cl determinadas a partir dos dados mais recentes de intensidade são substancialmente diferentes dos valores da Ref. 33. No caso do carbono esta diferença é de 0,25 e .

Tabela 13: Derivadas média do momento de dipolo obtidas a partir dos dados de intensidade do espectro infravermelho dos fluoroclorometanos, juntamente com as derivadas calculadas com MP2 e B3LYP e funções de base 6-31G(d) e 6-311+G(3d) (em unidades de carga, e).

<i>Moléculas</i>	<i>Átomo</i>	<i>Ref. 33</i>	<i>Este</i>	<i>B3LYP/</i>	<i>MP2/</i>	<i>MP2/</i>
			<i>trabalho</i>	<i>6-311+G(3d)</i>	<i>6-31G(d)</i>	<i>6-311+G(3d)</i>
CF_3Cl	C	2,033	1,781	1,879	1,938	1,860
	F	-0,629	-0,550	-0,540	-0,546	-0,539
	Cl	-0,148	-0,130	-0,257	-0,300	-0,244
CFCl_3	C	1,367	1,371	1,511	1,591	1,441
	F	-0,486	-0,470	-0,563	-0,572	-0,556
	Cl	-0,294	-0,300	-0,316	-0,339	-0,295
CF_2Cl_2	C	1,636	1,616	1,705	1,796	1,666
	F	-0,585	-0,569	-0,557	-0,567	-0,553
	Cl	-0,233	-0,239	-0,296	-0,329	-0,279

4.3 Isocianeto de metila

Os dados de literatura sobre tensores polares determinados experimentalmente são restritos principalmente à moléculas simples, contendo no máximo uma dúzia de átomos. Isto é devido ao fato do cálculo destes tensores depender, em primeiro lugar, de medidas experimentais das intensidades de todas as bandas fundamentais da molécula.

Por sua vez, a determinação de medidas de intensidade no espectro infravermelho é reconhecidamente uma tarefa difícil. Primeiro podem existir bandas sobrepostas e, além disto, no estudo de espectros em fase gasosa geralmente ocorrem erros associados às baixas pressões de trabalho normalmente necessárias na determinação das intensidades absolutas.

O isocianeto de metila é um exemplo típico de molécula na qual os dados do espectro experimental não são suficientes para a determinação da intensidade de todas as suas bandas fundamentais. Primeiramente, a única fonte da literatura que apresenta dados de intensidade para esta molécula, obtida por Khilifi et al.,⁴³ não apresenta nenhuma informação sobre a banda ν_7 . Em segundo lugar, existe sobreposição de dois pares de bandas fundamentais, $\nu_1-\nu_5$ e $\nu_3-\nu_6$. Os dados de frequência e intensidade experimentais para CH_3NC e CD_3NC são apresentados na Tabela 14.

Como pode-se observar nesta tabela, as intensidades das bandas sobrepostas são de aproximadamente 15 % da intensidade da banda ν_2 , a mais intensa do espectro, e suas contribuições para os elementos do tensor polar serão muito menos importantes que as desta banda.

43 M. Khilifi, P. Paillous, P. Bruston, F. Raulin *Icarus* (1996) **124**, 318.

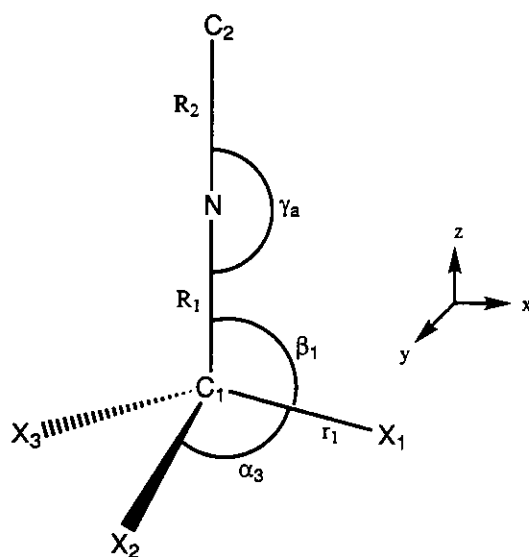
Tabela 14: Frequências e intensidades fundamentais de infravermelho para as moléculas de CH₃NC e CD₃NC. Frequências calculadas com um campo de força de simetria estão também presentes.

<i>Molécula</i>	<i>Simetria</i>	<i>Banda</i>	$\nu_{i,exp} (cm^{-1})$	$\nu_{i,calc} (cm^{-1})$	$A_i (km\ mol^{-1})$
CH ₃ NC	A ₁	ν_1	2965,8	2965,0	^a
		ν_2	2166,0	2165,9	113,80±3,45
		ν_3	1429,0	1430,4	^b
		ν_4	944,6	946,7	14,78±0,49
	E	ν_5	3014,3	3014,3	^a
		ν_6	1466,9	1466,9	^b
		ν_7	1129,3	1129,3	—
		ν_8	262,7	262,7	≤0,25
CD ₃ NC	A ₁	ν_1	2250,6	2250,8	—
		ν_2	2153,0	2153,1	—
		ν_3	1117,4	1115,6	—
		ν_4	876,7	874,5	—
	E	ν_5	2262,9	2262,9	—
		ν_6	1058,2	1058,2	—
		ν_7	900,1	900,1	—
		ν_8	248,9	248,9	—

^a A₁+A₅=15,89±1,18 km mol⁻¹;^b A₃+A₆=19,21±1,97 km mol⁻¹.

A seguir foi efetuada uma análise de coordenadas normais com o pacote NCT6 (Normal Coordinate Treatment Package Version 6)⁴⁴ a partir da orientação e das coordenadas internas ilustradas na Fig. 6 e das coordenadas de simetria da Tabela 15. As constantes de força de simetria ajustadas estão na Tabela 16. Pode-se notar que foram utilizadas constantes de força diferentes para o estiramento C–H e C–D para a correção de efeitos anarmônicos.⁴⁵ As diferenças nestas constantes são de 10 e 6 % respectivamente para as espécies de simetria A₁ e E.

⁴⁴ Y. Hase, *NCT6: Normal Coordinate Treatment Package (Version 6)*, Universidade Estadual de Campinas, 1994.⁴⁵ T. Shimanouchi, I. Suzuki *J. Chem. Phys.* (1965) 42, 296.

Fig. 6: Orientação molecular e coordenadas internas da molécula CX_3NC .Tabela 15: Coordenadas de simetria da molécula CX_3NC .

 A_1

$$S_1 = \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3$$

$$S_2 = K(\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3) - (\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3)^*$$

$$S_3 = \Delta R_1$$

$$S_4 = \Delta R_2$$

 E

$$S_{5a} = 2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3$$

$$S_{6a} = 2\Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3$$

$$S_{7a} = 2\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3$$

$$S_{8a} = \Delta \gamma_a$$

$$S_{5b} = \Delta r_2 - \Delta r_3$$

$$S_{6b} = \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3$$

$$S_{7b} = \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3$$

$$S_{8b} = \Delta \gamma_b$$

$$* K = -3 \sin(\beta) \cos(\beta) / \sin(\alpha).$$

Tabela 16: Constantes de força de simetria ajustadas para as moléculas de CH_3NC e CD_3NC (unidades de mdyn e $\text{\AA}$).

A_1		E	
cf(1,1) ^a	5,02	cf(5,5) ^a	4,86
cf(1,1) ^b	5,53	cf(5,5) ^b	5,14
cf(2,2)	0,66	cf(6,6)	0,59
cf(3,3)	5,55	cf(7,7)	0,84
cf(4,4)	16,24	cf(8,8)	0,17
cf(1,3)	-0,06	cf(5,6)	-0,58
cf(2,3)	-0,52	cf(5,7)	0,25
cf(3,4)	-0,11	cf(7,8)	-0,03

^a Estiramento C-H;^b Estiramento C-D.

A partir desta análise de coordenadas normais obteve-se a matriz L, conforme a Tabela 17.

Tabela 17: Matriz L da molécula de isocianeto de metila ($\text{u.m.a.}^{-1/2}$).

Moléculas				
CH₃NC	A_1			
	1,0126	-0,0267	0,0220	0,0179
	-0,1284	0,0144	1,4034	0,0454
	-0,0603	-0,2268	0,1112	0,2955
	0,0093	0,3886	-0,0051	0,0604
	E			
	1,0357	0,1719	-0,0968	-0,0040
	-0,1425	1,3979	-0,5300	-0,0126
	-0,1158	0,4963	0,8603	0,0376
	0,0490	-0,0061	-0,2056	0,4811
CD₃NC	A_1			
	0,6804	-0,2485	0,0425	0,0174
	-0,1897	0,0319	1,0247	-0,2976
	-0,1564	-0,1859	0,2120	0,2254
	0,1308	0,3665	0,0274	0,0504
	E			
	0,7723	0,1149	-0,0436	-0,0045
	0,0114	1,0631	-0,3005	-0,0160
	-0,1498	0,2503	0,7086	0,0472
	0,0735	0,0158	-0,2565	0,4525

Então, para se proceder na determinação dos tensores, foram utilizados cálculos teóricos com a finalidade de resolver as bandas sobrepostas. Os resultados obtidos com cálculos em nível MP2(FC), B3LYP e QCISD com uma função de base 6-311++G(3d,3p) estão na Tabela 18. Pode-se observar que a banda ν_2 é prevista como sendo a mais intensa do espectro com valores entre 85,24 e 144,64 km mol^{-1} . Por outro lado, a banda ν_7 apresentou uma intensidade prevista de 0,14 a 0,94 km mol^{-1} , ou seja, desprezível perante as demais, consistente com o fato desta banda não ter sido observada experimentalmente.

Tabela 18: Frequências e intensidade das bandas fundamentais do CH_3NC calculadas com uma função de base do tipo 6-311++G(3d,3p). O único componente do momento de dipolo (p_z) também é apresentado.

		MP2(FC)		B3LYP		QCISD	
Bandas		$\nu_i (\text{cm}^{-1})$	$A_i (\text{km mol}^{-1})$	$\nu_i (\text{cm}^{-1})$	$A_i (\text{km mol}^{-1})$	$\nu_i (\text{cm}^{-1})$	$A_i (\text{km mol}^{-1})$
A_1	ν_1	3092	14,72	3045	16,97	3076	18,59
	ν_2	2137	85,24	2231	138,81	2221	144,64
	ν_3	1482	6,65	1457	4,66	1492	7,25
	ν_4	961	16,66	953	13,04	968	16,56
E	ν_5	3189	4,82	3115	9,69	3158	10,68
	ν_6	1525	21,56	1494	22,28	1526	19,32
	ν_7	1169	0,42	1148	0,14	1175	0,94
	ν_8	264	0,22	266	0,74	260	0,63
$p_z (\text{e.Å})$		-0,8579		-0,8154		-0,8118	

Além do mais, a magnitude dos momentos de dipolo prevista teoricamente (0,8579, 0,8154 e 0,8118 e.Å) está em bom acordo com o dado experimental de $0,797 \pm 0,01$ e.Å.⁴⁶

A intensidade calculada para as bandas sobrepostas, entretanto, é de maior interesse prático. A soma de intensidades experimentais para o par ν_1 - ν_5 é de 15,89 km mol^{-1} , enquanto as estimativas teóricas são todas maiores, 19,54 (MP2), 26,66 (B3LYP) e 29,27 (QCISD) km mol^{-1} , e predizem uma razão A_1/A_5 entre 1,7 e 3,1. Os valores teóricos para a soma A_3+A_6 , 27,21 (MP2), 26,94 (B3LYP) e 26,57 (QCISD) km mol^{-1} , são também superiores ao dado experimental de 19,21 km mol^{-1} . Assim a razão A_3/A_6 predita varia entre 0,21 e 0,38.

46 S.N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy *J. Chem. Phys.* (1953) **21**, 308.

Desta forma, usando-se as razões previstas com o método MP2(FC) de 3,05 e 0,262 para resolver as bandas sobrepostas, as intensidades experimentais previstas são 11,97, 4,00, 3,92 e 15,21 km mol^{-1} respectivamente para as bandas ν_1 , ν_3 , ν_5 e ν_6 . Adicionalmente os resultados correspondentes para B3LYP são 10,11, 3,32, 5,78 e 15,89 km mol^{-1} enquanto para QCISD estes são 10,09, 5,24, 5,80 e 13,97 km mol^{-1} .

Após a separação das bandas sobrepostas, procedeu-se a determinação dos elementos de tensor polar para todos os possíveis sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, com a utilização do programa TPOLAR.³² Foram obtidos então três conjuntos de resultados, um para cada separação prevista por meio de um cálculo MP2(FC), B3LYP ou QCISD.

A seguir fez-se uma análise de componentes principais para tratar o problema multidimensional dos vários possíveis elementos do tensor. Os gráficos resultantes permitiram comparar as alternativas de sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ com os resultados teóricos afim de esclarecer as ambiguidades nestes sinais.

A matriz de dados, X, para tratamento de componentes principais para a espécie de simetria A_1 tem $3 \times 16 = 48$ linhas correspondendo às 16 alternativas de sinais e às 3 estimativas de separação de bandas diferentes. Para o elemento de simetria E esta matriz de dados tem somente 12 (4×3) linhas desde que as intensidades das bandas A_7 e A_8 foram assumidas como sendo desprezíveis.

As equações geradas na análise de componentes principais são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19: Equações da análise de componentes principais e sua percentagem de variação explicada.

	Componentes	Variância (%)
A_1	$CP1 = -0,10 p_{xx}^{CI} + 0,77 p_{xx}^N - 0,63 p_{xx}^{C2} - 0,01 p_{xx}^{HI}$	89,27
	$CP2 = 0,77 p_{xx}^{CI} - 0,34 p_{xx}^N - 0,54 p_{xx}^{C2} + 0,04 p_{xx}^{HI} + 0,01 p_{xx}^{HI}$	10,12
E	$CP1 = 0,65 p_{xx}^{CI} + 0,29 p_{xx}^N - 0,01 p_{xx}^{C2} - 0,09 p_{xx}^{HI} - 0,52 p_{yy}^{HI} + 0,46 p_{zz}^{HI}$	75,08
	$CP2 = 0,46 p_{xx}^{CI} - 0,18 p_{xx}^N - 0,70 p_{xx}^{HI} + 0,51 p_{yy}^{HI} - 0,09 p_{zz}^{HI}$	24,36

A Fig. 7 ilustra o gráfico de componentes principais para a espécie de simetria A_1 do CH_3NC . Como pode-se observar existem quatro grandes grupos de pontos experimentais, cada uma formado por quatro alternativas de sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Além disto, os dados teóricos apontam para o conjunto de sinais dado por (++--). Este fato pode ser confirmado analisando-se a Tabela 20, onde estão

presentes os elementos do tensor polar para todos os sinais pertencentes ao grupo situado ao alto e à esquerda na Fig. 7. Assim o valor recomendado para os elementos do tensor polar de simetria A_1 , presente na Tabela 20, é dado como uma média dos valores referentes ao sinal $(++--)$ para as três diferentes separações das bandas sobrepostas propostas aqui.

O gráfico obtido para o elemento de simetria E não é apresentado mas os resultados encontrados são apresentados na Tabela 20. Os sinais escolhidos foram $(-+00)$ de forma que $\partial \bar{p}/\partial Q_5 < 0$, $\partial \bar{p}/\partial Q_6 > 0$ e $\partial \bar{p}/\partial Q_7 = \partial \bar{p}/\partial Q_8 = 0$.

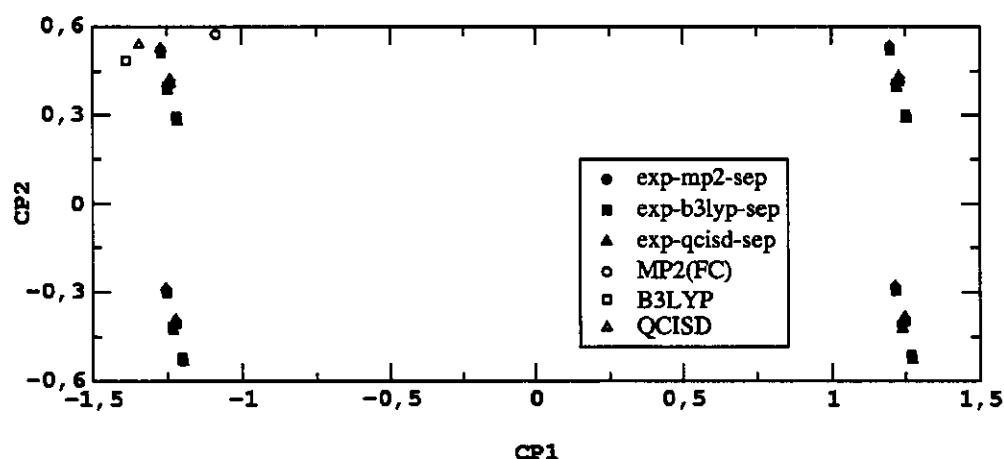


Fig. 7: Gráfico de componentes principais do CH_3NC para a espécie de simetria A_1 (unidades de carga, e).

As derivadas médias experimentais do momento de dipolo, obtidas a partir dos resultados da Tabela 20 são dadas por $\bar{p}_{Cl} = 0,347 e$, $\bar{p}_N = -0,419 e$, $\bar{p}_{C2} = 0,016 e$ e $\bar{p}_H = 0,018 e$. Estes resultados podem ser surpreendentes, considerando-se a carga altamente positiva do carbono do grupo metila. Para o CH_3CN $\bar{p}_{Cl} = 0,110 e$,⁴⁷ ou seja, aproximadamente três vezes menor.

Por outro lado, o nitrogênio é muito mais negativo quando comparado com o ambiente químico de outras moléculas tais como HCN ($\bar{p}_N = -0,189 e$), CH_3CN ($\bar{p}_N = -0,278 e$) ou NCCN ($\bar{p}_N = -0,122 e$).⁴⁷ Entretanto, embora resultados experimentais não tenham sido reportados para a molécula de

⁴⁷ A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *J. Phys. Chem. A* (2000) **104**, 5320.

HNC, um cálculo MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) revelou que o átomo de nitrogênio também é altamente negativo, $\bar{p}_N = -0,466 e$, similar ao encontrado para o isocianeto de metila.

Tabela 20: Elementos do tensor polar calculados a partir das intensidades experimentais do CH_3NC e suas estimativas obtidas com os métodos MP2(FC), B3LYP e QCISD e uma função de base 6-311++G(3d,3p). Unidades de elétrons, e .

A ₁	Sinais	P_{zz}^{CI}	P_{zz}^N	P_{zz}^{C2}	P_{zz}^{H1}	P_{xx}^{H1}	
MP2(FC)	(++--)	0,583	-1,109	0,571	-0,015	0,039	
	(-+--)	0,440	-1,088	0,564	0,028	-0,080	
	(--++)	0,267	-1,090	0,554	0,090	-0,051	
	(+++)	0,409	-1,111	0,561	0,047	0,067	
	Erro	0,037	0,018	0,017	0,011	0,008	
B3LYP	(++--)	0,569	-1,108	0,570	-0,011	0,035	
	(-+--)	0,439	-1,089	0,564	0,029	-0,073	
	(--++)	0,281	-1,091	0,555	0,085	-0,048	
	(+++)	0,412	-1,110	0,561	0,046	0,061	
	Erro	0,040	0,018	0,017	0,012	0,009	
QCISD	(++--)	0,590	-1,108	0,571	-0,018	0,032	
	(-+--)	0,459	-1,088	0,565	0,021	-0,077	
	(--++)	0,260	-1,091	0,554	0,092	-0,044	
	(+++)	0,391	-1,111	0,560	0,053	0,064	
	Erro	0,033	0,018	0,017	0,010	0,008	
	MP2(FC)	0,615	-0,977	0,434	-0,024	0,053	
	B3LYP	0,577	-1,178	0,673	-0,024	0,063	
	QCISD	0,657	-1,225	0,654	-0,029	0,060	
	Média (++) ^a	0,581	-1,108	0,571	-0,015	0,035	
	D.P. (++) ^a	0,011	0,000	0,000	0,004	0,004	
E	Sinais	P_{xx}^{CI} ^b	P_{xx}^N ^b	P_{xx}^{C2} ^b	P_{xx}^{H1}	P_{yy}^{H1}	P_{zz}^{H1}
MP2(FC)	(-+00)	0,224	-0,074	-0,261	-0,014	0,088	-0,016
	Erro	0,020	0,004	0,004	0,001	0,008	0,008
B3LYP	(-+00)	0,232	-0,075	-0,261	-0,021	0,090	-0,015
	Erro	0,018	0,004	0,004	0,009	0,008	0,007
QCISD	(-+00)	0,235	-0,073	-0,261	-0,021	0,087	-0,012
	Erro	0,018	0,004	0,004	0,009	0,008	0,007
	MP2(FC)	0,274	-0,119	-0,260	-0,027	0,097	-0,018
	B3LYP	0,281	-0,138	-0,231	-0,041	0,101	-0,008
	QCISD	0,305	-0,143	-0,232	-0,045	0,091	-0,013
	Média (-+00) ^a	0,230	-0,074	-0,261	-0,019	0,088	-0,014
	D.P. (-+00) ^a	0,006	0,001	0,000	0,004	0,002	0,002

^a) Média e desvio padrão dos resultados de separação das bandas pelos métodos MP2(FC), B3LYP e QCISD para as seleções de sinais (++)^a e (-+00).

^b) $P_{xx}^{CI} = P_{yy}^{CI}$, $P_{xx}^N = P_{yy}^N$, $P_{xx}^{C2} = P_{yy}^{C2}$.

5 O modelo do potencial simples de Siegbahn

O modelo potencial simples de Siegbahn,¹ eq. 1, pode ser reescrito numa forma mais completa,

$$E_{A,core} = k_A q_A + \sum_{X \neq A} \left(\frac{q_X}{R_{AX}} \right) + E_{relax} + E_{0,A} \quad (8)$$

onde a somatória representa o potencial dos átomos vizinhos (V) de tal forma que R_{AX} é a distância entre os átomos A e X . E_{relax} , por sua vez, é a energia envolvida na rearranjo da nuvem eletrônica molecular para uma condição de menor energia quando da formação de um cátion de camada interna.

O termo referente à relaxação foi, em princípio, desconsiderado e assumido como desprezível ou constante dentro de um grupo similar de moléculas. Entretanto, estudos demonstraram que a inclusão deste termo produz melhores correlações entre os dados de energias de ionização experimentais de camada interna e derivadas médias experimentais do momento de dipolo para o átomo de carbono.¹¹

Dada sua importância para o modelo de Siegbahn, uma das formas de se obter estimativas de energias de relaxação é através do método do ΔSCF .⁴⁸⁻⁵⁰ Neste método são realizados dois cálculos de energia, um na molécula neutra e outro no cátion de camada interna, tal que

$$E_{\Delta SCF} = E_{cátion} - E_{neutra} \quad (9)$$

Assim, as energias ΔSCF são estimativas de energias de ionização em nível de cálculo HF. Desta maneira, como ocorre com as energias de ionização experimentais, as estimativas ΔSCF também podem ser adiabáticas ou verticais. Em termos experimentais isto significa que as bandas do espectro de raios-X referentes à ionizações de camada interna são alargadas assimetricamente devido à presença de uma estrutura vibracional.⁵¹

Ocorre então que as energias adiabáticas estão relacionadas com uma ionização onde parte-se da molécula neutra no seu estado vibracional de menor energia, originando uma cátion também em seu estado vibracional de menor energia. Sua intensidade no espectro fotoeletrônico varia de molécula para molécula, podendo até mesmo não ser observada nos casos onde a mudança de geometria do cátion em relação à molécula neutra é muito pronunciada.

48 P.S. Bagus *Phys. Rev.* (1965) **139**, A619.

49 P.S. Bagus, D. Coolbaugh, S.P. Kowalczyk, G. Pacchioni, F. Parmigiani *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* (1990) **51**, 69.

50 M. Boman, H.A. Ågren, S. Stafström *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 16597.

51 Ghosh, K. Pradip, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York (1983).

Por outro lado, as energias verticais dependem da sobreposição entre a função de onda da molécula neutra em seu estado vibracional inicial, geralmente o de menor energia, e as funções de onda vibracionais do cátion. Em termos experimentais seu valor corresponde ao centro de massa da banda alargada.

