

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



1150055291



IQ

T/UNICAMP B644m

Método de Correção de Frequências e Intensidades Vibracionais por Fatores de Escala para Grupos Característicos

Cleber Nogueira Borges
Orientador: Roy Edward Bruns
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas

Fevereiro - 2003

UNIDADE	ICQ	
Nº CHAMADA	124103	
V	EX	
TOMPO 301	5529.1	
PROG.	16.124103	
C	☐	D ☒
PREÇO	R\$ 11,00	
DATA	15/08/03	
Nº CPD		

700109617-5

BIBID 300658

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

B644m

Borges, Cleber Nogueira

Método de correção de freqüências e intensidades vibracionais por fatores de escala para grupos característicos / Cleber Nogueira Borges. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Roy Edward Bruns.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Frequências vibracionais teóricas.
2. Intensidades vibracionais teóricas. 3. Fatores de escala. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família por todo apoio que me deram durante o período do curso de mestrado.

Ao Prof. Roy Edward Bruns pela orientação neste trabalho e por toda atenção dispensada.

Ao colega de grupo Roberto L. Haiduke pelo companheirismo e auxílio prestado em assuntos relacionados a esta dissertação.

Ao CNPq pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro.

A todos amigos que contribuíram para a minha formação profissional e humana.

RESUMO

Título: Método de Correção de Frequências e Intensidades Vibracionais por Fatores de Escala para Grupos Característicos

Autor: Cleber Nogueira Borges.

Orientador: Roy Edward Bruns

Palavras-chave: Fatores de escala, frequências, intensidades

A exatidão das estimativas teóricas de intensidades e frequências experimentais no infravermelho é limitada por diversos fatores. Um método para calcular fatores de escala de grupos característicos é proposto aqui. Fatores de escala para as intensidades e frequências vibracionais de grupos característicos para três moléculas pequenas de referência: HCN , C_2H_2 e C_2H_6 foram obtidos de resultados experimentais conhecidos e valores teóricos calculados. Estes fatores foram aplicados às frequências das moléculas maiores: HC_3N , C_4H_2 , C_6H_2 , C_2N_2 , C_4N_2 e C_6N_2 . Além disso, fatores foram também aplicados às intensidades teóricas do HC_3N . Melhor concordância entre frequências vibracionais teóricas escaladas e seus valores experimentais correspondentes foi obtida pelo método proposto para os estiramentos C-H, $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$ do que a determinada usando a técnica do cálculo da média relatada recentemente na literatura. Entretanto a técnica do cálculo da média fornece estimativas com maior exatidão para frequências de deformação. Isto pode ser explicado pelo fato de que as deformações, ao contrário dos estiramentos, não são bons grupos característicos, pois sua forma varia muito entre moléculas diferentes. Os fatores de escala aplicados às intensidades foram menos eficazes em corrigir os valores teóricos. Além disso, estudos usando a análise de componentes principais na correção das intensidades não parecem promissores.

ABSTRACT

Title: Group Characteristic Scale Factor Correction Method of Vibrational Frequencies and Intensities.

Author: Cleber Nogueira Borges.

Thesis Advisor: Roy Edward Bruns

Key words: Scale factors, frequencies, intensities

The accuracy of theoretical estimates of experimental frequencies and infrared intensities is limited by several factors. Here a method for calculating group characteristic scale factors is proposed. Scale factors for the vibrational frequencies and intensities of characteristic group for three small reference molecules: HCN, C₂H₂ and C₂H₆ are obtained from know experimental results and calculated theoretical values. These escale factors were applied to frequencies of larger molecules: HC₃N, C₄H₂, C₆H₂, C₂N₂, C₄N₂ and C₆N₂. Furthermore scale factors were applied also to the theoretical intensities of HC₃N. Better agreement between scaled theoretical vibrational frequencies and their corresponding experimental values were obtained by proposed method for the C-H, C≡C and C≡N stretches than are determine using averaged technique recently reported in the literature. However the averaged technique provides more accurate estimates for bending frequencies. This can be explained by the fact of that the bending, in contrast of the stretchings, are not good characteristic groups, therefore its form varies very between different molecules. The scale factors applied to intensities were less effective in correcting theoretical values. Furthermore studies using principal component analysis for correcting intensities does not seems promising.

CURRICULUM VITAE

1-Dados pessoais:

Cleber Nogueira Borges.

Endereço: Rua Carlos Diniz Leitão, 289, CEP: 13084-310.

Barão Geraldo, Campinas, SP.

Sexo: Masculino Estado Civil: Solteiro.

Nascimento: 20/07/1977

E-mail: cborges@iqm.unicamp.br

Telefone Residencial: (19) 3249-2948.

2-Histórico Escolar:

1º e 2º Grau:

1985-1987: Escola Estadual “Gomes da Silva”

1988-1994: Escola Estadual “Maestro Josino de Oliveira”.

1995: Colégio Objetivo – Unidade Frutal

Graduação:

1996-2000: UFU-Universidade Federal de Uberlândia.

Curso: Licenciatura e Bacharelado em Química

Uberlândia-MG

3-Idiomas:

Inglês: Nível: Intermediário.

4-Iniciação Científica:

Título: “Síntese de Modelos de Lignina”.

Período: janeiro/97 a julho/98

Local: UFU-Universidade Federal de Uberlândia

Orientador: Welington de Oliveira Cruz

Área: Química Orgânica

Objetivo: desenvoltura e domínio de técnicas laboratoriais.

Participação como aluno bolsista do projeto de pesquisa financiado pelo órgão de fomento FAPEMIG no período de julho/98 a julho/99.

5-Cursos Extracurriculares:

- Introdução ao sistema operacional UNIX
 - Introdução à Química Computacional
 - Introdução ao FORTAN-90
 - Introdução ao Matlab
 - Introdução à Dinâmica Molecular
- Cursos ministrados pelo CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho)

6-Trabalho apresentado em Congresso e/ou Reuniões Científicas:

Borges, C. N., Bruns, R. E.

A CHARACTERISTIC GROUP SCALE FACTOR METHOD FOR CALCULATING VIBRATIONAL FREQUENCIES In: XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2001, Caxambu.

XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica - Livro de resumos. , 2001.

Palavras-chave: Fatores de escala, Frequências.

Áreas do conhecimento: Química, Química Teórica.

7-Conhecimentos em Informática:

Domínio do ambiente operacional WINDOWS 95/98 e pacote de programas MS-OFFICE (Word, Excel e PowerPoint).

Conhecimento introdutório: sistema operacional LINUX, linguagem de programação FORTRAN e PASCAL.

ÍNDICE ANALÍTICO

<i>1-INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>2- MÉTODOS TEÓRICOS</i>	<i>5</i>
<i>2.1- DESCRIÇÃO CONCISA DOS MÉTODOS TEÓRICOS.....</i>	<i>5</i>
<i>2.1.1- O MÉTODO HF.....</i>	<i>5</i>
<i>2.1.2- O MÉTODO MP2.....</i>	<i>8</i>
<i>2.1.3- O MÉTODO B3LYP.....</i>	<i>10</i>
<i>2.2- FUNÇÕES DE BASE</i>	<i>12</i>
<i>3-MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS</i>	<i>14</i>
<i>3.1-PLANEJAMENTO FATORIAL.....</i>	<i>14</i>
<i>3.2-ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS</i>	<i>16</i>
<i>3.3 -ANÁLISE POR AGRUPAMENTOS HIERÁRQUICOS</i>	<i>20</i>
<i>4-FATORES DE ESCALA.....</i>	<i>24</i>
<i>4.1-FATORES DE ESCALA PARA FREQUÊNCIAS DE GRUPOS CARACTERÍSTICOS</i>	<i>24</i>

4.2-FATORES DE ESCALA PARA INTENSIDADES DE GRUPOS CARACTERÍSTICOS	25
5-RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1-CÁLCULOS TEÓRICOS DE FREQUÊNCIAS E INTENSIDADES.....	28
5.2-CÁLCULOS DOS FATORES DE ESCALA PARA GRUPOS CARACTERÍSTICOS	38
5.3- CÁLCULOS DOS FATORES DE ESCALA PARA INTENSIDADES DE GRUPOS CARACTERÍSTICOS	40
5.4-FREQUÊNCIAS CORRIGIDAS.....	42
5.5-INTENSIDADES CORRIGIDAS.....	49
5.6-ANÁLISE POR GRÁFICOS BIDIMENSIONAIS E DENDROGRAMAS	50
6-CONCLUSÃO.....	57
7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

SIGLAS E SÍMBOLOS USADOS NESTE TRABALHO

Relacionados a métodos quânticos:

HF = Hartree-Fock

MP2 = Møller-Plesset com perturbação de segunda ordem

DFT = Teoria do Funcional Densidade (*Density Functional Theory*)

B3LYP = funcional de densidade híbrido.

Relacionados a métodos quimiométricos:

PCA = análise de componentes principais (*principal components analysis*)

PC = componente principal

HCA = análise de agrupamentos hierárquicos (*hierarchical clusters analysis*)

Moléculas:

HCN = cianeto de hidrogênio

C₂H₂ = acetileno

C₄H₂ = diacetileno

C₆H₂ = triacetileno

C₂N₂ = cianogênio

C₄N₂ = dicianoacetileno

C₆N₂ = dicianodiacetileno

C₂H₆ = etano

HC₃N = cianoacetileno

ν_i = frequência vibracional i

A_i = intensidade da banda fundamental i

EMQ = erro médio quadrático, definido como: $EMQ = [\sum (\nu_{i, cor.} - \nu_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$

F.E. = fator de escala

f_{gc, ν_i} = fatores de escala para frequências de grupos característicos

f_{gc, A_i} = fatores de escala para intensidades de grupos característicos

1-Introdução

O rápido desenvolvimento tecnológico relacionado aos recursos computacionais (tanto em *hardware* quanto em *software*) tem permitido e motivado químicos a estudarem sistemas moleculares com excepcional grau de acuracidade, dando à área de Química Computacional cada vez mais notoriedade e sendo assim, tornando-se uma área de muito interesse.

A Química Computacional fornece um grande auxílio para os trabalhos experimentais, que é a realização de cálculos teóricos com a pretensão de se ter estimativas prévias das propriedades de interesse a serem investigadas em laboratório. Um dos objetivos da realização de cálculos teóricos, por meio das teorias da química quântica, é alcançar o mesmo grau de exatidão obtido com as melhores medidas experimentais.

Cálculos teóricos de propriedades moleculares tornou-se uma excelente ferramenta para direcionar o trabalho experimental, como na identificação de novos compostos pela comparação dos resultados experimentais com os resultados teóricos. Para tal previsão dispomos de uma diversidade de métodos, dentre os mais usados: mecânica molecular, dinâmica molecular e cálculos quânticos (*ab initio* e semi-empírico).

A determinação das frequências vibracionais, por meio de métodos computacionais (programas de cálculos quânticos *ab initio*), é muito importante para a química, como por exemplo na identificação de intermediários de reações químicas para os quais as frequências previstas teoricamente podem servir como valores de referência. Uma outra importante aplicação é na obtenção de informações termoquímicas através da termodinâmica-estatística. O uso das frequências vibracionais teóricas permite o cálculo da energia vibracional do ponto zero, ZPVE (*zero-point vibrational energies*), importante na determinação de funções de partição de moléculas.

Para este trabalho foram realizados cálculos quânticos *ab initio* de frequências e intensidades vibracionais, verificando-se a concordância com resultados experimentais obtidos na literatura. Entretanto, cálculos teóricos de frequências e intensidades vibracionais deparam-se com problemas consideráveis que influenciam muito nos

resultados obtidos, fazendo com que estes nem sempre estejam de acordo com os valores experimentais. São eles¹:

- O fato da função de onda utilizada ser desenvolvida usando uma base aproximada com poucos termos, a qual deveria ser expandida numa série contendo um número infinito de termos (termos que geralmente são exponenciais gaussianos). Tal fato mencionado acima é mais sensível para o cálculo das intensidades quando comparado ao cálculo das frequências;
- Métodos mais usados como MP n (Møller-Plesset, com perturbação de n ordem) e DFT (Density Functional Theory) não tratam exatamente o problema da correlação eletrônica;
- O potencial utilizado em tais cálculos trata-se de uma aproximação harmônica. Esta aproximação somente é válida próxima à geometria de equilíbrio da molécula. Frequências vibracionais harmônicas *ab initio* são tipicamente maiores que as fundamentais observadas experimentalmente, sendo a maior fonte dessa discordância a negligência do efeito da anarmonicidade no tratamento teórico².
- Para o cálculo das intensidades surge também o problema da aproximação linear da função do momento dipolar durante a vibração.

Uma vez apresentado os problemas inerentes aos cálculos das frequências e intensidades, um dos objetivos deste trabalho foi desenvolver um método para melhorar os valores das frequências vibracionais teóricas quando comparado aos valores das respectivas frequências experimentais, pois os valores das frequências teóricas são comumente sobrestimadas decorrentes das aproximações envolvidas nos cálculos e citadas anteriormente. Mas tem-se que, a sobrestimação de frequências vibracionais teóricas apresenta relativa uniformidade e assim podendo ser corrigida pela aplicação de fatores de escala. Com essa aplicação dos fatores de escala obtém-se uma melhor concordância entre as frequências teóricas e experimentais.

Diversos procedimentos são relatados na literatura na tentativa da determinação apropriada desses fatores de escala. Radom e Scott² determinaram fatores de escala fazendo uso dos métodos HF, MP2, QCISD e vários funcionais de densidade (BLYP, BP86, B3LYP, B3P86 e B3PW91) com alguns dos conjuntos de base: 3-21G, 6-31G(d), 6-31G+(d), 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) e 6-311G(df,p) para uma grande variedade de moléculas (122 moléculas, sendo o total de 1066 frequências). Rauhut e Pulay³ descreveram as diferenças apresentadas nos fatores de escala calculados com os procedimentos BLYP/6-31G(d): fator de escala = 0,990 e B3LYP/6-31G(d): fator de escala = 0,963 para um conjunto de 20 moléculas pequenas. DeFrees e McLean⁴ fizeram uso de fatores de escala para a previsão de frequências vibracionais de íons moleculares.

Pople *et al.*⁵ determinaram o fator de escala = 0,89 através de uma média tratando um conjunto de 38 moléculas (477 frequências) com o procedimento HF/3-21G encontrando uma sobrestimação de 12% por parte das frequências teóricas. Hehre *et al.*⁶ estudaram 36 moléculas com o procedimento HF/6-31G(d) e propuseram o fator de escala = 0,8929 a ser usado para correções de frequências vibracionais teóricas obtidas nesse nível de teoria. Para o cálculo MP2-fu/6-31G(d) encontram o fator de escala = 0,921.

Muitos outros artigos sobre este assunto são citados nestes trabalhos²⁻⁶. O que fica bastante evidente é que os fatores de escala dependem dos métodos usados para tratar a correlação eletrônica e das funções de base empregadas.

O método tratado aqui consistiu-se no cálculo de fatores de escala para grupos característicos usando resultados teóricos e experimentais de moléculas pequenas para estimar correções aos dados teóricos de moléculas maiores e similares. O interesse foi considerar as variações de cada tipo de modo vibracional (estiramentos, deformações angulares etc) de maneira a conserva-las e verificar se este procedimento é mais exato do que o descrito na literatura. Para tal pretensão, os sistemas tratados foram: HCN^{7, 8, 9, 10, 11}, C₂H₂^{7, 8, 12, 13} e C₂H₆^{7, 8, 14} para o cálculo dos fatores de escala e C₄H₂^{15, 16, 17}, C₆H₂^{18, 19, 20}, C₂N₂^{7, 8, 21}, C₄N₂^{22, 23, 24}, C₆N₂²⁵ e HC₃N^{26, 27} para a aplicação destes para determinar as frequências vibracionais.

