

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

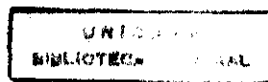
**TENSORES POLARES ATÔMICOS E
ENERGIAS DAS CAMADAS INTERNAS**

Anselmo Elcana de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

TESE DE DOUTORADO

ABRIL/99



AGRADECIMENTOS

Após seis anos em Campinas, sinto-me grato ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns, cuja Universidade vai além das salas, carteiras e laboratórios do Instituto de Química.

- ✓ Ao Prof. Dr. Rogério Custódio pelas discussões que delinearão alguns dos resultados da minha pós-graduação
- ✓ Ao Prof. Dr. Yoshiyuki Hase pelas orientações nos tratamentos de análise de coordenadas normais
- ✓ Aos colegas Roberto Haiduke e Paulo Guadagnini pela boa convivência e pelo desenvolvimento coletivo dos trabalhos do nosso grupo de pesquisa
- ✓ Aos funcionários do Instituto de Química pela qualidade dos serviços prestados
- ✓ A Nair do Val Saback
- ✓ Aos amigos Jonny, Sandrinha e Mentor pelas reuniões gastronômicas

e aos que estarão sempre presentes neste ou em outros trabalhos; sejam eles científicos, esportivos ou encontros coletivos, palcos deste nosso bem-querer da vida.

À turma, agora cinquentária

Sr. Roque, D. Maria

Dedé, Lene, Joca, Mema, Jaminho, Nias e Na

***é que trabalhá é muito bom,
né minha véa?
mais é um pouco arriscoso
e aí d'eu sodade.***

Xangai (anônimo)

Título: TENSORES POLARES ATÔMICOS E ENERGIAS DAS CAMADAS INTERNAS

Autor: Anselmo Elcana de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Palavras-Chaves: Tensores Polares, Infravermelho, raios-X

Resumo

Tensores polares atômicos foram calculados para os hidretos do grupo IV: CH₄, SiH₄, GeH₄ e SnH₄ com base na resolução dos sinais das derivadas do momento de dipolo, utilizando componentes principais e resultados de cálculos *ab initio*. Os tensores propostos decorrem da análise para os diferentes valores de intensidades de bandas vibracionais fundamentais no infravermelho para estes hidretos, em fase gasosa. Análise de coordenadas normais foi realizada para o benzeno e além deste, os tensores foram calculados para hexafluorobenzeno e tetracloreto de carbono. Derivadas dipolares médias, $\bar{p}_M$, resultantes dos cálculos desses tensores, são substituídas pelas cargas atômicas do modelo potencial proposto por Siegbahn e colaboradores. Correlações entre essas derivadas dipolares e as energias dos orbitais 1s do carbono, 2p do silício e 3p do germânio obtidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, são verificadas para os clorofluorometanos, fluorossilanos e fluorogermânicos. Este modelo potencial também foi aplicado em moléculas contendo boro, nitrogênio e oxigênio.

Abstract

Atomic polar tensors were calculated for the group IV hydrides: CH₄, SiH₄, GeH₄ and SnH₄ based on the resolution of the sign ambiguities in the dipole moment derivatives using principal component analysis and *ab initio* calculations. The proposed tensors result from the analysis of different sets of experimental intensity values of gas phase infrared fundamental bands. Normal coordinate analysis was performed for the benzene molecule and its atomic polar tensors were calculated. Polar tensors were also calculated for hexafluorobenzene and CCl₄. Mean dipole moment derivatives were calculated for all these molecules and were proposed to substitute atomic charges in the simple potential model of Siegbahn and coworkers. Correlations between mean dipole moment derivatives and the carbon 1s, silicon 2p and germanium 3p core electron binding energies obtained from X-ray photoelectron spectroscopy were verified for the chlorofluoromethanes, fluorosilanes and fluorogermânes. The simple potential model was also applied to core ionization energies and mean dipole moment derivatives of boron-, nitrogen- and oxygen-containing molecules.

CURRÍCULO RESUMIDO

- Graduação: Bacharelado em Química IQ/UFBA
- Pós-Graduação: Mestrado em Físico-Química IQ/UNICAMP

- Trabalhos em Revistas Científicas (em ordem cronológica):