Entretanto, no caso do processo de ionização de camada interna a diferença entre estas duas definições de energia é praticamente desprezível. Isto deve-se ao fato deste processo de ionização não envolver diretamente os elétrons da camada de valência, não provocando assim grandes alterações na geometria molecular.

Finalmente, as energias de relaxação são dadas por

$$E_{relax} = E_{\Delta SCF} - E_{Koop} \quad , \quad (10)$$

onde E_{Koop} representa a energia obtida pelo teorema de Koopmans. É importante notar que, na eq. 10, tanto as energias ΔSCF quanto as energias de Koopmans devem ser obtidas com o mesmo nível de cálculo.

Outros fatores que também poderiam contribuir com termos no modelo de Siegbahn não serão tratados neste trabalho. Como exemplo pode-se citar a alteração da fração de energia de correlação eletrônica do cátion em relação à molécula neutra e a não-consideração de correções relativísticas.

5.1 Aplicação do modelo potencial simples nos átomos de nitrogênio, oxigênio, flúor, cloro e bromo

Os dados de energia de ionização experimental⁵² e de Koopmans de camadas internas, calculadas após otimização de geometria com MP2/6-311++G(3d,3p), para os átomos de nitrogênio, oxigênio, flúor e cloro em várias moléculas são apresentados nas Tabelas 21-25. Juntamente com estes, podem-se encontrar dados de energias de relaxação (E_{relax}) e ΔSCF calculadas com HF/6-31G(d,p) (nitrogênio e oxigênio), além das derivadas médias do momento de dipolo experimentais ($\bar{p}_A$) e teóricas, ou cargas GAPT (q_A), calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p). Os potenciais dos átomos vizinhos, também nestas tabelas, foram calculados a partir da geometria experimental²⁹ ou teórica de acordo com a fonte das derivadas médias empregadas.

As energias de relaxação calculadas foram adiabáticas, ou seja, otimizou-se a geometria tanto da molécula neutra como do cátion de camada interna. Adicionalmente, considerou-se também que a energia vibracional fundamental seria a mesma em ambos os sistemas.

Além destes elementos químicos, os átomos de boro, fósforo, nitrogênio em hibridização sp^3 , silício e germânio já foram tratados por Oliveira.⁵³ Neste trabalho foram observadas excelentes correlações (coeficientes da ordem de 0,999) entre os dados de energias de Koopmans do orbital 1s ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos e as cargas GAPT, calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p). Os dados para os átomos de carbono também foram previamente analisados.^{11,12,19,54}

Pode-se observar nas Tabelas 21-25 que a faixa de valores das energias de ionização muda de acordo com o átomo estudado e o orbital interno considerado. Assim procurou-se, na medida do possível, incluir nesta análise todas as moléculas que continham dados experimentais de energias de ionização e derivadas médias envolvendo os elementos químicos de interesse.

52 W.D. Jolly, K.D. Bombem, C.J. Eyerman *At. Data Nucl. Data Tables* (1984) **31**, 433.

53 A.E. de Oliveira, *Tese de doutorado*, UNICAMP: Campinas (1999).

54 R.L.A. Haiduke, *Dissertação de mestrado*, UNICAMP: Campinas (1999).

Tabela 21: Energias de ionização experimentais, de relaxação, Δ SCF e de Koopmans do orbital 1s do nitrogênio em hibridização sp, cargas GAPT, derivadas médias experimentais do momento de dipolo e potencial dos átomos vizinhos.

Molécula	$E_{N,1s}(eV)^a$	$E_{\Delta SCF}(eV)$	$E_{relax}(eV)$	$E_{Koop,1s}(eV)$	$\bar{p}_N (e)$	$V_{\bar{p}_N} (eV)$	$q_N (e)$	$V_{q_N} (eV)$
N ₂	409,83	412,28	-14,63	426,99	0,000	0,00	0,000	0,00
HCN	406,36	408,39	-16,04	424,62	-0,189 ⁵⁵	0,99	-0,157	0,44
CICN	406,45	408,06	-16,68	424,82	-0,196 ⁵⁶	2,69	-0,196	2,57
C ₂ N ₂	407,40	409,20	-16,78	426,25	-0,122 ⁵⁵	1,74	-0,109	1,53
BrCN				424,80	-0,192 ⁵⁶	1,86	-0,187	1,77
NO	410,85				0,151 ⁵⁷	-1,89		
CH ₃ CN	406,10	407,16	-16,51	423,85	-0,278 ⁵⁵	1,89	-0,239	1,38
N ⁺ NO	408,66	411,01	-16,23	427,41	-0,281 ⁵⁶	6,89	-0,275	6,33
NN ⁺ O	412,57	414,46 ^b	-16,92 ^b	431,43	0,786 ⁵⁶	-9,71	0,739	-9,07

^a Referência 52;^b Neste caso o cálculo das energias adiabáticas prevê a dissociação da molécula.Tabela 22: Energias de ionização experimentais, de relaxação, Δ SCF e de Koopmans do orbital 1s do oxigênio, cargas GAPT, derivadas médias experimentais do momento de dipolo e potencial dos átomos vizinhos.

Molécula	$E_{O,1s}(eV)^a$	$E_{\Delta SCF}(eV)$	$E_{relax}(eV)$	$E_{Koop,1s}(eV)$	$\bar{p}_O (e)$	$V_{\bar{p}_O} (eV)$	$q_O (e)$	$V_{q_O} (eV)$
O ₂	543,81	546,21 ^b	-18,28 ^b	565,01	0,000	0,00	0,000	0,00
NO	543,54				-0,151 ⁵⁷	1,89		
N ₂ O	541,41	542,86	-19,26	562,40	-0,505 ⁵⁶	7,78	-0,463	7,31
F ₂ CO	540,77	541,57	-19,49	561,27	-0,549 ⁵⁸	12,29	-0,575	13,00
OCS	540,30	541,94	-20,81	562,18	-0,581 ⁵⁶	9,10	-0,588	9,26
CO ₂	541,19	542,89	-19,24	562,09	-0,536 ⁵⁶	9,99	-0,537	9,93
CO	542,39	544,05	-18,55	562,44	-0,228 ⁵⁷	2,91	-0,136	1,72
H ₂ CO	539,48	540,64	-19,46	560,00	-0,513 ⁵⁹	6,49	-0,507	6,44
Cl ₂ CO	539,72	540,83	-20,72	561,23	-0,581 ⁵⁸	11,51	-0,627	12,50

^a Referência 52;^b Referentes ao estado singlete da molécula de oxigênio.55 B.B. Neto, M.N. Ramos, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1986) **85**, 4515.56 W.B. Person, K.G. Brown, D. Steele, D. Peters *J. Phys. Chem.* (1981) **85**, 1998.57 R.E. Bruns, K.G. Brown *J. Chem. Phys.* (1978) **68**, 880.58 H.P. Martins F^o, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (1997) **53**, 2115.59 C. Castiglioni, M. Gussoni, G. Zerbi *J. Chem. Phys.* (1985) **82**, 3534.

Tabela 23: Energias de ionização experimentais e de Koopmans do orbital 1s do flúor, cargas GAPT, derivadas médias experimentais do momento de dipolo e potencial dos átomos vizinhos.

<i>Molécula</i>	$E_{F,1s} (eV)^a$	$E_{Koop,1s}(eV)$	$\bar{p}_F (e)$	$V_{\bar{p}_F} (eV)$	$q_F (e)$	$V_{q_F} (eV)$
F₂	696,69	719,34	0,000	0,00	0,000	0,00
SiF₄	694,70	716,89	-0,554 ⁶⁰	11,10	-0,602	11,89
PF₃	694,15	716,91	-0,58 ⁶¹	8,90	-0,604	9,13
NF₃	694,45	718,25	-0,38 ⁶¹	6,99	-0,386	6,92
NaF		709,36	-0,889 ⁵⁷	6,65	-0,920	6,69
LiF		710,58	-0,861 ⁵⁷	7,93	-0,859	7,76
HF	694,18	715,65	-0,382 ⁵⁷	5,99	-0,389	6,10
F₂CS		718,15	-0,453 ⁵⁸	8,15	-0,554	9,58
F₂CO	695,43	718,21	-0,483 ⁵⁸	9,73	-0,516	10,30
CF₄	695,48	717,82	-0,512 ⁶²	12,06	-0,510	12,00
CHF₃	694,36	716,97	-0,506 ¹¹	9,77	-0,524	10,00
CH₂F₂	693,65	716,05	-0,488 ¹¹	7,31	-0,522	7,78
CH₃F	692,66	715,05	-0,490 ¹¹	5,27	-0,501	5,33
CF₃Cl	695,04	717,65	-0,590 ⁶³	12,04	-0,539	11,57
CF₂Cl₂	694,68	717,50	-0,580 ⁶³	10,99	-0,553	11,05
CFCl₃	694,33	717,36	-0,478 ⁶³	9,40	-0,556	10,37
C₆F₆	694,20		-0,410 ⁵³	6,34		
C₂F₆	695,07	717,86	-0,443 ¹¹	10,17		
BF₃	694,80	716,86	-0,510 ⁶⁴	10,21	-0,565	11,43
CH₂CF₂	694,44	717,03	-0,423 ⁶⁵	6,89	-0,503	8,04
FCI	694,36	717,31			-0,274	2,38
CF₃I	694,63		-0,582 ⁶⁶	11,35		
CF₃Br	694,75		-0,542 ⁶⁶	11,09		

^a Referência 52.60 A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R. Custódio, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1998) **102**, 4615.61 R.E. Bruns, A.B.M.S. Bassi *J. Chem. Phys.* (1978) **68**, 5448.62 A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (2000) **56**,1329.63 H.P. Martins F^o, A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (2001) **57**, 255.64 R.E. Bruns, A.B.M.S. Bassi *J. Chem. Phys.* (1976) **64**, 3053.65 R.O. Kagel, D.L. Powell, M.J. Hopper, J. Overend, M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1984) **88**, 521.66 H.P. Martins F^o, P.H. Guadagnini *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1999) **464**, 171.

Tabela 24: Energias de ionização experimentais dos orbitais 2s e 2p do cloro, efeito dos substituintes, derivadas médias experimentais do momento de dipolo e potencial dos átomos vizinhos.

<i>Molécula</i>	$E_{Cl,2s}(eV)^a$	$E_{Cl,2p}(eV)^a$	2s ES (eV)	2p ES (eV)	$\bar{p}_{Cl} (e)$	$V_{\bar{p}_{Cl}} (eV)$
Cl ₂	278,74	207,82	0,00	0,00	0,000	0,00
HCl		207,38		-0,44	-0,183 ⁵⁷	2,07
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	277,77	206,82	-0,97	-1,00	-0,203 ⁶⁷	1,82
CH ₃ Cl	277,20	206,25	-1,54	-1,57	-0,271 ¹¹	2,20
CH ₂ Cl ₂	277,60	206,66	-1,14	-1,16	-0,248 ¹¹	2,90
CHCl ₃	277,80	206,83	-0,94	-0,99	-0,267 ¹¹	3,99
CCl ₄	278,02	207,02	-0,72	-0,80	-0,261 ⁶⁸	4,59
CF ₃ Cl	278,84	207,83	0,10	0,01	-0,139 ⁶³	5,63
CF ₂ Cl ₂	278,63	207,47	-0,11	-0,35	-0,233 ⁶³	5,50
CFCl ₃	278,24	207,20	-0,50	-0,62	-0,294 ⁶³	5,53
Cl ₂ CO		207,40		-0,42	-0,331 ⁵⁸	5,40
BCl ₃		207,00		-0,82	-0,250 ⁶⁴	3,81

^a Referência 52.

Com os dados de energias de ionização do orbital 1s do nitrogênio e oxigênio experimentais e calculadas por meio do método Δ SCF das Tabelas 21 e 22 pode-se construir os gráficos das Figs. 8 e 9. Nota-se que os pontos distribuem-se aproximadamente numa reta paralela à reta de ajuste exato entre estas duas grandezas.

Cálculos de energias Δ SCF com uma função de base mais extensa devem melhorar a concordância entre os valores calculados e experimentais. Entretanto, neste trabalho apenas os valores relativos destas energias são relevantes para o ajuste das energias de ionização experimentais ao modelo de Siegbahn. Por sua vez, os valores relativos não revelam-se tão sensíveis ao aumento da função de base de 6-31G(d,p) para 6-311++G(3df,3p), fato que foi observado no caso do carbono.¹²

A aplicação do modelo potencial de Siegbahn nos átomos de nitrogênio, oxigênio, flúor e cloro pode ser observada nas Figs. 10-14. Estas figuras relacionam medidas de energias de ionização de camadas internas obtidas do espectro de raios-X e ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos com as derivadas médias do momento de dipolo, calculadas a partir das intensidades do espectro infravermelho. Também são apresentadas as correlações envolvendo as energias de Koopmans e as

67 M.J. Hopper, J. Overend, M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1983) 79, 19.68 A.E. de Oliveira, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (1999) 55, 2215.

cargas GAPT.

Tabela 25: Energias de Koopmans dos orbitais 1s, 2s e 2p do cloro, efeito dos substituintes, cargas GAPT e potencial dos átomos vizinhos.

<i>Molécula</i>	$E_{Koop,1s}(eV)$	$E_{Koop,2s}(eV)$	$E_{Koop,2p}(eV)$	$1s\ ES(eV)$	$2s\ ES(eV)$	$2p\ ES(eV)$	$q_{Cl}\ (e)$	$V_{q_{Cl}}\ (eV)$
Cl₂	2854,50	289,07	220,10	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
NaCl	2849,11	283,78	214,85	-5,39	-5,29	-5,25	-0,829	4,96
LiCl	2849,80	284,49	215,56	-4,70	-4,58	-4,54	-0,787	5,54
HCl	2853,06	287,75	218,81	-1,44	-1,32	-1,29	-0,195	2,21
ClCN	2855,39	290,04	221,09	0,89	0,97	0,99	-0,023	0,93
cis-C₂H₂Cl₂	2853,19	287,87	218,93	-1,31	-1,20	-1,17	-0,218	1,85
CH₃Cl	2852,40	287,07	218,13	-2,10	-2,00	-1,97	-0,275	2,23
CH₂Cl₂	2853,05	287,73	218,78	-1,45	-1,34	-1,32	-0,284	3,27
CHCl₃	2853,51	288,19	219,24	-0,99	-0,88	-0,86	-0,289	4,28
CCl₄	2853,82	288,51	219,56	-0,68	-0,56	-0,54	-0,298	5,27
CF₃Cl	2854,08	288,78	219,83	-0,42	-0,29	-0,27	-0,246	6,19
CF₂Cl₂	2853,97	288,67	219,72	-0,53	-0,40	-0,38	-0,281	6,02
CFCl₃	2853,89	288,58	219,63	-0,61	-0,49	-0,47	-0,296	5,71
Cl₂CO	2854,17	288,85	219,90	-0,33	-0,22	-0,20	-0,368	5,96
BCl₃	2853,41	288,12	219,20	-1,40	-0,95	-0,90	-0,448	6,83
Cl₂CS	2854,06	288,74	219,79	-0,44	-0,33	-0,31	-0,373	5,25
FCI	2855,57	290,05	221,08	1,07	0,98	0,98	0,274	-2,38

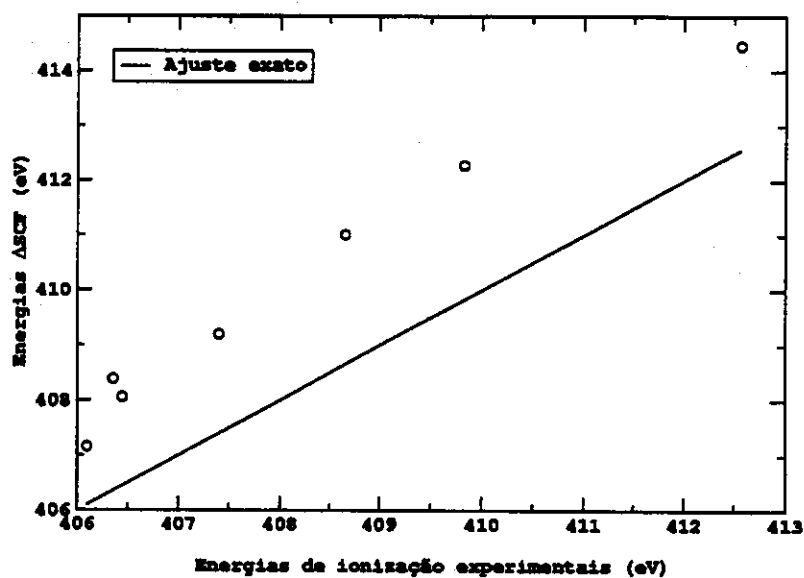


Fig. 8: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do nitrogênio em hibridização sp versus as energias Δ SCF calculadas com HF/6-31G(d,p).

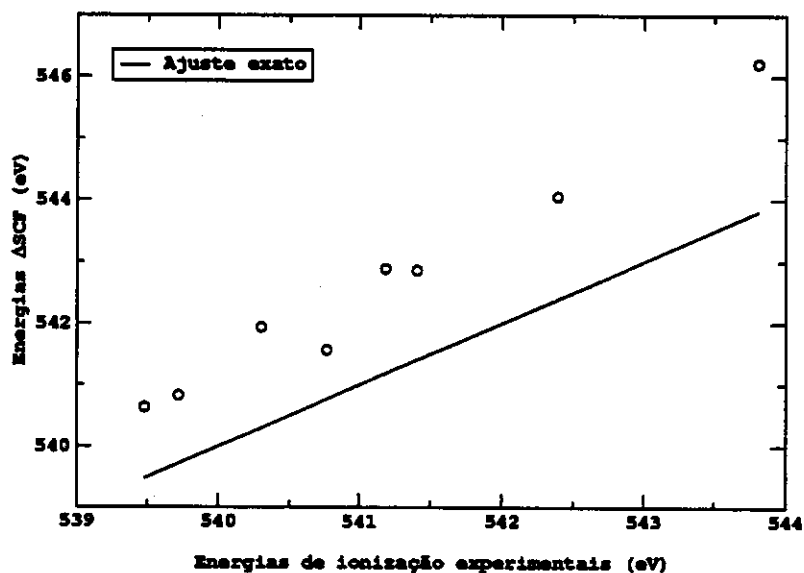


Fig. 9: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do oxigênio versus as energias Δ SCF calculadas com HF/6-31G(d,p).

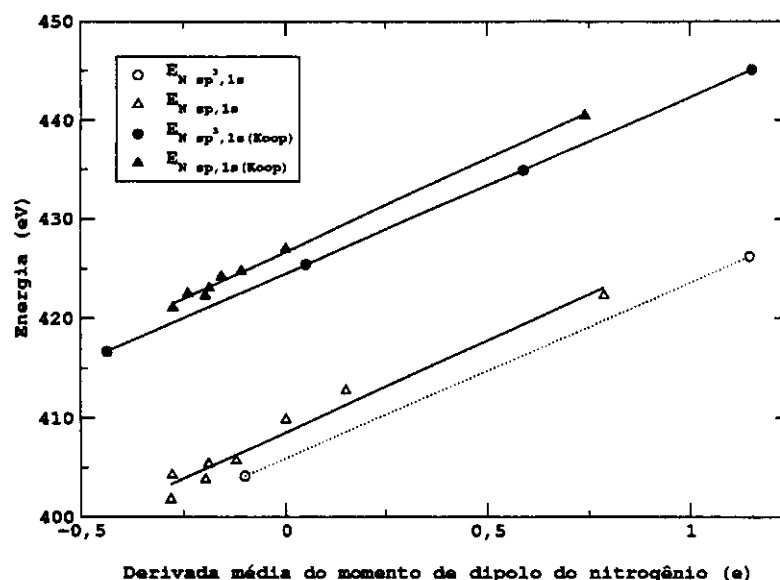


Fig. 10: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do nitrogênio ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as derivadas médias experimentais do momento de dipolo e energias de Koopmans ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT.

Na Fig. 10 pode-se notar que existem modelos distintos conforme o tipo de hibridização do átomo de nitrogênio. Este fato já havia sido observado para o carbono e indica que o coeficiente angular depende do raio médio dos elétrons de valência e, por conseguinte, do caráter s do orbital híbrido.¹¹

Embora não sejam apresentados os gráficos envolvendo as energias de relaxação, os valores obtidos para o coeficiente linear e angular mostram que a tendência é que a reta se aproxime da obtida quando da utilização das energias de Koopmans, como ocorre no caso do carbono.⁵⁴ Infelizmente o número de pontos disponíveis não permite comparar os coeficientes de correlação e alguns outros parâmetros estatísticos encontrados de maneira satisfatória.

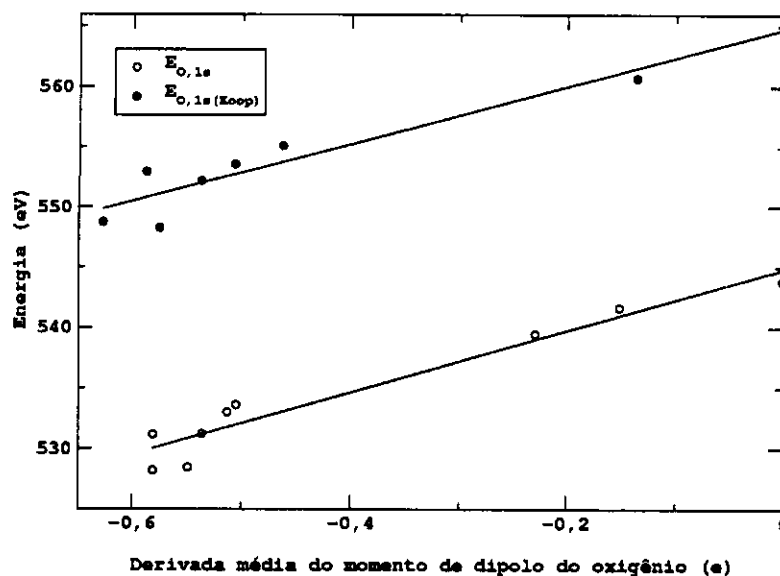


Fig. 11: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do oxigênio ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as derivadas médias experimentais do momento de dipolo e energias de Koopmans ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT.

Na Fig. 11 observa-se que os pontos, no caso do oxigênio, não ajustam-se tão bem em um comportamento linear. Entretanto, isto pode ser devido à pequena variância da carga atômica do oxigênio nas diversas moléculas estudadas (0,6 e), já que este é um átomo muito eletronegativo e que somente apresentaria carga parcial positiva quando estivesse ligado diretamente ao flúor. Então os erros nos valores das energias de ionização e nas cargas atômicas, além das aproximações utilizadas no formalismo do modelo potencial de Siegbahn limitam sua aplicação neste caso.

Por outro lado, pode-se notar que a magnitude das energias de relaxação varia em faixas definidas de acordo com o átomo sob estudo. Os valores para o carbono eram da ordem de 11–14,5 eV.¹² No caso do nitrogênio e oxigênio, respectivamente, estes estão entre 14,5–17 eV e 18–21 eV. Isto parece indicar que a magnitude da energia envolvida no rearranjo da nuvem eletrônica molecular depende do número atômico do elemento sob estudo.

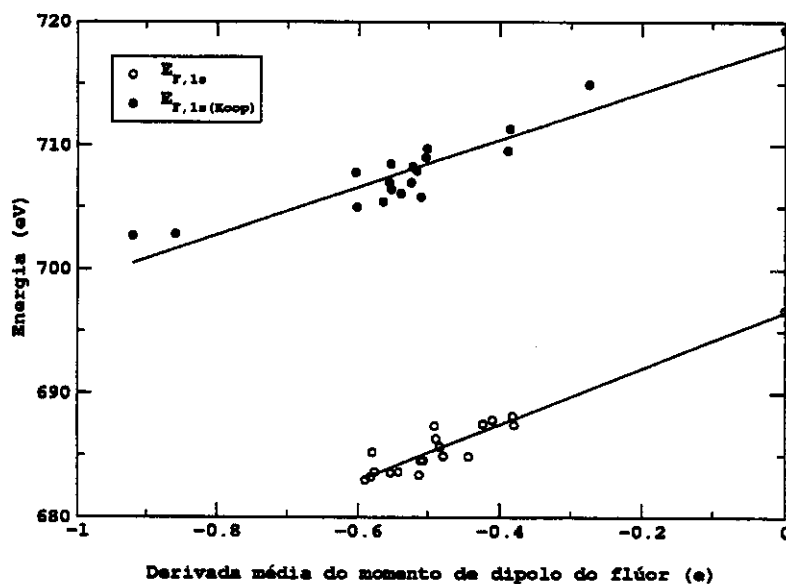


Fig. 12: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do flúor ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as derivadas médias experimentais do momento de dipolo e energias de Koopmans ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT.