A mesma estratégia será utilizada para se fazer fatores de escala para correção das intensidades teóricas do HC_3N (para as demais moléculas não será efetuado tal procedimento por insuficiência de dados experimentais).

Tomando ainda os valores das intensidades, foi realizada análise de componentes principais (PCA) e análise por agrupamentos hierárquicos (HCA) para as moléculas HCN , C_2H_2 e HC_3N com a finalidade de observar a presença ou não de padrões no cálculo dessa propriedade quando usadas as mesmas funções de base, ou seja, verificar se a função de base que fornece o melhor resultado para uma molécula é também a melhor opção para outra semelhante.

Os métodos PCA e HCA são usados para fazer classificação de resultados baseando-se em critérios de similaridade. Como são conceitualmente diferentes é interessante analisar os dois métodos simultaneamente para averiguar a consistência dos resultados.

2- Métodos Teóricos

Os cálculos quânticos *ab initio* foram realizados em uma *workstation* Alfa DS20 usando o programa Gaussian 98²⁸. Foi utilizado o programa Molden para visualização da geometria de equilíbrio, valores das frequências e seus modos vibracionais do arquivo de saída do programa Gaussian.

Para a realização de cálculos teóricos de propriedades atômicas e moleculares dispomos de vários métodos. Dentre os diversos métodos, os escolhidos foram: MP2 e B3LYP por tratarem a correlação eletrônica existente num nível relativamente sofisticado e também por serem métodos bastante utilizados.

2.1- Descrição Concisa dos Métodos Teóricos

2.1.1- O método HF

O método HF (Hartree-Fock)²⁹ procura por orbitais ϕ_i que minimizem o valor da integral variacional:

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H}_{el} + V_{NN} | \Psi \rangle \quad \text{Equação 1}$$

- E_{HF} = energia eletrônica molecular Hartree-Fock;
- Ψ = função de onda Hartree-Fock (produto anti-simétrico (determinante de Slater) de spin-orbitais);
- $\hat{H}_{el}$ = soma dos operadores mono-eletrônico e de dois elétrons;

$$\hat{H}_{el} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right] + \left[\frac{1}{r_{ij}} \right] \quad \text{Equação 2}$$

- V_{NN} = é a interação nuclear.

O procedimento de desenvolvimento das equações que determinam os orbitais ϕ_i 's ortonormais que resulta na menor energia E_{HF} foi omitido por ser extenso e trabalhoso (está descrito na referência 29 e em muitos outros trabalhos).

Encontrados os ϕ_i 's, temos que:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad \text{Equação 3}$$

- $\hat{F}$ é o operador de Fock:

$$\hat{F}(1) = \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}\right] + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad \text{Equação 4}$$

- ε_i é a energia orbital;
- $\hat{J}_j$ é chamado “Operador de Coulomb”, $\hat{K}_j$ de “Operador de Troca” e são definidas como:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 \quad \text{e} \quad \hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2$$

$$\text{Equação 5}$$

sendo f uma função arbitrária.

O termo coulombiano surge da interação entre o elétron 1 e a nuvem eletrônica formada pelos demais elétrons presentes na molécula. O termo de troca não possui interpretação física clássica e surge do fato da necessidade da função de onda ser anti-simétrica em relação à permutação de elétrons.

Para a obtenção das energias ε_i 's dos orbitais, tem-se:

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(1)\hat{F}(1)\phi_i(1)dv_1 \quad \text{Equação 6}$$

Desenvolvendo a equação e fazendo a soma sobre os $n/2$ orbitais preenchidos:

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} \left[\langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} | \phi_i(1) \rangle \right] + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=2}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Equação 7}$$

onde:

$J_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1)\phi_j(2) \rangle$ é a integral de Coulomb e

$K_{ij} = \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1)\phi_i(2) \rangle$ é a integral de Troca.

A expressão para a energia eletrônica molecular Hartree-Fock, E_{HF} , é dada por:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=2}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad \text{Equação 8}$$

Uma ferramenta muito útil para tornar o cálculo HF mais viável foi a implementação das funções de base (ou conjunto de base). Roothaan sugeriu que os orbitais espaciais ϕ_i 's fossem representados por uma combinação linear de funções analíticas conhecidas como funções de base:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad \text{Equação 9}$$

- χ_s 's são as funções de base;
- c_{si} 's são os coeficientes da combinação linear.

A rigor, esse conjunto completo de funções deveria ser infinito, no entanto em muitos casos pode-se conseguir funções de onda bastante precisas com um número reduzido de funções de base.

A energia calculada usando o procedimento HF é uma aproximação da real energia do sistema (energia exata) visto que o método não trata as interações individuais dos elétrons, e sim uma média. A esta diferença de energia entre a obtida pelo método HF e a energia exata, dá-se o nome de energia de correlação eletrônica.

Há vários métodos que incluem os efeitos de correlação eletrônica no cálculo quântico de energia. Neste trabalho empregamos os métodos MP2 (Møller-Plesset com perturbação de segunda ordem) e B3LYP (funcional de densidade híbrido).

2.1.2- O método MP2

Vários métodos de teoria da perturbação²⁹ surgiram para tratar a interação entre várias partículas (átomos num sólido, *nucleons* em um núcleo, elétrons num átomo ou molécula) constituindo a teoria de perturbação de muitos corpos (*many-body perturbation theory*). Møller e Plesset propuseram sua aplicação no tratamento da função de onda HF para átomos e moléculas.

Considerando a seguinte equação para uma molécula com n elétrons:

$$\hat{f}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad \text{Equação 10}$$

- $\hat{f}$ é o operador de Fock para 1 elétron:

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum \frac{Z_a}{r_{1a}} + \sum_{i=1}^n [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)]$$

- ϕ_i é um orbital de spin.

O hamiltoniano não perturbado é dado pela soma dos operadores de um elétron:

$$\hat{H}^o = \sum_{i=1}^n \hat{f}(1) \quad \text{Equação 11}$$

Ψ_0 é uma função de onda HF (estado fundamental), que é uma determinante de Slater ($|\phi_1\phi_2...\phi_n|$) de orbitais de spin.

Sendo assim, tem-se então que:

$$\hat{H}^o \psi_o = \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \right) \psi_o \quad \text{Equação 12}$$

O operador hamiltoniano perturbado $\hat{H}'$ é a diferença entre o verdadeiro hamiltoniano eletrônico molecular $\hat{H}$ e o hamiltoniano não perturbado $\hat{H}^o$:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^o = \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad \text{Equação 13}$$

A perturbação é a diferença entre a real repulsão intereletrônica e o potencial intereletrônico HF (que é um potencial médio).

A correção de primeira ordem $E_o^{(1)}$ (o sub-escrito indica estado fundamental) é dado por:

$$E_o^{(1)} = \langle \psi_o | \hat{H}' | \psi_o \rangle \quad \text{Equação 14}$$

Tem-se que:

$$E_o^{(0)} + E_o^{(1)} = \langle \psi_o | \hat{H}^o + \hat{H}' | \psi_o \rangle = \langle \psi_o | \hat{H} | \psi_o \rangle \quad \text{Equação 15}$$

Mas $\langle \psi_o | \hat{H} | \psi_o \rangle$ é a integral variacional para a função de onda HF e é igual a energia HF, E_{HF} .

$$E_{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad \text{Equação 16}$$

Para melhorar a exatidão do valor da energia, deve-se adicionar a correção de segunda ordem:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \Phi_s^{(0)} | \hat{H}' | \psi_o \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad \text{Equação 17}$$

Desta forma, a energia molecular é dada por:

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)} \quad \text{Equação 18}$$

O procedimento é designado por MP2, onde 2 indica a inclusão da correção de segunda ordem para o valor calculado da energia eletrônica molecular.

2.1.3- O método B3LYP

A Teoria do Funcional Densidade: DFT (*Density Functional Theory*)^{29, 30, 31} calcula a energia eletrônica molecular $E_v[\rho]$ e outras propriedades moleculares através da densidade eletrônica ρ . A DFT surgiu como um novo método aos já estabelecidos métodos *ab initio* na descrição de propriedades de átomos e moléculas.

Nas derivações das equações da DFT, nenhum parâmetro necessita ser ajustado empiricamente, daí podendo ser considerado como um método também de natureza *ab initio*.

A energia eletrônica molecular, no método DFT com funcional B3LYP, é dada por:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}^{B3LYP} \quad \text{Equação 19}$$

- $v(r)$ é a energia potencial resultante da interação elétron-núcleo;
- $\bar{T}_s[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons considerando a não-interação entre eles;
- $\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ corresponde a interação coulômbica (análoga ao procedimento HF);
- E_{XC}^{B3LYP} é o funcional (híbrido) de Troca-Correlação, definido como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{EXACT} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}$$

Equação 20

Os subscritos X e C indicam os termos de troca e correlação respectivamente.

- Os três parâmetros (constantes) são: $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$.
- E_X^{LSDA} = funcional “*Local-Spin-Density Approximation*”;
- $E_X^{EXACT} = E_X^{HF}$ = funcional de troca análogo ao termo de troca do procedimento HF;
- E_X^{B88} = funcional “*Becke 88*”;

- E_c^{VWN} = funcional “*Vosko-Wilk-Nusair*”;
- E_c^{LYP} = funcional “*Lee-Yang-Parr*”.

As descrições detalhadas de cada potencial em particular estão descritas nas referências 29 e 31.

A precisão obtida nos cálculos de propriedades utilizando a DFT depende fortemente do funcional de troca-correlação empregado para descrever o sistema estudado.

2.2- Funções de Base

As funções de base^{29, 32} são funções matemáticas escolhidas para representar os orbitais ($\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$), sendo muito comum a escolha de funções tipo gaussiana:

GTF (*Gaussian-Type Functions*):

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad \text{Equação 21}$$

- g_u ’s são gaussianas normalizadas e chamadas “gaussianas primitivas”;
- d_{ur} ’s são constantes e chamados “coeficientes de contração”;
- χ_r é conhecida como “função tipo gaussiana-contraída”: CGTF (*contracted Gaussian-Type Function*).

A contração tem como finalidade reduzir o número de coeficientes variacionais a serem determinados, diminuindo o custo computacional.

Neste trabalho foram escolhidas as funções de base elaboradas por Pople e colaboradores por serem amplamente utilizadas. Estas são funções gaussianas com a seguinte nomenclatura: 6-31G, 6-311++G(3d,3p), etc; nestas funções cada orbital

atômico interno é descrito por uma função gaussiana que é a combinação linear de outras seis funções gaussianas (uma função gaussiana contraída de seis gaussianas primitivas): 6-**;

Cada orbital da camada de valência é representado por três diferentes funções: *-311, sendo que duas destas funções são constituídas por gaussianas primitivas: *-*11, e a terceira sendo uma gaussiana contraída da combinação linear de três gaussianas primitivas: *-3**. Para a função de base 6-31G, a descrição é similar e mais simplificada.

No conjunto de funções de base estão incluídas também funções difusas e funções de polarização. Funções difusas são gaussianas com coeficientes exponenciais pequenos e são usadas para dar maior volume aos orbitais sendo especialmente importantes na representação de ânions, uma vez que a nuvem eletrônica destes expande-se consideravelmente em relação ao sistema neutro. O sinal + indica a adição de funções difusas (s, p_x, p_y, p_z) em cada átomo exceto hidrogênio, a presença de dois sinais (++) inclui também uma função difusa (s) para cada átomo de hidrogênio.

Funções de polarização são funções de base com o número quântico l maior que o máximo presente na camada de valência do átomo no estado fundamental, exemplo: para o hidrogênio é adicionada três funções p : 6-31G(3d,3p), para o carbono é adicionada a função d : 6-31G(d). As funções de polarização são inclusas para considerar as distorções na nuvem eletrônica que ocorre na formação da molécula quando comparado aos átomos separadamente.

3-Métodos Quimiométricos

3.1-Planejamento Fatorial

Um problema comum para quem realiza experimentos é determinar a influência de uma ou mais variáveis ou fatores sobre uma resposta de interesse^{33, 34, 35}.

No planejamento de experimentos, a primeira ação que devemos tomar é decidir quais os fatores e as respostas a serem investigadas. Os fatores são as variáveis passíveis de controle e as respostas são as variáveis de saída do sistema em questão.

Na realização do planejamento fatorial, faz-se necessário especificar os níveis em cada fator a ser estudado, isto é, os valores dos fatores. Para o estudo do efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, é necessário fazê-lo variar de nível.

Para a execução do planejamento fatorial completo deve-se realizar ensaios em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. O planejamento fatorial mais simples é aquele que todos os fatores são estudados em dois níveis somente, tem-se então que para n fatores, um planejamento completo (de dois níveis) envolve a realização de 2^n ensaios diferentes.

Neste trabalho, para uma realização sistemática dos cálculos, um planejamento fatorial 2^3 (com três fatores em dois níveis) e um planejamento fatorial 2^4 (com quatro fatores em dois níveis)³³ foram realizados com a finalidade de investigar a influência de alguns fatores importantes nos valores das frequências e intensidades.

Abaixo são apresentados os fatores e níveis do planejamento fatorial 2^4 :

- 1) Os métodos B3LYP ou MP2;
- 2) O uso dos conjuntos de base: 6-31G ou 6-311G;
- 3) A inclusão ou não de funções de polarização (d);
- 4) A inclusão ou não de funções difusas (+).

A Tabela 1 mostra, de maneira detalhada, os 16 procedimentos: teoria/função de base obtidos por todas as combinações possíveis dos 4 fatores presentes nos 2 níveis de interesse para o cálculo das frequências e intensidades vibracionais no infravermelho das moléculas.

Tabela 1- Planejamento fatorial 2⁴ para o cálculo de frequências e intensidades vibracionais.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
1-Correlação eletrônica	B3LYP	MP2
2-Conjunto de base	6-31G	6-311G
3-F. de polarização	Ausente	presente
4-F. difusa	Ausente	presente

	Funções de onda	Planejamento Fatorial
1	B3LYP/6-31G	----
2	MP2/6-31G	+---
3	B3LYP/6-311G	-+--
4	MP2/6-311G	++--
5	B3LYP/6-31G(d)	--+-
6	MP2/6-31(d)	+--+
7	B3LYP/6-311G(d)	-++-
8	MP2/6-311G(d)	+++-
9	B3LYP/6-31+G	---+
10	MP2/6-31+G	+--+
11	B3LYP/6-311+G	-+-+
12	MP2/6-311+G	++-+
13	B3LYP/6-31+G(d)	---+
14	MP2/6-31+G(d)	+--+
15	B3LYP/6-311+G(d)	-+++
16	MP2/6-311+G(d)	++++

O planejamento 2³ utilizou-se somente do método B3LYP e os seguintes fatores e níveis:

- 1) O uso dos conjuntos de base: 6-31G ou 6-311G;
- 2) A inclusão ou não de funções de polarização (3d,3p);
- 3) A inclusão ou não de funções difusas (++)

De maneira análoga à Tabela 1, a Tabela 2 fornece 8 possíveis combinações de 3 fatores em 2 níveis para os devidos cálculos.