- [01] de Oliveira, A.E. e de Andrade, J.B. "Determinação Simultânea de Formaldeído, Acetaldeído e os Respectivos Ácidos Hidroxialquilsulfônicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)" *Química Nova* **1994**, 17 13.
- [02] de Azevedo, A.L.M.S., Neto, B.B., Scarminio, I., Oliveira, A.E. e Bruns, R.E. "A Chemometric Analysis of Ab Initio Vibrational Frequencies and Infrared Intensities of Methyl Fluoride" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 167.
- [03] Bruns, R.E., Oliveira, A.E. e Guadagnini, P.H. "Carbon 1s Electron Ionization Energies and Infrared Intensities of the Chlorofluoromethanes" *J. Bras. Chem. Soc.* **1996**, 7, 497.
- [04] de Oliveira, A.E. e Bruns, R.E. "Factorial Design and Principal Component Analyses of the Vibrational Frequencies and Infrared Intensities of Methane and Silane" *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, 394, 187.
- [05] Guadagnini, P.H., Oliveira, A.E. e Bruns, R.E. "Core Electron Energies, Infrared Intensities, and Atomic Charges" *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4224.
- [06] Nascimento, I.C., de Oliveira, A.E. e Bruns, R.E. "A Statistical Approach of Density Functional Effects on the Vibrational Frequencies and Infrared Intensities of CH₃F", *Spectrochim. Acta A* **1998**, 54, 831.
- [07] de Oliveira, A.E., Guadagnini, P.H., Custódio, R. e Bruns, R.E. "Infrared Vibrational Intensities, Polar Tensors and Core Electron Binding Energies of the Group IV Hydrides and the Fluorosilanes", *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4615.
- [08] Scarminio, I.S., de Oliveira, A.E. e Bruns, R.E. "Factorial Design – Principal Component Regression Calculation of Infrared Vibrational Frequencies", *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1999**, no prelo.
- [09] de Oliveira, A.E., Bruns, R.E. "CCl₄: Dipole Moment Derivatives and Core Binding Energies" *Spectrochim. Acta A* **1999**, aceito p/ publicação.
- [10] de Oliveira, A.E., Guadagnini, P.H., Haiduke, R., Bruns, R.E. "A Simple Potential Model Criterion for the Quality of Atomic Charges" *J. Phys. Chem. A* **1999**, Submetido p/ publicação.

Índice

1. Apresentação	1
2. Objetivos e Justificativa.....	3
3. Introdução	4
3.1. Tensores Polares Atômicos.....	4
3.1.1. Método de Cálculo dos TPA.....	5
3.1.2. Invariantes Tensoriais.....	8
3.1.3. Escolha do Sinal de $\partial \bar{p} / \partial Q_i$	9
3.2. Cálculos	10
3.3. Análise de Componentes Principais.....	11
4. Cálculo dos Tensores Polares Atômicos.....	14
4.1. CCl ₄	14
4.2. Hidretos do Grupo IV	17
4.2.1. Metano.....	22
4.2.2. Silano.....	23
4.2.3. Germano.....	24
4.2.4. Estanano.....	25
4.3. Benzeno.....	27
4.3.1. Espécie de Simetria a_{2u}	34
4.3.2. Espécie de Simetria e_{1u}	34
4.4. Hexafluorobenzeno.....	37
4.4.1. Espécie de Simetria a_{2u}	38
4.4.2. Espécie de Simetria e_{1u}	38
4.5. Invariantes Tensoriais e Elementos Rotacionados	40
5. Modelos de Eletronegatividade.....	43
6. Deslocamentos Químicos e Cargas Atômicas: O Modelo de Siegbahn.....	45
6.1. Moléculas Contendo Carbono.....	49
7. Ionização das Camadas Internas.....	53
7.1. O Método Δ SCF e as Energias de Koopmans.....	55
7.2. O Modelo Potencial Aplicado aos Fluorosilanos e Fluorogermanos.....	56
7.3 A Correção da Energia de Relaxação	58
7.4. A Constante K e os Raios Covalentes	60
7.5. Outros Orbitais Internos.....	61
7.6. Moléculas Contendo B, N e P.....	63
8. Conclusões.....	64
9. Trabalhos Futuros.....	65
10. Referências Bibliográficas.....	66
Apêndice I – Conjunto de Base WTBS para Si, Ge e Sn	71

1. Apresentação

Há já algum tempo nosso grupo de pesquisa vem calculando tensores polares atômicos a partir de dados experimentais obtidos em estudos de espectroscopia vibracional em fase gasosa, como intensidades de bandas fundamentais no infravermelho e campos de força. Estes cálculos, em primeira instância, contribuem para a formação de um banco de dados, tendo em vista os números disponíveis, ainda que limitados, de tensores polares atômicos na literatura. Esta limitação está diretamente relacionada com os dados para moléculas cujas intensidades de bandas vibracionais fundamentais no espectro de infravermelho foram determinadas.

Os tensores polares atômicos têm sido relacionados com modelos de eletronegatividade para estimar somas de intensidades fundamentais no infravermelho¹ assim como entre o grau de substituição em moléculas onde os átomos centrais são do grupo IV e as respectivas derivadas dipolares médias, $\bar{p}_x$ ². Uma vez que estas derivadas apresentam unidades de cargas atômicas (e), as tentativas de interpretar essa invariante tensorial como carga atômica têm se revelado salutares e coerentes dentro dos modelos estudados. Valores de $\bar{p}_x$ obtidos de cálculos *ab initio* são conhecidos como cargas GAPT³ (*Generalized Atomic Polar Tensors*).