Na Fig. 12 observa-se um desvio significativo do modelo representando comportamento linear. Existe um grande agrupamento dos pontos na região de derivadas médias da ordem de $-0,5 e$, características de compostos no qual o flúor está ligado ao carbono.

Porém, sabe-se que flúor é o átomo mais eletronegativo da tabela periódica e também não apresenta grande variância em sua carga atômica nos diversos compostos dos quais ele participa. Entretanto, assim como no caso do oxigênio, nota-se que existe uma tendência pronunciada dos dados de energia de ionização que deve-se à sua correlação com as derivadas médias do momento de dipolo.

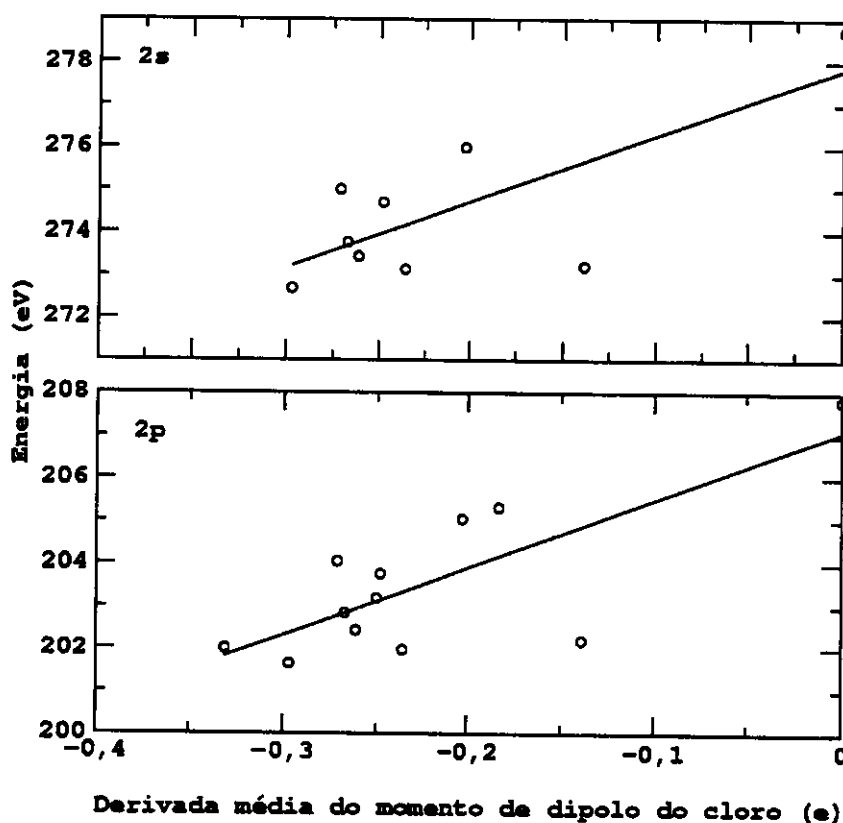


Fig. 13: Energias de ionização experimentais dos orbitais 2s e 2p do cloro ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Nas Figs. 13 e 14 pode-se notar que o modelo de Siegabhn é igualmente aplicável a qualquer dos orbitais internos do cloro, embora com as mesmas ressalvas já discutidas para o oxigênio e flúor. É interessante observar que os orbitais internos do cloro parecem todos experimentar a mesma influência da carga parcial acumulada na camada de valência quando da formação da ligação química. Assim pode-se especular que o átomo comporta-se aproximadamente como uma esfera carregada, no interior da qual o potencial eletrostático devido aos elétrons de valência seria constante.

Então, nas Tabelas 24 e 25, também pode ser encontrado o efeito dos substituintes sobre os átomos de cloro. Este efeito dos substituintes é definido como

$$ES = E(X-Cl) - E(Cl_2) \quad , \quad (11)$$

onde o efeito para o substituinte X é dado em relação à energia para a molécula de Cl_2 . Como pode-se observar nestas tabelas, o efeito substituinte nos vários ambientes químicos estudados é independente do orbital interno do cloro considerado.

Também deve-se notar que, em geral, o efeito substituinte sobre o átomo de cloro é negativo. Entretanto existem moléculas como o FCl e o ClCN onde este efeito é significativamente positivo. No primeiro caso o cloro está ligado ao átomo mais eletronegativo da tabela periódica e apresenta assim uma deficiência de carga ($+0,274 e$). Já na molécula de ClCN a carga do cloro é levemente negativa ($-0,023 e$) de forma que o termo referente ao potencial dos átomos vizinhos deve então ser responsável pelo efeito substituinte positivo.

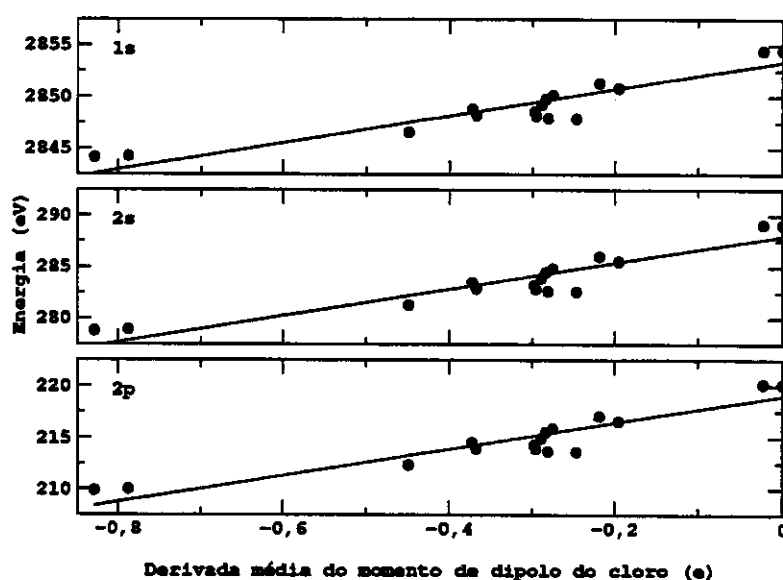


Fig. 14: Energias de Koopmans dos orbitais 1s, 2s e 2p do cloro ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT.

Dando continuidade ao processo de aplicação do modelo de Siegbahn à outros átomos da tabela periódica, fez-se um estudo em relação ao bromo. Este é um átomo com características interessantes, como sua eletronegatividade, a qual não é tão grande quanto à do flúor e cloro. Assim a variedade de ambientes químicos, incluindo desde moléculas nas quais este átomo tem carga negativa até outros nos quais sua carga é positiva, possibilita a construção de gráficos numa faixa de cargas mais ampla que quando comparada com a do flúor e mesmo do cloro.

Por outro lado, o número de dados de derivadas médias experimentais do momento de dipolo para o átomo de bromo é muito reduzido. Isto é devido ao pequeno número de moléculas, contendo este átomo, para as quais existem dados completos sobre as intensidades de suas bandas fundamentais

do espectro infravermelho. Assim, este átomo foi estudado através de cálculos teóricos de energias de Koopmans com HF/6-311++G(3d,3p) e cargas GAPT com MP2/6-311++G(3d,3p). Estes resultados são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26: Energias de Koopmans, obtidas com HF/6-311++G(3d,3p), para os elétrons 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d, cargas GAPT e potencial dos átomos vizinhos, calculados com MP2/6-311++G(3d,3p), e efeito dos substituintes para o átomo de bromo.

<i>Molécula</i>	<i>E_{Br,1s}(eV)</i>	<i>E_{Br,2s}(eV)</i>	<i>E_{Br,2p}(eV)</i>	<i>E_{Br,3s}(eV)</i>	<i>E_{Br,3p}(eV)</i>	<i>E_{Br,3d}(eV)</i>	<i>q_{Br}(e)</i>	<i>V_{q,Br}(eV)</i>
Br₂	13335,87	1774,58	1593,88	269,02	203,92	87,96	0,000	0,00
BrCN	13336,88	1775,60	1594,90	270,05	204,96	88,99	0,070	0,03
NaBr	13331,42	1770,17	1589,48	264,61	199,55	83,57	-0,805	4,54
LiBr	13332,03	1770,78	1590,08	265,23	200,16	84,18	-0,758	1,96
FBr	13336,98	1775,65	1594,95	270,06	204,95	88,99	0,338	-2,72
ClBr	13336,16	1774,87	1594,17	269,30	204,20	88,24	0,099	-0,66
<i>Molécula</i>	<i>1s ES (eV)</i>	<i>2s ES (eV)</i>	<i>2p ES (eV)</i>	<i>3s ES (eV)</i>	<i>3p ES (eV)</i>	<i>3d ES (eV)</i>	<i>Média (eV)</i>	<i>σ (eV)</i>
Br₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000
BrCN	1,01	1,02	1,02	1,03	1,04	1,03	1,023	0,011
NaBr	-4,45	-4,41	-4,40	-4,41	-4,37	-4,39	-4,405	0,027
LiBr	-3,84	-3,80	-3,80	-3,79	-3,76	-3,78	-3,792	0,027
FBr	1,11	1,07	1,07	1,04	1,03	1,03	1,058	0,031
ClBr	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28	0,285	0,005

Nesta tabela, pode-se observar que o efeito substituinte para os grupos F, Cl e CN é positivo, já que estes grupos apresentam eletronegatividade maior que a do átomo de bromo (note a carga parcial positiva sobre o bromo). Por outro lado, o efeito substituinte para Na e Li é negativo, o que explica-se pela baixa eletronegatividade destes átomos. Além disto, o efeito dos substituintes no diversos orbitais internos é praticamente constante conforme os reduzidos desvios padrão calculados em relação à média.

Na Fig. 15 pode-se observar a aplicação do modelo de Siegbahn ao átomo de bromo, a partir dos dados da Tabela 26 para o orbital 1s. Nesta figura os pontos distribuem-se de acordo com um comportamento linear, que seria esperado através do modelo potencial de Siegbahn.

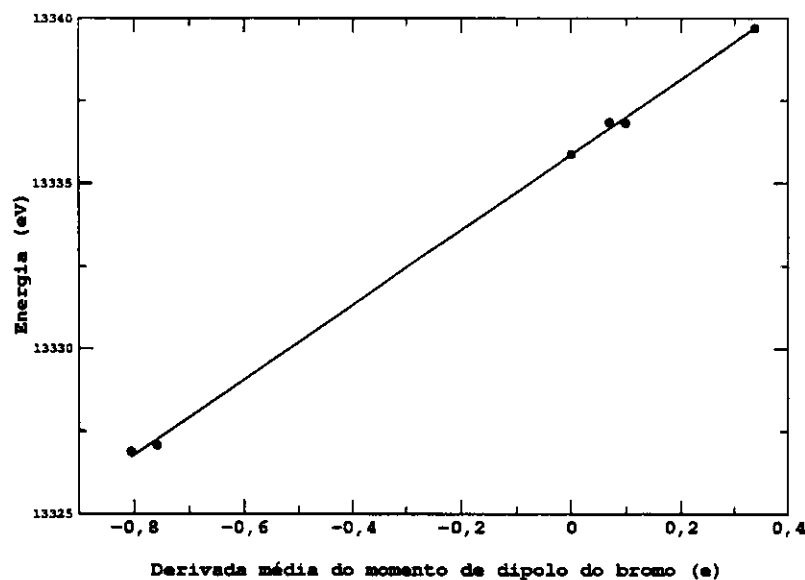


Fig. 15: Energias de Koopmans para o orbital 1s do bromo corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT.

Com os dados obtidos do ajuste das retas observadas nas Figs. 10–15 e dados previamente obtidos para o carbono,^{54,19} boro, fósforo, nitrogênio em hibridização sp^3 , silício e germânio⁵³ construiu-se a Tabela 27. Esta tabela apresenta os coeficientes lineares e angulares, juntamente com seus desvios padrão, determinados após análise da aplicação do modelo de Siegbahn em todos os átomos até aqui estudados.

Tabela 27: Parâmetros do modelo linear ajustados.

<i>Variável dependente</i>	<i>Variável independente</i>	<i>Nº de pontos</i>	<i>Coef. ang. (V)^a</i>	<i>Coef. lin. (eV)^a</i>
$E_{B,1s} - V$	$\bar{p}_B$	2	17,18	193,46
$E_{B,1s(Koop)} - V$	q_B	4	22,26 (0,92)	192,97 (1,40)
$E_{Csp^3,1s} - V$	$\bar{p}_C$	19	15,32 (0,33)	290,55 (0,34)
$E_{Csp^3,1s(Koop)} - V$	q_C	17	15,83 (0,21)	304,91 (0,22)
$E_{Csp^3,1s} - V - E_{relax}$	$\bar{p}_C$	19	15,00 (0,19)	304,22 (0,20)
$E_{Csp^2,1s} - V$	$\bar{p}_C$	7	17,26 (0,84)	289,93 (0,73)
$E_{Csp^2,1s(Koop)} - V$	q_C	7	16,89 (0,79)	304,74 (0,75)
$E_{Csp^2,1s} - V - E_{relax}$	$\bar{p}_C$	7	16,39 (0,70)	303,75 (0,60)
$E_{Csp,1s} - V$	$\bar{p}_C$	8	21,11 (1,57)	293,37 (0,27)
$E_{Csp,1s(Koop)} - V$	q_C	7	18,68 (0,82)	307,99 (0,13)
$E_{Csp,1s} - V - E_{relax}$	$\bar{p}_C$	8	16,88 (0,64)	305,94 (0,11)
$E_{Nsp^3,1s} - V$	$\bar{p}_N$	2	17,67	405,91
$E_{Nsp^3,1s(Koop)} - V$	q_N	4	17,82 (0,05)	424,47 (0,03)
$E_{Nsp^3,1s} - V - E_{relax}$	$\bar{p}_N$	2	17,84	421,75
$E_{Nsp,1s} - V$	$\bar{p}_N$	8	18,55 (1,31)	408,51 (0,44)
$E_{Nsp,1s(Koop)} - V$	q_N	8	18,90 (0,50)	426,65 (0,16)
$E_{Nsp,1s} - V - E_{relax}$	$\bar{p}_N$	6	18,60 (4,20)	424,55 (0,85)
$E_{O,1s} - V$	$\bar{p}_O$	9	25,49 (2,47)	544,82 (1,12)
$E_{O,1s(Koop)} - V$	q_O	8	23,87 (2,75)	564,80 (1,32)
$E_{O,1s} - V - E_{relax}$	$\bar{p}_O$	7	23,50 (5,78)	563,53 (2,96)
$E_{F,1s} - V$	$\bar{p}_F$	19	22,67 (1,71)	696,55 (0,83)
$E_{F,1s(Koop)} - V$	q_F	19	19,14 (1,78)	718,08 (0,98)
$E_{Si,1s(Koop)} - V$	q_{Si}	5	12,19 (0,18)	1868,78 (0,33)
$E_{Si,2s(Koop)} - V$	q_{Si}	5	11,83 (0,18)	164,28 (0,33)
$E_{Si,2p} - V$	$\bar{p}_{Si}$	2	12,32	104,93
$E_{Si,2p(Koop)} - V$	q_{Si}	5	11,89 (0,19)	112,69 (0,34)
$E_{P,1s} - V$	$\bar{p}_P$	2	12,89	2149,71
$E_{P,1s(Koop)} - V$	q_P	4	12,38 (0,06)	2174,59 (0,08)
$E_{P,2s(Koop)} - V$	q_P	4	12,01 (0,07)	203,07 (0,08)
$E_{P,2p} - V$	$\bar{p}_P$	2	12,34	136,40

<i>Variável dependente</i>	<i>Variável independente</i>	<i>Nº de pontos</i>	<i>Coef. ang. (V)^a</i>	<i>Coef. lin. (eV)^a</i>
$E_{P,2p(Koop)} - V$	q_P	4	11,99 (0,07)	145,76 (0,09)
$E_{Cl,1s(Koop)} - V$	q_{Cl}	17	13,00 (1,15)	2853,35 (0,44)
$E_{Cl,2s} - V$	$\bar{p}_{Cl}$	9	15,55 (5,12)	277,84 (1,18)
$E_{Cl,2s(Koop)} - V$	q_{Cl}	17	12,85 (1,12)	287,98 (0,43)
$E_{Cl,2p} - V$	$\bar{p}_{Cl}$	12	15,91 (4,26)	207,08 (1,02)
$E_{Cl,2p(Koop)} - V$	q_{Cl}	17	12,82 (1,12)	219,02 (0,43)
$E_{Ge,1s(Koop)} - V$	q_{Ge}	5	11,11 (0,26)	11025,29 (0,47)
$E_{Ge,2s(Koop)} - V$	q_{Ge}	5	10,87 (0,25)	1417,36 (0,45)
$E_{Ge,2p(Koop)} - V$	q_{Ge}	5	10,91 (0,26)	1256,47 (0,47)
$E_{Ge,3s(Koop)} - V$	q_{Ge}	5	10,98 (0,26)	193,65 (0,47)
$E_{Ge,3p(Koop)} - V$	q_{Ge}	5	11,01 (0,28)	138,55 (0,47)
$E_{Ge,3d(Koop)} - V$	q_{Ge}	5	11,24 (0,29)	42,21 (0,51)
$E_{Br,1s(Koop)} - V$	q_{Br}	6	11,36 (0,16)	13335,87 (0,08)
$E_{Br,2s(Koop)} - V$	q_{Br}	6	11,31 (0,17)	1774,57 (0,08)
$E_{Br,2p(Koop)} - V$	q_{Br}	6	11,30 (0,17)	1593,87 (0,08)
$E_{Br,3s(Koop)} - V$	q_{Br}	6	11,29 (0,17)	269,01 (0,08)
$E_{Br,3p(Koop)} - V$	q_{Br}	6	11,25 (0,17)	203,91 (0,08)
$E_{Br,3d(Koop)} - V$	q_{Br}	6	11,27 (0,17)	87,95 (0,08)

^a) Os valores entre parênteses representam os os erros associados com cada parâmetro.

5.2 Interpretação dos parâmetros do modelo de Siegbahn

Os parâmetros do modelo de Siegbahn da eq. 8, k_A e $E_{0,A}$, foram apresentados na Tabela 27. Pode-se salientar que diferentes modelos, com parâmetros característicos, foram encontrados para diferentes elementos químicos e mesmo para átomos iguais em diferentes estados de hibridização, como carbono em hibridização sp , sp^2 e sp^3 e também nitrogênio sp e sp^3 . A presença de aromaticidade e o tipo de ligação química também parecem interferir nos parâmetros estudados (veja discussão no Anexo B). Desta maneira, procurou-se uma interpretação destes parâmetros baseada em quantidades físicas bem definidas.

Primeiramente, sabe-se que os coeficientes lineares, $E_{0,A}$, estão associados com a energia de ionização de camada interna de um sistema com carga atômica parcial zero. Tal sistema não é claramente definido, mas poderia ser considerado aproximadamente como um átomo neutro. Esta definição porém não é totalmente correta uma vez que estão sendo tratadas moléculas e o coeficiente linear é distinto para cada estado de hibridização.

Considerando este sistema como um átomo neutro, deveria ser possível encontrar alguma relação aproximada entre os valores de $E_{0,A}$ e uma razão entre a carga do núcleo do átomo considerado e o raio da camada interna que está envolvida no processo de ionização. Isto pode ser ilustrado por

$$E_{0,A} \propto \frac{Z_A}{r_{core}} \quad (12)$$

Esta equação é simples mas depende porém de uma maneira eficiente de obtenção de raios de camadas eletrônicas internas. Felizmente, umas das formas de obterem-se raios de camadas eletrônicas foi proposta por Politzer e Parr através de cálculos quânticos em átomos.⁶⁹ Este procedimento fornece uma maneira de separar regiões ao redor de um átomo através do mínimo na curva de função de densidade eletrônica radial. Tais raios representam então a região limite entre camadas eletrônicas diferentes e são apresentados da Tabela 28 para as camadas K e L dos átomos de interesse neste trabalho.⁷⁰

Na Tabela 28 também podem-se encontrar os números atômicos dos elementos e as médias da Tabela 27, para cada camada eletrônica (K, L e M), dos coeficientes lineares obtidos dos dados de energias de Koopmans HF/6-311++G(3d,3p) ajustados pelos potenciais dos átomos vizinhos versus as

69 P. Politzer, R.G. Parr *J. Chem. Phys.* (1976) **64**, 4634.

70 R.J. Boyd *J. Chem. Phys.* (1977) **66**, 356.

derivadas médias do momento de dipolo, calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p).

Tabela 28: Números atômicos, médias dos coeficientes lineares para cada camada eletrônica (modelos obtidos a partir das energias de Koopmans de camadas internas ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT) e raio da respectiva camada.

Átomos	$Z_A (e)$	$E_{0,A} K (u.a.)$	$E_{0,A} L (u.a.)$	$E_{0,A} M (u.a.)$	$r_K (u.a.)$	$r_L (u.a.)$
B	5	7,09			0,800	
C	6	11,24 ^a			0,621	
N	7	15,64 ^a			0,502	
O	8	20,76			0,419	
F	9	26,39			0,356	
Si	14	68,68	5,09		0,195	1,348
P	15	79,92	6,41		0,179	1,149
Cl	17	104,86	9,32		0,152	0,889
Ge	32	405,17	49,13	4,59	0,071	0,329
Br	35	490,08	61,89	6,87	0,064	0,288

^a) Média para os diferentes estados de hibridização analisados.

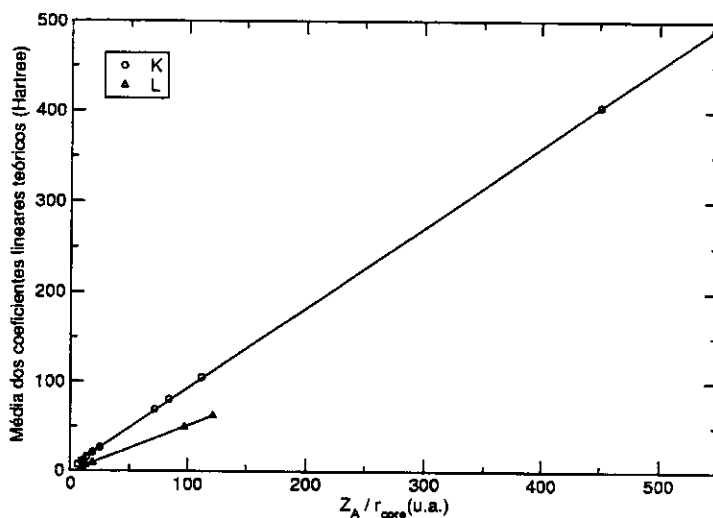


Fig. 16: Gráfico das médias dos valores de $E_{0,A}$ obtidos de dados teóricos para cada camada eletrônica versus a razão entre o número atômico e o raio de cada camada.

A Fig. 16 mostra que tal relação simples, dada pela eq. 12, é válida dentro da grande faixa de

valores estudada aqui dos elementos com número atômico entre 5 e 35. Além disto esta é uma relação linear e aplicável às camadas eletrônicas K e L, fornecendo coeficientes de correlação maiores que 0,9999. Entretanto, neste gráfico todos os dados provieram de cálculos teóricos.

É fácil demonstrar que o inverso dos raios limites das camadas eletrônicas internas apresentam uma relação linear com o número atômico. Então, isto quer dizer que o módulo da raiz quadrada dos dados dos coeficientes lineares devem ser linearmente dependentes com relação aos números atômicos. Além disto, neste caso podem-se utilizar somente dados experimentais.

Desta forma, a seguir, a raiz quadrada dos coeficientes lineares da Tabela 27 (obtidos dos dados experimentais de energia de ionização de camadas internas ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as derivadas médias experimentais do momento de dipolo), $E_{0,A}$, foi relacionada com o respectivo número atômico, conforme pode-se observar na Fig. 17. Pode-se notar que os dados se ajustam muito bem em retas, uma para cada orbital interno. Esta figura é similar aos Diagramas de Moseley⁷¹ para espectros de emissão de raios-X.