Tabela 2- Planejamento fatorial 2^3 para o cálculo de frequências e intensidades vibracionais

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
1-Conjunto de base	6-31G	6-311G
2- F. de polarização	Ausente	presente
3-F. difusa	Ausente	presente

	Funções de onda	Planejamento Fatorial
1	6-31G	- - -
2	6-311G	+ - -
3	6-31G(3d,3p)	- + -
4	6-311G(3d,3p)	+ + -
5	6-31++G	- - +
6	6-311++G	+ - +
7	6-31++G(3d,3p)	- + +
8	6-311++G(3d,3p)	+ + +

3.2-Análise de Componentes Principais

A análise das componentes principais, PCA (*Principal Components Analysis*), calcula a partir das variáveis originais, novas variáveis, chamadas de fatores, componentes principais (PC) ou autovetores. Estas novas variáveis são combinações lineares das variáveis originais que tentam agrupar aquelas variáveis que são altamente correlacionadas. As PC então obtidas são ortogonais e não apresentam correlação entre si. Observa-se que as relações entre as amostras não são alteradas nesta transformação, apenas há uma projeção do espaço original com n dimensões num espaço com m dimensões, sendo $n \geq m$, m é o número de componentes principais significativos e sendo assim possível observar os dados em um número reduzido de dimensões.

Os dados são dispostos numa matriz, aqui designada por matriz **X** (original ou pré-processada), onde cada linha representa os procedimentos (teoria/função de base) utilizados para a realização dos cálculos e as colunas representam as intensidades para os modos vibracionais das moléculas.

A matriz **X** é decomposta em duas outras matrizes:

$$\mathbf{X} = \mathbf{S}\mathbf{L} \quad \text{Equação 22}$$

- **S** é a matriz de *scores*;
- **L** é a matriz dos *loadings*.

A interpretação da seqüência do método de componentes principais resume-se nos seguintes passos: considere-se uma matriz **X**, com *n* amostras e *p* variáveis (as variáveis são as medidas químicas feitas na amostra.). A Figura 1a mostra um exemplo do espaço euclidiano com *p*=3.

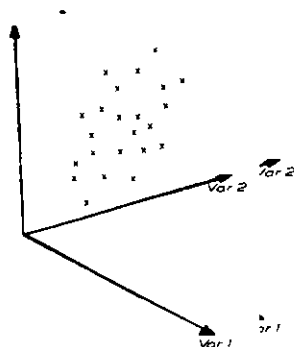


Figura 1a- Gráfico da Matriz X.

Encontra-se seu ponto central $\bar{x}$ (Figura 1b), tirando-se a média de cada variável. Este ponto é considerado o modelo de zero componentes principais.

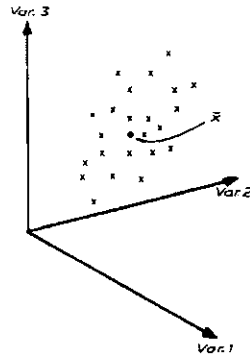


Figura 1b-Modelo de zero componente principal.

A Figura 1c mostra o modelo de uma componente principal. A primeira componente principal está alinhada na direção da maior variância (em relação a origem localizada no ponto central) dos dados do conjunto que está sendo estudado. Assim forma o melhor modelo unidimensional possível para os dados no sentido que esta direção tem a maior informação estatística.

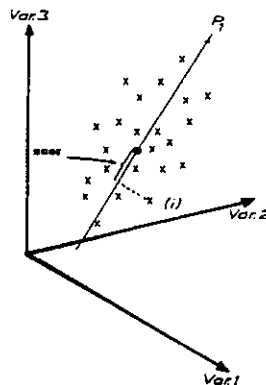


Figura 1c- Modelo de uma componente principal

Se uma dimensão não é suficiente para fornecer um modelo com pouco erro, adiciona-se uma segunda componente principal (Figura 1d). Esta segunda componente é perpendicular à primeira e está alinhada com a direção da maior variância dos pontos representando os dados, descontando aquela que já foi explicada pela primeira componente principal.

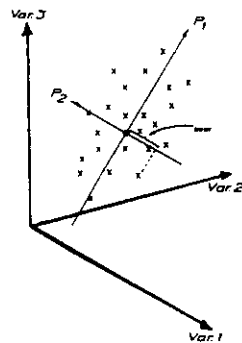


Figura 1d- Modelo de duas componentes principais

Este procedimento é repetido adicionando mais componentes ao modelo até a diferença entre os valores da matriz X e o modelo calculado usando $X = SL$, seja desprezível.

No gráfico mostrado na figura 1e é possível visualizar a projeção dos objetos da matriz desse espaço p dimensional num espaço observável de duas componentes principais.

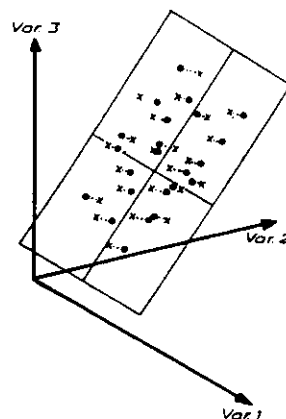


Figura 1e- Projeção das amostras em duas componentes principais

Para os valores das intensidades das moléculas HCN, C₂H₂ e HC₃N, calculados com as funções de base segundo o planejamento fatorial 2³, foram obtidas as componentes principais (PC) com o objetivo de concentrar o máximo da variância dos dados nas primeiras PC's e reduzindo desta forma a dimensionalidade do problema facilitando a análise dos dados por gráficos em duas dimensões.

O interesse foi verificar a existência ou não de padrões nesses cálculos quando variando a molécula em estudo.

3.3 -Análise por Agrupamentos Hierárquicos

A Análise por Agrupamentos Hierárquicos³⁶, HCA (*Hierarchical Clusters Analysis*) permite detectar grupos de objetos similares (ou de variáveis) baseado na distância entre os pontos que representam as amostras.

No método HCA, inicialmente cada objeto é tratado como um grupo, procede-se então à junção desses grupos pela proximidade entre eles até que se forme um único grupo contendo todos os pontos.

Há diferentes procedimentos para realizar a conexão dos grupos (ligação simples: “*single-link*”, ligação completa: “*complete-link*”, ligação por centróide: “*centroid-link*” etc), bem como para determinar a distância entre eles (distância euclidiana, distância de Mahalanobis, distância de Canberra etc).

A distância euclidiana é a mais comumente usada e é definida como:

$$d_{ab} = [\sum_{j=1}^p (X_{aj} - X_{bj})^2]^{1/2} \quad \text{Equação 23}$$

- d_{ab} é a distância entre os pontos correspondentes às amostras A e B;
- X_{aj} e X_{bj} são as coordenadas (variáveis) dos pontos que representam as amostras A e B.

O conceito de similaridade entre duas amostras A e B (S_{ab}) é muito usado para analisar o dendrograma e é definido como:

$$S_{ab} = \frac{d_{ab}}{d_{\max}} \cdot 100 \quad \text{Equação 24}$$

- $d_{\max}$ é a máxima distância encontrada entre dois pontos do conjunto de dados.

Para dois pontos muito distantes, $S = 100$ e para dois pontos muito próximos, a similaridade tende a zero.

A junção dos grupos é ilustrada para o procedimento “*single-link*”. Neste procedimento os pontos mais próximos de grupos diferentes são agrupados.

A figura 2a ilustra a ligação entre os pontos A e B, que são os pontos mais próximos. O traço entre os pontos indica a união destes para formar um novo grupo AB.

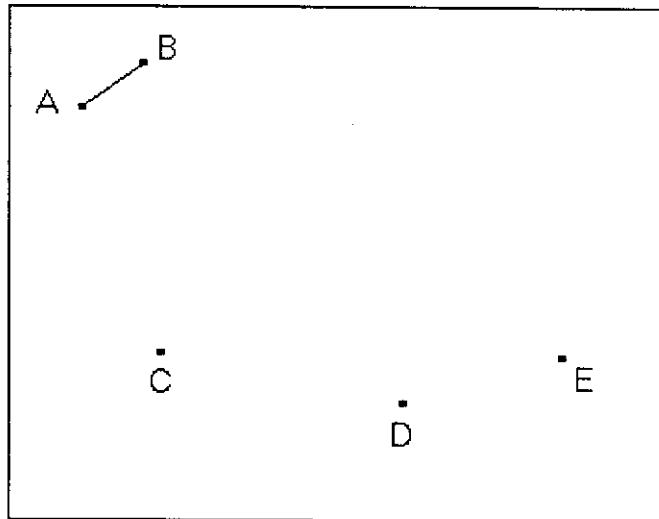


Figura 2a- Conexão “*single-link*” dos pontos A e B formando o grupo AB.

Como ainda há quatro grupos restantes, repete-se o procedimento.

A figura 2b mostra a conexão de D e E formando o grupo DE:

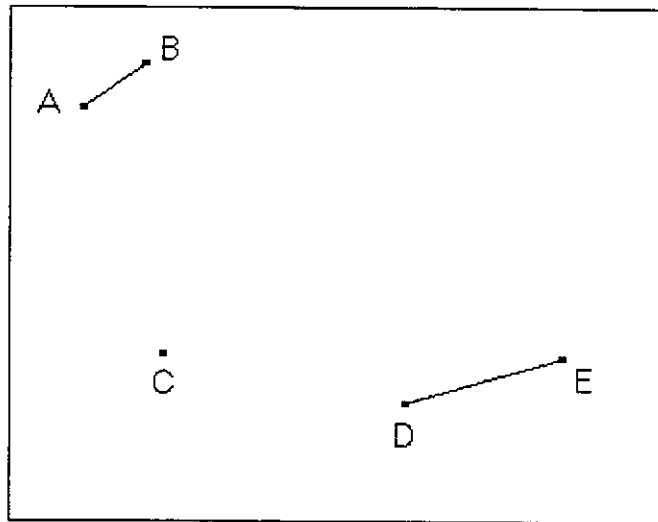


Figura 2b- Conexão “*single-link*” de D e E gerando o novo grupo DE.

No passo seguinte, o ponto (grupo) C é ligado ao grupo DE pelo ponto D, pois a distância entre C e D é menor do que a distância entre C e qualquer outro ponto.

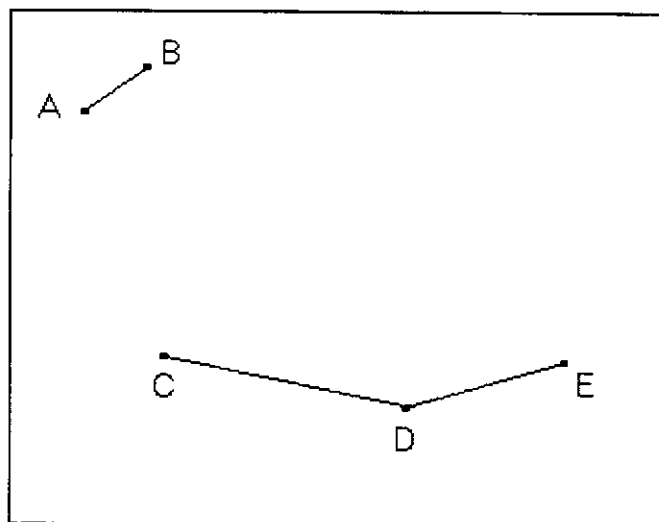


Figura 2c- Formação do grupo CDE pela união de C e DE.

Finalmente, a figura 2d mostra a formação de um único grupo pela junção de CDE e AB pelos pontos A e C, que têm a menor distância dentre todos os pontos não ligados dos dois grupos:

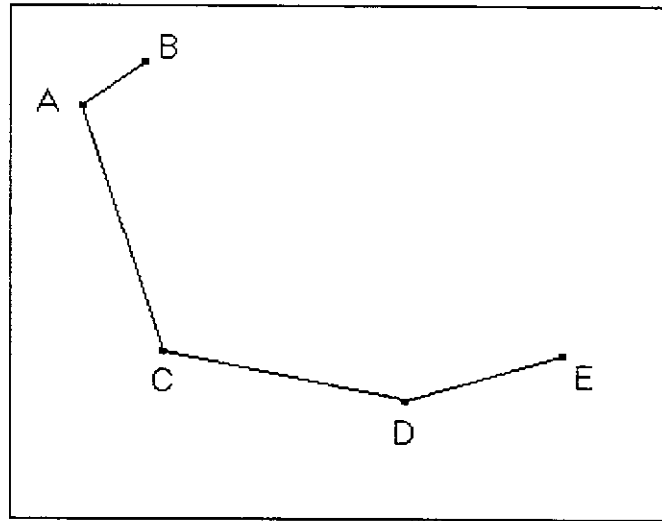


Figura 2d- Formação do grupo único contendo todos os objetos.

Toda a informação desse procedimento de conexão dos grupos é representada na forma de um gráfico chamado dendrograma. A figura 3 ilustra esse dendrograma:

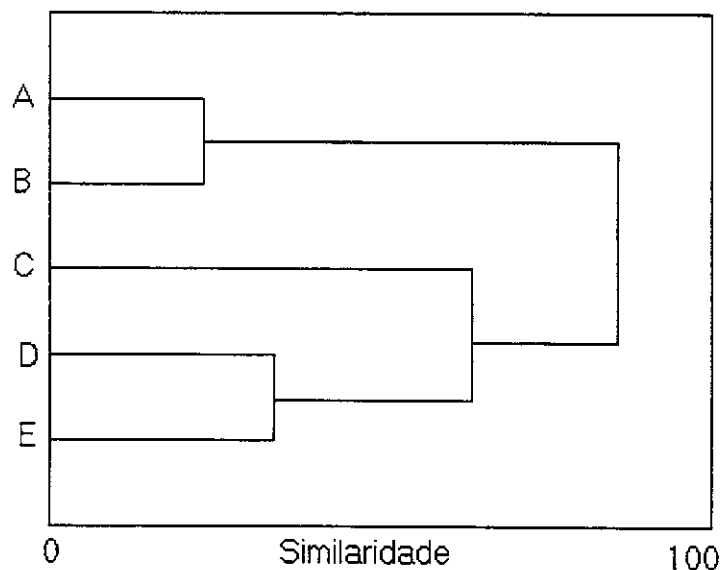


Figura 3 –Dendrograma gerado a partir do procedimento da conexão dos grupos.

4-Fatores de escala

4.1-Fatores de Escala para Freqüências de Grupos Característicos

Na tentativa da obtenção de uma melhor concordância entre os resultados dos cálculos teóricos das freqüências vibracionais para a molécula de HC₃N e seus valores experimentais, procedeu-se com cálculos de fatores de escala para freqüências de grupos característicos (f_{gc,v_i}) a partir dos cálculos teóricos das freqüências das moléculas C₂H₂, HCN e C₂H₆.

Esses fatores de escala para grupos característicos foram definidos como:

$$f_{gc,v_i} = \frac{v_{i,Exp}}{v_{i,Calc}} \quad \text{Equação 25}$$

- f_{gc,v_i} = fator de escala calculado a partir da freqüência v_i ;
- $v_{i,Exp}$ = freqüência experimental;
- $v_{i,Calc}$ = freqüência calculada (teórica).

O objetivo aqui é poder transferir os f_{gc,v_i} de moléculas pequenas: C₂H₂, HCN e C₂H₆ para fazer correções aos cálculos das freqüências de moléculas maiores e com modos vibracionais similares, como HC₃N. Para verificarmos se o procedimento é acurado para outras moléculas, fizemos também a aplicação para as seguintes moléculas: C₂N₂, C₄N₂, C₆N₂, C₄H₂ e C₆H₂.