Recentemente⁴, derivadas do momento de dipolo de moléculas contendo carbono foram relacionadas às energias dos elétrons 1s dos átomos de carbono usando o modelo potencial, originalmente proposto por Siegbahn e colaboradores⁵ para interpretar espectros fotoeletrônicos de raios-X. Este resultado sugeriu que as derivadas do momento de dipolo, determinadas a partir das intensidades de bandas vibracionais fundamentais no espectro de infravermelho medidas em fase gasosa, e das transformações das coordenadas normais através de campos de força empíricos, poderiam ser interpretadas como cargas atômicas. Como consequência é de interesse determinar se as energias dos elétrons das camadas internas para os hidretos do grupo IV também estão, da mesma maneira, relacionados aos seus tensores polares e estender para moléculas contendo boro, nitrogênio e fósforo. Embora exista uma grande quantidade de dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X para moléculas em fase gasosa, dados de intensidades de

¹ B.B. Neto, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1764.

² de Oliveira, A.E., Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.

³ Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8333.

⁴ Guadagnini, P.H.; Oliveira, A.E.; Bruns, R.E.; Barros Neto, B. de *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4224.

bandas fundamentais no infravermelho estão disponíveis para poucas moléculas que contêm átomos mais pesados que carbono como N, P, Si, Ge e Sn como também para B.

Tendo uma boa parte dos tensores polares sido calculados no fim da década de 70 e anos 80, utilizando-se resultados de programas mecânico-quânticos como CNDO para a resolução dos sinais das derivadas do momento de dipolo, faz-se necessário que alguns destes valores sejam reavaliados. Levando-se em conta o nível dos pacotes de cálculos semi-empíricos, Hartree-Fock (HF) e pós-HF atualmente disponíveis, os tensores polares para benzeno e hexafluorobenzeno, bem como CF_4 , foram recalculados, além dos valores para tetracloreto de carbono, os quais ainda não constavam da literatura.

⁵ Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Hedén, P.F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werne, L.O., Manne, R., Baer, Y. *ESCA Applied To Free Molecules*, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1971

2. Objetivos e Justificativa

- ✓ Cálculo dos tensores polares das moléculas CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , CCl_4 , C_6H_6 e C_6F_6 a partir de suas respectivas intensidades das bandas fundamentais no espectro de infravermelho, medidas em fase gasosa

Para o hidretos do grupo IV (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4) os tensores calculados resultam de diferentes intensidades obtidas para uma mesma molécula, aonde a análise de componentes principais é utilizada para propor novos valores destes tensores; no caso do benzeno e hexafluorobenzeno, as escolhas de sinais foram reavaliadas e os resultados para CCl_4 ainda não constavam da literatura.

- ✓ Verificar a adequação ao modelo potencial proposto por Siegbahn das derivadas dipolares médias

O modelo potencial originalmente proposto por Siegbahn relaciona as cargas atômicas com os valores das energias das camadas internas obtidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X. Derivadas dipolares médias substituem as cargas atômicas neste modelo e suas correlações são verificadas para fluorossilanos, fluorogermanos e moléculas contendo boro, nitrogênio e fósforo.

3. Introdução

3.1. Tensores Polares Atômicos

Os tensores polares atômicos como um método de análise de dados de intensidades de bandas fundamentais no infravermelho foi introduzido inicialmente por Morcillo et al⁶, sendo parcialmente reformulada⁷. Estes TPA fornecem a mudança no momento de dipolo molecular total $\Delta \vec{p}$, quando um átomo α é deslocado da sua posição de equilíbrio,

$$\Delta \vec{p} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{P}_r^{(\alpha)} \vec{r}_\alpha \quad (3-1)$$

com $\vec{r}_\alpha = x_\alpha \vec{i} + y_\alpha \vec{j} + z_\alpha \vec{k}$, sendo o vetor deslocamento expresso em termos das coordenadas cartesianas fixas no espaço.

O tensor polar de uma molécula é definido como uma matriz de justaposição de n matrizes 3x3 (TPA), sendo que cada uma dessas matrizes está associada com as coordenadas cartesianas apenas de um átomo

$$\mathbf{P}_X = (\mathbf{P}_X^{(1)} : \mathbf{P}_X^{(2)} : \dots : \mathbf{P}_X^{(\alpha)} : \dots : \mathbf{P}_X^{(n)}) \quad (3-2)$$

onde

$$\mathbf{P}_x^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x & \partial p_x / \partial y & \partial p_x / \partial z \\ \partial p_y / \partial x & \partial p_y / \partial y & \partial p_y / \partial z \\ \partial p_z / \partial x & \partial p_z / \partial y & \partial p_z / \partial z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (3-3)$$

é a matriz do tensor polar atômico. Cada termo $\partial p_i / \partial j$ (para $i, j = x, y, z$) dessa matriz é interpretado, no estado de equilíbrio, como a razão entre a variação do momento de dipolo na direção i , quando um átomo α sofre um pequeno deslocamento na direção j , e este pequeno deslocamento.