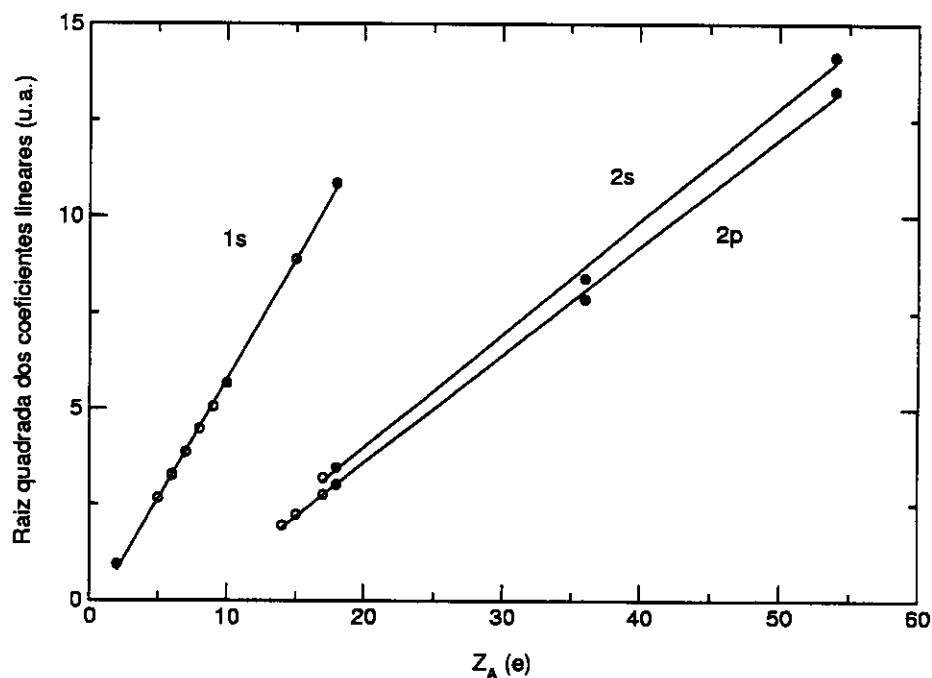


Fig. 17: Raiz quadrada dos valores de $E_{0,A}$ obtidos de dados experimentais contra a carga nuclear. Os pontos cheios representam dados de energia de ionização experimentais para orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ de

71 H. Semat, *Introduction to Atomic and Nuclear Physics*, Reinhart and Company, Inc: New York (1954).

alguns gases nobres.

Tabela 29: Valores experimentais de energia de ionização de camadas internas de alguns átomos de gases nobres (unidades de eV).

Átomo	Orbital interno		
	1s	2s	2p
He	24,59		
Ne	869,07		
Ar	3204,40	326,27	247,64
Kr		1922,27	1676,85
Xe		5451,52	4783,40

Além disto, os pontos cheios na Fig. 17 representam as energias de ionização experimentais de alguns gases nobres. Podem-se encontrar os valores para elétrons 1s dos átomos de He, Ne e Ar e para elétrons 2s e 2p dos átomos de Ar, Kr e Xe (Tabela 29).¹ Estes pontos também ajustam-se muito bem às retas obtidas apoiando assim a interpretação dos coeficientes lineares como aproximadamente iguais à energia de ionização de camada interna de um átomo neutro.

Adicionalmente pode-se notar que o coeficiente angular das retas na Fig. 17 segue uma tendência clara, de forma que seus valores diminuem conforme a sequência: 1s ($0,622 \pm 0,005$) > 2s ($0,294 \pm 0,008$) > 2p ($0,281 \pm 0,004$). Esta redução nos coeficientes pode ser associada com a blindagem de cada orbital atômico já que os elétrons 1s, mais próximos ao núcleo, apresentam os maiores coeficientes, sendo assim influenciados por uma fração maior da carga nuclear. Além do mais, a diferença entre os coeficientes angulares para os orbitais 2s e 2p é muito pequena, justificada pelo fato de que elétrons do tipo s e p numa mesma camada eletrônica devem estar sujeitos à uma blindagem similar.

Por outro lado, o coeficiente angular, k_A , foi identificado como a integral de Coulomb numa derivação teórica do modelo de Siegbahn.⁷² Este parâmetro foi também relacionado ao inverso do raio covalente¹¹ definido por Pauling,⁷³ como apresentado na Fig. 18.

Sendo assim, para comparação com os valores de k_A , foram calculadas integrais de Coulomb entre orbitais de Slater do tipo s com expoentes padrão da camada de valência e da camada interna em átomos.⁷⁴ Estes dados estão presentes na Tabela 30. Além disto, o raio médio dos orbitais de Slater do

⁷² U. Gelius, *Physika Scripta* (1974) 9, 133.

⁷³ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3th Ed., Cornell University Press: New York (1960).

⁷⁴ J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill: USA (1970).

tipo s da camada de valência também foi calculado conforme

$$\langle r_{ns} \rangle = \left(\frac{a_0}{2\zeta} \right) (2n+1) , \quad (13)$$

onde a_0 é a constante de Bohr, ζ é o expoente do orbital e n é o número quântico principal.

Tabela 30: Valores teóricos de integrais de Coulomb do tipo $[1s\ 1s | ns\ ns]$ e inverso do raio médio e dados experimentais de k_A e inverso do raio covalente (unidades atômicas).

$[1s\ 1s 2s\ 2s]$	Integrais de Coulomb ^a	$1/\langle r_{ns} \rangle$ ^a	k_A ^b	$1/r_{cov}$ ^c
B	0,646	0,520	$0,631 \pm 0,034^d$	0,654
C	0,808	0,650	$0,658 \pm 0,033^e$	0,777 ^e
N	0,895	0,780	$0,666 \pm 0,048^e$	0,820 ^e
O	1,130	0,910	$0,937 \pm 0,091$	0,855
F	1,291	1,040	$0,833 \pm 0,063$	0,735
$[1s\ 1s 3s\ 3s]$	Integrais de Coulomb ^a	$1/\langle r_{ns} \rangle$ ^a	k_A ^b	$1/r_{cov}$ ^c
Si	0,461	0,395	$0,453 \pm 0,007^d$	0,452
P	0,533	0,457	$0,474 \pm 0,002^d$	0,481
Cl	0,678	0,581	$0,578 \pm 0,172$	0,535
$[1s\ 1s 4s\ 4s]$	Integrais de Coulomb ^a	$1/\langle r_{ns} \rangle$ ^a	k_A ^b	$1/r_{cov}$ ^c
Ge	0,382	0,339	$0,405 \pm 0,010^f$	0,433
Br	0,514	0,456	$0,415 \pm 0,006^f$	0,465

^a Calculados a partir de orbitais de Slater com expoentes padrão;

^b Coeficientes angulares do modelo de Siegbahn obtidos a partir de dados de energias de ionização experimentais ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as derivadas médias do momento dipolar;

^c Valores da Ref. 73;

^d Desvio padrão obtido do modelo envolvendo energias de Koopmans e cargas GAPT;

^e Valor médio para os diferentes estados de hibridização estudados;

^f Valores puramente teóricos obtidos dos modelos envolvendo energias de Koopmans e cargas GAPT.

Na Fig. 18 também pode-se observar a relação entre os valores calculados das integrais de Coulomb e o inverso dos raios médios para orbitais da camada de valência. Os pontos cheios nesta figura ajustam-se muito bem em um modelo linear dado por

$$k_A \approx \langle \phi_c^2(1) | r_{12}^{-1} | \phi_v^2(2) \rangle = 1,28 \left(\frac{1}{\langle r_{ns} \rangle} \right) + 0,02 . \quad (14)$$

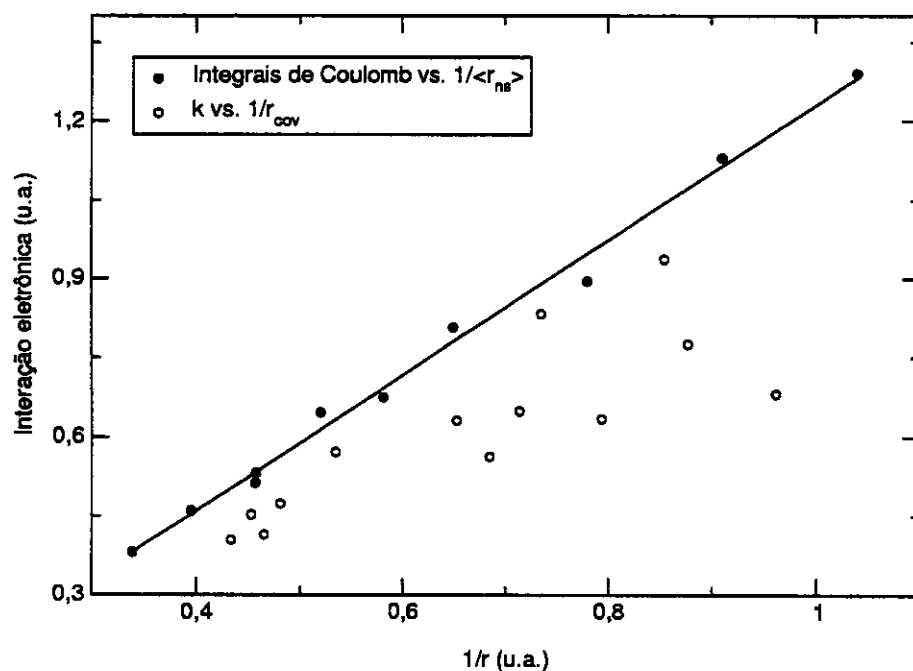


Fig. 18: Integrais de Coulomb e valores de k_A versus o inverso do raio médio e do raio covalente respectivamente.

O coeficiente linear da eq. 14 é insignificante, o que era esperado uma vez que o valor da integral de Coulomb deveria ser desprezível conforme $\langle r_{ns} \rangle$, o raio médio da camada de valência, tende ao infinito. Por sua vez, o valor do coeficiente angular de 1,28 u.a. é muito próximo do esperado para uma distribuição esféricamente uniforme de carga. Para provar isto deve-se notar que a energia necessária para obter-se uma distribuição esféricamente uniforme com carga total, q , é

$$E = \frac{3}{5} \frac{q^2}{r}, \quad (15)$$

onde r é o raio da esfera.⁷⁵

Assim, a diferença de energia entre uma distribuição com carga $q+1$ e uma com carga q é

$$\Delta E = \frac{6}{5r} \left(q + \frac{1}{2} \right). \quad (16)$$

⁷⁵ R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley: Reading, MA (1969); pp 8-1.

Finalmente, o coeficiente angular, 1,28 u.a. pode ser comparado com

$$\frac{\partial(\partial \Delta E / \partial q)}{\partial(1/r)} = \frac{6}{5} = 1,20 \text{ u.a.} \quad (17)$$

O ajuste é satisfatório visto que a última quantidade corresponde à uma distribuição uniforme de carga, enquanto a distribuição de carga em átomos não é uniforme. Além disto, o processo de ionização envolve a remoção de um elétron de uma pequena região interna próxima ao núcleo.

Assim, o processo de ionização de camadas internas de um átomo numa molécula guarda semelhanças com um sistema muito mais simples como o de uma distribuição esfericamente uniforme de carga eletrônica. Entretanto, pode-se observar que os pontos na Fig. 18 referentes aos dados obtidos com o modelo de Siegbahn apresentam uma dispersão expressiva e encontram-se todos abaixo da reta dada pelos átomos representados teoricamente com orbitais de Slater do tipo *s*.

6 Determinação de dipolos atômicos e a importância de fluxos de carga e de dipolo

Durante o estudo de cargas pontuais, uma das propriedades que procurou-se reproduzir de maneira satisfatória foi o momento de dipolo molecular. Por exemplo, foi efetuada a comparação de diversos destes formalismos tais como modelos baseados em orbitais moleculares, Mulliken e análise de população natural de Weinhold-Reed, modelos de análise da distribuição de densidade de carga, Hirshfeld e átomos em moléculas de Bader, modelos de ajuste de potencial eletrostático, CHELPG, e modelos que fazem uso dos tensores polares atômicos, GAPT. Dentre todos estes, somente os modelos de CHELPG, Hirshfeld e Bader foram capazes de reproduzir o momento de dipolo na série de moléculas estudadas.⁷⁶

O fato das cargas CHELPG serem capazes de reproduzir momentos de dipolo em moléculas é bem conhecido, visto seu procedimento de obtenção. Porém, as cargas assim obtidas nem sempre apresentam consistência com conceitos como eletronegatividade.¹² Por sua vez, modelos como o de Bader permitem a obtenção de vários multipolos atômicos. Por exemplo, na reprodução do momento de dipolo molecular é de suma importância a inclusão também de dipolos atômicos em tais modelos.⁷⁶

Tal interesse em cargas atômicas é justificado visto o grande uso destes modelos em estudos de simulação de sistemas líquidos entre outros. Nestas simulações geralmente são empregadas as cargas obtidas através da reprodução do potencial eletrostático. Entretanto, no caso da água foi também sugerida a inclusão de dipolos atômicos ou de uma difusa distribuição de carga gaussiana centrada perto do centro de carga nuclear na criação de um modelo para o potencial eletrostático ao redor desta molécula.⁷⁷

Por outro lado, a inclusão de fluxos de carga e de dipolo atômico durante as vibrações tem sido muito abordada recentemente.⁷⁸⁻⁸¹ Nestes trabalhos ficou evidente a necessidade da inclusão de tais fluxos para a representação das intensidades e frequências do espectro infravermelho. Como as intensidades estão relacionadas com as derivadas do momento dipolar, os fluxos de carga e dipolo devem também estar presentes nestas últimas. De fato, vários estudos tentaram propor maneiras de

76 K.B. Wiberg, P.R. Rablen *J. Comp. Chem.* (1993) **12**, 1504.

77 G.G. Hall, C.M. Smith *Int. J. Quantum Chem.* (1992) **42**, 1237.

78 U. Dinur *Chem. Phys. Lett.* (1990) **166**, 211.

79 W. Qian, S. Krimm *J. Phys. Chem.* (1996) **100**, 14602.

80 W. Qian, S. Krimm *J. Phys. Chem. A* (2001) **105**, 5046.

81 K. Palmo, S. Krimm *J. Comp. Chem.* (1998) **19**, 754.

particionar as derivadas do momento dipolar entre seus diversos componentes.⁸²⁻⁸⁴ Entre estes componentes foram propostos cargas estáticas, fluxos de carga, sobreposição e fluxos de dipolo homopolares e atômicos. Como cargas estáticas utilizaram-se cargas de Mulliken^{82,83} ou mesmo GAPT.⁸⁴

Dinur e Hagler, por sua vez, formularam uma maneira clara e inequívoca de obterem-se cargas pontuais, dipolos e octupolos atômicos, além de seus fluxos somente em sistemas moleculares planares.^{85,86} Para tanto, as cargas foram dadas como derivadas do momento dipolar na direção perpendicular ao plano molecular, os dipolos atômicos como derivadas do momento de segunda ordem e assim por diante.

Entretanto, embora uma tentativa de estender-se este procedimento a outros sistemas moleculares tenha sido feita,⁸⁷ esta baseou-se num procedimento de regressão utilizando-se os momentos de dipolo e suas derivadas em diferentes geometrias moleculares. Isto tornou o procedimento mais complicado e sujeito à certas considerações iniciais.

82 W.T. King, G.B. Mast *J. Chem. Phys* (1976) **80**, 2521.

83 M.M.C. Ferreira *J. Phys. Chem.* (1990) **94**, 3220.

84 C.H. Choi, M. Kertesz *Chem. Phys. Lett.* (1996) **263**, 697.

85 U. Dinur, A.T. Hagler *J. Chem. Phys.* (1989) **91**, 2949.

86 U. Dinur, A.T. Hagler *J. Chem. Phys.* (1989) **91**, 2959.

87 U. Dinur, A.T. Hagler *J. Comp. Chem.* (1995) **16**, 154.

6.1 Estudo das anisotropias

A anisotropia, juntamente com a derivada média do momento dipolar, é uma invariante do tensor polar. Por invariante refere-se à não mudança desta quantidade durante movimentos de rotação ou translação da molécula, visto que o próprio tensor polar se altera significativamente durante operações de rotação.

Além do mais, sabe-se que dentre as cinco possíveis invariantes do tensor polar (traço, anisotropia, determinante, traço do produto do tensor por sua transposta e soma dos cofatores), apenas duas são suficientes para representar toda a informação estatística carregada pelo tensor polar, sendo uma delas obrigatoriamente a anisotropia.⁸⁸ Então, a anisotropia é dada por

$$\beta_A^2 = 1/2[(p_{xx}^{(A)} - p_{yy}^{(A)})^2 + (p_{yy}^{(A)} - p_{zz}^{(A)})^2 + (p_{zz}^{(A)} - p_{xx}^{(A)})^2] + 3/2(p_{xy}^{(A)2} + p_{yz}^{(A)2} + p_{xz}^{(A)2} + p_{zx}^{(A)2} + p_{yx}^{(A)2} + p_{zy}^{(A)2}) \quad (18)$$

Desta maneira, como pretende-se neste trabalho tentar descrever o momento de dipolo da molécula utilizando-se as derivadas médias do momento dipolar, uma possibilidade seria explorar o uso conjunto da anisotropia, visto que estas duas invariantes carregam toda a informação estatística do tensor polar.

Primeiramente foi estudado como o valor da anisotropia varia quando obtido por cálculos quânticos com diferentes funções de base e níveis de teoria. Este estudo prévio foi efetuado para uma série de trinta moléculas contendo átomos de carbono em vários ambientes químicos. Foram realizados cálculos em nível Hartree-Fock, funcional de densidade B3LYP e teoria de perturbação de Møller-Plesset MP2 com funções de base do tipo 6-31+G(d,p) e 6-311++G(3d,3p).

As Tabelas 31-37 apresentam os resultados calculados e os valores experimentais para a

⁸⁸ I.S. Scarminio, B.B. Neto, A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *J.Mol. Struct. (THEOCHEM)* (2001) **539**, 149.

anisotropia, obtidos a partir dos tensores polares.^{11,58,60,62,63,68,89} - ¹⁰⁷ Foram estudados átomos de carbono, hidrogênio, flúor, cloro, nitrogênio, oxigênio e enxofre. Além disso, pode-se encontrar nestas tabelas o erro médio padrão (emp), que é dado por

$$emp = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (|\beta_i^{calc}| - |\beta_i^{exp}|)^2}}{N}, \quad (19)$$

onde N é o número de dados.

Observando-se o comportamento do emp para cada átomo estudado pode-se notar que, com uma mesma função de base, o método MP2 sempre prevê valores em melhor acordo com os dados experimentais, exceto no caso do hidrogênio com ambas as funções de base. Para o hidrogênio, os três métodos apresentaram erros praticamente iguais.

Por outro lado, os resultados não são muito claros em termos das funções de base empregadas. Isto porque em alguns casos ocorre um aumento da concordância entre os resultados experimentais e teóricos com o uso da função mais extensa. Porém, existem outras situações onde isto não se verifica. Desta forma, parece que as anisotropias são muito mais sensíveis à representação da correlação eletrônica do que ao tamanho das funções de base.

- 89 J.H. Newton, W.B. Person *J. Chem. Phys.* (1976) **64**, 3036.
- 90 E. Suto, H.P. Martins Fº, R.E. Bruns *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1993) **282**, 81.
- 91 S. Kondo, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1982) **76**, 809.
- 92 E. Suto, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 9716.
- 93 K. Kim, W.T. King *J. Chem. Phys.* (1980) **73**, 5581.
- 94 D.I. Brown, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1982) **76**, 821.
- 95 S. Kondo, T. Nakagana, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1980) **73**, 5409.
- 96 S. Kondo, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1981) **74**, 6603.
- 97 S. Kondo, Y. Koga, T. Nakagana, S. Saeki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1983) **56**, 416.
- 98 H.P. Martins Fº, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 4354.
- 99 H.P. Martins Fº, J.B.L. Oliveira, R.E. Bruns *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1995) **335**, 113.
- 100 E. Suto, M.M.C. Ferreira, R.E. Bruns *J. Comput. Chem.* (1991) **12**, 885.
- 101 K. Kim, W.T. King *J. Chem. Phys.* (1984) **80**, 978.
- 102 Y. Koga, S. Kondo, S. Saeki, W.B. Person *J. Phys. Chem.* (1984) **88**, 3152.
- 103 J.H.G. Bode, W.M.A. Smit, T. Visser, H.D. Verkruijsse *J. Chem. Phys.* (1980) **72**, 6560.
- 104 P.L. Polavarapu, B.A. Hess Jr., L.J. Schaad *J. Mol. Spectrosc.* (1985) **109**, 22.
- 105 I.W. Levin, R.A.R. Pearce *J. Chem. Phys.* (1978) **69**, 2196.
- 106 R.O. Kagel, D.L. Powell, J. Overend, M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1982) **77**, 1099.
- 107 P. Jona, M. Gussoni, G. Zerbi *J. Phys. Chem.* (1981) **85**, 2210.

Tabela 31: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de carbono (e).

Molécula	6-31+G(d,p)			6-311++G(3d,3p)			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
CH ₃ F	0,585	0,639	0,616	0,602	0,602	0,593	0,580	89,90,91
CH ₂ F ₂	0,746	0,788	0,782	0,699	0,731	0,729	0,644	92
CHF ₃	0,631	0,728	0,736	0,586	0,678	0,686	0,572	93,94,96
CH ₃ Cl	0,737	0,607	0,565	0,684	0,551	0,537	0,496	97,98
CH ₂ Cl ₂	1,179	1,229	1,083	1,150	1,164	1,067	0,874	99
CHCl ₃	1,147	1,288	1,141	1,145	1,245	1,143	0,932	100,101
CF ₃ Cl	0,650	0,584	0,564	0,734	0,662	0,662	0,634	63
CF ₂ Cl ₂	0,597	0,579	0,557	0,662	0,635	0,627	0,495	63
CFCl ₃	0,353	0,390	0,370	0,415	0,444	0,424	0,186	63
CH ₃ CH ₃	0,077	0,032	0,045	0,067	0,033	0,024	0,191	103
C ₂ H ₄ O	0,205	0,217	0,182	0,195	0,201	0,166	0,158	104
C ₃ H ₆	0,385	0,290	0,310	0,348	0,272	0,291	0,269	105
C [*] H ₃ CN	0,000	0,114	0,071	0,000	0,111	0,063	0,102	102
C [*] H ₃ CCH	0,032	0,000	0,000	0,000	0,045	0,000	0,076	107
CH ₂ CH ₂	0,437	0,399	0,391	0,401	0,361	0,343	0,345	59
C [*] H ₂ CF ₂	0,444	0,365	0,292	0,479	0,397	0,345	0,276	106
CH ₂ C [*] F ₂	1,665	1,555	1,474	1,674	1,536	1,489	1,224	106
COH ₂	0,855	0,812	0,674	0,897	0,829	0,708	0,734	59
COF ₂	1,635	1,611	1,571	1,620	1,576	1,554	1,460	58
COCl ₂	1,896	1,940	1,891	1,887	1,887	1,880	1,612	58
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	1,242	1,234	1,127	1,187	1,149	1,074	0,890	67
CO	1,013	0,785	0,535	0,983	0,767	0,550	0,751	57
CO ₂	2,355	1,894	1,773	2,370	1,928	1,830	1,802	56
CS ₂	4,053	2,783	2,623	4,164	2,874	2,707	2,568	56
OCS	3,145	2,443	2,340	3,212	2,526	2,411	2,244	56
HCN	0,182	0,257	0,373	0,249	0,328	0,442	0,375	55
HCCH	0,032	0,032	0,032	0,000	0,007	0,000	0,019	55,103,107
NCCN	0,148	0,228	0,430	0,266	0,266	0,454	0,368	55
CH ₃ C [*] N	0,200	0,217	0,055	0,173	0,190	0,058	0,018	102
CH ₃ C [*] CH	0,400	0,466	0,313	0,439	0,504	0,379	0,381	107
CH ₃ CC [*] H	0,259	0,247	0,148	0,300	0,291	0,213	0,216	107
emp	0,372	0,175	0,127	0,388	0,165	0,128		

A anisotropia apresenta uma característica importante relacionada com a geometria da distribuição de carga eletrônica num sistema molecular. Isto pode ser evidenciado observando-se que átomos que encontram-se em sítios com simetria mais próxima da simetria esférica, como o carbono em moléculas tais como CH₄, CF₄ e CCl₄, apresentam anisotropia igual a zero, independentemente dos seus substituintes.