As correções com os fatores de escala foram sempre aplicados de acordo com os modos vibracionais característicos das moléculas, isto é, o fator de escala obtido para um modo vibracional de uma molécula foi aplicado somente para o mesmo modo característico de outra molécula, conforme as designações a seguir:

- Estiramento C-H ($V_{1(\text{HC}_3\text{N})}$) é corrigido pela média entre os fatores de escala de $V_{3(\text{HCN})}$, $V_{1(\text{C}_2\text{H}_2)}$ e $V_{3(\text{C}_2\text{H}_2)}$;
- Estiramento C $\equiv$ C ($V_{2(\text{HC}_3\text{N})}$) é corrigido pelo fator de escala de $V_{2(\text{C}_2\text{H}_2)}$;
- Estiramento C $\equiv$ N ($V_{3(\text{HC}_3\text{N})}$) é corrigido pelo fator de escala de $V_{1(\text{HCN})}$;
- Estiramento C-C ($V_{4(\text{HC}_3\text{N})}$) é corrigida pelo fator de escala de $V_{3(\text{C}_2\text{H}_6)}$;
- As deformações angulares ($V_{5(\text{HC}_3\text{N})}$ e $V_{6(\text{HC}_3\text{N})}$) são corrigidas pela média entre os fatores de escala de $V_{4(\text{C}_2\text{H}_2)}$, $V_{5(\text{C}_2\text{H}_2)}$ e $V_{2(\text{HCN})}$.

Como modos característicos tendem a ter graus de anarmonicidade similares, espera-se que os grupos característicos também devam ter fatores de escala característicos.

4.2-Fatores de Escala para Intensidades de Grupos Característicos

A fim de se obter um método para determinação de valores de intensidades teóricas com maior exatidão, procedeu-se de maneira análoga à descrição da seção 4.1, para a realização dos cálculos dos fatores de escala para intensidades de grupos característicos: f_{g_c, A_i} .

Para a obtenção dos fatores de escala para intensidades foram necessários os valores teóricos e experimentais das intensidades das moléculas HCN e C_2H_2 . O objetivo desse procedimento é transferir os f_{g_c, A_i} das moléculas menores: C_2H_2 , HCN para fazer correções aos valores teóricos das intensidades de moléculas maiores com modos vibracionais similares, neste caso: HC_3N .

Os f_{gc,A_i} foram definidos da seguinte forma:

$$f_{gc,A_i} = \frac{A_{i,Exp}}{A_{i,Calc}} \quad \text{Equação 26}$$

- f_{gc,A_i} = fator de escala calculado a partir da intensidade A_i ;
- $A_{i,Exp}$ = intensidade experimental;
- $A_{i,Calc}$ = intensidade calculada (teórica).

As devidas correções feitas com os fatores de escala para intensidades de grupos característicos foram realizadas de maneira concordante com os modos vibracionais característicos das moléculas, isto é, o fator de escala para intensidades obtidas para um modo vibracional de uma molécula foi aplicado somente para o mesmo modo característico de outra molécula, conforme as designações a seguir:

- A intensidade A_1 (HC₃N) (estiramento C-H) é corrigida pela média entre os fatores de escala de A_3 (HCN) e A_3 (C₂H₂);
- A intensidade A_3 (HC₃N) (estiramento C≡N) é corrigida pelo fator de escala de A_1 (HCN);
- As intensidades A_5 (HC₃N) e A_6 (HC₃N) (deformações angulares) são corrigidas pela média entre os fatores de escala de A_2 (HCN) e A_5 (C₂H₂).

Para as demais intensidades vibracionais da molécula HC₃N não foram calculados os f_{gc,A_i} por ser este método apenas uma experiência exploratória e por não

haver intensidades vibracionais correspondentes nas moléculas HCN e C₂H₂. É necessário lembrar que as intensidades das bandas: ν_2 do C₂H₂ e ν_3 do C₂H₆, não são ativas no infravermelho e por este motivo não fornecem informações a respeito dos f_{g_c, A_i} das bandas correspondentes dos estiramentos C $\equiv$ C e C-C do HC₃N.

5-Resultados e Discussões

5.1-Cálculos Teóricos de Frequências e Intensidades

Os cálculos para as moléculas HCN, C₂H₂, C₂H₆ e HC₃N foram realizados segundo os planejamentos fatoriais.

A Tabela 3 mostra as frequências e intensidades vibracionais calculadas seguindo o planejamento fatorial 2⁴, para a molécula HCN, que tem três bandas fundamentais, todas ativas no infravermelho. Os valores de ν_3 (estiramento C-H) são todos maiores que seu valor experimental (sobrestimados). Para ν_1 (estiramento C $\equiv$ N) e ν_2 (a deformação) os valores das frequências para os cálculos MP2 são quase todos subestimados, as exceções são para ν_2 nos casos MP2/6-31G(d) e MP2/6-311G(d). Para os cálculos B3LYP, os valores de ν_1 e ν_2 são todos sobrestimados.

Tabela 3- Frequências fundamentais e suas intensidades para HCN. ^a

Planejamento fatorial 2 ⁴	ν_2 BEND	ν_1 C $\equiv$ N	ν_3 C-H	A ₂	A ₁	A ₃
B3LYP/6-31G	777,6	2149,2	3500,8	58,0	2,1	57,7
MP2/6-31G	678,3	1908,2	3480,9	56,2	0,7	54,0
B3LYP/6-311G	768,7	2121,6	3458,3	63,5	1,6	54,3
MP2/6-311G	673,8	1886,5	3421,5	59,4	0,8	50,9
B3LYP/6-31G(d)	766,4	2209,9	3481,2	35,7	2,2	50,3
MP2/6-31G(d)	719,3	2040,0	3512,8	38,5	0,1	63,9
B3LYP/6-311G(d)	765,1	2199,2	3449,6	39,1	2,0	50,7
MP2/6-311G(d)	732,3	2021,6	3475,8	41,4	0,2	66,1
B3LYP/6-31+G	777,9	2143,4	3490,4	76,2	1,9	67,4
MP2/6-31+G	658,7	1904,6	3462,5	76,5	0,1	61,2
B3LYP/6-311+G	774,5	2120,6	3453,5	74,3	1,7	58,1
MP2/6-311+G	641,2	1884,3	3416,2	71,9	0,7	55,1
B3LYP/6-31+G(d)	748,4	2203,5	3469,1	50,7	1,8	59,7
MP2/6-31+G(d)	686,8	2030,4	3493,5	54,4	0,1	71,7
B3LYP/6-311+G(d)	747,8	2195,1	3444,5	46,0	2,0	53,3
MP2/6-311+G(d)	699,1	2016,2	3466,4	49,6	0,1	70,7
Exp. ⁷⁻¹¹	712,0	2097,0	3311,0	50,2	0,2	59,3

a) ν_i são dadas em cm⁻¹ e A_i dadas em Km mol⁻¹.

A Tabela 4 mostra os valores das cinco frequências vibracionais calculados de acordo com o planejamento fatorial 2^4 , para a molécula C_2H_2 e também as intensidades de suas duas bandas ativas no infravermelho. O cálculo MP2/6-311+G produz um valor negativo para a frequência V_4 , que é fisicamente impossível mostrando assim, uma falha muito grande na função de onda. Os valores teóricos de V_1 e V_3 são maiores que os valores experimentais correspondentes. Para os valores de V_2 somente os cálculos B3LYP e os MP2/6-31G(d) e MP2/6-31+G(d) fornecem resultados sobrestimados. Os valores de V_5 foram subestimados nos cálculos MP2 com as funções de base: 6-31G, 6-311G, 6-31+G e 6-311+G. Para V_4 quase todos os valores foram subestimados exceto os resultados dos cálculos B3LYP com as funções de base: 6-31G, 6-311G, 6-31+G e 6-311+G.

Tabela 4- Frequências fundamentais e suas intensidades para C_2H_2 .^a

Planejamento fatorial 2^4	V_4 BEND	V_5 BEND	V_2 C $\equiv$ C	V_3 C-H	V_1 C-H	A_5	A_3
B3LYP/6-31G	652,6	787,6	2070,6	3449,7	3557,7	106,1	81,4
MP2/6-31G	394,3	724,9	1943,3	3438,4	3529,8	105,1	65,8
B3LYP/6-311G	711,6	782,7	2042,6	3415,8	3521,9	129,9	69,7
MP2/6-311G	119,8	695,2	1916,6	3395,2	3486,2	118,9	54,2
B3LYP/6-31G(d)	535,6	775,8	2087,6	3440,6	3540,8	81,1	76,5
MP2/6-31G(d)	375,0	748,1	2001,1	3480,0	3568,2	88,4	85,0
B3LYP/6-311G(d)	561,4	756,6	2067,4	3408,5	3511,3	101,3	69,3
MP2/6-311G(d)	395,3	739,4	1965,2	3445,3	3535,3	101,0	83,8
B3LYP/6-31+G	689,7	782,5	2053,1	3443,4	3550,2	145,0	85,7
MP2/6-31+G	384,4	707,4	1927,7	3429,5	3520,4	142,6	65,5
B3LYP/6-311+G	722,2	781,9	2036,0	3411,3	3517,2	153,1	73,6
MP2/6-311+G	-288,8	681,5	1910,0	3386,5	3477,4	141,2	56,1
B3LYP/6-31+G(d)	585,2	769,9	2070,5	3433,1	3532,4	115,8	81,8
MP2/6-31+G(d)	390,3	738,3	1986,8	3464,3	3553,9	121,3	85,6
B3LYP/6-311+G(d)	580,0	757,6	2060,1	3405,9	3508,2	118,4	74,0
MP2/6-311+G(d)	354,2	733,8	1959,1	3438,5	3528,6	117,5	86,3
Exp. ^{7,8,12,13}	611,8	730,0	1973,8	3282,0	3373,7	177,1	70,4

a) v_i são dadas em cm^{-1} e A_i dadas em $Km mol^{-1}$.

A Tabela 5 fornece as frequências e intensidades vibracionais calculadas segundo o planejamento fatorial 2^4 , para a molécula HC_3N . Os resultados dos cálculos MP2/6-31G, MP2/6-311G, MP2/6-31+G e MP2/6-311+G resultam em valores negativos, fisicamente impossíveis, para ν_7 . Os valores teóricos de ν_1 são todos maiores que seu valor experimental. Os valores de ν_4 são subestimados nos cálculos MP2 com as funções de base 6-31G, 6-311G, 6-31+G e 6-311+G, para os valores de ν_3 , ν_5 e ν_6 os resultados dos cálculos MP2 são todos subestimados, exceto para ν_6 no caso MP2/6-311G(d).

Tabela 5- Frequências fundamentais e suas intensidades para HC_3N .^a

Planejamento fatorial 2^4	ν_7 torsion	ν_6 BEND	ν_5 BEND	ν_4 C-C	ν_3 C $\equiv$ N	ν_2 C $\equiv$ C	ν_1 C-H
B3LYP/6-31G	244,6	576,6	720,5	912,4	2159,9	2366,2	3499,6
MP2/6-31G	-211,8	199,9	580,8	856,8	1968,2	2199,0	3473,0
B3LYP/6-311G	237,8	561,6	733,7	898,5	2131,0	2331,7	3467,9
MP2/6-311G	-404,2	252,8	541,0	846,1	1940,2	2168,7	3436,6
B3LYP/6-31G(d)	259,7	573,6	650,6	910,8	2185,9	2385,9	3489,9
MP2/6-31G(d)	231,6	459,6	589,6	891,6	2051,9	2246,8	3510,0
B3LYP/6-311G(d)	242,0	557,2	665,3	905,1	2171,8	2377,6	3463,3
MP2/6-311G(d)	223,5	504,4	598,8	881,2	2027,6	2230,2	3480,9
B3LYP/6-31+G	235,8	611,8	765,0	906,9	2146,0	2355,3	3489,7
MP2/6-31+G	-572,4	138,6	572,6	852,0	1953,2	2181,6	3455,7
B3LYP/6-311+G	232,7	558,7	739,7	896,8	2128,9	2328,6	3462,0
MP2/6-311+G	-731,0	161,1	494,6	846,0	1938,2	2164,7	3426,7
B3LYP/6-31+G(d)	264,4	631,3	688,3	907,8	2175,7	2374,6	3480,5
MP2/6-31+G(d)	228,5	408,7	589,8	888,0	2039,9	2232,1	3494,1
B3LYP/6-311+G(d)	243,7	557,8	667,5	904,4	2168,4	2372,8	3459,6
MP2/6-311+G(d)	212,9	439,2	586,7	880,7	2024,0	2224,7	3474,7
Exp. ^{26,27}	223,5	499,2	663,7	863,0	2077,0	2272,0	3327,0

Continuação da Tabela 5.

	A ₇	A ₆	A ₅	A ₄	A ₃	A ₂	A ₁
B3LYP/6-31G	0,1	2,7	57,5	0,0	0,1	35,0	76,0
MP2/6-31G	4,7	0,0	54,4	0,6	2,5	9,5	57,7
B3LYP/6-311G	0,0	5,0	54,2	0,0	0,2	33,8	67,1
MP2/6-311G	6,7	0,3	46,4	0,4	1,2	7,1	48,4
B3LYP/6-31G(d)	0,7	0,4	47,9	0,0	1,1	31,3	74,7
MP2/6-31G(d)	1,6	6,7	42,4	0,4	4,9	9,7	78,3
B3LYP/6-311G(d)	0,2	3,2	44,5	0,0	0,9	26,7	67,8
MP2/6-311G(d)	0,5	1,1	44,1	0,2	5,4	6,2	74,1
B3LYP/6-31+G	0,0	12,7	64,7	0,0	0,3	34,5	81,7
MP2/6-31+G	4,7	0,7	70,9	0,7	1,2	8,2	57,6
B3LYP/6-311+G	0,0	4,1	65,5	0,0	0,3	33,3	70,1
MP2/6-311+G	9,4	0,5	54,5	0,6	0,7	7,7	49,8
B3LYP/6-31+G(d)	0,1	17,4	44,8	0,0	0,1	30,5	79,1
MP2/6-31+G(d)	1,0	6,8	55,0	0,5	2,4	9,9	78,1
B3LYP/6-311+G(d)	0,2	1,8	53,2	0,0	0,2	29,9	73,9
MP2/6-311+G(d)	1,2	5,4	46,5	0,3	3,3	8,2	76,2
Exp. ^{26,27}	0,2	8,0	68,4	0,1	1,9	9,9	60,4

a) ν_i são dadas em cm^{-1} e A_i dadas em Km mol^{-1} .

Nas tabelas 3, 4 e 5, contendo as frequências vibracionais para HCN, C_2H_2 e HC_3N , observa-se que os valores calculados com o método MP2 são, na maioria dos casos, subestimados quando comparados com os respectivos valores experimentais, sendo um resultado inesperado. As frequências calculadas para estiramentos de moléculas são quase sempre maiores que os valores experimentais respectivos. Inclusive esperamos que a utilização do modelo de oscilador harmônico, adotado nos cálculos das frequências pelos programas de quântica, tenha a tendência de inflacionar os valores das frequências para estes modos vibracionais que são bastante anarmônicos.

Em alguns casos, os resultados dos cálculos MP2 demonstraram problemas para a correta descrição das geometrias de equilíbrio das moléculas C_2H_2 e HC_3N , fornecendo como resultados frequências negativas (sem significado físico) para um dos modos vibracionais.

Na literatura³⁷ está relatado que os valores calculados dos modos de deformação angular para sistemas com ligações π apresentam grande sensibilidade quanto a função de base empregada, sendo necessária, em alguns casos, a inclusão de funções do tipo f no conjunto de funções de polarização para a obtenção de valores com exatidão.