Apesar da matriz $\mathbf{P}_X$ ter 3x3n elementos, muitos deles são iguais a zero. Para um átomo que, por exemplo, esteja em um eixo de simetria C_3 , ou maior, o tensor polar é uma matriz diagonal. Além do que, a depender da simetria da molécula, nem todos os elementos tensoriais

⁶ Morcillo, J., Biarge, J.F., Herranz, J. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A* **1961**, 57, 81

⁷ Person, W.B., Newton, J.H. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 1040; *ibid* **1976**, 64, 3036.

precisam ser definidos. Por exemplo, na molécula de SiH_4 que pertence ao grupo de ponto T_d , além dos elementos tensoriais para o átomo de Si, apenas os concernentes a um átomo de hidrogênio precisam ser definidos, enquanto que para os três outros átomos de hidrogênio, estes elementos estão relacionados ao primeiro por transformações rotacionais. Uma outra propriedade dos tensores polares atômicos é que, para uma molécula, todos esses tensores estão relacionados por

$$\sum_{\alpha} \mathbf{P}_x^{(\alpha)} = \mathbf{0} \quad (3-4)$$

(invariância translacional⁸), onde $\mathbf{0}$ é uma matriz nula. Deste modo

$$\sum_{\alpha} \text{Tr}(\mathbf{P}_x^{(\alpha)}) = 0, \quad (3-5)$$

com $\text{Tr}(\mathbf{P}_x^{(\alpha)})$ o traço da matriz $\mathbf{P}_x^{(\alpha)}$.

3.1.1. Método de Cálculo dos TPA

O coeficiente de absorção molar no infravermelho, A_i , determinado experimentalmente, é proporcional ao quadrado da derivada do momento de dipolo⁹

$$A_i = \frac{N_0 \pi d_i}{3c^2} \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right|^2 \quad (3-6)$$

onde N_0 é o número de Avogadro, d_i a degenerescência do i -ésimo modo vibracional fundamental, c a velocidade da luz e $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ a derivada do vetor momento de dipolo com relação à i -ésima coordenada normal. Os valores de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ são, assim, obtidos de dados experimentais e cujas direções, para moléculas com simetria razoável, são paralelas a apenas um eixo de simetria molecular (x , y ou z),

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} = \sigma_i \left(\frac{\partial p_t}{\partial Q_i} \right) \vec{t} \quad (3-7)$$

onde $\vec{t}$ é o vetor unidade para a coordenada i , com $\sigma_i = \pm 1$.

⁸ Bassi, A.B.M.S., "Tese de Doutorado", Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1975.

⁹ (a) Overend, J. em *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Editado por Mansel Davies, Elsevier Publishing Co., Nova Iorque, 1963, cap. 10, (b) Crawford Jr., B.L. *J. Chem. Phys.* 1958, 29, 1042.

As coordenadas normais estão relacionadas às $3n-6$ coordenadas de simetria S_j por

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{S} \quad \text{ou} \quad \mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (3-8)$$

onde $\mathbf{S}$ e $\mathbf{Q}$ são os vetores colunas das coordenadas S_j e Q_i , respectivamente, e $\mathbf{L}$ a matriz de transformação $(3n-6) \times (3n-6)$.

A matriz das derivadas do momento de dipolo com relação às coordenadas de simetria pode ser escrita como

$$\mathbf{P}_s = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad \mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_s \mathbf{L} \quad (3-9)$$

Transformando das coordenadas de simetria interna S_j para as $3n-6$ coordenadas internas R_k , tem-se

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{R} \quad \text{ou} \quad \mathbf{R} = \mathbf{U}'\mathbf{S} \quad (3-10)$$

onde $\mathbf{U}'$ é a transposta de $\mathbf{U}$ ($\mathbf{U}$ é ortogonal).

Logo

$$\mathbf{P}_R = \mathbf{P}_S \mathbf{U} \quad \text{ou} \quad \mathbf{P}_S = \mathbf{P}_R \mathbf{U}' \quad (3-11)$$

As condições de Eckart¹⁰, obtidas na separação dos movimentos vibracional e rotacional, possibilita o tratamento das vibrações moleculares com base em coordenadas de um sistema de eixos que se movimentam como se a molécula, neste sistema, não estivesse sofrendo rotação e translação. Estas condições são obtidas de 6 equações (5 para moléculas lineares) dependentes dos $3N$ graus de liberdade, para uma molécula com N átomos. As equações obtidas pelo centro de massa na origem deste sistema de coordenadas podem ser resumidas por¹¹

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \bar{\mathbf{r}}_{\alpha} = 0, \quad \bar{\mathbf{r}} = \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \quad (3-12)$$

com m_{α} a massa atômica do átomo α . As outras equações resultam do momento angular igual a zero para este sistema

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \bar{\mathbf{a}}_{\alpha} \times \bar{\mathbf{r}}_{\alpha} = 0, \quad (3-13)$$

para $\bar{\mathbf{a}}_{\alpha}$ a coordenada $\bar{x}_{\alpha}$ (ou $\bar{y}_{\alpha}$, ou $\bar{z}_{\alpha}$) no equilíbrio.