Tabela 32: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de hidrogênio (*e*).

Molécula	6-31+G(d,p)			6-311++G(3d,3p)			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
CH ₄	0,245	0,228	0,205	0,230	0,199	0,182	0,198	60
CH ₃ F	0,210	0,202	0,179	0,196	0,196	0,182	0,202	89,90,91
CH ₂ F ₂	0,153	0,148	0,126	0,174	0,162	0,147	0,162	92
CHF ₃	0,071	0,071	0,055	0,089	0,086	0,070	0,091	93,94,96
CH ₃ Cl	0,186	0,179	0,173	0,174	0,157	0,152	0,155	97,98
CH ₂ Cl ₂	0,155	0,148	0,145	0,140	0,127	0,128	0,082	99
CHCl ₃	0,140	0,122	0,118	0,139	0,127	0,126	0,086	100,101
CH ₃ CH ₃	0,259	0,241	0,219	0,250	0,224	0,204	0,223	103
C ₂ H ₄ O	0,197	0,200	0,176	0,204	0,195	0,171	0,183	104
C ₃ H ₆	0,205	0,197	0,176	0,198	0,181	0,158	0,170	105
CH ₃ CN	0,134	0,130	0,118	0,130	0,118	0,110	0,127	102
CH ₃ CCH	0,179	0,179	0,161	0,173	0,164	0,149	0,174	107
CH ₃ CCH [*]	0,063	0,045	0,055	0,032	0,019	0,015	0,031	107
CH ₂ CH ₂	0,253	0,232	0,221	0,235	0,212	0,195	0,205	59
CH ₂ CF ₂	0,182	0,155	0,148	0,167	0,141	0,131	0,314	106
COH ₂	0,272	0,310	0,293	0,291	0,318	0,302	0,298	59
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,235	0,219	0,219	0,215	0,197	0,199	0,216	67
HCN	0,000	0,032	0,032	0,024	0,003	0,003	0,017	55
HCCH	0,032	0,032	0,032	0,000	0,007	0,000	0,019	55,103,107
emp	0,044	0,043	0,045	0,041	0,043	0,047		

Tabela 33: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de flúor (*e*).

Molécula	<i>6-31+G(d,p)</i>			<i>6-311++G(3d,3p)</i>			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
CH ₃ F	0,697	0,664	0,622	0,656	0,656	0,626	0,665	89,90,91
CH ₂ F ₂	0,746	0,724	0,690	0,744	0,716	0,693	0,640	92
CHF ₃	0,695	0,718	0,693	0,691	0,708	0,692	0,653	93,94,96
CF ₄	0,590	0,632	0,616	0,584	0,624	0,614	0,711	62
CF ₃ Cl	0,702	0,725	0,698	0,695	0,713	0,696	0,680	63
CF ₂ Cl ₂	0,708	0,740	0,702	0,689	0,713	0,688	0,626	63
CFCl ₃	0,662	0,712	0,658	0,627	0,667	0,633	0,564	63
CH ₂ CF ₂	1,143	1,051	1,001	1,133	1,033	1,005	0,913	106
COF ₂	0,881	0,910	0,931	0,872	0,888	0,916	0,797	58
emp	0,108	0,098	0,079	0,100	0,081	0,072		

Tabela 34: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de cloro (*e*).

Molécula	<i>6-31+G(d,p)</i>			<i>6-311++G(3d,3p)</i>			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
CH ₃ Cl	0,436	0,318	0,274	0,423	0,306	0,283	0,281	97,98
CH ₂ Cl ₂	0,566	0,600	0,507	0,572	0,587	0,524	0,412	99
CHCl ₃	0,586	0,686	0,586	0,600	0,675	0,607	0,553	100,101
CCl ₄	0,541	0,672	0,578	0,570	0,675	0,614	0,690	68
CF ₃ Cl	0,512	0,577	0,561	0,532	0,584	0,580	0,282	63
CF ₂ Cl ₂	0,604	0,678	0,640	0,621	0,677	0,657	0,589	63
CFCl ₃	0,597	0,696	0,635	0,619	0,696	0,658	0,676	63
COCl ₂	0,896	1,006	1,019	0,901	0,978	1,007	0,872	58
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,689	0,695	0,628	0,665	0,649	0,603	0,581	67
emp	0,126	0,142	0,120	0,123	0,134	0,122		

Tabela 35: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de nitrogênio (*e*).

Molécula	6-31+G(d,p)			6-311++G(3d,3p)			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
CH ₃ CN	0,134	0,000	0,214	0,095	0,200	0,233	0,160	102
HCN	0,182	0,286	0,405	0,226	0,331	0,445	0,395	55
NCCN	0,148	0,228	0,430	0,266	0,266	0,454	0,368	55
emp	0,177	0,138	0,048	0,120	0,107	0,071		

Tabela 36: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de oxigênio (*e*).

Molécula	6-31+G(d,p)			6-311++G(3d,3p)			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
C ₂ H ₄ O	0,697	0,576	0,533	0,674	0,553	0,519	0,581	104
COH ₂	0,663	0,549	0,327	0,716	0,581	0,395	0,445	59
COF ₂	0,713	0,613	0,481	0,724	0,624	0,515	0,466	58
COCl ₂	1,085	0,984	0,788	1,087	0,965	0,804	0,680	58
CO	1,013	0,785	0,535	0,983	0,767	0,550	0,751	57
CO ₂	1,177	0,947	0,887	1,185	0,964	0,915	0,901	56
OCS	1,989	1,581	1,422	2,035	1,625	1,475	1,433	56
emp	0,325	0,146	0,104	0,340	0,154	0,097		

Tabela 37: Comparação do módulo da raiz quadrada da anisotropia calculada e experimental para o átomo de enxofre (*e*).

Molécula	6-31+G(d,p)			6-311++G(3d,3p)			exp	Refs.
	HF	B3LYP	MP2	HF	B3LYP	MP2		
CS ₂	2,027	1,391	1,311	2,082	1,437	1,345	1,284	56
OCS	1,155	0,861	0,918	1,177	0,901	0,936	0,811	56
emp	0,579	0,084	0,078	0,621	0,126	0,101		

A Fig. 19 apresenta a comparação dos resultados calculados para o módulo da raiz quadrada da anisotropia em nível MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e seus respectivos valores experimentais. Nesta figura também pode-se observar a linha que representa o ajuste exato entre estas quantidades. Deve-se notar que, conforme esta figura, os resultados teóricos acabam superestimando o valor da anisotropia em relação ao dado experimental quando esta apresenta valores do módulo da raiz quadrada maiores

que 0,8 e.

Nas Figs. 20 e 21 são mostrados os gráficos dos módulos da raiz quadrada da anisotropia em função das derivadas médias do momento de dipolo respectivamente com dados experimentais e com valores calculados com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p). Deve-se ressaltar que ambos os gráficos são similares em termos de distribuição dos pontos. Desta forma, pode-se concluir que o método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) é, apesar de algumas ressalvas já comentadas, adequado para a representação das invariantes do tensor polar para as moléculas deste estudo.

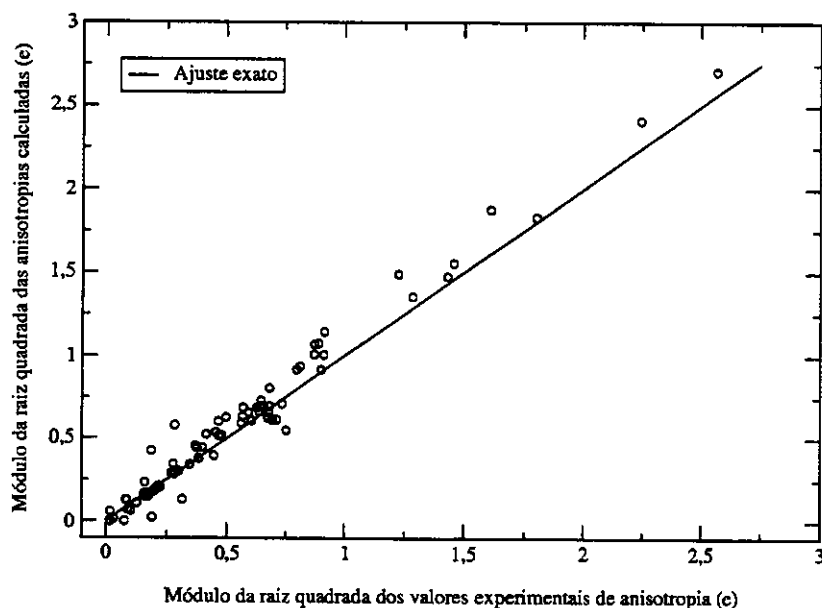


Fig. 19: Comparação entre dados de módulo da raiz quadrada da anisotropia calculados com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e valores experimentais determinados a partir das medidas de intensidade do espectro infravermelho.

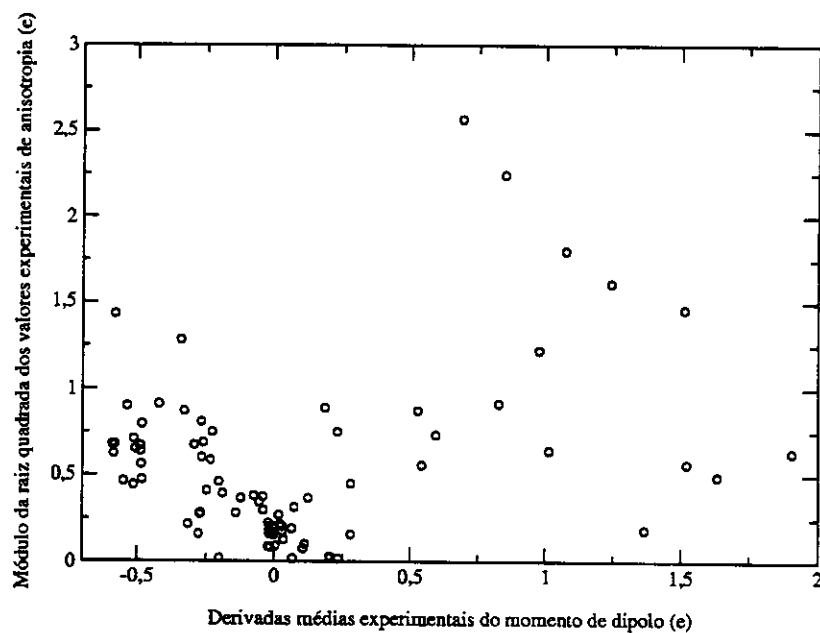


Fig. 20: Gráfico do módulo da raiz quadrada da anisotropia em funções das derivadas médias do momento de dipolo em termos de valores experimentais.

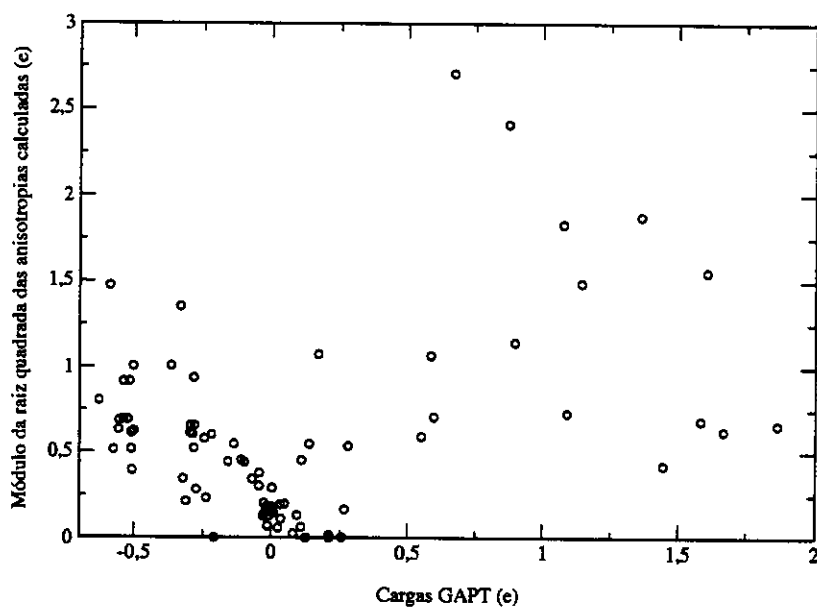


Fig. 21: Gráfico do módulo da raiz quadrada da anisotropia em funções das derivadas médias do momento de dipolo em termos dos valores calculados com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Dando continuidade ao estudo das anisotropias e sua provável aplicação na determinação dos dipolos atômicos estudou-se a importância relativas das derivadas médias do momento de dipolo e das anisotropias na determinação das intensidades do infravermelho.

A soma de intensidades das bandas fundamentais do infravermelho de uma molécula qualquer é dada como

$$\sum A_i + \Omega = K \sum \left(\frac{\chi_A^2}{m_A} \right), \quad (20)$$

onde K é uma constante, Ω é uma correção rotacional geralmente pequena, χ_A é a carga efetiva de um átomo A^{108} e m_A a sua massa atômica.

Por sua vez, a carga efetiva pode ser expressa somente em termos das derivadas médias e das anisotropias de forma que

$$\chi_A^2 = \bar{p}_A + \frac{2}{9} \beta_A^2. \quad (21)$$

Então, substituindo-se a eq. 21 na eq. 20, pode-se obter uma expressão que relaciona a soma das intensidades, juntamente com a correção rotacional, com as derivadas médias e as anisotropias. Assim, assumindo que as derivadas médias podem ser associadas com cargas pontuais, pode-se avaliar a contribuição destas cargas, $\bar{p}_A$, na variação do momento de dipolo molecular sob todos os $3N$ graus de liberdade de possíveis movimentos atômicos, onde N é o número de átomos da molécula. A outra contribuição, dada pelas anisotropias, seria dependente em certa quantidade dos dipolos atômicos, os quais pretende-se definir neste projeto.

Na Tabela 38 são apresentados os valores para a participação relativa das derivadas médias e das anisotropias na soma das intensidades. Pode-se observar claramente que em alguns casos as cargas pontuais são dominantes frente às anisotropias com mais de 90 % de participação, como para as moléculas de CHF_3 , CF_4 , cloroflorometanos, HCN e HCCH .

Entretanto, existem casos opostos onde a anisotropia é muito mais importante que as cargas pontuais tais como CH_4 , CH_3CH_3 , C_3H_6 e CH_2CH_2 . É interessante notar que todas estas moléculas apresentam ligações pouco polares somente entre átomos de carbono e hidrogênio. A exceção mais importante é dada pelo etino que, apesar de possuir somente átomos de carbono e hidrogênio, apresenta no entanto um caráter ácido reconhecidamente mais pronunciado que as demais moléculas.

¹⁰⁸W.T. King, G.B. Mast, P.P. Blanchette J. Chem. Phys. (1972) 56, 4440.

Também deve-se observar que as derivadas médias do momento dipolar prevêem que o momento de dipolo do monóxido de carbono teria uma orientação contrária à experimental. Assim, nesta molécula, os dipolos atômicos devem ter uma contribuição decisiva, o que é confirmado pela contribuição relativa das anisotropias frente às cargas de quase 71 %.

Tabela 38: Contribuição relativa das derivadas médias e das anisotropias para a soma das intensidades do infravermelho, juntamente com sua correção rotacional, dada pela eq. 20.

<i>Moléculas</i>	$\sum \bar{p}_A^2 / m_A$ ($e^2 \text{ u.m.a.}^{-1}$)	($\sum \beta_A^2 / m_A$ ($e^2 \text{ u.m.a.}^{-1}$))	$\bar{p}_A$ (%)	β_A (%)
CH ₄	0,000	0,156	0,25	99,76
CH ₃ F	0,038	0,171	49,88	50,12
CH ₂ F ₂	0,111	0,130	79,43	20,57
CHF ₃	0,234	0,102	91,13	8,87
CF ₄	0,405	0,106	94,48	5,52
CH ₃ Cl	0,008	0,091	29,58	70,42
CH ₂ Cl ₂	0,027	0,087	58,44	41,56
CHCl ₃	0,063	0,108	72,59	27,41
CCl ₄	0,098	0,054	89,17	10,83
CF ₃ Cl	0,358	0,109	93,68	6,32
CF ₂ Cl ₂	0,262	0,081	93,55	6,45
CFCI ₃	0,175	0,058	93,12	6,88
CH ₃ CH ₃	0,003	0,302	4,67	95,33
C ₂ H ₄ O	0,029	0,151	46,03	53,97
C ₃ H ₆	0,000	0,190	1,06	98,94
CH ₃ CN	0,010	0,051	47,82	52,19
CH ₃ CCH	0,052	0,108	68,48	31,52
CH ₂ CH ₂	0,003	0,187	7,57	92,43
CH ₂ CF ₂	0,115	0,414	55,50	44,51
COH ₂	0,049	0,233	48,53	51,48
COF ₂	0,234	0,258	80,34	19,66
COCl ₂	0,156	0,288	70,89	29,11
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,009	0,237	14,22	85,78
CO	0,008	0,082	29,32	70,68
CO ₂	0,132	0,372	61,46	38,54
CS ₂	0,047	0,652	24,41	75,59
OCS	0,083	0,568	39,77	60,23
HCN	0,056	0,023	91,54	8,46
HCCH	0,087	0,001	99,80	0,20
NCCN	0,005	0,042	33,09	66,91

Entretanto, apesar das anisotropias proverem uma medida quantitativa da participação dos dipolos atômicos na variação total do momento de dipolo, esta quantidade sozinha não pode ser satisfatoriamente empregada para a obtenção destes dipolos uma vez que os mesmos são grandezas vetoriais enquanto as anisotropias são grandezas escalares.

Além do mais, os termos de fluxo de carga devem também ser importantes na determinação destas somas de intensidade. Então, mesmo qualitativamente, as anisotropias não constituem-se numa maneira inequívoca de avaliar a participação de possíveis dipolos atômicos.

6.2 Proposição de um método para determinação de dipolos atômicos coerentes com as derivadas médias do momento dipolar

O momento elétrico de primeira ordem de uma molécula qualquer, mais conhecido como momento dipolar, é dado como

$$p_x = \sum_i q_i x_i, \quad (22)$$

onde q_i é uma carga pertencente à molécula e x representa uma coordenada cartesiana qualquer.

Por sua vez, os momentos de segunda ordem são definidos de forma que^{109,110}

$$M_{xy} = \sum_i q_i x_i y_i. \quad (23)$$

Estes momentos, mesmo para sistemas eletricamente neutros, não são invariantes com relação à translação do sistema e a sua mudança com respeito à posição da origem é dada por

$$M_{x'y'} = M_{xy} + \Delta x p_y + \Delta y p_x. \quad (24)$$

Buscando-se uma maneira para a determinação dos dipolos atômicos observou-se que as derivadas do momento de segunda ordem apresentam uma série de vantagens para sua utilização prática. Primeiro, as derivadas do momento de segunda ordem são quantidades bem definidas e que podem ser determinadas sem ambiguidades. Isto quer dizer que estes momentos são representados de maneira adequada através de um operador mecânico-quântico, ou seja, são observáveis.

Segundo, nota-se que estes momentos numa molécula podem ser escritos em termos de contribuições atômicas

$$M_{xy} = M_{xy}^q + M_{xy}^m + M_{xy}^\theta, \quad (25)$$

onde

$$M_{xy}^q = \sum_i q_i x_i y_i, \quad (26)$$

$$M_{xy}^m = \sum_i (m_{i,x} y_i + m_{i,y} x_i) e \quad (27)$$

$$M_{xy}^\theta = \sum_i M_{i,xy}^\theta. \quad (28)$$

Assim estas três contribuições são devidas às cargas pontuais (q_i), dipolos ($m_{i,x}$) e quadrupolos atômicos

109 T.M. Reed, K.E. Gubbins, *Applied statistical mechanics: thermodynamic and transport properties of fluids*, McGraw-Hill: USA (1973).

110 C.G. Gray, K.E. Gubbins, *Theory of molecular fluids: v. 1 fundamentals*, Clarendon Press: Oxford (1984).

$(M_{i,xy}^{\otimes})$.⁸⁵

Desta maneira, as derivadas destes momentos de segunda ordem com relação ao deslocamento de um átomo A , descontada a participação das cargas pontuais, poderiam ser fisicamente interpretadas como dipolos atômicos. Resta então definir que formalismo de carga seria utilizado nesta representação.

Por outro lado, uma dificuldade encontrada é a não-invariância destes momentos de segunda ordem com relação à translação da molécula, eq. 24. Mais que isto, sabe-se que a derivada destes momentos com relação aos deslocamentos dos átomos também não é invariante. Este problema pode ser melhor analisado obtendo-se as derivadas da eq. 24 tais que

$$\frac{\partial M_{x'y'}}{\partial x_A} = \frac{\partial M_{xy}}{\partial x_A} + \Delta x \frac{\partial p_y}{\partial x_A} + \Delta y \frac{\partial p_x}{\partial x_A} . \quad (29)$$

Observa-se claramente que as derivadas do momento de segunda ordem não são invariantes frente à translação devido à necessidade de considerar-se as derivadas do momento dipolar. Entretanto, uma vez que se use como estimativa de carga atômica as derivadas médias do momento dipolar, pode-se provar que é possível obter os dipolos atômicos para moléculas lineares numa orientação específica (sobre um eixo cartesiano) através de uma equação envolvendo derivadas do momento de segunda ordem invariante translacionalmente. Esta equação é dada por

$$m_{A,x} = \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial M_{xx}^{res}}{\partial x_A} + \frac{\partial M_{xy}^{res}}{\partial y_A} + \frac{\partial M_{xz}^{res}}{\partial z_A} \right\} , \quad (30)$$

onde

$$\frac{\partial M_{xx}^{res}}{\partial x_A} = \frac{\partial M_{xx}}{\partial x_A} - 2 \bar{p}_A x_A \quad (31)$$

e

$$\frac{\partial M_{xy}^{res}}{\partial y_A} = \frac{\partial M_{xy}}{\partial y_A} - \bar{p}_A x_A . \quad (32)$$

Na derivação destas equações assumiu-se que:

- 1) A função que representa a variação do momento dipolar frente a deslocamentos atômicos seria linear;
- 2) A função que representa a variação do momento de segunda ordem frente a deslocamentos atômicos também seria linear;

- 3) Qualquer possível variação dos quadropolos atômicos não seria explicitamente considerada, estando incorporada aos dipolos atômicos.

Pode-se observar que este procedimento proposto, juntamente com suas aproximações, é muito parecido com o utilizado para obter cargas atômicas a partir das derivadas médias do momento dipolar. A semelhança persiste até mesmo na forma de definir as quantidades de carga atômica e dipolo atômico através de uma média entre derivadas de um multipolo molecular nas três possíveis direções do espaço cartesiano.

Finalmente, fica claro que o momento de dipolo molecular pode ser então obtido de forma que

$$p_x = \sum_A \bar{p}_A x_A + \sum_A m_{A,x} \quad (33)$$

Procedeu-se então na determinação de dipolos atômicos para moléculas lineares através de cálculos *ab initio* das derivadas necessárias. O programa utilizado, Gaussian 98, permite o cálculo analítico das derivadas do momento dipolar. Entretanto este programa não fornece as derivadas dos momentos de segunda ordem. Assim, foi necessário calcular-se os momentos de segunda ordem em diferentes arranjos atômicos e estimar esta derivada numericamente. Para tanto foram utilizados deslocamentos de 0,01 Å nos três eixos cartesianos em relação à geometria de equilíbrio.

Além disto, para evitar que o programa calcule momentos de segunda ordem com relação à orientação padrão, a qual é definida pelo programa, deve-se usar a palavra-chave NoSymm. Esta estratégia permite o cálculo dos momentos de segunda ordem em qualquer arranjo molecular que seja necessário.