Por fim, constatamos que a molécula C_2H_2 é um exemplo, citado na literatura³⁸, da dependência do método MP2 com a função de base empregada para cálculos de frequências. A metodologia DFT não elimina tal dependência, porém é bem menos problemática.

Cálculos adicionais (escolhidos aleatoriamente) realizados em outros níveis de teoria também foram feitos para testar o fato acima mencionado e forneceram como resultados valores negativos para as frequências vibracionais. Para a molécula de C_2H_2 , os resultados com os procedimentos MP2/TZV, MP4(SQD)/6-311+G, QCISD/6-311+G, CC/6-311+G produziram frequências negativas e o mesmo foi observado com o HC_3N com os resultados dos cálculos MP2/TZ, MP2/VTZ, CC/6-31G, CC/6-31+G, CC/6-311G, CC/6-311+G, QCISD/6-31G, QCISD/6-31+G, QCISD/6-311G, QCISD/6-311+G. Os resultados dos cálculos com os níveis de teoria B3LYP/TZ, B3LYP/TZV, MP2/TZ, CC/6-311G, CC/6-311G(3d,3p) para C_2H_2 e B3LYP/TZ, B3LYP/TZV para HC_3N produziram sempre valores positivos para todas as frequências vibracionais.

Uma vez tendo sido esses problemas detectados, decidimos continuar somente com o método B3LYP e implementar melhor as funções de base com mais funções de polarização e mais funções difusas:

- Funções de polarização: (3d,3p);
- Funções difusas: ++.

Na Tabela 6 são mostradas as frequências e intensidades vibracionais calculadas com as funções de base dadas pelo planejamento 2^3 , para a molécula HCN; os valores teóricos de todas as frequências são maiores que os respectivos valores experimentais.

Tabela 6-Frequências fundamentais e suas intensidades para HCN: B3LYP.^a

Planejamento fatorial 2^3	ν_2 BEND	ν_1 $C\equiv N$	ν_3 C-H	A_2	A_1	A_3
6-31G	777,6	2149,2	3500,8	58,0	2,1	57,7
6-311G	768,7	2121,6	3458,3	63,5	1,6	54,3
6-31G(3d,3p)	739,6	2210,5	3450,0	32,8	1,2	63,9
6-311G(3d,3p)	748,2	2194,3	3443,7	32,5	1,4	59,5
6-31++G	777,9	2143,2	3488,3	76,6	1,8	67,3
6-311++G	774,4	2120,5	3453,1	74,2	1,7	58,7
6-31++G(3d,3p)	741,2	2194,3	3441,5	37,6	1,3	65,3
6-311++G(3d,3p)	754,9	2192,3	3440,7	36,3	1,5	67,1
Exp. ⁷⁻¹¹	712,0	2097,0	3311,0	50,2	0,2	59,3

a) ν_i são dadas em cm^{-1} e A_i dadas em Km^{-1} .

A Tabela 7 mostra as cinco frequências fundamentais da molécula C_2H_2 e as intensidades de suas duas bandas ativas no infravermelho obtidas por cálculos realizados de acordo com o planejamento fatorial 2^3 . Os valores teóricos de ν_1, ν_2 e ν_3 são maiores que os respectivos valores experimentais. O valor de ν_5 para a função de base 6-31G(3d,3p) está subestimado assim como os valores de ν_4 para as funções de base 6-31G(3d,3p) e 6-31++(3d,3p).

Tabela 7-Frequências fundamentais e suas intensidades para C_2H_2 : B3LYP.^a

Planejamento	ν_4	ν_5	ν_2	ν_3	ν_1		
fatorial 2^3	BEND	BEND	$C\equiv C$	C-H	C-H	A_5	A_3
6-31G	652,6	787,6	2070,6	3449,7	3557,7	106,1	81,4
6-311G	711,6	782,7	2042,6	3415,8	3521,9	129,9	69,7
6-31G(3d,3p)	523,9	727,6	2084,1	3404,6	3519,3	81,5	77,0
6-311G(3d,3p)	664,7	771,3	2066,8	3410,4	3511,7	86,3	83,7
6-31++G	698,9	784,7	2053,0	3442,8	3550,3	145,2	85,6
6-311++G	722,3	782,3	2036,1	3412,4	3517,6	153,0	74,3
6-31++G(3d,3p)	545,9	738,0	2066,7	3410,3	3509,2	106,2	88,9
6-311++G(3d,3p)	654,9	765,7	2059,1	3409,7	3510,6	98,0	91,2
Exp. ^{7,8,12,13}	611,8	730,0	1973,8	3282,0	3373,7	177,1	70,4

a) ν_i são dadas em cm^{-1} e A_i dadas em $Km\ mol^{-1}$.

A Tabela 8 fornece os resultados dos cálculos, seguindo o planejamento fatorial 2^3 , para as frequências fundamentais e suas intensidades no infravermelho da molécula HC_3N ; todas as frequências teóricas são maiores que seus valores experimentais correspondentes.

Tabela 8-Frequências fundamentais e suas intensidades para HC_3N : B3LYP.^a

Planejamento	V ₇	V ₆	V ₅	V ₄	V ₃	V ₂	V ₁
fatorial 2^3	torsion	BEND	BEND	C-C	C≡N	C≡C	C-H
6-31G	244,6	576,6	720,5	912,4	2159,9	2366,2	3499,6
6-311G	237,8	561,6	733,7	898,5	2131,0	2331,7	3467,9
6-31G(3d,3p)	252,0	665,0	713,8	904,3	2188,8	2386,9	3460,7
6-311G(3d,3p)	239,1	537,5	702,5	901,3	2169,3	2366,4	3459,9
6-31++G	236,3	612,9	769,8	906,9	2146,2	2355,2	3489,6
6-311++G	232,7	557,2	737,6	897,0	2130,1	2328,5	3461,1
6-31++G(3d,3p)	281,9	660,5	702,4	904,6	2173,4	2379,2	3454,1
6-311++G(3d,3p)	238,6	537,0	697,9	900,6	2164,2	2360,0	3457,3
Exp. ^{26,27}	223,5	499,2	663,7	863,0	2077,0	2272,0	3327,0

Continuação da Tabela 8

	A ₇	A ₆	A ₅	A ₄	A ₃	A ₂	A ₁
6-31G	0,1	2,7	57,5	0,0	0,1	35,0	76,0
6-311G	0,0	5,0	54,2	0,0	0,2	33,8	67,1
6-31G(3d,3p)	0,4	41,9	1,2	0,1	2,2	21,4	71,8
6-311G(3d,3p)	0,2	6,2	35,6	0,0	0,9	19,9	78,6
6-31++G	0,0	13,3	64,0	0,0	0,2	35,2	89,1
6-311++G	0,0	3,7	67,2	0,0	1,1	30,5	68,3
6-31++G(3d,3p)	0,2	41,0	6,8	0,1	0,3	32,3	82,5
6-311++G(3d,3p)	0,2	5,9	39,7	0,0	0,2	24,6	86,9
Exp. ^{26,27}	0,2	8,0	68,4	0,1	1,9	9,9	60,4

a) ν_i são dadas em cm^{-1} e A_i dadas em Km mol^{-1} .

A Tabela 9 mostra a frequência fundamental ν_3 calculada para a molécula de C_2H_6 seguindo o planejamento fatorial 2^3 . Os valores das frequências calculadas são maiores que o valor experimental.

Tabela 9-Frequência fundamental ν_3 do C_2H_6 : B3LYP.^a

Planejamento	ν_3
fatorial 2^3	C-C
6-31G	1013,2
6-311G	1001,4
6-31G(3d,3p)	1003,0
6-311G(3d,3p)	998,6
6-31++G	1007,1
6-311++G	1000,2
6-31++G(3d,3p)	998,6
6-311++G(3d,3p)	997,6
Exp. ^{7,8,14}	995,0

a) ν_i são dadas em cm^{-1} .

Para as moléculas C_2N_2 , C_4N_2 , C_6N_2 , C_4H_2 e C_6N_2 as funções de base 6-311++G e 6-311++G(3d,3p) foram usadas para o cálculo das frequências vibracionais com o propósito de verificar a exatidão das correções (usando os fatores de escala para frequências de grupos característicos; f_{gc,ν_i}) quando estendidas a mais moléculas. A função de base 6-31G(d) foi empregada para se fazer uma comparação entre as correções feitas com os f_{gc,ν_i} e o F.E.=0,9614 obtido por Radom e Scott².

A Tabela 10 mostra frequências vibracionais calculadas com as funções 6-311++G, 6-311++G(3d,3p) e 6-31G(d) com respectivos valores experimentais. As frequências calculadas são maiores que as experimentais exceto nos casos: ν_2 e ν_3 para C_4N_2 ; ν_8 (6-31G(d)) para C_4H_2 ; ν_4 e ν_{10} (6-311++G e 6-311++G(3d,3p)) para C_6N_2 e ν_{11} (6-31G(d)) para C_6H_2 .

Tabela 10- Frequências fundamentais para as moléculas: C_2N_2 , C_4N_2 , C_6N_2 , C_4H_2 e C_6H_2 : B3LYP.^a

C_2N_2	ν_5	ν_4	ν_2	ν_3	ν_1
6-311++G	236,2	605,2	879,0	2185,2	2383,1
6-311++G(3d,3p)	252,4	549,0	881,2	2258,0	2422,7
6-31G(d)	253,6	563,7	892,4	2277,3	2444,4
Exp. ^{7,8,21}	233,0	506,0*	848,0*	2158,0	2322,0*

C_4N_2	ν_9	ν_7	ν_8	ν_3	ν_6	ν_5	ν_2	ν_4	ν_1
6-311++G	111,9	276,4	527,5	613,8	636,2	1181,3	2156,0	2282,2	2368,9
6-311++G(3d,3p)	113,3	283,7	505,4	616,3	544,9	1186,2	2209,9	2335,3	2371,3
6-31G(d)	122,3	298,9	525,1	622,2	571,2	1199,4	2226,5	2355,1	2390,8
Exp. ²²⁻²⁴	107,0	263,0*	471,0	640,0*	504,0*	1154,0	2267,0*	2241,0	2333,0*

C_4H_2	ν_9	ν_7	ν_6	ν_8	ν_3	ν_5	ν_2	ν_1	ν_4
6-311++G	237,7	553,6	700,2	709,2	909,7	2082,2	2273,4	3469,4	3470,8
6-311++G(3d,3p)	239,6	556,9	680,6	674,5	914,0	2100,8	2271,2	3465,2	3466,9
6-31G(d)	271,6	608,8	719,7	589,2	925,0	2128,3	2302,0	3494,2	3496,4
Exp. ¹⁵⁻¹⁷	220,0	483,0	626,0	628,0	872,0	2019,0	2189,0	3332,0	3333,0

C_6N_2	ν_{13}	ν_{10}	ν_{12}	ν_4	ν_9	ν_{11}	ν_8	ν_7	ν_3	ν_6	ν_2	ν_1	ν_5
6-311++G	62,9	165,8	308,2	472,0	495,9	608,5	737,6	919,0	1323,6	2137,4	2231,3	2316,1	2330,9
6-311++G(3d,3p)	64,3	168,9	305,2	474,2	486,6	538,7	609,0	922,7	1331,0	2176,5	2275,8	2310,2	2351,2
6-31G(d)	68,3	179,0	306,3	479,2	474,4	551,2	550,0	933,5	1346,8	2193,7	2294,6	2332,0	2373,5
Exp. ²⁵	61,5	170,0*	276,0	571,0*	455,0*	490,5	501,0*	717,0*	1287,5*	2097,0	2183,0*	2235,0*	2266,0

C_6H_2	ν_{13}	ν_{10}	ν_{12}	ν_9	ν_4	ν_8	ν_{11}	ν_7	ν_3	ν_6	ν_2	ν_1	ν_5
6-311++G	105,4	273,3	510,6	582,2	629,9	708,5	711,7	1197,5	2080,0	2203,0	2306,6	3465,9	3466,5
6-311++G(3d,3p)	112,7	277,3	497,0	596,8	633,2	666,0	666,7	1203,0	2096,2	2208,2	2290,6	3462,4	3462,5
6-31G(d)	122,4	295,4	554,4	539,9	641,4	596,3	584,5	1219,4	2122,4	2237,6	2318,6	3493,0	3493,4
Exp. ^{18,20}	105,0	258,0*	443,0	491,0*	625,0*	625,0*	622,0	1115,0	2019,0*	2125,0	2201,0*	3313,0*	3328,0

a) ν_i são dadas em cm^{-1} .

*dados experimentais obtidos em solução

5.2-Cálculos dos fatores de escala para grupos característicos

De acordo com o procedimento descrito na seção 4.1, obtivemos os fatores de escala das moléculas HCN, C₂H₂ e C₂H₆ calculados usando a equação 25 (página 24).

A Tabela 11 contém os fatores de escala calculados fazendo uso dos valores das frequências vibracionais contidos nas Tabelas 6, 7, 8 e 9.

A última linha da Tabela 11 contém os fatores de escala calculados com a função de base 6-31G(d) presente nas Tabelas 3, 4 e 5.

Nota-se que os grupos característicos correspondentes aos estiramentos possuem valores dos fatores de escala variando pouco quando variam as funções de base dadas no planejamento fatorial 2³. No caso das deformações, os valores dos fatores de escala variam muito mais, provavelmente porque estas vibrações não são tão facilmente interpretadas como grupos característicos.

- Os estiramentos C-H têm valores entre 0,9458 e 0,9640;
- O estiramento C≡C tem valores entre 0,9471 e 0,9694;
- O estiramento C≡N tem valores entre 0,9487 e 0,9889;
- O estiramento C-C tem valores entre 0,9820 e 0,9974;
- As deformações angulares têm valores entre 0,8470 e 1,1678.

Tabela 11- Fatores de escala obtidos das moléculas: HCN, C₂H₂ e C₂H₆: B3LYP.

	HCN	C ₂ H ₆	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	HCN	HCN	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
	V1 C≡N	V3 C-C	V2 C≡C	V1 C-H	V3 C-H	V3 C-H	V2 BEND	V4 BEND	V5 BEND
6-31G	0,9757	0,9820	0,9533	0,9483	0,9514	0,9458	0,9156	0,9374	0,9269
6-311G	0,9884	0,9936	0,9663	0,9579	0,9608	0,9574	0,9262	0,8598	0,9327
6-31G(3d,3p)	0,9487	0,9920	0,9471	0,9586	0,9640	0,9597	0,9626	1,1678	1,0033
6-311G(3d,3p)	0,9556	0,9964	0,9550	0,9607	0,9624	0,9615	0,9517	0,9204	0,9465
6-31++G	0,9785	0,9880	0,9614	0,9503	0,9533	0,9492	0,9152	0,8754	0,9302
6-311++G	0,9889	0,9948	0,9694	0,9591	0,9618	0,9588	0,9194	0,8470	0,9331
6-31++G(3d,3p)	0,9557	0,9964	0,9550	0,9614	0,9624	0,9621	0,9606	1,1207	0,9892
6-311++G(3d,3p)	0,9565	0,9974	0,9586	0,9610	0,9626	0,9623	0,9432	0,9342	0,9534
6-31G(d)	0,9489	0,9834	0,9455	0,9528	0,9539	0,9511	0,9290	1,1422	0,9410

Para a obtenção dos fatores de escala para grupos característicos; f_{gc,v_i} para o estiramento C-H e para a deformação angular procedemos da seguinte maneira:

- O fator de escala para o estiramento foi obtido fazendo-se a média entre V_1 C-H (C2H2), V_3 C-H (C2H2) e V_3 C-H (HCN);
- O fator de escala para a deformação angular foi obtido pela média entre V_2 BEND (HCN), V_4 BEND (C2H2) e V_5 BEND (C2H2).