¹⁰ Eckart, C. *Phys. Rev.* 1935, 47, 552.

¹¹ Wilson Jr., E. B., Decius, J.C., Cross, P.C. *Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Spectra*, Dover Publications Inc., Nova Iorque, 1980.

Com base nas condições das equações (3-12) e (3-13), a transformação das coordenadas internas para as 3n coordenadas cartesianas fixas no espaço é

$$\frac{\mathbf{R}}{e} = \left(\frac{\mathbf{B}}{\beta} \right) (\mathbf{X}) \quad (3-14)$$

sendo $\mathbf{R}$ a matriz coluna $(3n-6) \times 1$ das coordenadas internas, para moléculas não lineares; ρ a matriz coluna das condições de Eckart; $\mathbf{B}$ a matriz de transformação $(3n-6) \times 3n$, cujos elementos são definidos por $B_{ij} = \partial R_i / \partial X_j$; e β a matriz $(6 \times 3n)$ que relaciona ρ a $\mathbf{X}$.

A equação resultante para o cálculo dos tensores polares é

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_R \mathbf{B} + \mathbf{P}_\rho \beta \quad (3-15)$$

O termo $\mathbf{P}_R \mathbf{B}$ fornece o tensor polar vibracional nas coordenadas cartesianas fixas na molécula. Já o segundo termo, $\mathbf{P}_\rho \beta$, é a correção rotacional que depende das massas atômicas, da geometria e do momento de dipolo permanente no equilíbrio. Como tetracloreto de carbono e os hidretos do grupo IV (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 e SnH_4) pertencem ao grupo pontual de simetria T_d e benzeno e hexafluorobenzeno ao D_{6h} , cujos momentos de dipolo permanentes no equilíbrio são nulos, este termo é uma matriz nula para este conjunto de moléculas. A equação fica então

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_R \mathbf{B}. \quad (3-16)$$

Rescrevendo a equação (3-16) em termos das matrizes já definidas, o tensor polar pode ser calculado a partir dos valores das intensidades experimentais e das derivadas do momento de dipolo, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, pela equação

$$\mathbf{P}_x = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{B}. \quad (3-17)$$

O programa TPOLAR⁸ foi utilizado para o cálculo dos tensores polares atômicos a partir de dados experimentais na presente Tese.

3.1.2. Invariantes Tensoriais

Como os valores obtidos para os elementos tensoriais dependem fortemente do tipo de sistema de coordenadas escolhido e estes sistemas estão relacionados entre si por transformações de similaridade, a comparação entre o tensor polar atômico de um átomo em uma molécula e o mesmo tipo de átomo em outra molécula (exemplo: H em CH₄ e em SiH₄) é feita por meio das invariantes tensoriais. Ou seja, são propriedades dos tensores que não são alteradas sob transformações de similaridade, como reorientação espacial da molécula em relação ao sistema de coordenadas fixo no espaço. A derivada dipolar média, $\bar{p}_\alpha$, a carga atômica efetiva, χ_α , e a anisotropia, β_α^2 , são as invariantes que aparecem comumente na literatura¹².

A carga efetiva, χ_α , é definida por

$$\chi_\alpha^2 = \frac{1}{3} \text{Tr}(\mathbf{P}_\alpha^{(\alpha)} (\mathbf{P}_\alpha^{(\alpha)})') \quad (3-18)$$

sendo $(\mathbf{P}_\alpha^{(\alpha)})'$ a matriz transposta de $\mathbf{P}_\alpha^{(\alpha)}$, e está relacionada à intensidade total pela regra da soma de intensidades¹³

$$\sum_i^{3n-6} A_i + \Omega = \frac{N_0 \pi}{c^2} \sum_\alpha^n \frac{\chi_\alpha^2}{m_\alpha} \quad (3-19)$$

com m_α a massa atômica em unidade de massa atômica, A_i em km.mol⁻¹, χ_α em unidade de carga atômica (e) e Ω o termo de correção rotacional

$$\Omega = \frac{(\mathbf{P}_y^2 + \mathbf{P}_z^2)}{I_{xx}} + \frac{(\mathbf{P}_z^2 + \mathbf{P}_x^2)}{I_{yy}} + \frac{(\mathbf{P}_x^2 + \mathbf{P}_y^2)}{I_{zz}} \quad (3-20)$$

para P_x a componente x do momento de dipolo permanente, I_{xx} o momento de inércia principal.