O procedimento geral empregado nesta metodologia pode ser então resumido nos seguintes itens:

- 1) Otimização da geometria molecular;
- 2) Cálculo de frequências e intensidades vibracionais com o mesmo método e função de base usado na otimização para obtenção simultânea das derivadas do momento dipolar;
- 3) Cálculo dos momentos de segunda ordem em arranjos moleculares referentes à deslocamentos atômicos ao redor da posição de equilíbrio;
- 4) Determinação das derivadas do momento de segunda ordem.

Estas derivadas seriam então dadas de maneira aproximada por

$$\frac{\partial M_{xx}}{\partial x_A} \approx \frac{M_{xx}(x+h) - M_{xx}(x-h)}{2h} \quad (34)$$

onde h foi o deslocamento utilizado nestes cálculos.

Na Tabela 39 são apresentados as derivadas médias, os dipolos atômicos da eq. 30 e os dipolos moleculares para uma série de moléculas lineares. Pode-se observar que o momento de dipolo obtido através da eq. 33 apresenta uma excelente concordância com os valores obtidos a partir da função de onda do sistema. No caso das moléculas de HF e HCl as cargas atômicas respondem por quase a totalidade do momento de dipolo molecular.

Pode-se também ressaltar o fato da molécula de H_2 apresentar um dipolo atômico muito pouco significativo. Isto era esperado uma vez que não existe uma perturbação na nuvem eletrônica do hidrogênio tão grande neste caso como quando este átomo está ligado a qualquer outro átomo da tabela periódica. Assim espera-se que a diferença de eletronegatividade entre os átomos que participam da ligação seja um dos fatores determinantes para a magnitude do dipolo atômico.

Tabela 39: Derivadas médias do momento dipolar, dipolos atômicos e dipolo molecular teóricos calculados com o nível MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) para algumas moléculas lineares sobre o eixo z. Os dipolos moleculares também foram obtidos através da eq. 33 considerando (a) somente o termo de cargas e (b) de maneira completa.

<i>Moléculas</i>	<i>Átomos</i>	<i>Derivadas médias (e)</i>	<i>Dipolos atômicos (D)</i>	p_z (D)	p_z^a (D)	p_z^b (D)
H_2	H*	0,000	0,039	0,000	0,000	0,000
HF	H*	0,389	0,683	1,833	1,714	1,837
	F	-0,389	-0,560			
HCl	H*	0,195	1,302	1,102	1,190	1,100
	Cl	-0,195	-1,391			
CO	C	0,136	1,746	0,259	-0,743	0,259
	O*	-0,136	-0,745			
HCN	H*	0,255	-0,127	3,020	2,184	3,020
	C	-0,097	0,139			
	N	-0,157	0,824			

* Átomo na direção positiva do eixo z.

Por outro lado, no caso de moléculas não-lineares a eq. 30 não é invariante com relação à translações. Entretanto, utilizando informações sobre a simetria molecular é possível superar este

problema em parte e novamente obter os dipolos atômicos na mesma direção do momento dipolar molecular com o auxílio de equações semelhantes.

Como primeiro exemplo tratado ilustra-se a obtenção dos dipolos atômicos para a molécula de água. Neste caso a orientação adotada com relação aos eixos cartesianos é apresentada na Fig. 22.

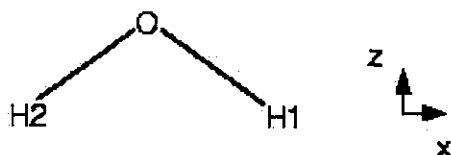


Fig. 22: Orientação da molécula de água usada na obtenção dos dipolos atômicos.

Nesta molécula o problema da invariância translacional revela-se na determinação dos dipolos atômicos dos átomos de hidrogênio. Isto ocorre devido ao fluxo de carga que tem lugar na molécula numa direção do plano, x ou z, quando move-se somente um dos átomos de hidrogênio na outra direção. Como consequência, as derivadas do momento de segunda ordem relativo à carga no plano, M_{xz} , são influenciadas por este fluxo de carga.

Para superar este problema a saída encontrada foi a obtenção destas derivadas relativas ao plano através do deslocamento simultâneo de ambos os átomos de hidrogênio, ou seja, empregou-se a média destas derivadas para estes átomos. Sabe-se que o fluxo de carga é cancelado neste tipo de deslocamento, uma vez que seu efeito é exatamente contrário em relação à cada um dos átomos de hidrogênio, como pode-se observar pelos elementos p_{xz} e p_{zx} do tensor polar destes átomos na Tabela 40.

Tabela 40: Tensores polares para a água calculados com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) conforme a orientação da Fig. 22. (unidades de elétrons, e)

$P^{(O)}$	$P^{(H1)}$	$P^{(H2)}$
$\begin{pmatrix} -0,526 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & -0,676 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & -0,347 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,263 & 0,000 & 0,058 \\ 0,000 & 0,338 & 0,000 \\ 0,066 & 0,000 & 0,174 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,263 & 0,000 & -0,058 \\ 0,000 & 0,338 & 0,000 \\ -0,066 & 0,000 & 0,174 \end{pmatrix}$

Entretanto este artifício somente permite o cálculo dos componentes $m_{A,z}$ dos dipolos atômicos.

Para a obtenção dos componentes $m_{A,x}$ não pode-se recorrer à média das derivadas para os dois átomos de hidrogênio visto que a média seria zero já que a resultante dos dipolos atômicos nesta direção também é zero. Os resultados encontrados estão presentes na Tabela 41.

Tabela 41: Derivadas médias do momento dipolar, dipolos atômicos e dipolo molecular teóricos calculados com o nível MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) para a molécula de água. Os dipolos moleculares também foram obtidos através da eq. 33 considerando (a) somente o termo de cargas e (b) de maneira completa.

Átomos	Derivadas médias (e)	Dipolos atômicos (D)	p_z (D)	p_z^a (D)	p_z^b (D)
O	-0,516	0,288	-1,905	-1,456	-1,907
H1	0,258	-0,369			
H2	0,258	-0,369			

Proavelmente deva ser necessária a inclusão dos fluxos de carga nesta metodologia, visto a limitação dos casos que podem ser tratados desta maneira atualmente. Assim a consideração destes fluxos deve permitir, pelo menos em princípio, a obtenção de equações invariantes translacionalmente para uma gama maior de sistemas. Entretanto, isto pode ser muito complicado visto que nos elementos do tensor polar utilizados para a determinação das derivadas médias existe uma mistura de termos devido à carga estática e fluxo dificilmente separável, exceto em casos muito especiais.

6.3 O formalismo de átomos em moléculas de Bader

Entre os diversos tipos de modelos de carga pontuais um dos mais interessantes, quanto ao seu formalismo, é o modelo de átomos em moléculas de Bader.^{14,15} Neste modelo os átomos são definidos por meio de superfícies, chamadas superfícies de fluxo zero. Estas superfícies são baseadas em características da topologia da densidade eletrônica molecular tais como mínimos, máximos e pontos de sela. Assim, este é um atributo importante para um modelo de cargas pontuais desde que a densidade eletrônica pode ser medida via experimentos de raios-X.

Após a determinação dos átomos em uma molécula, a carga do átomo A é simplesmente dada por

$$q_A = Z_A - \int_A \rho(r) d\tau, \quad (35)$$

onde Z_A é a carga nuclear e $\rho(r)$ é a densidade de carga eletrônica. A integral é avaliada dentro dos limites do átomo A.

Entretanto, somente as cargas de Bader não são suficientes para reproduzir o momento dipolar molecular.¹¹¹ Isto é causado pelo fato de que a distribuição de carga de um átomo em uma molécula não ser esférica. Assim, tal distorção é responsável por uma fração do momento dipolar total e deve então ser representada de alguma forma, como através de dipolos atômicos. No formalismo de Bader os dipolos atômicos são facilmente obtidos por

$$m_A = -e \int_A r_A \rho(r) d\tau, \quad (36)$$

onde o vetor r_A , com origem nos núcleos, é avaliado sobre a densidade de carga do átomo.

Desta maneira, momentos de dipolos moleculares calculados por meio das cargas e dipolos atômicos de Bader são dados por

$$p_x = \sum_i q_i x_i + \sum_i m_{i,x}, \quad (37)$$

onde x representa uma componente genérica.

Momentos de dipolos calculados por meio da eq. 37 têm se mostrado em boa concordância com os valores calculados diretamente através do mesmo método e função de base.⁷⁶ Por outro lado, as derivadas do momento de dipolo são as quantidades mais importantes quando o interesse é a obtenção das intensidades do espectro infravermelho. Isto deve-se ao fato das intensidades serem proporcionais

111R.F.W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M.T. Carrol, P.J. MacDougall, K.B. Wiberg *J. Chem. Phys.* (1987) **87**, 1142.

ao quadrado destas derivadas em relação às coordenadas normais conforme a eq. 3.

As derivadas do momento dipolar, conforme a eq. 37, deve incluir termos estáticos, como cargas pontuais, e termos dinâmicos, ou seja, que dependem da vibração, como fluxos de carga e de dipolo atômico.¹¹¹ Estas derivadas, em termos de coordenadas cartesianas, são então dadas por

$$\frac{\partial p_x}{\partial x_A} = p_{xx} = q_A + \sum_i x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_A} \quad (38)$$

e

$$\frac{\partial p_y}{\partial x_A} = p_{yx} = \sum_i y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_A} . \quad (39)$$

Em termos de resultados, na Tabela 42 podem ser encontrados os valores das cargas e dipolos atômicos calculados com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) através do formalismo de átomos em moléculas de Bader. Porém, a orientação adotada deve ser definida exatamente, visto que serão tratadas grandezas vetoriais .

Assim, as moléculas lineares foram todas orientadas ao longo do eixo z. No caso dos hidretos e do HCN é o átomo de hidrogênio, representado na Tabela 42, que encontra-se no sentido positivo deste eixo, enquanto que para CO e OCS são, respectivamente, o oxigênio e o enxofre que estão nesta posição. Com relação às moléculas lineares com centro de simetria (H₂, CO₂, CS₂, C₂H₂ e C₂N₂), os átomos ilustrados na Tabela 42 são os que encontram-se no sentido positivo de z, quando mais de um átomo deste tipo está presente. Por sua vez, a orientação da molécula de água, formaldeído e metano é apresentada na Fig. 23.

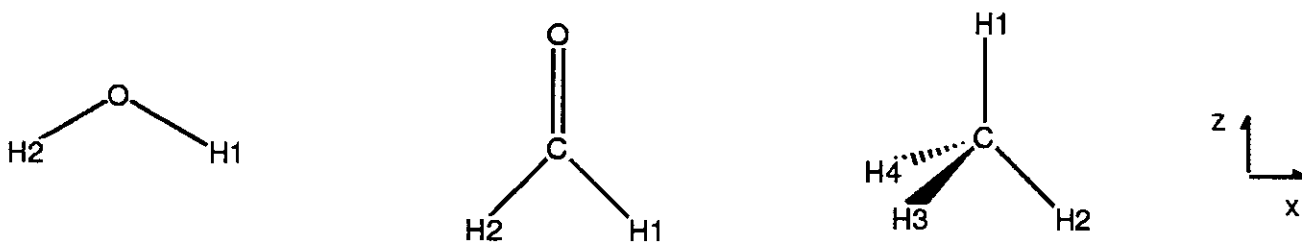


Fig. 23: Orientação adotada para as moléculas H₂O, H₂CO e CH₄

Tabela 42: Cargas e dipolos atômicos para átomos em moléculas obtidos com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

<i>Moléculas</i>	<i>Átomos</i>	$q_A (e)$	$m_{Ax} (D)$	$m_{Az} (D)$
H₂	H	0,000		-0,255
HF	H	0,740		-0,182
	F	-0,740		-1,125
HCl	H	0,240		-0,301
	Cl	-0,240		-0,041
HBr	H	0,062		-0,185
	Br	-0,062		0,631
LiH	H	-0,909		1,013
	Li	0,909		-0,004
NaH	H	-0,800		0,361
	Na	0,800		0,064
CO	C	1,101		4,168
	O	-1,101		2,107
HCN	H	0,169		-0,242
	C	0,799		-2,235
	N	-0,968		-0,779
OCS	O	-1,018		-1,499
	C	0,524		-4,364
	S	0,494		-2,813
CO₂	C	2,137		0,000
	O	-1,068		1,536
CS₂	C	-1,096		0,000
	S	0,548		-3,006
HCCH	C	-0,121		-0,341
	H	0,121		-0,276
NCCN	C	0,836		1,609
	N	-0,836		0,614
H₂O	O	-1,159		0,789
	H1	0,580	-0,260	0,241
H₂CO	C	1,048		2,083
	O	-1,040		1,110
	H1	-0,004	-0,250	0,224
CH₄	C	0,086		0,000
	H1	-0,021		-0,353

Pode-se observar claramente na Tabela 42 que os valores das cargas e dipolos atômicos apresentam uma ampla faixa de variação dentro das moléculas estudadas, de $-1,1$ a $2,1$ e de $0,0$ a $4,4$ D (em módulo), respectivamente. É interessante notar que moléculas que apresentam ligações múltiplas envolvendo heteroátomos, CO, HCN, OCS, CO₂, CS₂, NCCN e H₂CO, apresentam os dipolos atômicos mais significativos ($> 1,5$ D) dentre todas as estudadas. Parece que nestes casos a distorção da nuvem eletrônica dos átomos é significativa durante a formação da molécula.

Com base neste dados, pode-se então avaliar o dipolo molecular previsto através da eq. 37. Estes resultados, juntamente com dipolos moleculares experimentais e calculados diretamente com o método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p), estão disponíveis na Tabela 43 e são ilustrados graficamente na Fig. 24. Como pode-se ver nesta tabela, a concordância entre os valores obtidos com cargas e dipolos atômicos e os valores experimentais é bem satisfatória. Além disto, conforme a Fig. 24, existem somente dois pontos que apresentam mais discrepância com relação aos momentos de dipolo MP2(FC)/6-311++G(3d,3p), o HF (erro de 0,13 D) e a água (erro de 0,09 D).

Tabela 43: Momentos de dipolo moleculares experimentais, calculados com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e através das cargas e dipolos atômicos de Bader.

Moléculas	$ p_z _{exp}$ (D) ^a	p_z teo (D)	p_z Bader (D)
HF	1,83	1,83	1,96
HCl	1,11	1,10	1,13
HBr	0,83	0,86	0,87
LiH	5,88	-5,98	-5,99
NaH	-	-6,91	-6,92
CO	0,11	0,26	0,26
HCN	2,98	3,02	3,04
OCS	0,72	0,74	0,74
H ₂ O	1,85	-1,91	-2,00
H ₂ CO	2,33	-2,40	-2,40

^a) Referência 29.

No cálculo dos fluxos de carga e dipolo atômicos, o procedimento adotado para sua obtenção envolveu o cálculo das cargas e destes dipolos em diferentes arranjos moleculares com deslocamentos de $0,01$ Å nos três eixos cartesianos em relação à geometria de equilíbrio, de maneira análoga ao realizado no item 6.2. Assim, também utilizou-se uma equação similar à eq. 34 para determinação aproximada das derivadas necessárias. Estes fluxos são apresentados nas Tabelas 44–49.

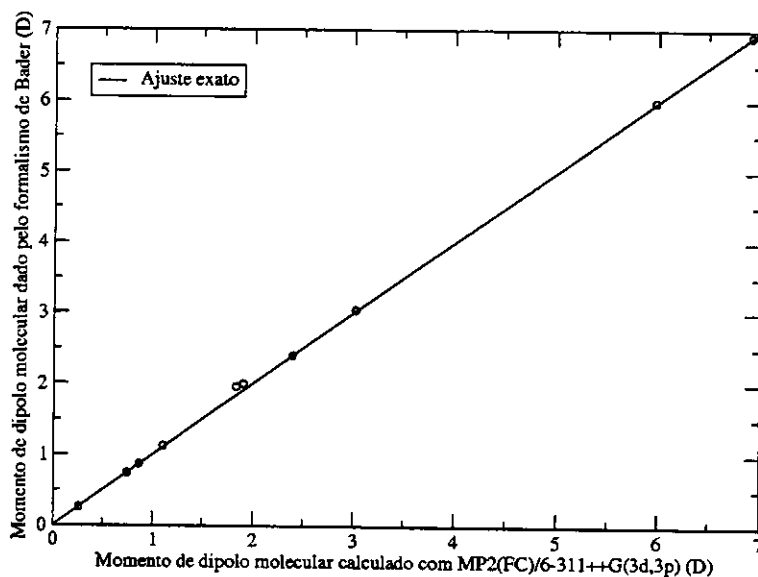


Fig. 24: Módulos do momento de dipolo molecular como obtidos por MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e através das cargas e dipolos atômicos de Bader.

Tabela 44: Fluxos de carga e dipolo para átomos em moléculas diatômicas obtidos com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Moléculas	Átomos ^a	$\partial q_A / \partial z_B$ ($e \text{ \AA}^{-1}$) ^a	$\partial m_{A,z} / \partial z_B$ (e)
H ₂	H	0,000	0,183
HF	H	-0,470	-0,138
	F	0,470	0,082
HCl	H	0,515	0,056
	Cl	-0,515	-0,722
HBr	H	0,580	0,069
	Br	-0,580	-0,820
LiH	H	0,005	0,434
	Li	-0,005	0,005
NaH	H	-0,070	0,405
	Na	0,070	-0,026
CO	C	-1,370	-0,630
	O	1,370	-0,336

^a) O símbolo B refere-se ao átomo na direção positiva do eixo z.

Tabela 45: Fluxos de carga e dipolo para átomos em moléculas triatômicas lineares obtidos com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Moléculas	Átomos ^a	$\partial q_A / \partial z_B (e \text{ \AA}^{-1})^b$			$\partial m_{A,z} / \partial z_B (e)$ ^b			$\partial m_{A,x} / \partial x_B (e)$ ^b		
		<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>
HCN	H	0,795	-0,760	-0,035	0,034	-0,053	0,013	-0,048	0,049	-0,001
	C	-0,715	-2,270	2,985	-0,833	1,934	-1,101	0,167	-0,718	0,551
	N	-0,075	3,025	-2,950	-0,040	1,249	-1,209	-0,030	-0,081	0,112
OCS	O	-1,445	1,260	0,165	-0,569	0,746	-0,180	0,344	-0,402	0,058
	C	2,065	-3,980	1,920	-0,688	-0,045	0,733	0,584	-0,439	-0,145
	S	-0,620	2,725	-2,105	-0,016	-1,529	1,545	-0,009	0,382	-0,380
CO ₂	C	0,000		-1,915	1,487		-0,744	-0,779		0,389
	O	1,200		0,360	0,744		-0,159	-0,447		0,087
	O*	-1,200		1,555	0,744		-0,587	-0,447		0,360
CS ₂	C	0,000		1,915	-1,831		0,916	0,110		-0,055
	S	-2,730		0,410	-1,558		-0,085	0,376		0,012
	S*	2,730		-2,325	-1,558		1,640	0,376		-0,388

^a) O símbolo * refere-se ao átomo na direção positiva do eixo z;

^b) Os índices *i*, *j* e *k* referem-se ao átomo *B* como sendo o primeiro, segundo ou terceiro átomo da coluna 2 de cada molécula.

Tabela 46: Fluxos de carga e dipolo para átomos em moléculas tetratômicas lineares obtidos com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Moléculas	Átomos ^a	$\partial q_A / \partial z_B (e \text{ \AA}^{-1})^b$		$\partial m_{A,z} / \partial z_B (e)$ ^b		$\partial m_{A,x} / \partial x_B (e)$ ^b	
		<i>i</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>k</i>
HCCH	C*	0,590	-0,765	1,117	-0,852	-0,671	0,267
	C	-0,115	-0,055	-0,254	-0,008	0,532	-0,128
	H*	-0,645	0,815	-0,048	0,037	0,061	-0,055
	H	0,170	0,000	0,008	0,000	-0,013	0,006
NCCN	C*	3,025	-2,970	1,413	-1,175	-0,690	0,494
	C	0,040	0,010	-0,206	-0,026	0,213	-0,018
	N*	-3,010	2,960	1,302	-1,244	-0,076	0,093
	N	-0,050	0,000	-0,069	0,011	-0,023	0,005

^a) O símbolo * refere-se ao átomo na direção positiva do eixo z;

^b) Os índices *i* e *k* referem-se ao átomo *B* como sendo o primeiro ou terceiro átomo da coluna 2 de cada molécula.

Tabela 47: Fluxos de carga e dipolo para átomos da água com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Átomos	$\partial q_A / \partial x_B (e \text{ Å}^{-1})^a$		$\partial q_A / \partial z_B (e \text{ Å}^{-1})^a$		$\partial m_{A,z} / \partial x_B (e)^a$		$\partial m_{A,z} / \partial y_B (e)^a$	
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
O	0,000	0,445	1,210	-0,605	-0,196	0,098	0,280	-0,140
H1	0,535	-0,490	-0,605	0,510	0,037	-0,032	0,086	-0,078
H2	-0,535	0,050	-0,605	0,095	0,037	-0,005	0,086	-0,007
Átomos	$\partial m_{A,z} / \partial z_B (e)^a$		$\partial m_{A,x} / \partial x_B (e)^a$		$\partial m_{A,x} / \partial z_B (e)^a$			
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>		
O	-0,061	0,029	0,000	-0,164	0,000	-0,184		
H1	0,095	-0,085	-0,005	0,003	-0,013	-0,013		
H2	0,095	-0,011	0,005	0,000	0,013	-0,026		

*) Os índices *i* e *j* referem-se ao átomo *B* como sendo o primeiro ou segundo átomo da coluna 1.Tabela 48: Fluxos de carga e dipolo para átomos do H₂CO com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Átomos	$\partial q_A / \partial x_B (e \text{ Å}^{-1})^a$			$\partial q_A / \partial z_B (e \text{ Å}^{-1})^a$			$\partial m_{A,z} / \partial x_B (e)^a$			$\partial m_{A,z} / \partial y_B (e)^a$		
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>
C	0,000	0,000	-0,520	1,870	-2,205	0,170	0,482	0,333	-0,407	-0,591	0,433	0,079
O	0,000	0,000	-0,020	-1,485	1,520	-0,020	-0,460	0,344	0,058	-0,309	0,229	0,040
H1	-0,125	-0,075	0,370	-0,195	0,340	-0,185	-0,042	0,032	0,021	-0,008	0,029	-0,038
H2	0,125	0,075	0,165	-0,195	0,340	0,040	-0,042	0,032	-0,013	-0,008	0,029	0,017
Átomos	$\partial m_{A,z} / \partial z_B (e)^a$			$\partial m_{A,x} / \partial x_B (e)^a$			$\partial m_{A,x} / \partial z_B (e)^a$					
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>			
C	0,847	-0,601	-0,124	0,000	0,000	0,397	0,000	0,000	0,235			
O	0,654	-0,497	-0,079	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000	0,064			
H1	-0,034	-0,042	0,053	-0,122	0,082	0,034	-0,071	0,026	0,016			
H2	-0,034	-0,042	0,024	0,122	-0,082	-0,003	0,071	-0,026	-0,032			

*) Os índices *i*, *j* e *k* referem-se ao átomo *B* como sendo o primeiro, segundo ou terceiro átomo da coluna 1.

Tabela 49: Fluxos de carga e dipolo para átomos do CH₄ com o formalismo de Bader e pelo método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).

Átomos	$\partial q_A / \partial x_B (e \text{ Å}^{-1})^a$		$\partial q_A / \partial y_B (e \text{ Å}^{-1})^a$		$\partial q_A / \partial z_B (e \text{ Å}^{-1})^a$		$\partial m_{A,x} / \partial x_B (e)^a$		$\partial m_{A,y} / \partial y_B (e)^a$		$\partial m_{A,z} / \partial z_B (e)^a$	
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,620	0,484	0,143	0,482	0,144	0,482	-0,651
H1	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,335	0,520	-0,038	0,016	-0,038	0,016	0,008	0,037
H2	-0,320	-0,055	0,000	0,000	0,110	0,030	0,003	0,003	-0,038	-0,002	-0,032	0,000
H3	0,160	0,030	-0,275	-0,050	0,110	0,030	-0,029	-0,003	-0,005	0,003	-0,032	0,000
H4	0,160	0,030	0,275	0,050	0,110	0,030	-0,029	-0,003	-0,005	0,003	-0,032	0,000
Átomos	$\partial m_{A,x} / \partial x_B (e)^a$		$\partial m_{A,y} / \partial x_B (e)^a$		$\partial m_{A,z} / \partial y_B (e)^a$		$\partial m_{A,x} / \partial y_B (e)^a$		$\partial m_{A,y} / \partial z_B (e)^a$		$\partial m_{A,z} / \partial z_B (e)^a$	
	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H2	0,000	0,000	-0,016	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,016	0,000	0,000	0,000
H3	-0,018	-0,003	0,008	-0,029	-0,018	-0,003	-0,013	0,051	0,008	0,000	-0,013	0,000
H4	0,018	0,003	0,008	-0,029	0,018	0,003	0,013	-0,051	0,008	0,000	0,013	0,000

^a) Os índices *i* e *j* referem-se ao átomo *B* como sendo o primeiro ou segundo átomo da coluna 1.