Os resultados estão dispostos na Tabela 12.

A Tabela 12 fornece os fatores de escala a serem transferidos para as moléculas maiores. Após ser obtido o valor médio dos fatores de escala por grupo característico, pode-se verificar que os fatores de escala para o estiramento C-H permanece entre 0,9485 e 0,9620 e para a deformação angular permanece entre 0,8998 e 1,0446.

Tabela 12- Fatores de escala para grupos característicos: B3LYP.

	C-H	C≡C	C≡N	C-C	BEND ^a
6-31G	0,9485	0,9533	0,9757	0,9820	0,9266
6-311G	0,9587	0,9663	0,9884	0,9936	0,9062
6-31G(3d,3p)	0,9608	0,9471	0,9487	0,9920	1,0446
6-311G(3d,3p)	0,9615	0,9550	0,9556	0,9964	0,9395
6-31++G	0,9509	0,9614	0,9785	0,9880	0,9069
6-311++G	0,9599	0,9694	0,9889	0,9948	0,8998
6-31++G(3d,3p)	0,9620	0,9550	0,9557	0,9964	1,0235
6-311++G(3d,3p)	0,9620	0,9586	0,9565	0,9974	0,9436
6-31G(d)	0,9526	0,9455	0,9489	0,9834	1,0041

a) deformação angular

5.3- Cálculos dos Fatores de Escala para Intensidades de Grupos Característicos

Os fatores de escala para as intensidades das moléculas HCN e C₂H₂ foram obtidos conforme o procedimento descrito na seção 4.2.

A Tabela 13 fornece os fatores de escala para intensidades das moléculas HCN e C₂H₂. Os valores contidos na tabela variam entre 0,0974 e 2,1717.

Tabela 13- Fatores de escala para intensidades obtidos das moléculas: HCN e C₂H₂: B3LYP.

	HCN	C ₂ H ₂	HCN	HCN	C ₂ H ₂
	A ₁ C≡N	A ₃ C-H	A ₃ C-H	A ₂ BEND	A ₅ BEND
6-31G	0,0974	0,8650	1,0281	0,8653	1,6694
6-311G	0,1215	1,0101	1,0920	0,7903	1,3630
6-31G(3d,3p)	0,1656	0,9142	0,9277	1,5305	2,1717
6-311G(3d,3p)	0,1440	0,8411	0,9974	1,5470	2,0519
6-31++G	0,1140	0,8223	0,8807	0,6550	1,2199
6-311++G	0,1211	0,9469	1,0102	0,6768	1,1572
6-31++G(3d,3p)	0,1486	0,7918	0,9078	1,3367	1,6668
6-311++G(3d,3p)	0,1325	0,7720	0,8839	1,3813	1,8064

Os fatores de escala para Intensidades de Grupos Característicos f_{gc,A_i} foram obtidos do seguinte modo:

- O fator de escala para o estiramento C-H foi obtido pela média entre A₃ C-H (C₂H₂) e A₃ C-H (HCN) dados na tabela 13.
- O fator de escala para a deformação angular foi obtido através da média de A₂ BEND (C₂H₂) e A₂ BEND (HCN) presentes na tabela 13.

Após ter sido feitas as médias dos fatores de escala para intensidades, os resultados são mostrados na Tabela 14.

A Tabela 14 fornece os fatores de escala para as intensidades a serem transferidos para a correção. Nota-se que:

- o estiramento C-H possui valores entre 0,8280 e 1,0511;
- o estiramento C $\equiv$ N possui valores entre 0,0974 e 0,1656;
- a deformação angular permanece entre 0,9170 e 1,8511.

Estas variações são muito maiores do que aquelas observadas anteriormente para as frequências. Nota-se ainda que o padrão seguido pelos f_{gc,v_i} , que é o de manter valores menores e próximos a um, não é mantido pelos f_{gc,A_i} .

Tabela 14- Fatores de escala para intensidades: B3LYP.

	C-H	C $\equiv$ N	BEND ^a
6-31G	0,9466	0,0974	1,2674
6-311G	1,0511	0,1215	1,0767
6-31G(3d,3p)	0,9210	0,1656	1,8511
6-311G(3d,3p)	0,9193	0,1440	1,7995
6-31++G	0,8515	0,1140	0,9375
6-311++G	0,9786	0,1211	0,9170
6-31++G(3d,3p)	0,8498	0,1486	1,5018
6-311++G(3d,3p)	0,8280	0,1325	1,5939

a) deformação angular

5.4-Freqüências Corrigidas

Para a correção das freqüências vibracionais da molécula HC₃N, fez-se uso dos fatores de escala mostrados na seção 5.2 (Tabela 12). As correções seguiram as designações mostradas na seção 4.1.

As freqüências corrigidas são obtidas pela multiplicação das freqüências calculadas com uma determinada função de base e os respectivos fatores de escala

$$f_{gc, \nu_i}.$$

Os resultados das correções das freqüências vibracionais da molécula HC₃N calculadas com o método B3LYP, estão dispostos na Tabela 15.

A Tabela 15 também contém os valores dos erros médios quadráticos: EMQ para cada função de base e para cada modo vibracional. Os valores das freqüências corrigidas para os modos de estiramento C-H, C≡C e C≡N (respectivamente ν_1 , ν_2 e ν_3) apresentaram erros pequenos. Para a freqüência ν_4 (estiramento C-C) nota-se ainda um erro sistemático.

Tabela 15- Valores das freqüências corrigidas: HC₃N: B3LYP.

	V6 BEND	V5 BEND	V4 C-C	V3 C≡N	V2 C≡C	V1 C-H	EMQ*
6-31G	534,3	667,6	896,0	2107,4	2255,7	3319,4	24,44
6-311G	508,9	664,9	892,7	2106,3	2253,1	3324,7	19,14
6-31G(3d,3p)	694,6	745,6	897,1	2076,6	2260,7	3325,0	87,73
6-311G(3d,3p)	505,0	660,0	898,1	2073,0	2259,9	3326,8	15,50
6-31++G	555,9	698,1	896,0	2100,1	2264,3	3318,4	32,03
6-311++G	501,3	663,8	892,3	2106,4	2257,2	3322,4	18,11
6-31++G(3d,3p)	676,0	719,0	901,3	2077,1	2272,1	3322,7	77,25
6-311++G(3d,3p)	506,7	658,5	898,2	2070,1	2262,3	3325,8	15,63
experimental	499,2	663,7	863,0	2077,0	2272,0	3327,0	
EMQ*	96,26	37,09	33,58	20,71	12,60	4,77	

*erro médio quadrático = $[\sum (\nu_{i, \text{cor}} - \nu_{i, \text{exp}})^2 / N]^{1/2}$; $\nu_{i, \text{cor}}$ = freqüência corrigida.

Procedendo-se maneira idêntica a anterior, fez-se as devidas correções às frequências teóricas usando os fatores de escala para frequências de grupos característicos f_{gc,v_i} calculados com a função 6-31G(d) mostrada na última linha da Tabela 12 e também com o fator de escala F.E. = 0,9614, obtido por Radom e Scott para esta mesma função de base.

A Tabela 16 mostra as frequências corrigidas do HC₃N com os fatores de escala para grupos característicos f_{gc,v_i} e pelo F.E.= 0,9614 proposto por Radom e Scott. A tabela também contém o erro médio quadrático para cada modo de vibração e para os dois fatores de escala. Nota-se um menor erro para os modos de estiramento C-H, C≡C e C≡N e para um modo de deformação angular: ν_5 , quando empregados os f_{gc,v_i} e comparados com o F.E.=0,9614.

Tabela 16- Valores das frequências corrigidas: HC₃N; B3LYP/6-31G(d).

	ν_1 C-H	ν_2 C≡C	ν_3 C≡N	ν_4 C-C	ν_5 BEND	ν_6 BEND	EMQ*
f_{gc,v_i}^{**}	3324,5	2255,8	2074,2	895,7	653,3	575,9	34,8
EMQ*	2,5	16,2	2,8	32,7	10,7	76,9	
F.E. = 0,9614	3355,2	2293,8	2101,5	875,6	625,5	551,4	32,3
EMQ*	28,2	21,8	24,5	12,6	38,5	52,4	
Exp.	3327	2272	2077	863	664	499	

*erro médio quadrático = $[\sum (v_{i, cor.} - v_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$; $v_{i, cor.}$ = frequência corrigida.

** f_{gc,v_i} apresentados na Tabela 12.

Para as demais moléculas: C₂N₂, C₄N₂, C₆N₂, C₄H₂ e C₆H₂ as correções das frequências vibracionais foram corrigidas de modo análogo ao anterior.

As correções foram feitas usando os f_{gc,v_i} obtidos somente com as funções de base 6-311++G, 6-311++G(3d,3p) e 6-31G(d). Foi usado também o F.E.=0,9614 para a função de base 6-31G(d) para fazermos uma comparação entre os dois métodos de correção por fatores de escala.

A Tabela 17 fornece os resultados das frequências corrigidas das moléculas C₂N₂. A coluna com o título EMQ fornece os erros médios quadráticos considerando as estimativas das correções das frequências, isto é, o erro que os f_{gc,v_i} para uma dada função de base apresenta nas correções. As linhas nomeadas como EMQ fornecem os erros das frequências corrigidas (individualmente), imediatamente acima, em relação aos respectivos valores experimentais quando obtido em fase gasosa.

Quando comparados os erros, para o modo de estiramento C≡N (V₃), este é menor para a correção empregando os f_{gc,v_i} (comparação feita para a função de base 6-31G(d)).

Tabela 17-Valores das frequências corrigidas: C₂N₂: B3LYP.

	V ₁ C≡N	V ₂ C-C	V ₃ C≡N	V ₄ BEND ^a	V ₅ BEND ^a	EMQ*
6-31++G ^b	2356,6	874,4	2161,0	544,6	212,5	14,7
EMQ*			3,0		20,5	
6-31++G(3d,3p) ^b	2317,3	878,9	2159,8	518,0	238,2	3,89
EMQ*			1,8		5,2	
6-31G(d) ^b	2319,5	877,6	2160,9	566,0	254,6	15,4
EMQ*			2,9		21,6	
6-31G(d) ^c	2350,0	858,0	2189,4	542,0	243,8	23,48
EMQ*			31,4		10,8	
Exp.	2322	848	2158	506	233	

a)deformação angular.

b)correções usando os f_{gc,v_i} .

c) correções usando o F.E.=0,9614.

*EMQ = $[\sum (v_{i, cor.} - v_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$; $v_{i, cor.}$ = frequência corrigida. Estes valores foram calculados considerando somente as frequências que possuem os respectivos valores experimentais medidos em fase gasosa.

A Tabela 18 contém os valores corrigidos das frequências da molécula C_4N_2 . A coluna: EMQ mostra os erros produzidos com as funções de base em questão. As linhas: EMQ fornecem os erros médios quadráticos individuais para as frequências que possuem os respectivos valores experimentais obtidos em fase gasosa.

Para o modo de estiramento $C\equiv N$ (V_4), a correção com o f_{gc,v_i} produz um menor erro que a correção com o F.E.=0,9614.

Tabela 18 - Valores das frequências corrigidas: C_4N_2 : B3LYP.

	V1 C $\equiv$ C	V2 C $\equiv$ N	V3 C-C	V4 C $\equiv$ N	V5 C-C	V6 BEND ^a	V7 BEND ^a	V8 BEND ^a	V9 BEND ^a	EMQ*
6-31++G ^b	2296,4	2132,3	610,6	2256,9	1175,1	572,4	248,7	474,7	100,7	13,7
EMQ*				15,9	21,1			3,7	6,3	
6-31++G(3d,3p) ^b	2273,1	2120,6	614,7	2233,7	1183,1	514,2	267,7	476,9	106,9	15,3
EMQ*				7,3	29,1			5,9	0,1	
6-31G(d) ^b	2260,5	2112,7	611,8	2234,7	1179,5	573,6	300,1	527,3	122,8	32,0
EMQ*				6,3	25,5			56,3	15,8	
6-31G(d) ^c	2298,5	2140,6	598,2	2264,2	1153,1	549,2	287,4	504,9	117,6	21,2
EMQ*				23,2	0,9			33,9	10,6	
Exp.	2333	2267	640	2241	1154	504	263	471	107	

a)deformação angular.

b)correções usando os f_{gc,v_i} .

c) correções usando o F.E.=0,9614.

*EMQ = $[\sum (v_{i, cor.} - v_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$; $v_{i, cor.}$ = frequência corrigida. Estes valores foram calculados considerando somente as frequências que possuem os respectivos valores experimentais medidos em fase gasosa.

A Tabela 19 contém os resultados das frequências corrigidas da molécula C₄H₂. As linhas nomeadas com EMQ mostram os erros médios quadráticos das correções quando as frequências vibracionais possuem valores experimentais medidos em fase gasosa. A coluna nomeada como EMQ fornece os erros dados pelas correções empregando as funções de base apresentadas.

Comparando os erros gerados pelas correções com os f_{gc,v_i} e o F.E.=0,9614, os estiramentos C-H (V₁), C≡C (V₂), C-H (V₄), C≡C (V₅) e uma das deformações angulares: BEND (V₈) apresentaram valores menores para as correções usando os f_{gc,v_i} .

Tabela 19 -Valores das frequências corrigidas: C₄H₂: B3LYP.

	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆	V ₇	V ₈	V ₉	EMQ*
	C-H	C≡C	C-C	C-H	C≡C	BEND ^a	BEND ^a	BEND ^a	BEND ^a	
6-31++G ^b	3327,5	2203,8	905,0	3338,2	2018,5	630,1	498,1	638,1	213,9	13,9
EMQ*	4,5	14,8	33,0	5,2	0,5	4,1	15,1	10,1	6,1	
6-31++G(3d,3p) ^b	3330,1	2177,2	911,6	3337,2	2013,8	642,2	525,5	636,4	226,1	20,9
EMQ*	1,9	11,8	39,6	4,2	5,2	16,2	42,5	8,4	6,1	
6-31G(d) ^b	3329,3	2176,6	909,7	3335,2	2012,3	722,6	611,3	591,6	272,7	59,2
EMQ*	2,7	12,4	37,7	2,2	6,7	96,6	128,3	36,4	52,7	
6-31G(d) ^c	3359,3	2213,2	889,3	3361,4	2046,2	691,9	585,3	566,5	261,1	51,1
EMQ*	27,3	24,2	17,3	28,4	27,2	65,9	102,3	61,5	41,1	
Exp.	3332	2189	872	3333	2019	626	483	628	220	

a)deformação angular.

b)correções usando os f_{gc,v_i} .

c) correções usando o F.E.=0,9614.

*EMQ = $[\sum (v_{i, cor.} - v_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$; $v_{i, cor.}$ = frequência corrigida

A Tabela 20 fornece os valores corrigidos das frequências vibracionais da molécula C₆N₂. A coluna: EMQ contém os valores dos erros considerando todas as estimativas das frequências vibracionais para uma dada função de base. As linhas: EMQ contém os valores dos erros individuais das frequências em relação aos respectivos valores experimentais quando medidos em fase gasosa.

O erro dado pela correção com os f_{gc,v_i} para o estiramento C≡N (V₅) é menor que o erro produzido pela correção com o F.E.=0,9614.

Tabela 20-Valores das frequências corrigidas: C₆N₂: B3LYP.