A derivada dipolar média e a anisotropia são definidas como

$$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{3} \text{Tr}(\mathbf{P}_\alpha^*) \quad (3-21)$$

e

¹²Person, W.B. em *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Editado por Person, W.B. e Zerbi, G., Elsevier, Amsterdam, 1982, capítulo 4.

¹³King, W.T., Mast, G.B., Blanchette, P.P. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 4440.

$$\beta_{\alpha}^2 = \frac{1}{2} \left[(P_{XX} - P_{YY})^2 + (P_{YY} - P_{ZZ})^2 + (P_{ZZ} - P_{XX})^2 + 3(P_{XY}^2 + P_{YZ}^2 + P_{XZ}^2 + P_{ZX}^2 + P_{YX}^2 + P_{ZY}^2) \right] \quad (3-22)$$

onde, por exemplo, $P_{YX} = \frac{\partial p_Y}{\partial X_{\alpha}}$.

Para essas três invariantes apenas duas são independentes, estando relacionadas por

$$\chi_{\alpha}^2 = \bar{p}_{\alpha}^2 + \frac{2}{9} \beta_{\alpha}^2 \quad (3-23)$$

A anisotropia, β_{α}^2 , é uma medida do afastamento do tensor polar de uma matriz diagonal. Para moléculas tetraédricas a anisotropia do elemento central é nula, conseqüentemente, para esse átomo

$$\chi_{\alpha}^2 = \bar{p}_{\alpha}^2. \quad (3-24)$$

Ou seja, os valores de carga efetiva estão diretamente relacionados aos valores das derivadas dipolares médias.

3.1.3. Escolha do Sinal de $\partial \bar{p} / \partial Q_i$

Na determinação dos tensores polares atômicos para uma molécula a partir dos dados experimentais, faz-se necessária a obtenção da matriz P_Q . Os elementos desta matriz são as derivadas do momento de dipolo com relação às coordenadas normais, $\partial \bar{p} / \partial Q_i$, que estão relacionadas com o coeficiente de absorção molar no infravermelho pela equação (3-6). Conseqüentemente, para cada valor de intensidade vibracional fundamental ativa no espectro de infravermelho, haverá duas alternativas de sinais das derivadas do momento de dipolo que satisfazem às condições dessa equação. Deste modo tem-se 2^N possíveis combinações de sinais, para N o número de modos normais ativos no infravermelho.

A molécula de CCl_4 , por exemplo, cujos TPA serão calculados a partir de dados experimentais, pertence ao grupo pontual de simetria T_d , apresentando dois modos normais, triplamente degenerados, ativos no infravermelho. Para cada conjunto de duas coordenadas normais triplamente degeneradas, quatro conjuntos de sinais das derivadas do momento de dipolo são possíveis, conforme o quadro a seguir:

++ e --	sinais iguais
-+ e +-	sinais diferentes.

Para resolver a questão da ambigüidade dos sinais e determinar a matriz P_Q correta para o cálculo dos TPA, estes são comparados com resultados de cálculos teóricos *ab initio* e do funcional de densidade, em um gráfico bidimensional, suportado na *análise de componentes principais*¹⁴ e no critério de *invariância isotópica*⁹. Este critério afirma que as derivadas do momento de dipolo em relação às coordenadas normais dependem (na aproximação Born-Oppenheimer) da distribuição de cargas, mas não das massas nucleares, sem a correção rotacional, sendo os valores do momento de dipolo iguais para moléculas isotopicamente substituídas. Consequentemente, moléculas isotopicamente relacionadas, devem apresentar tensores polares iguais, dentro do erro experimental.

3.2. Cálculos

Os cálculos foram realizados em uma estação DEC AlphaServer 1000A do nosso grupo de trabalho e em estações IBM/RS6000 Power2 Super Chip e modelo 370 do CENAPAD/SP. Os cálculos utilizando os métodos mecânico-quânticos foram realizados com os programas Spartan 4, da Wavefunction, Gaussian 94¹⁵ e GAMESS¹⁶. Todas as geometrias teóricas utilizadas são resultados otimizados, e os tensores polares atômicos calculados por estes métodos são resultantes das funções de onda dos estados de equilíbrio dessas geometrias.

¹⁴ Sharaf, M. A., Illman, D. L., Kowalski, B. R. *Chemometrics*, John Wiley & Sons, New York, 1986

¹⁵ Gaussian 94, Revision D.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

¹⁶ M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, 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.

3.3. Análise de Componentes Principais

Esta metodologia estatística consiste na avaliação de dados multi-variados com o efeito de representá-los de forma reduzida, onde os eixos são as *componentes principais* que explicam a maior variância estatística dos dados.

Sendo X uma matriz de dados quaisquer, contendo i linhas (objetos) e k colunas (variáveis), pode-se obter de X a seguinte relação matricial

$$X = 1 \cdot \bar{X} + X_R \quad (3-25)$$

para 1 correspondendo a uma matriz coluna unidade, $\bar{X}$, é a matriz linha contendo os valores médios das k variáveis, $\bar{x}_{1,k}$, e X_R a matriz dos resíduos obtida subtraindo-se as médias, $\bar{x}_{1,k}$, dos dados originais, $x_{i,k}$. A matriz X_R é, na verdade, a matriz X após translação dos dados, sendo a origem a média dos valores x_{ik} , o que corresponde a *centrar os dados na média*.