Pode-se observar que, em relação às moléculas lineares da Tabela 44, o CO apresenta o maior fluxo de carga, de 1,37 e Å^{-1} . Por outro lado, os hidretos tais como LiH e NaH praticamente não apresentam este tipo de fluxo. O fluxo de carga parece também depender do tamanho da nuvem eletrônica e da polarizabilidade dos átomos que constituem a molécula. Veja o caso do CS₂, onde o fluxo de carga para o deslocamento do carbono é mais de duas vezes o do CO₂. Análise semelhante pode ser feita comparando-se o C₂H₂ com o C₂N₂.

A seguir, com estes fluxos, foram calculados todos os elementos do tensor polar diferentes de zero para os átomos representativos de cada molécula através das eqs. 38 e 39. Os resultados desta análise, juntamente com os elementos do tensor polar calculados analiticamente com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) estão presentes nas Tabelas 50 e 51. Pode-se notar nestas tabelas que o ajuste entre estas duas quantidades é excelente, sendo que os maiores erros, entre 0,055 e 0,082 *e*, ocorrem para alguns elementos do tensor polar do HF, NaH e H₂O.

No caso das moléculas de HF e H₂O, mesmo os seus momento de dipolo moleculares apresentavam os maiores desvios. Isto parece indicar que para estas duas moléculas tanto as quantidades estáticas (carga e dipolo atômico) quanto as dinâmicas (fluxos) apresentam pequenos desvios que podem estar relacionados com a rede de pontos utilizados pelo programa Gaussian na integração numérica das eqs. 35 e 36. Por outro lado, no NaH as propriedades estáticas parecem bem

descritas, visto a satisfatória reprodução do momento de dipolo molecular. Entretanto as propriedades dinâmicas não são tão bem descritas, indicando que a fonte de erro pode ter sido o intervalo utilizado na derivação aproximada dos fluxos.

Tabela 50: Elementos do tensor polar calculados com as cargas e fluxos de carga e dipolo de Bader e analiticamente com o método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) para as moléculas lineares.

Moléculas	Átomos	$p_{xx}^{(A)}$ (e)		$p_{zz}^{(A)}$ (e)	
		MP2	Bader	MP2	Bader
HF	H	0,416	0,444	0,335	0,253
HCl	H	0,180	0,184	0,224	0,228
HBr	H	0,127	0,127	0,117	0,130
LiH	H	-0,776	-0,778	-0,462	-0,462
NaH	H	-0,753	-0,754	-0,558	-0,503
CO	O	-0,047	-0,048	0,503	0,509
HCN	H	0,256	0,257	0,253	0,264
	C	0,050	0,049	-0,392	-0,411
	N	-0,306	-0,306	0,139	0,141
OCS	O	-0,097	-0,099	-1,572	-1,573
	C	0,070	0,065	2,481	2,487
	S	0,027	0,026	-0,909	-0,894
CO ₂	C	0,465	0,465	2,295	2,305
	O	-0,232	-0,232	-1,147	-1,161
CS ₂	C	-0,235	-0,234	2,473	2,477
	S	0,117	0,117	-1,236	-1,250
HCCH	C	-0,209	-0,210	-0,209	-0,229
	H	0,209	0,210	0,209	0,226
NCCN	C	0,261	0,261	-0,194	-0,187
	N	-0,261	-0,262	0,194	0,197

Tabela 51: Elementos do tensor polar calculados com as cargas e fluxos de carga e dipolo de Bader e analiticamente com o método MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) para as moléculas não-lineares.

Moléculas	Átomos	$p_{xx}^{(A)}$ (e)		$p_{yy}^{(A)}$ (e)		$p_{zz}^{(A)}$ (e)		$p_{xz}^{(A)}$ (e)		$p_{yx}^{(A)}$ (e)	
		MP2	Bader	MP2	Bader	MP2	Bader	MP2	Bader	MP2	Bader
H ₂ O	O	-0,526	-0,469	-0,676	-0,708	-0,347	-0,319				
	H1	0,263	0,231	0,338	0,355	0,174	0,159	0,058	0,091	0,066	0,097
H ₂ CO	C	0,758	0,750	0,131	0,131	0,899	0,906				
	O	-0,438	-0,439	-0,321	-0,321	-0,762	-0,774				
	H1	-0,160	-0,153	0,095	0,094	-0,069	-0,071	0,082	0,073	0,144	0,137
CH ₄	C	0,002	-0,008	0,002	-0,016	0,002	-0,003				
	H1	0,060	0,053	0,060	0,047	-0,122	-0,104				

Finalmente, pode-se estudar como as cargas, dipolos atômicos e fluxos do formalismo de Bader são capazes de reproduzir a força exercida por uma partícula carregada sobre átomos de uma molécula. Para tanto observa-se que a energia deste sistema, contendo uma partícula carregada e uma molécula, é dada por

$$U = \sum_i q_i V_i - \sum_i m_i \cdot E_i + \dots, \quad (40)$$

onde a primeira soma representa a contribuição das cargas parciais e a segunda a dos dipolos atômicos. V_i e E_i são, respectivamente, o potencial elétrico e o campo externos sobre o núcleo i .

Tais forças, truncando-se a expansão multipolar até os dipolos atômicos, são dadas então por

$$F_{A,x} = -\partial U / \partial r_{A,x} = q_A E_A + \sum_i (\nabla_{A,x} q_i) V_i + m_A \cdot \nabla_{A,x} E_A + \sum_i (\nabla_{A,x} m_i) \cdot E_i, \quad (41)$$

onde os termos do lado direito da igualdade representam a participação da carga parcial (q), do fluxo de carga (Δq), do dipolo atômico (m) e do fluxo de dipolo (Δm).¹¹²

Todos os termos necessários para o cálculo destas forças já foram obtidos e estão nas Tabelas 42 e 44-49, de forma que testou-se a aplicação da eq. 41 na previsão das forças nas moléculas de HF e CO. A magnitude da carga da partícula utilizada (q_p) foi de +0,1 e , com o fim de reduzir o efeito da polarizabilidade, desde que a força devido aos multipolos estáticos são proporcionais a q_p , enquanto a força devida à polarizabilidade é proporcional a q_p^2 .¹¹²

Dois tipos de arranjo foram estudados, conforme a Fig. 25. Num deles a partícula é colocada no mesmo eixo que contém a molécula, enquanto no outro esta partícula encontra-se perpendicular à

112U. Dinur *J. Phys. Chem.* (1991) 95, 6201.

ligação química. Em termos de distância entre a partícula e a molécula (R_p), analisou-se forças de médio a longo alcance, entre 3,0 e 8,0 Å. Em distâncias menores a expansão multipolar de uma molécula tende a não ser mais válida. Estes resultados são apresentados nas Tabelas 52–55.

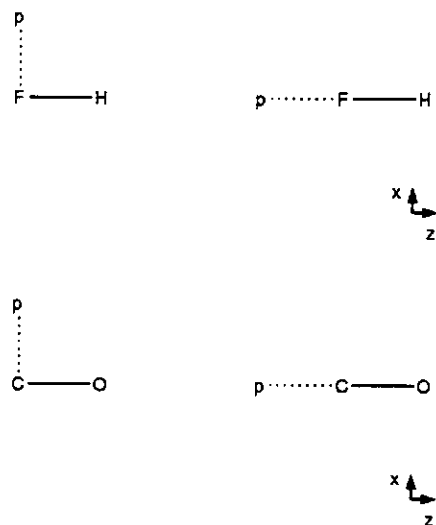


Fig. 25: Arranjos moleculares utilizados no cálculo de forças onde p é uma partícula com carga $+0.1 e$.

Tabela 52: Forças calculadas com MP2(FC)/6–311++G(3d,3p) e prevista por meio dos termos da eq. 41 num arranjo perpendicular entre uma partícula carregada ($+0,1 e$) e a molécula de HF.

R_p (Å)	$F_{H,x}^{teo}$ (u.a.)	$F_{H,x}^q$ (u.a.)	$F_{H,x}^m$ (u.a.)	$F_{H,x}^{\Delta m}$ (u.a.)
3,0	$-1,081 \times 10^{-3}$	$-2,014 \times 10^{-3}$	$-2,9 \times 10^{-5}$	$9,09 \times 10^{-4}$
4,0	$-6,56 \times 10^{-4}$	$-1,199 \times 10^{-3}$	$-1,0 \times 10^{-5}$	$5,14 \times 10^{-4}$
5,0	$-4,36 \times 10^{-4}$	$-7,89 \times 10^{-4}$	-4×10^{-6}	$3,31 \times 10^{-4}$
6,0	$-3,09 \times 10^{-4}$	$-5,56 \times 10^{-4}$	–	$2,30 \times 10^{-4}$
7,0	$-2,30 \times 10^{-4}$	$-4,12 \times 10^{-4}$	–	$1,69 \times 10^{-4}$
8,0	$-1,77 \times 10^{-4}$	$-3,17 \times 10^{-4}$	–	$1,30 \times 10^{-4}$
R_p (Å)	$F_{F,x}^{teo}$ (u.a.)	$F_{F,x}^q$ (u.a.)	$F_{F,x}^m$ (u.a.)	$F_{F,x}^{\Delta m}$ (u.a.)
3,0	$1,340 \times 10^{-3}$	$2,303 \times 10^{-3}$		$-9,09 \times 10^{-4}$
4,0	$7,41 \times 10^{-4}$	$1,295 \times 10^{-3}$		$-5,14 \times 10^{-4}$
5,0	$4,71 \times 10^{-4}$	$8,29 \times 10^{-4}$		$-3,31 \times 10^{-4}$
6,0	$3,26 \times 10^{-4}$	$5,76 \times 10^{-4}$		$-2,30 \times 10^{-4}$
7,0	$2,39 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-4}$		$-1,69 \times 10^{-4}$
8,0	$1,83 \times 10^{-4}$	$3,24 \times 10^{-4}$		$-1,30 \times 10^{-4}$

^{a)} $F_{A,x}^{\Delta q}$ é zero neste arranjo.

Tabela 53: Forças calculadas com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e prevista por meio dos termos da eq. 41 num arranjo colinear entre uma partícula carregada (+0,1 e) e a molécula de HF.

R_p (Å)	$F_{H,z} \text{ teo (u.a.)}$	$F_{H,z}^q \text{ (u.a.)}$	$F_{H,z}^{\Delta q} \text{ (u.a.)}$	$F_{H,z}^m \text{ (u.a.)}$	$F_{H,z}^{\Delta m} \text{ (u.a.)}$
3,0	$4,62 \times 10^{-4}$	$1,350 \times 10^{-3}$	$-1,028 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-5}$	5×10^{-6}
4,0	$3,40 \times 10^{-4}$	$8,57 \times 10^{-4}$	$-6,14 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$-1,5 \times 10^{-5}$
5,0	$2,61 \times 10^{-4}$	$5,92 \times 10^{-4}$	$-4,08 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$-1,8 \times 10^{-5}$
6,0	$2,10 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-4}$	$-2,91 \times 10^{-4}$	6×10^{-6}	$-1,6 \times 10^{-5}$
7,0	$1,74 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-4}$	$-2,18 \times 10^{-4}$	4×10^{-6}	$-1,4 \times 10^{-5}$
8,0	$1,49 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	$-1,69 \times 10^{-4}$	3×10^{-6}	$-1,2 \times 10^{-5}$

R_p (Å)	$F_{F,z} \text{ teo (u.a.)}$	$F_{F,z}^q \text{ (u.a.)}$	$F_{F,z}^{\Delta q} \text{ (u.a.)}$	$F_{F,z}^m \text{ (u.a.)}$	$F_{F,z}^{\Delta m} \text{ (u.a.)}$
3,0	$-8,63 \times 10^{-4}$	$-2,030 \times 10^{-3}$	$1,028 \times 10^{-3}$	$4,86 \times 10^{-4}$	-5×10^{-6}
4,0	$-5,41 \times 10^{-4}$	$-1,295 \times 10^{-3}$	$6,14 \times 10^{-4}$	$2,05 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-5}$
5,0	$-3,75 \times 10^{-4}$	$-8,29 \times 10^{-4}$	$4,08 \times 10^{-4}$	$1,05 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$
6,0	$-2,80 \times 10^{-4}$	$-5,76 \times 10^{-4}$	$2,91 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-5}$
7,0	$-2,21 \times 10^{-4}$	$-4,23 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$
8,0	$-1,81 \times 10^{-4}$	$-3,24 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$

Tabela 54: Forças calculadas com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e prevista por meio dos termos da eq. 41 num arranjo perpendicular entre uma partícula carregada (+0,1 e) e a molécula de CO.

R_p (Å)	$F_{O,x} \text{ teo (u.a.)}$	$F_{O,x}^q \text{ (u.a.)}$	$F_{O,x}^m \text{ (u.a.)}$	$F_{O,x}^{\Delta m} \text{ (u.a.)}$
3,0	$-2,26 \times 10^{-4}$	$2,801 \times 10^{-3}$	$3,71 \times 10^{-4}$	$-3,356 \times 10^{-3}$
4,0	$-1,11 \times 10^{-4}$	$1,715 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$-1,937 \times 10^{-3}$
5,0	$-6,5 \times 10^{-5}$	$1,143 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$-1,256 \times 10^{-3}$
6,0	$-4,3 \times 10^{-5}$	$8,12 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-5}$	$-8,79 \times 10^{-4}$
7,0	$-3,0 \times 10^{-5}$	$6,05 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$-6,48 \times 10^{-4}$
8,0	$-2,3 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-4}$	9×10^{-6}	$-4,98 \times 10^{-4}$

R_p (Å)	$F_{C,x} \text{ teo (u.a.)}$	$F_{C,x}^q \text{ (u.a.)}$	$F_{C,x}^m \text{ (u.a.)}$	$F_{C,x}^{\Delta m} \text{ (u.a.)}$
3,0	$9,4 \times 10^{-5}$	$-3,426 \times 10^{-3}$		$3,356 \times 10^{-3}$
4,0	$6,5 \times 10^{-5}$	$-1,927 \times 10^{-3}$		$1,937 \times 10^{-3}$
5,0	$4,5 \times 10^{-5}$	$-1,233 \times 10^{-3}$		$1,256 \times 10^{-3}$
6,0	$3,3 \times 10^{-5}$	$-8,56 \times 10^{-4}$		$8,79 \times 10^{-4}$
7,0	$2,5 \times 10^{-5}$	$-6,29 \times 10^{-4}$		$6,48 \times 10^{-4}$
8,0	$1,9 \times 10^{-5}$	$-4,82 \times 10^{-4}$		$4,98 \times 10^{-4}$

a) $F_{A,x}^{\Delta q}$ é zero neste arranjo.

Tabela 55: Forças calculadas com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) e prevista por meio dos termos da eq. 41 num arranjo colinear entre uma partícula carregada (+0,1 e) e a molécula de CO.

R_p (Å)	$F_{O,z}^{teo}$ (u.a.)	$F_{O,z}^q$ (u.a.)	$F_{O,z}^{\Delta q}$ (u.a.)	$F_{O,z}^m$ (u.a.)	$F_{O,z}^{\Delta m}$ (u.a.)
3,0	$-1,521 \times 10^{-3}$	$-1,801 \times 10^{-3}$	$3,516 \times 10^{-3}$	$-3,47 \times 10^{-4}$	$-2,510 \times 10^{-3}$
4,0	$-8,90 \times 10^{-4}$	$-1,168 \times 10^{-3}$	$2,134 \times 10^{-3}$	$-1,81 \times 10^{-4}$	$-1,459 \times 10^{-3}$
5,0	$-5,92 \times 10^{-4}$	$-8,19 \times 10^{-4}$	$1,422 \times 10^{-3}$	$-1,06 \times 10^{-4}$	$-9,56 \times 10^{-4}$
6,0	$-4,27 \times 10^{-4}$	$-6,05 \times 10^{-4}$	$1,019 \times 10^{-3}$	$-6,8 \times 10^{-5}$	$-6,75 \times 10^{-4}$
7,0	$-3,28 \times 10^{-4}$	$-4,66 \times 10^{-4}$	$7,66 \times 10^{-4}$	$-4,6 \times 10^{-5}$	$-5,02 \times 10^{-4}$
8,0	$-2,62 \times 10^{-4}$	$-3,69 \times 10^{-4}$	$5,97 \times 10^{-4}$	$-3,2 \times 10^{-5}$	$-3,88 \times 10^{-4}$
R_p (Å)	$F_{C,z}^{teo}$ (u.a.)	$F_{C,z}^q$ (u.a.)	$F_{C,z}^{\Delta q}$ (u.a.)	$F_{C,z}^m$ (u.a.)	$F_{C,z}^{\Delta m}$ (u.a.)
3,0	$1,070 \times 10^{-3}$	$3,426 \times 10^{-3}$	$-3,516 \times 10^{-3}$	$-1,800 \times 10^{-3}$	$2,510 \times 10^{-3}$
4,0	$7,33 \times 10^{-4}$	$1,927 \times 10^{-3}$	$-2,134 \times 10^{-3}$	$-7,60 \times 10^{-4}$	$1,459 \times 10^{-3}$
5,0	$5,22 \times 10^{-4}$	$1,233 \times 10^{-3}$	$-1,422 \times 10^{-3}$	$-3,89 \times 10^{-4}$	$9,56 \times 10^{-4}$
6,0	$3,91 \times 10^{-4}$	$8,56 \times 10^{-4}$	$-1,019 \times 10^{-3}$	$-2,25 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-4}$
7,0	$3,07 \times 10^{-4}$	$6,29 \times 10^{-4}$	$-7,66 \times 10^{-4}$	$-1,42 \times 10^{-4}$	$5,02 \times 10^{-4}$
8,0	$2,49 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-4}$	$-5,97 \times 10^{-4}$	$-9,5 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^{-4}$

A Fig. 26 ilustra as forças exercidas pela partícula sobre os átomos na moléculas de HF. As linhas representam as forças calculadas com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) enquanto os círculos são as forças previstas através da eq. 41.

Pode-se observar que as forças perpendiculares no HF são muito bem descritas pelas cargas, dipolos atômicos e fluxos. Neste tipo de arranjo somente as cargas e fluxos de dipolo mostram uma contribuição significativa para as forças, conforme a Tabela 52. A participação dos dipolos atômicos é desprezível devido ao produto escalar (eq. 41), o qual é zero no caso do flúor e muito pequeno no do hidrogênio. Além disto, o fluxo de carga para o deslocamento de um átomo na direção x é zero para sistemas lineares.

Já no caso das forças colineares para o HF, a concordância obtida é um pouco menor. Entretanto, neste arranjo vários termos são importantes incluindo, muito provavelmente, alguns dos termos ignorados pela truncagem da expansão multipolar aos dipolos atômicos. No caso do HF estes termos desprezados parecem não ser muito significativos visto que, mesmo assim, o ajuste dos pontos com relação às curvas é ainda satisfatório.

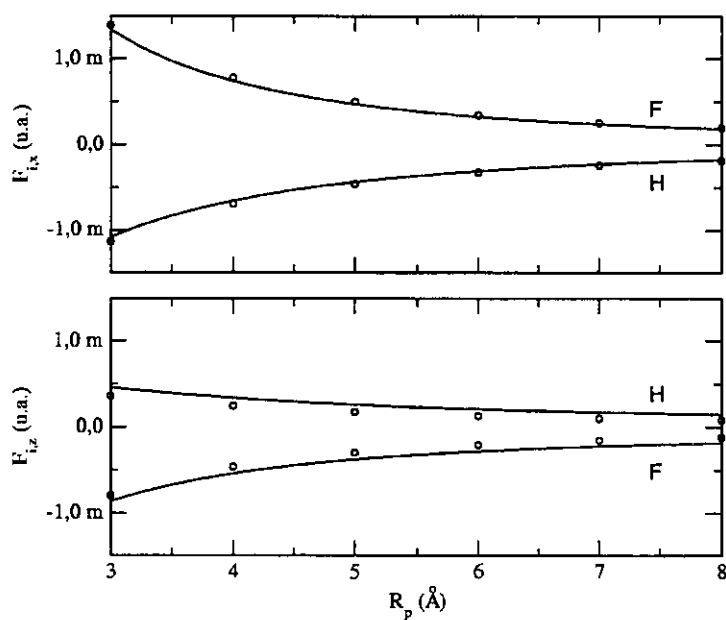


Fig. 26: Forças exercidas por uma partícula carregada (+0,1 e) sobre a molécula de HF (m=mili).

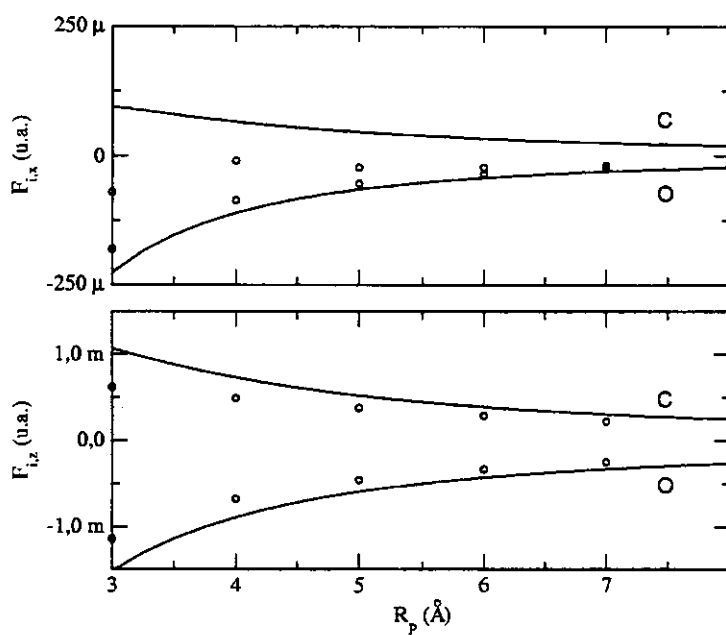


Fig. 27: Forças exercidas por uma partícula carregada (+0,1 e) sobre a molécula de CO (m=mili, μ=micro).

A Fig. 27 apresenta as forças sobre a molécula de CO. As forças perpendiculares são muito reduzidas quando comparadas com o HF, note-se as escalas usadas nas Figs. 26 e 27. Entretanto, como as cargas parciais no CO são muito mais significativas do que as cargas no HF e geram forças em sentido contrário à força total (Tabela 54), é lógico esperar que os demais multipolos contrabalancem e finalmente superem esta contribuição das cargas numa espécie de ajuste fino.

Assim, esta situação é um exemplo de caso onde a contribuição de outros multipolos atômicos ignorados na eq. 41 (quadrupolos, octupolos, etc) seria importante. Além do mais, qualquer pequeno erro nos multipolos calculados provindos ou da integração numérica do método de Bader ou das derivadas aproximadas dos fluxos seria decisivo aqui. Em vista de tudo isto, é aceitável o ajuste observado entre os pontos e as curvas das forças perpendiculares na Fig. 27.

As forças colineares no CO, por outro lado, são previstas com uma qualidade comparável ao caso do HF. Entretanto, em vista do que foi discutido anteriormente nesta molécula, outros multipolos atômicos, além dos aqui considerados, e seus fluxos devem apresentar uma magnitude maior que os esperados para o HF.

Em resumo, o HF parece se comportar como uma molécula muito mais próxima de um sistema iônico, com pequenos fluxos, do que a molécula de CO (veja a Tabela 44). Então, parece muito plausível a hipótese de que a série da expansão de multipolos atômicos apresenta uma convergência muito mais rápida para o HF em relação ao CO.