	V ₁ C≡N	V ₂ C≡C	V ₃ C-C	V ₄ C-C	V ₅ C≡N	V ₆ C≡C	V ₇ C-C
6-31++G ^b EMQ*	2290,4	2163,0	1316,7	469,6	2305,1 39,1	2072,0 25	914,2
6-31++G(3d,3p) ^b EMQ*	2209,7	2181,6	1327,5	473,0	2248,9 17,1	2086,4 10,6	920,3
6-31G(d) ^b EMQ*	2212,9	2169,5	1324,4	471,3	2252,2 13,8	2074,1 22,9	918,0
6-31G(d) ^c EMQ*	2242,0	2206,0	1294,8	460,7	2281,9 15,9	2109,1 12,1	897,5
Exp.	2235	2183	1287,5	571	2266	2097	717

Continuação da Tabela 20.

	V ₈ BEND ^a	V ₉ BEND ^a	V ₁₀ BEND ^a	V ₁₁ BEND ^a	V ₁₂ BEND ^a	V ₁₃ BEND ^a	EMQ*
6-31++G ^b EMQ*	663,7	446,2	149,2	547,5 57,0	277,3 1,3	56,6 4,9	33,0
6-31++G(3d,3p) ^b EMQ*	574,7	459,2	159,4	508,3 17,8	288,0 12,0	60,7 0,8	13,2
6-31G(d) ^b EMQ*	552,2	476,3	179,8	553,4 62,9	307,6 31,6	68,5 7,0	33,8
6-31G(d) ^c EMQ*	528,7	456,1	172,1	529,9 39,4	294,5 18,5	65,6 4,1	21,5
Exp.	501	455	170	490,5	276	61,5	

a)deformação angular. b)correções usando os f_{gc,v_i} .

c) correções usando o F.E.=0,9614.

*EMQ = $[\sum (v_{i, cor.} - v_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$; $v_{i, cor.}$ = frequência corrigida. Estes valores foram calculados considerando somente as frequências que possuem os respectivos valores experimentais medidos em fase gasosa.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados das correções das frequências vibracionais da molécula C_6H_2 . A coluna com o título EMQ contém os valores dos erros considerando todos os valores das frequências corrigidas para as funções de bases dadas. As linhas: EMQ contém os erros individuais para as frequências que possuem os correspondentes valores experimentais medidos em fase gasosa.

Comparando os erros médios quadráticos (EMQ) produzidos pelas correções com os $\int_{gc, v_i}$ e o F.E.=0,9614, os estiramentos C-H (V_5), $C\equiv C$ (V_6), $C\equiv C$ (V_7) e uma das deformações angulares: BEND (V_{11}) apresentaram os valores dos erros menores para o primeiro caso.

Tabela 21 -Valores das frequências corrigidas: C_6H_2 : B3LYP.

	V1 C-H	V2 C-C	V3 $C\equiv C$	V4 $C\equiv C$	V5 C-H	V6 $C\equiv C$	V7 $C\equiv C$
6-31++G ^b	3324,2	2294,6	2016,4	610,7	3334,0	2135,6	1161,0
EMQ*					6,0	10,6	46,0
6-31++G(3d,3p) ^b	3327,4	2284,7	2009,4	607,0	3333,0	2116,8	1153,2
EMQ*					5,0	8,2	38,2
6-31G(d) ^b	3328,1	2280,1	2006,7	606,4	3332,3	2115,7	1152,9
EMQ*					4,3	9,3	37,9
6-31G(d) ^c	3358,1	2229,1	2040,5	616,6	3358,5	2151,2	1172,3
EMQ*					30,5	26,2	57,3
Exp.	3313	2201	2019	625	3328	2125	1115

Continuação da Tabela 21.

	V8 BEND ^a	V9 BEND ^a	V10 BEND ^a	V11 BEND ^a	V12 BEND ^a	V13 BEND ^a	EMQ*
6-31++G ^b	704,8	523,9	246,0	640,4	459,5	94,9	22,3
EMQ*				18,4	16,5	10,1	
6-31++G(3d,3p) ^b	664,3	563,2	261,6	629,1	469,0	106,3	19,5
EMQ*				7,1	26,0	1,3	
6-31G(d) ^b	586,4	542,1	296,7	586,9	556,6	122,9	51,6
EMQ*				35,1	113,6	17,9	
6-31G(d) ^c	573,3	519,1	284,0	562,0	533,0	117,7	52,9
EMQ*				60,0	90,0	12,7	
Exp.	625	491	258	622	443	105	

a)deformação angular. b)correções usando os $\int_{gc, v_i}$. c) correções usando o F.E.=0,9614.

*EMQ = $[\sum (v_{i, cor.} - v_{i, exp.})^2 / N]^{1/2}$; $v_{i, cor.}$ = frequência corrigida. Estes valores foram calculados considerando somente as frequências que possuem os respectivos valores experimentais medidos em fase gasosa.

5.5-Intensidades Corrigidas

Utilizando-se dos fatores de escala para Intensidades de Grupos Característicos:

f_{gc,A_i} mostrados na Tabela 14, foram realizadas as correções das intensidades da molécula de HC₃N. As correções seguiram a descrição mostrada na seção 4.2.

A Tabela 22 mostra os valores corrigidos das intensidades da molécula HC₃N, quando comparados com os valores calculados, estes não demonstram um padrão como as correções das frequências.

Tabela 22- Valores das intensidades corrigidas: HC₃N: B3LYP.

	$A_6 \text{ cor}^*$	A_6	$A_5 \text{ cor}^*$	A_5	$A_3 \text{ cor}^*$	A_3	$A_1 \text{ cor}^*$	A_1
6-31G	3,5	2,7	72,9	57,5	0,0	0,1	71,9	76,0
6-311G	5,4	5,0	58,3	54,2	0,0	0,2	70,6	67,1
6-31G(3d,3p)	77,6	41,9	2,1	1,2	0,4	2,2	66,1	71,8
6-311G(3d,3p)	11,1	6,2	64,1	35,6	0,1	0,9	72,3	78,6
6-31++G	12,5	13,3	60,0	64,0	0,0	0,2	75,8	89,1
6-311++G	3,4	3,7	61,6	67,2	0,1	1,1	66,8	68,3
6-31++G(3d,3p)	61,6	41,0	10,2	6,8	0,0	0,3	70,1	82,5
6-311++G(3d,3p)	9,5	5,9	63,4	39,7	0,0	0,2	71,9	86,9
experimental	8,0	8,0	68,4	68,4	1,9	1,9	60,4	60,4

* $A_i \text{ cor}$ =intensidade corrigida.

Como pode ser observado na Tabela 22, de modo geral as funções 6-311 fornecem resultados mais próximos aos valores experimentais quando comparados com os valores obtidos com as funções 6-31. Os valores corrigidos usando os f_{gc,A_i} oriundos da função de base 6-311++G(3d,3p) destaca-se por ser o que melhor representa o resultado experimental.

Apesar de que estes resultados não são encorajadores, poderia ser que o método de fatores de escala funcionasse melhor caso fossem usadas funções de base melhores que as utilizadas neste trabalho.

5.6-Análise por Gráficos Bidimensionais e Dendrogramas

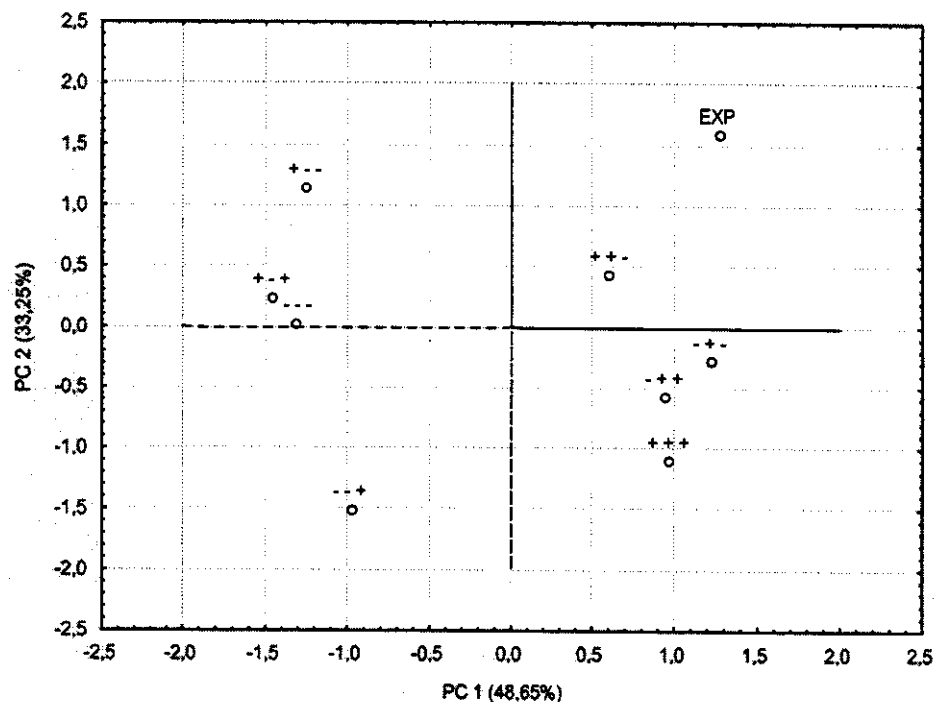
Para os valores das intensidades (calculadas com as funções de base dadas pelo planejamento fatorial 2^3) das moléculas HCN e HC_3N foram obtidas as componentes principais: PC's, com objetivo de reduzir as dimensões originais e/ou acumular a maior parte da variação dos dados nas primeiras componentes. Desta forma, pode-se analisar os gráficos bidimensionais que são representações fiéis dos dados no espaço original de maior dimensão. Para a molécula C_2H_2 , o gráfico de A_3 versus A_5 também foi construído, dispondo 100% da informação dos dados.

Com esse procedimento pode-se verificar a existência de algum perfil sistemático nesses dados quando os gráficos para as três moléculas são analisados concomitantemente.

Também foram construídos dendrogramas por meio da técnica HCA, para podermos observar a real distância entre os pontos que representam os objetos e verificar se há a presença de grupos de objetos similares. Isto somente é possível se os gráficos de componentes principais conterem 100% da variância dos dados explicados por apenas duas PC's. Nos casos onde mais PC's são necessárias para descrever a variância, os dendrogramas podem ser usados para evitar erros nas análises dos gráficos bidimensionais.

A Figura 4 mostra a variação das intensidades teóricas e experimental do HCN. As componentes principais foram obtidas após autoescalamiento dos dados. Com duas componentes 81,90% da informação está representada.

Aparentemente os resultados experimentais estão próximos aos resultados produzidos pelas funções de base 6-311G(3d,3p) e 6-31G(3d,3p) representados pelos sinais (+ + -) e (- + -) respectivamente.



A Figura 5 mostra o dendrograma gerado por conexão simples e distância euclidiana dos valores das intensidades do HCN. Os dados foram autoescalados primeiramente.

Pode ser visto no gráfico que a similaridade entre os resultados experimentais e os calculados é pequena. A interpretação nesse caso é que os resultados teóricos não estão próximos aos experimentais e independe da função de base empregada.

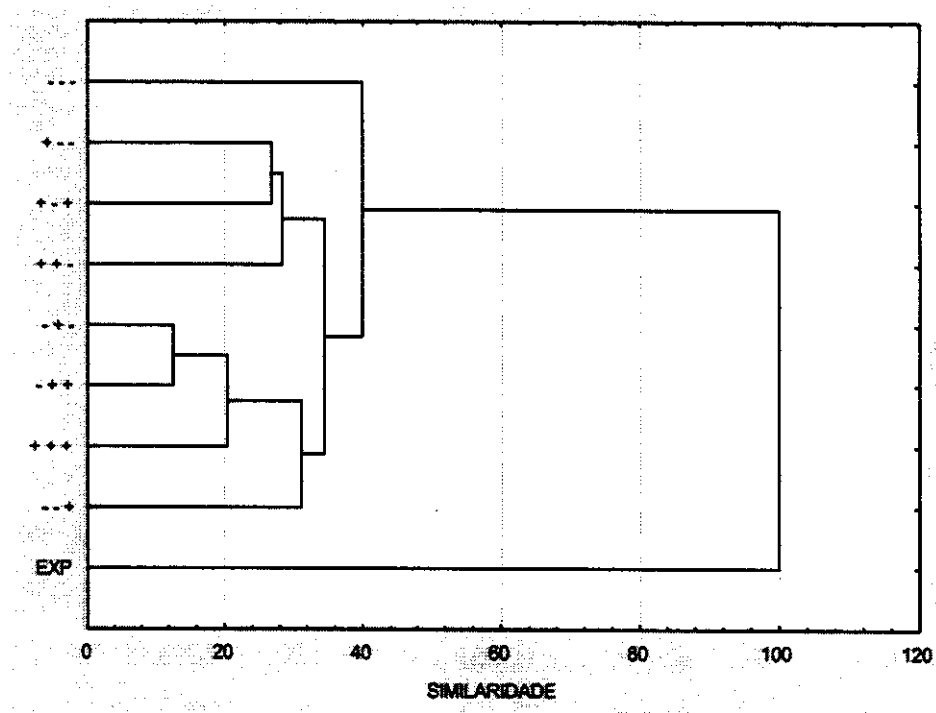


Figura 5 - Dendrograma para as Intensidades do HCN segundo o planejamento fatorial 2^3 :

A Figura 6 mostra a variação dos valores das intensidades do C_2H_2 . Os dados foram autoescalados e 100% da variação dos dados está representada, pois havia duas variáveis apenas.

Nota-se que as funções de base 6-311++G: (+ - +) e 6-311G: (+ - -), são as que mais se aproximaram do resultado experimental.

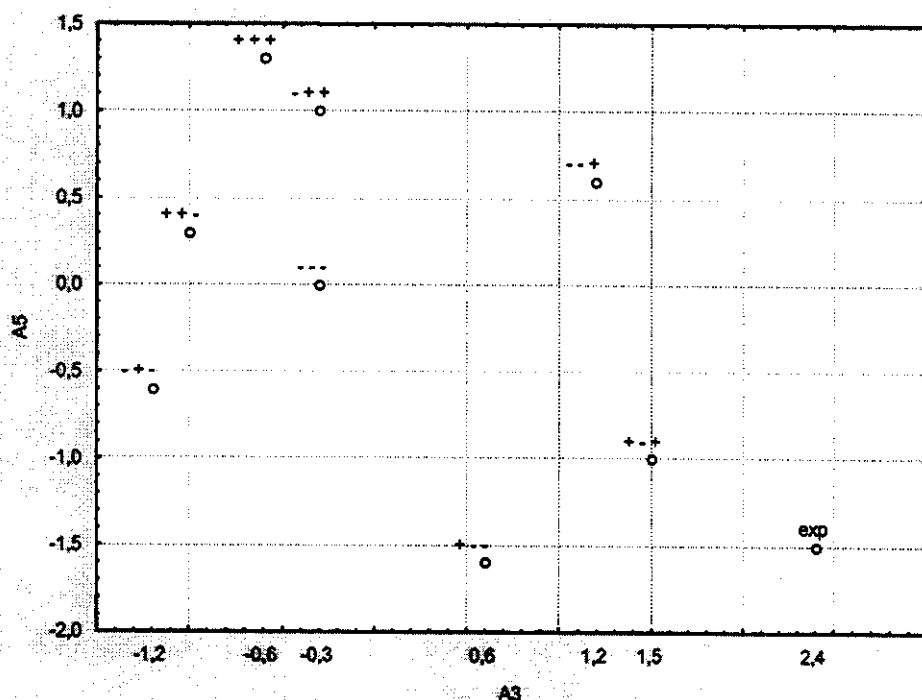


Figura 6-Gráfico das intensidades do C_2H_2 segundo o planejamento fatorial 2^3 :

A Figura 7 mostra o dendrograma para as intensidades teóricas e experimentais do C_2H_2 . O dendrograma foi obtido por conexão simples e distância euclidiana após autoescalar os dados.