A obtenção da primeira *componente principal CP1* é feita ajustando-se uma reta pelo método dos mínimos quadrados dos i pontos no espaço de dimensão k , cuja representação gráfica pode ser vista na Figura 1.a. Os coeficientes angulares desta reta em relação a cada uma das variáveis são chamados de *loadings*. Naturalmente, existirão tantos *loadings* quantas forem as variáveis. E os *escores* são as projeções de pontos quaisquer, sobre a componente principal **CP1**.

Matricialmente, pode-se definir, a partir de (3-25),

$$X = 1 \cdot \bar{X} + T_1 CP1 + X_{R1}, \quad (3-26)$$

onde T_1 é a matriz coluna contendo os elementos t_{ij} (*escores*); **CP1** é a matriz linha contendo os elementos b_{1k} (*loadings*) e X_{R1} é a matriz de resíduos, obtida subtraindo-se cada $\bar{x}_{ik} + t_{i1} \cdot b_{1k}$ de x_{ik} , o que corresponde a remover a direção da componente principal **CP1** dos dados originais.

Pelo ajuste de uma segunda reta, ortogonal à primeira *componente principal* e passando pela média dos pontos originais, determina-se a segunda *componente principal CP2*, como mostrado na Figura 1.b. Isto corresponde a, por meio da nova matriz X_{R2} , fazer o ajuste linear sobre os *objetos* dessa matriz. A representação matricial deste novo sistema é

$$X = 1 \cdot \bar{X} + T_1 CP1 + T_2 CP2 + X_{R2} \quad (3-27)$$

onde X_{R2} é a nova matriz de resíduos.

Este procedimento pode ser repetido até que a matriz de resíduos seja uma matriz nula ou possua elementos suficientemente pequenos para uma modelagem adequada dos dados. Um novo sistema de coordenadas é então gerado, composto de u eixos, que representam a matriz de dados originais em um espaço u -dimensional. A dimensão u é menor que qualquer das dimensões i, k da matriz original de dados.

De um modo geral, este procedimento consiste na diagonalização da matriz de covariância, **COV**

$$\mathbf{COV} = \frac{1}{k-1} \mathbf{X}^T \mathbf{X}. \quad (3-28)$$

Quando os dados não são centrados na média, o dado original x_{ik} pode ser modelado como

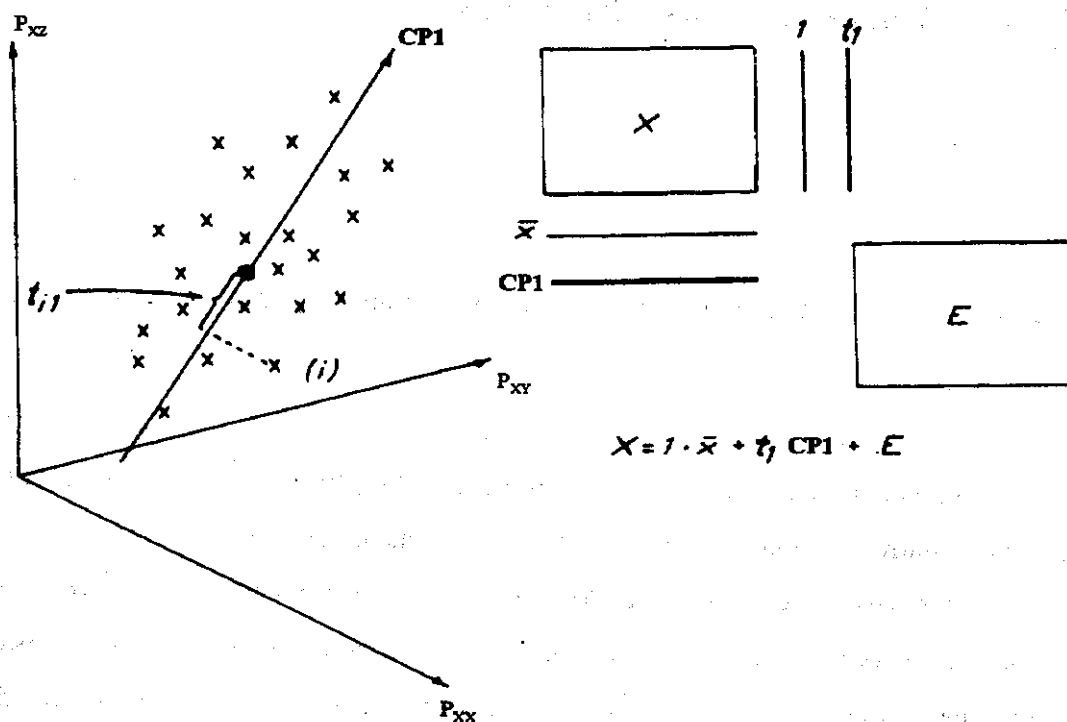
$$x_{ik} = \sum_{m=1}^u t_{im} v_{mk} \quad (3-29)$$

com v_{mk} (*loading*), o coeficiente angular da componente m em relação à variável k .