Esses resultados de previsão de forças com o formalismo de Bader são importantes pois modelos que utilizam somente cargas pontuais não conseguem reproduzir a anisotropia observada no caso de forças colineares em comparação com as perpendiculares. No estudo das forças novamente é importante introduzir o conceito de fluxos, os quais tem participação decisiva na interação entre moléculas e partículas carregadas. Um dos outros únicos formalismos até agora capaz de reproduzir estas forças foi o definido por Dinur e Hagler.^{85,87,112,113}

113U. Dinur *J. Comput. Chem.* (1991) **12**, 469.

6.4 O formalismo de Bader e as invariantes do tensor polar

É interessante notar que as eqs. 38 e 39 apresentam uma situação na qual as derivadas médias do momento dipolar podem ser dadas em função de termos como cargas e fluxos do formalismo de Bader. Já era sabido durante algum tempo que estas derivadas contém uma mistura de termos envolvendo carga estática e contribuições dinâmicas.^{82,83,84}

Assim, as derivadas médias do momento dipolar podem ser escritas como

$$\bar{p}_A = q_A + \frac{1}{3} \left(\sum_i x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_A} + \sum_i y_i \frac{\partial q_i}{\partial y_A} + \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,y}}{\partial y_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_A} \right), \quad (42)$$

onde estes somatórios são termos envolvendo quantidades das eqs. 38 e 39.

No caso de uma molécula linear é sempre possível orientar o sistema sobre um eixo cartesiano, neste caso o eixo z, de forma que

$$\bar{p}_A = q_A + \frac{1}{3} \left(\sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_A} + 2 \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_A} \right). \quad (43)$$

Além disto, a anisotropia deste sistema linear é dada por

$$\beta_A^2 = \left(\sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_A} + \sum_i \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_A} - \sum_i \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_A} \right)^2. \quad (44)$$

Desta maneira o fato de um átomo apresentar pequena ou grande anisotropia, em sistemas lineares como os das eqs. 43 e 44, é uma questão de diferença entre fluxos na direção x e z. Pode-se notar que a participação do dipolo atômico estático na anisotropia destes sistemas é dado pelo terceiro termo do lado direito da igualdade na eq. 44, que representa a variação nos dipolos atômicos durante o movimento de rotação. Os outros dois termos representam o fluxo de carga e o fluxo de dipolo durante o estiramento.

Além disto, observado-se a eq. 39 é possível compreender a dificuldade encontrada em aplicar o método de determinação de dipolos atômicos proposto neste trabalho no item 6.2 para outros sistemas além de moléculas lineares. Isto ocorre porque quando os elementos fora da diagonal do tensor polar são diferentes de zero é necessário determinar, simultaneamente, os dipolos atômicos e seus fluxos.

7 Conclusões

Pode-se concluir que os cálculos quânticos constituem uma ferramenta poderosa para a análise de espectros de infravermelho. Estes cálculos permitiram separar as intensidades das bandas fundamentais sobrepostas da molécula de CH_3NC , que foram assim utilizadas na determinação de seu tensor polar. Então, o método de análise de componentes principais foi usado para escolher os sinais das derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas normais e também para julgar a qualidade das diferentes separações estudadas.

Adicionalmente, foi mostrado que os dados de tensor polar obtidos carregam uma grande parcela de informação sobre a densidade eletrônica molecular. Isto pode ser ressaltado pelas correlações encontradas entre energias de ionização de camadas internas e derivadas médias do momento dipolar para uma ampla variedade de átomos. Além disto, a interpretação dos parâmetros do modelo de Siegbahn é baseada em quantidades físicas facilmente compreendidas, como número atômico e raios de valência. Assim, as derivadas médias provaram ser consistentes com cargas atômicas parciais.

Isto levou à proposição de um modelo para obtenção de dipolos atômicos, utilizando as derivadas médias como estimativas de cargas. O método proposto é perfeitamente aplicável em moléculas lineares, mas apresenta limitações nos demais sistemas. Isto ocorre porque existem fluxos de dipolo que devem ser determinados conjuntamente com os dipolos em tais casos.

Por outro lado, tornou-se clara a importância de termos como dipolos atômicos e fluxos na representação da distorção da nuvem eletrônica molecular sob movimentos de vibração. O formalismo de átomos em moléculas de Bader fornece uma maneira alternativa de interpretar e entender melhor a partição das derivadas do momento dipolar entre suas parcelas estáticas e dinâmicas. Tais quantidades representam de maneira satisfatória as forças exercidas por uma partícula carregada sobre uma molécula, o que é impossível num método baseado somente em cargas atômicas.

Finalmente, como durante muito tempo os químicos procuraram criar modelos para reatividade envolvendo somente cargas parciais e dada a importância dos dipolos atômicos na representação do potencial eletrostático ao redor da molécula, pode-se concluir que estes dipolos devem ser incluídos em tais estudos. Além disto, a escolha dos sistemas moleculares a serem tratados desta maneira mais rigorosa poderia basear-se em quantidades experimentais como a anisotropia de tensor polar.

8 Estudos futuros

- 1) Verificação da possível participação dos dipolos atômicos e fluxos no modelo potencial de Siegbahn;
- 2) Extensão do método de obtenção de dipolos atômicos para sistemas não-lineares;
- 3) Cálculo de forças através das quantidades do formalismo de Bader para uma gama maior de moléculas;
- 4) Criação de modelos para reatividade química envolvendo cargas e dipolos atômicos;
- 5) Geração e teste de modelos não-rígidos envolvendo cargas, dipolos atômicos e seus fluxos em simulações de sistemas líquidos;
- 6) Obtenção de momentos de segunda ordem atômicos com o formalismo de Bader.

Referências bibliográficas

- [1] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hendman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, *ESCA Applied to Free Molecules*, North Holland: Amsterdam (1969). 1
- [2] R. Larsson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1981) **24**, 37. 1
- [3] B. Folkesson, R. Larsson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1981) **26**, 157. 1
- [4] P. Sundberg, C. Anderson, B. Folkesson, R. Larsson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988) **46**, 85. 1
- [5] P. Sundberg, R. Larsson, B. Folkesson *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988) **46**, 19. 1
- [6] C. Sleight, A.P. Pijpers, A. Jasper, B. Coussens, R.J. Meier *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1996) **77**, 41. 1
- [7] A.R. Zanatta, I. Chambouleyron *Solid State Commun.* (1995) **95**, 207. 1
- [8] T.D. Thomas *J. Am. Chem. Soc.* (1970) **92**, 4184. 1
- [9] B.B. Neto, I.S. Scarminio, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1988) **89**, 1887. 1
- [10] B.B. Neto, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1990) **94**, 1764. 1
- [11] P.H. Guadagnini, A.E. de Oliveira, B.B. Neto, R.E. Bruns *J. Am. Chem. Soc.* (1997) **119**, 4224. 2
- [12] A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *J. Phys. Chem. A* (1999) **103**, 4918. 2
- [13] J. Cioslowski *J. Am. Chem. Soc.* (1989) **111**, 8333. 2
- [14] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford (1990). 2
- [15] R.F.W. Bader *Acc. Chem. Res.* (1985) **18**, 9. 2
- [16] C.M. Breneman, K.B. Wiberg *J. Comput. Chem.* (1990) **11**, 361. 2
- [17] R.S. Mulliken *J. Chem. Phys.* (1955) **23**, 1833. 2
- [18] R.S. Mulliken *J. Chem. Phys.* (1962) **36**, 3428. 2
- [19] R.L.A. Haiduke, A.E. de Oliveira, R.E. Bruns *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (2000) **107**, 211. 2
- [20] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Batz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery *J. Comput. Chem.* (1993) **14**, 1347. 4
- [21] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Pittsburgh PA, 1998. 4
- [22] W.T. King, In *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, W.B. Person and G. Zerbi, Eds.; Elsevier: Amsterdam (1982). 5
- [23] J. Overend, In *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, M. Davis, Ed.; Elsevier: Amsterdam (1963). 5
- [24] W.B. Person, J.H. Newton *J. Chem. Phys.* (1974) **61**, 1040. 5
- [25] J.F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* (1961) **A57**, 81. 5
- [26] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York (1955). 5
- [27] M.J. Youngquist, B. Crawford Jr., J. Overend *J. Phys. Chem.* (1979) **83**, 2638. 7
- [28] Y. Koga, S. Kondo, T. Nakanaga, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1979) **71**, 2404. 7
- [29] D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: New York (1997–1998). 7
- [30] K. Tanabe, S. Saeki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1974) **47**, 1847. 9
- [31] L. Nemes, J.L. Duncan, I.M. Mills *Spectrochim. Acta Part A* (1967) **23**, 1803. 9
- [32] A.B.M.S. Bassi, *Tese de doutorado*, UNICAMP: Campinas (1975). 9
- [33] H.P. Martins Fº, J.B.L. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 11357. 14
- [34] J. Herranz, R. del Cieva, J. Morcillo *An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.* (Madrid) (1959) **A55**, 69. 14

- [35] W.B. Person, S.K. Rudys, J.H. Newton *J. Phys. Chem.* (1975) **79**, 2525. 14
- [36] W.G. Golden, D. Horner, J. Overend *J. Chem. Phys.* (1978) **68**, 964. 14
- [37] J. Morcillo, L.J. Zamarano, J.M.V. Heredia *Spectrochim. Acta Part A* (1966) **22**, 1969. 14
- [38] P. Varanasi, F.K. Ko *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1977) **17**, 385. 14
- [39] P. Varanasi, S. Chudamani *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1988) **39**, 193. 14
- [40] Z. Li, P. Varanasi *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1994) **52**, 137. 14
- [41] R. Names, P.M. Silvaggio, R.W. Boese *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (1980) **23**, 211. 14
- [42] A. Goldman, F.S. Bonomo, D.G. Murray *Ap. Opt.* (1976) **15**, 2305. 14
- [43] M. Khlifi, P. Paillous, P. Bruston, F. Raulin *Icarus* (1996) **124**, 318. 22
- [44] Y. Hase, *NCT6: Normal Coordinate Treatment Package (Version 6)*, Universidade Estadual de Campinas, 1994. 23
- [45] T. Shimanouchi, I. Suzuki *J. Chem. Phys.* (1965) **42**, 296. 23
- [46] S.N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy *J. Chem. Phys.* (1953) **21**, 308. 26
- [47] A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *J. Phys. Chem. A* (2000) **104**, 5320. 28
- [48] P.S. Bagus *Phys. Rev.* (1965) **139**, A619. 30
- [49] P.S. Bagus, D. Coolbaugh, S.P. Kowalczyk, G. Pacchioni, F. Parmigiani *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* (1990) **51**, 69. 30
- [50] M. Boman, H.A. Ågren, S. Stafström *J. Phys. Chem.* (1995) **99**, 16597. 30
- [51] Ghosh, K. Pradip, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York (1983). 30
- [52] W.D. Jolly, K.D. Bombem, C.J. Eyerman *At. Data Nucl. Data Tables* (1984) **31**, 433. 32
- [53] A.E. de Oliveira, *Tese de doutorado*, UNICAMP: Campinas (1999). 32
- [54] R.L.A. Haiduke, *Dissertação de mestrado*, UNICAMP: Campinas (1999). 32
- [55] B.B. Neto, M.N. Ramos, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1986) **85**, 4515. 33
- [56] W.B. Person, K.G. Brown, D. Steele, D. Peters *J. Phys. Chem.* (1981) **85**, 1998. 33
- [57] R.E. Bruns, K.G. Brown *J. Chem. Phys.* (1978) **68**, 880. 33
- [58] H.P. Martins Fº, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (1997) **53**, 2115. 33
- [59] C. Castiglioni, M. Gussoni, G. Zerbi *J. Chem. Phys.* (1985) **82**, 3534. 33
- [60] A.E. de Oliveira, P.H. Guadagnini, R. Custódio, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1998) **102**, 4615. 34
- [61] R.E. Bruns, A.B.M.S. Bassi *J. Chem. Phys.* (1978) **68**, 5448. 34
- [62] A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (2000) **56**, 1329. 34
- [63] H.P. Martins Fº, A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (2001) **57**, 255. 34
- [64] R.E. Bruns, A.B.M.S. Bassi *J. Chem. Phys.* (1976) **64**, 3053. 34
- [65] R.O. Kagel, D.L. Powell, M.J. Hopper, J. Overend, M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1984) **88**, 521. 34
- [66] H.P. Martins Fº, P.H. Guadagnini *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1999) **464**, 171. 34
- [67] M.J. Hopper, J. Overend, M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1983) **79**, 19. 35
- [68] A.E. de Oliveira, R.E. Bruns *Spectrochim. Acta A* (1999) **55**, 2215. 35
- [69] P. Politzer, R.G. Parr *J. Chem. Phys.* (1976) **64**, 4634. 47
- [70] R.J. Boyd *J. Chem. Phys.* (1977) **66**, 356. 47
- [71] H. Semat, *Introduction to Atomic and Nuclear Physics*, Reinhart and Company, Inc: New York (1954). 49
- [72] U. Gelius, *Physika Scripta* (1974) **9**, 133. 50
- [73] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3th Ed., Cornell University Press: New York (1960). 50
- [74] J.A. Pople, D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill: USA (1970). 50
- [75] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley: Reading, MA (1969); pp 8-1. 52
- [76] K.B. Wiberg, P.R. Rablen *J. Comp. Chem.* (1993) **12**, 1504. 54
- [77] G.G. Hall, C.M. Smith *Int. J. Quantum Chem.* (1992) **42**, 1237. 54

- [78] U. Dinur *Chem. Phys. Lett.* (1990) **166**, 211. 54
- [79] W. Qian, S. Krimm *J. Phys. Chem.* (1996) **100**, 14602. 54
- [80] W. Qian, S. Krimm *J. Phys. Chem. A* (2001) **105**, 5046. 54
- [81] K. Palmo, S. Krimm *J. Comp. Chem.* (1998) **19**, 754. 54
- [82] W.T. King, G.B. Mast *J. Chem. Phys.* (1976) **80**, 2521. 55
- [83] M.M.C. Ferreira *J. Phys. Chem.* (1990) **94**, 3220. 55
- [84] C.H. Choi, M. Kertesz *Chem. Phys. Lett.* (1996) **263**, 697. 55
- [85] U. Dinur, A.T. Hagler *J. Chem. Phys.* (1989) **91**, 2949. 55
- [86] U. Dinur, A.T. Hagler *J. Chem. Phys.* (1989) **91**, 2959. 55
- [87] U. Dinur, A.T. Hagler *J. Comp. Chem.* (1995) **16**, 154. 55
- [88] I.S. Scarminio, B.B. Neto, A.E. de Oliveira, R.L.A. Haiduke, R.E. Bruns *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (2001) **539**, 149. 56
- [89] J.H. Newton, W.B. Person *J. Chem. Phys.* (1976) **64**, 3036. 57
- [90] E. Suto, H.P. Martins Fº, R.E. Bruns *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1993) **282**, 81. 57
- [91] S. Kondo, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1982) **76**, 809. 57
- [92] E. Suto, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 9716. 57
- [93] K. Kim, W.T. King *J. Chem. Phys.* (1980) **73**, 5581. 57
- [94] D.I. Brown, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1982) **76**, 821. 57
- [95] S. Kondo, T. Nakagana, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1980) **73**, 5409. 57
- [96] S. Kondo, S. Saeki *J. Chem. Phys.* (1981) **74**, 6603. 57
- [97] S. Kondo, Y. Koga, T. Nakagana, S. Saeki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1983) **56**, 416. 57
- [98] H.P. Martins Fº, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* (1993) **97**, 4354. 57
- [99] H.P. Martins Fº, J.B.L. Oliveira, R.E. Bruns *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1995) **335**, 113. 57
- [100] E. Suto, M.M.C. Ferreira, R.E. Bruns *J. Comput. Chem.* (1991) **12**, 885. 57
- [101] K. Kim, W.T. King *J. Chem. Phys.* (1984) **80**, 978. 57
- [102] Y. Koga, S. Kondo, S. Saeki, W.B. Person *J. Phys. Chem.* (1984) **88**, 3152. 57
- [103] J.H.G. Bode, W.M.A. Smit, T. Visser, H.D. Verkruijsse *J. Chem. Phys.* (1980) **72**, 6560. 57
- [104] P.L. Polavarapu, B.A. Hess Jr., L.J. Schaad *J. Mol. Spectrosc.* (1985) **109**, 22. 57
- [105] I.W. Levin, R.A.R. Pearce *J. Chem. Phys.* (1978) **69**, 2196. 57
- [106] R.O. Kagel, D.L. Powell, J. Overend, M.N. Ramos, A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns *J. Chem. Phys.* (1982) **77**, 1099. 57
- [107] P. Jona, M. Gussoni, G. Zerbi *J. Phys. Chem.* (1981) **85**, 2210. 57
- [108] W.T. King, G.B. Mast, P.P. Blanchette *J. Chem. Phys.* (1972) **56**, 4440. 64
- [109] T.M. Reed, K.E. Gubbins, *Applied statistical mechanics: thermodynamic and transport properties of fluids*, McGraw-Hill:USA (1973). 67
- [110] C.G. Gray, K.E. Gubbins, *Theory of molecular fluids: v. 1 fundamentals*, Clarendon Press: Oxford (1984). 67
- [111] R.F.W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M.T. Carrol, P.J. MacDougall, K.B. Wiberg *J. Chem. Phys.* (1987) **87**, 1142. 73
- [112] U. Dinur *J. Phys. Chem.* (1991) **95**, 6201. 82
- [113] U. Dinur *J. Comput. Chem.* (1991) **12**, 469. 87

Anexo A

Para investigar-se a qualidade das funções de base 6-311++G(3d,3p) utilizadas nos cálculos das cargas GAPT com o método MP2(FC) foram realizados cálculos com funções projetadas para incluir correlação eletrônica do tipo aug-cc-pVTZ em algumas moléculas, conforme pode-se ver na Tabela 56.

Através da análise dos valores na Tabela 56 pode-se verificar que as derivadas calculadas com qualquer das funções de base utilizadas apresentam um ajuste satisfatório com relação aos dados experimentais. Assim, apesar de algumas conhecidas deficiências da base de Pople 6-311++G(3d,3p), seus resultados são de qualidade comparável aos obtidos com a base aug-cc-pVTZ. Isto pode ser devido ao fato de ambas as funções aqui comparadas serem bastante extensas.

Tabela 56: Valores das derivadas médias do momento de dipolo experimentais⁴⁷ e calculados com o método MP2(FC) e funções de base do tipo 6-311++G(3d,3p) e aug-cc-pVTZ (unidades de e).

<i>Molécula</i>	<i>Átomo</i>	<i>6-311++G(3d,3p)</i>	<i>aug-cc-pVTZ</i>	<i>experimental</i>
CH ₄	C	0,002	0,134	0,016
	H	0,000	-0,073	-0,004
CF ₄	C	2,040	2,042	2,049
	F	-0,510	-0,511	-0,512
CH ₃ Cl	C	0,278	0,272	0,277
	H	-0,001	0,001	-0,002
	Cl	-0,275	-0,276	-0,271
CF ₃ Cl	C	1,863	1,868	1,907
	F	-0,539	-0,538	-0,590
	Cl	-0,246	-0,255	-0,139
CH ₂ CH ₂	C	-0,069	-0,073	-0,055
	H	0,034	0,036	0,027
COF ₂	C	1,606	1,597	1,514
	F	-0,516	-0,512	-0,483
	O	-0,574	-0,574	-0,549
CO	C	0,136	0,136	0,228
	O	-0,136	-0,136	-0,228
OCS	C	0,873	0,858	0,849
	O	-0,588	-0,579	-0,581
	S	-0,285	-0,280	-0,268
HCN	C	-0,097	-0,096	-0,041
	H	0,255	0,255	0,231
	N	-0,157	-0,159	-0,189
HCCH	C	-0,209	-0,209	-0,201
	H	0,209	0,209	0,201

Anexo B

Com o fim de estudar o comportamento anômalo do CO_2 , CS_2 e OCS frente à outras moléculas contendo carbono em hibridização sp , em relação ao modelo de Siegbahn, foram efetuados cálculos de energia de Koopmans com HF/6-311++G(3d,3p) e cargas GAPT com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p) nas moléculas de FCN, HCNO, OCCCO, H_2CCO , HNCO e HNCS, conforme encontra-se na Tabela 57. Estas moléculas foram escolhidas por apresentarem átomos de carbono em hibridização sp que provavelmente possuiriam cargas atômicas capazes de ampliar a faixa de cargas e energias estudada até então.

Os cálculos foram necessários visto que o número de derivadas médias experimentais do momento de dipolo envolvendo átomos de carbono sp é reduzido, não permitindo uma abordagem em termos de dados experimentais. Assim, as moléculas que poderiam ser úteis para este tipo de análise não possuem dados completos de intensidades fundamentais do espectro infravermelho.

Tabela 57: Energias de Koopmans, obtidas com HF/6-311++G(3d,3p), cargas GAPT e potencial dos átomos vizinhos, obtidos com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p), para algumas moléculas contendo carbonos sp .

<i>Moléculas</i>	<i>$E_{C,1s(Koop)}$ (eV)</i>	<i>q_c (e)</i>	<i>V (eV)</i>
FCN	310,36	0,491	-5,75
HCNO	308,13	-0,568	11,71
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$	309,90	0,856	-11,19
HNCS	310,01	0,960	-12,87
HNCO	310,55	1,173	-16,75
OC*CCO	311,25	1,380	-18,31
OCC*CO	306,50	-1,182	21,83

A partir destes dados, juntamente com outros previamente estudados,¹⁹ foi elaborada a Fig. 28, na qual os pontos são divididos entre átomos de carbono sp que apresentam ligações triplas e simples e outros que apresentam somente ligações duplas. Nota-se que existe uma separação entre os dois grupos, ou seja, além da hibridização e da presença de aromaticidade, o tipo de ligação química parece também ser um dos fatores dos quais o modelo de Siegbahn é dependente. Desta forma, o comportamento anômalo do CO_2 , CS_2 e OCS seria devido ao fato destas moléculas pertencerem a um grupo distinto de moléculas, com relação ao modelo potencial de Siegbahn.

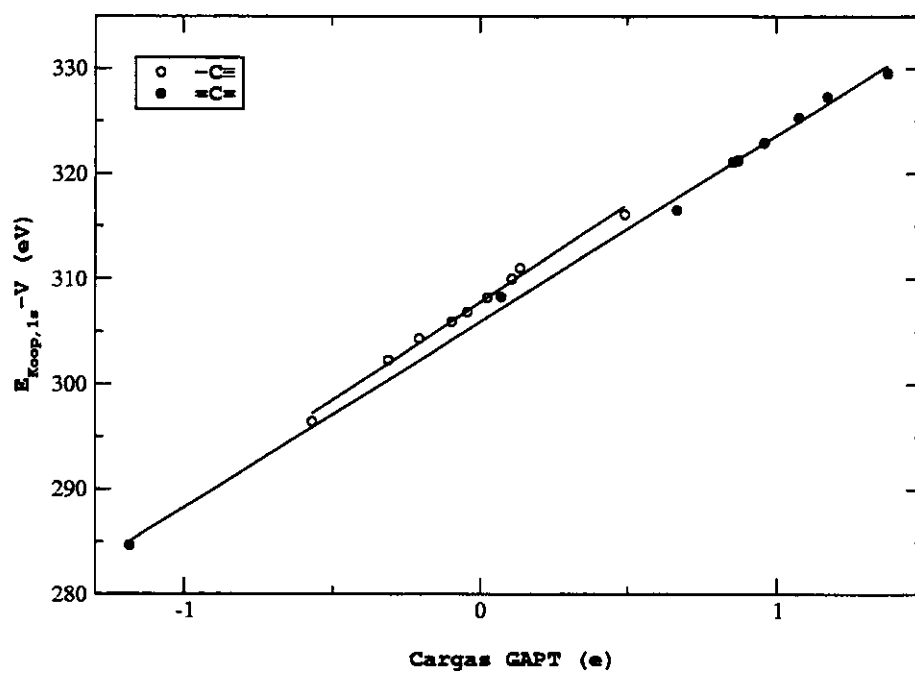


Fig. 28: Energias de Koopmans, obtidas com HF/6-311++G(3d,3p), corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT, calculadas com MP2(FC)/6-311++G(3d,3p).