O gráfico ilustra as distâncias entre os pontos dados pela Figura 6, confirmando que as funções de base 6-311++G: (+ - +) e 6-311G: (+ - -) são as que produzem resultados mais próximos aos experimentais. As demais funções de base produzem resultados com pouquíssima similaridade com os valores experimentais.

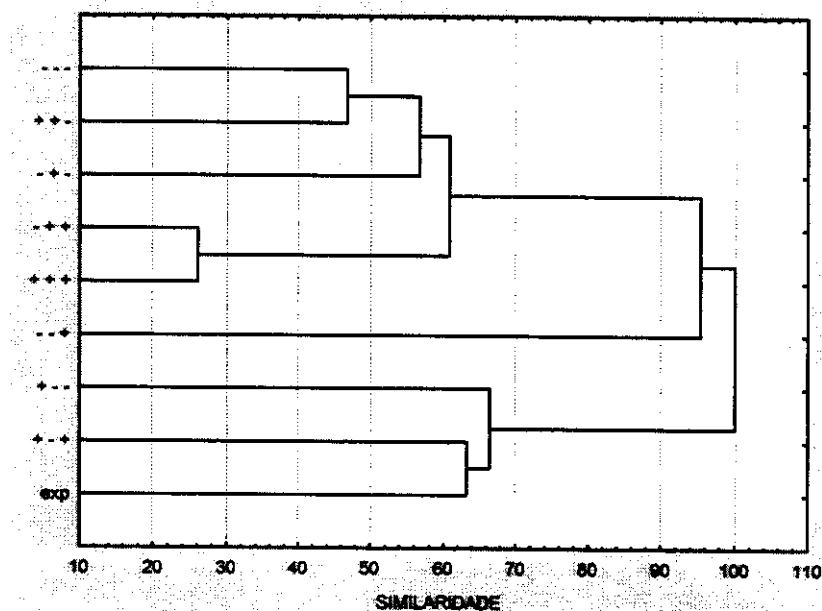


Figura 7 - Dendrograma para as Intensidades do C_2H_2 segundo o planejamento fatorial 2^3 :

As duas primeiras componentes descrevem 84,73% da variação dos dados. O ponto experimental está longe dos demais pontos (teóricos). Isto é confirmado pelo dendrograma correspondente mostrado na Figura 9.

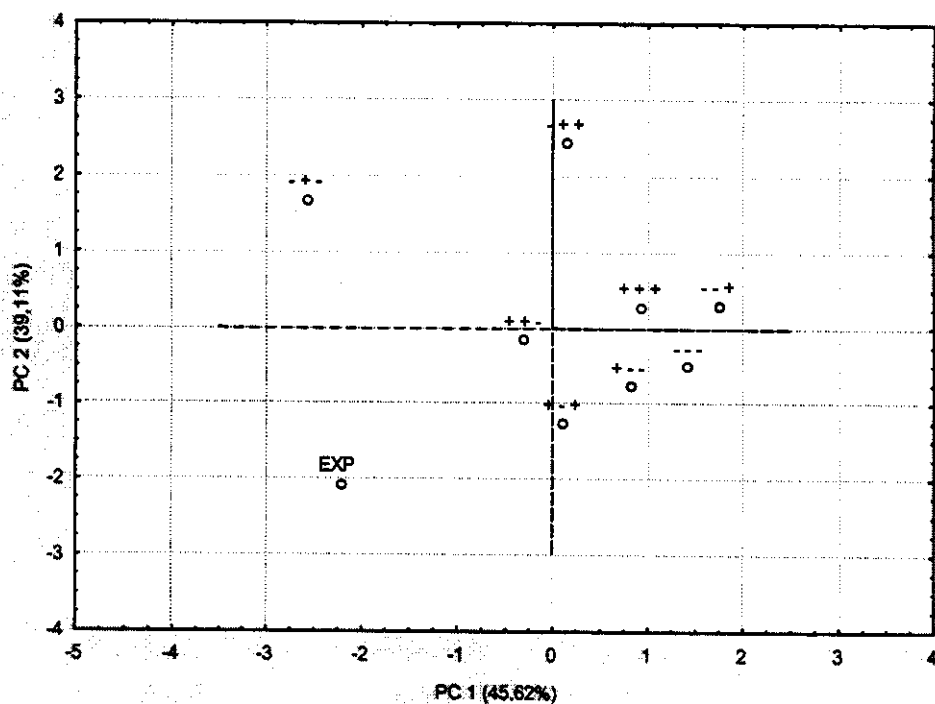


Figura 8 - Gráfico de PC's para as intensidades do HC₃N segundo o planejamento fatorial 2³:

A Figura 9 mostra o dendrograma (gerado por conexão simples e distância euclidiana) para os valores das intensidades do HC_3N . Os dados foram autoescalados primeiramente. Observando o dendrograma, nota-se que o resultado experimental possui uma pequena similaridade com um grupo de funções de base, do qual fazem parte as funções 6-31G e 6-311++G(3d,3p).

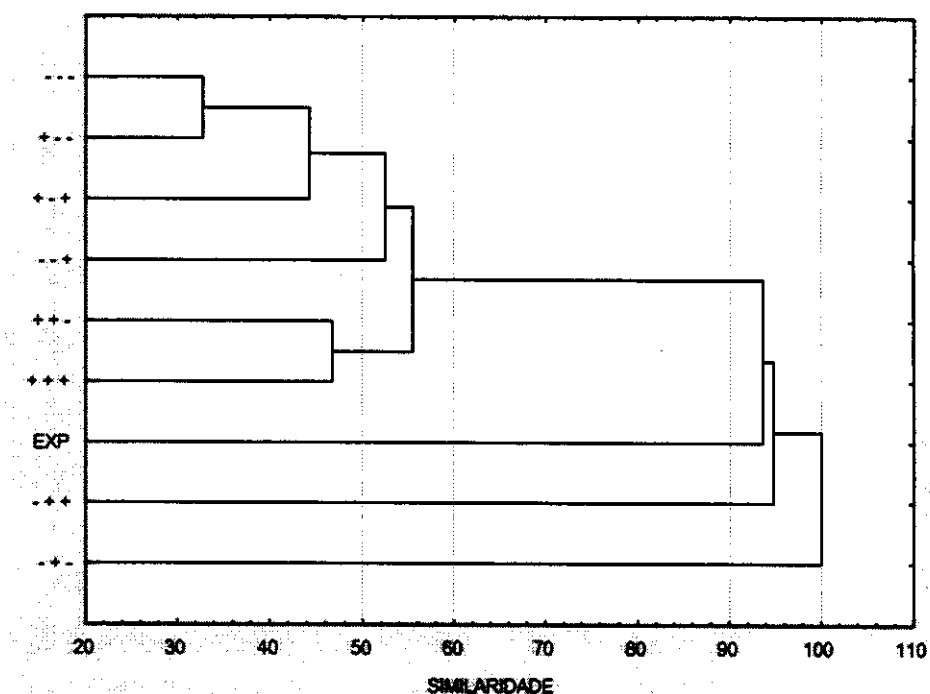


Figura 9 - Dendrograma para as Intensidades do HC_3N segundo o planejamento fatorial 2^3 :

Analisando os resultados dos gráficos de componentes principais e dos dendrogramas para as moléculas, conclui-se que:

- 1) os resultados experimentais das intensidades do HCN são bem diferentes dos resultados calculados com qualquer procedimento dado no planejamento fatorial 2^3 ;
- 2) para o C_2H_2 , os resultados calculados com as funções de base 6-311++G (+ - +) e 6-311G (+ - -) são os que estão mais concordantes com os valores experimentais;
- 3) as duas funções de base (6-311++G e 6-311G) fazem parte de uma aglomeração que fornecem resultados com pouca similaridade com os resultados experimentais do HC_3N .

6-Conclusão

1) As correções das frequências vibracionais do HC_3N utilizando os fatores de escala para grupos característicos: f_{gc, ν_i} calculados a partir das moléculas: HCN , C_2N_2 e C_2H_6 , apresentaram menor erro quando comparados aos valores corrigidos com o F.E.= 0,9614 proposto por Radom e Scott para os modos de estiramento C-H, $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$.

Para as demais moléculas: C_2N_2 , C_4N_2 , C_6N_2 , C_4H_2 e C_6H_2 , o mesmo padrão nos resultados mencionado acima é observado, ou seja, os modos de estiramento C-H, $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}\equiv\text{N}$ apresentaram menor erro com as correções feitas pelos f_{gc, ν_i} .

Cabe ainda ressaltar o fato citado na referencia 37, sobre a forte dependência dos valores calculados dos modos vibracionais de deformações angulares com as funções de base para moléculas com ligações π . Isto pode ter sido uma das razões pelas quais as correções das frequências usando os fatores de escala para frequências de grupos característicos não funcionaram tão bem para as deformações quanto para os estiramentos.

Contudo, os resultados obtidos mostraram-se muito promissores afirmando o propósito de se transferir os fatores de escala para grupos característicos: f_{gc, ν_i} de moléculas menores para moléculas maiores, permitindo a estimação de frequências vibracionais com exatidão.

2) As intensidades vibracionais corrigidas da molécula HC_3N , por meio dos fatores de escala para intensidades: f_{gc, A_i} (razão das intensidades experimentais e teóricas) oriundos das moléculas HCN e C_2H_2 , não apresentaram melhorias significativas quando comparadas com os valores experimentais.

Observa-se também que as correções das intensidades não apresentaram um comportamento sistemático como o apresentado pelas correções das frequências vibracionais.

No entanto, o resultado dado pela correção utilizando a função de base 6-311++G(3d,3p), que é a mais extensa dentre todas e que apresenta os melhores valores corrigidos, permite-nos supor que esse método possa vir a funcionar desde que usando um tratamento de correlação eletrônica mais acurado para o cálculo das intensidades juntamente com funções de base mais elaboradas.

3) Na análise conjunta dos gráficos bidimensionais e dendrogramas, nenhum perfil comum foi encontrado para os resultados dados pelas funções de base, ou seja, para a questão que foi investigada que era a de procurar por uma função de base em comum para as moléculas HCN, C₂H₂ e HC₃N que produzisse os melhores resultados, chegou-se à conclusão que, neste caso, tal fato não foi apresentado.

7-Referências Bibliográficas

- ¹Szabo, A.; Ostlund, N.S., “*Modern Quantum Chemistry-Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*”, Dover Publications, Inc. New York, 1996.
- ²Scott, A. P.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.
- ³Rauhut, G.; Pulay P.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093.
- ⁴DeFrees, D. J.; Mclean, A. D.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *82*, 333.
- ⁵Pople, J. A.; Schlegel, H. B.; Krishnan, R.; DeFrees, D. J.; Binkley, J. S.; Frisch, M. J.; Whiteside, R. A.; Hount, R. F.; Hehre, W. J.; *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **1981**, *15*, 269.
- ⁶Hehre, W. J.; Hount, R. F.; Levi, B. A.; *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 234.
- ⁷Herzberg G., “*Molecular Spectra and Molecular Structure-Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, D. Van Nostrand Company, Inc. New York, 1964.
- ⁸Bishop, D. M.; Cheung, L. M.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *11(1)*.
- ⁹Hyde, G. E.; Hornig, D. F.; *J. Chem. Phys.* **1952**, *20(4)*.
- ¹⁰Uyemura, M.; Maeda S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1081.
- ¹¹Kim, K.; King, W. T.; *J. Chem. Phys.* **1979**, *71(4)*, 1967.
- ¹²Kim, K.; King, W. T.; *J. Mol. Struct.* **1979**, *57*, 201.
- ¹³Mast, G. B.; King, W. T.; *J. Phys. Chem.* **1976**, *80(18)*, 2004.
- ¹⁴Derreumaux, P.; Lagant, P.; Vergoten, G.; *J. Mol. Struct.* **1993**, *295*, 223.
- ¹⁵Guelachvili, G.; Craig, A. M.; Ramsay, D. A.; *J. Mol. Spectrosc.* **1984**, *105*, 156.
- ¹⁶Williams, G. A.; Macdonald, J. N.; *J. Mol. Struct.* **1994**, *320*, 217.
- ¹⁷Koops, TH.; Visser, T.; Smit, W. M. A.; *J. Mol. Struct.* **1984**, *125*, 179.
- ¹⁸Delpech, C.; Guillemin, J. C.; Paillous, P.; Khlifi, M.; Bruston, P.; Raulin, F.; *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A(6)*, 1095.
- ¹⁹Matsumura, K.; Kanamori, H.; Kawaguchi, K.; Hirota, E.; Tanaka, T.; *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *131*, 278.

-
- ²⁰Bjarnov, E; Christensen, D. H.; Nielsen, O. F.; Augdahl, E.; Kloster-Jensen, E; Rosgstad, A.; *Spectrochim. Acta* **1974**, *30A*, 1255.
- ²¹Bak, B.; Bang, O.; Nicolaisen, F.; Rump, O.; *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 1865.
- ²²Miller, F. A.; Haannan, R. B.; Cousins, L. R.; *J. Chem. Phys.* **1955**, *23(11)*, 2127.
- ²³Kant, R. K.; Perera-Jarmer, M. A.; Ospina, M. J.; *Spectrochim. Acta* **1987**, *43A(3)*, 421.
- ²⁴Khelifi, M.; Paillous, P.; Bruston, P.; Guillemin, J. C.; Bénilan, Y.; Daoudi, A.; Raulin, F.; *Spectrochim. Acta* **1997**, *53A*, 707.
- ²⁵Miller, F. A.; Lemmon, D. H.; *Spectrochim. Acta* **1967**, *23A*, 1415.
- ²⁶Uyemura, M.; Maeda, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47(12)*, 2930.
- ²⁷Uyemura, M.; Deguchi, S.; Nakada, Y.; Onaka, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55(2)*, 384.
- ²⁸Gaussian 98 (Revision A.7), Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Jr., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q, Morokuma K, Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B. G., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S. and Pople J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- ²⁹Levine, I. N.; “*Quantum Chemistry*”, Prentice Hall, New Jersey, **2000**.
- ³⁰Morgon, N. H.; Custódio, R.; *Quím. Nova* **1995**, *18(1)*, 44.
- ³¹Seminário, J. M.; Politzer, P.; “*Modern Density Functional Theory – A Tool for Chemistry*”, Elsevier Science B.V., **1995**.
- ³²Haiduke, R. L. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **1999**.
- ³³Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; “*Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*” Editora da Unicamp, Campinas, **2001**.
- ³⁴Azevedo, A. L. M. S.; Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Oliveira, A. E.; Bruns, R. E.; *J. Computational Chemistry* **1996**, *17(2)*, 167.

³⁵Oliveira, A. E.; Bruns, R. E.; *J. Mol. Struct.* **1997**, *394*, 187.

³⁶Beebe, K. R.; Pell, R. J., Seasholtz, M. B.; “*Chemometrics: A Practical Guide*”; John Wiley, New York, **1998**.

³⁷Simadiras, E. D.; Rice, J. E.; Lee, T. J.; Amos, R. D.; Handy, N. C.; *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*(5), 3187.

³⁸Finley, J. W.; Stephens, P. J.; *J. Mol. Struct.*, **1995**, *357*, 225.