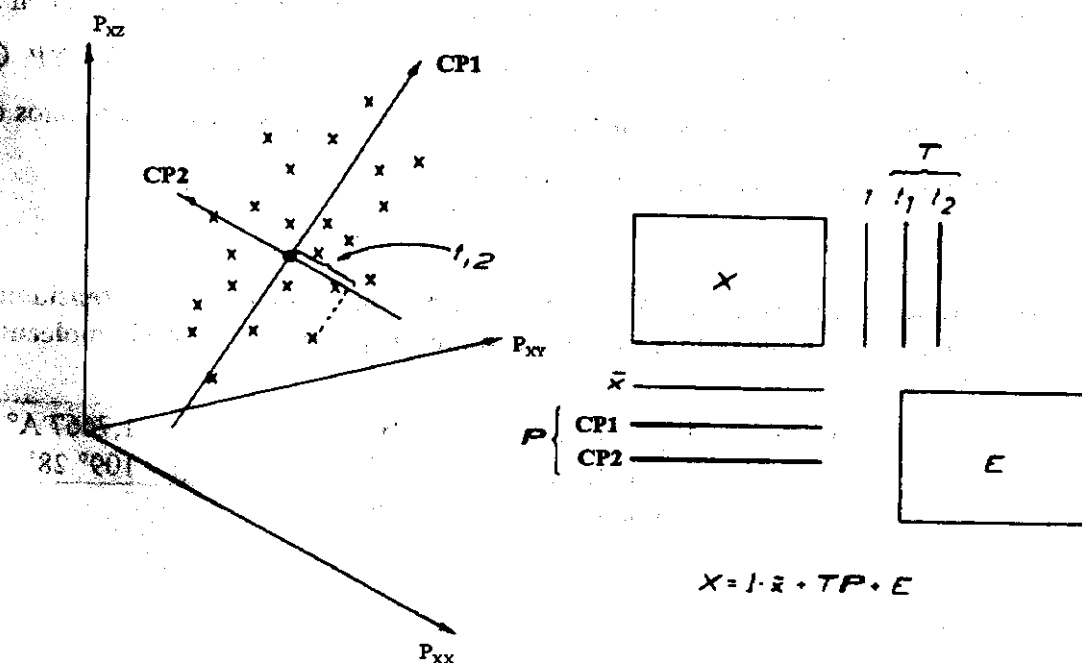
O método de análise dos componentes principais foi utilizado para correlacionar os valores dos tensores polares obtidos teórica e experimentalmente do CHCl_3 e CDCl_3 ¹⁷ e CH_2F_2 e CD_2F_2 ¹⁸. A partir do gráfico das duas componentes principais que explicam a maior variância dos dados, pode-se ter uma perspectiva de todos os valores possíveis dos tensores polares atômicos obtidos de intensidades experimentais, em relação aos conjuntos de valores teóricos calculados. Este gráfico é, então, utilizado com a finalidade de determinar os sinais corretos de $\partial \bar{\rho} / \partial Q_i$ e os elementos dos tensores polares atômicos correspondentes, juntamente com o critério de invariância isotópica.

¹⁷Suto, E., Ferreira, M.M.C., Bruns, R.E. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 885

¹⁸Suto, E., Bruns, R.E., Barros, B. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9716



(a)



(b)

Figura 1. (a) Ajuste de mínimos quadrados para a primeira componente principal, CP1, cuja reta passa por $\bar{x}$; (b) Segunda componente principal, CP2, passando por $\bar{x}$, perpendicular a CP1.

4. Cálculo dos Tensores Polares Atômicos

4.1. CCl₄

CCl₄ é uma molécula tetraédrica, pertencente ao grupo de ponto de simetria T_d , cuja representação de grupo é

$$\Gamma = a_1 + e + 2t_2, \quad (4-1)$$

apresentando duas bandas fundamentais ativas no infravermelho, triplamente degeneradas (t_2) e, conseqüentemente, quatro conjuntos de sinais para as derivadas do momento de dipolo.

Os dados necessários para o cálculo dos elementos tensoriais para CCl₄¹⁹ constam da Tabela 1 e o sistema de coordenadas cartesianas bem como a orientação molecular são mostrados na Figura 2. Para determinar as soluções fisicamente corretas dos TPA obtidos a partir dos dados experimentais, cálculos teóricos foram realizados para a molécula de CCl₄ utilizando o programa Gaussian 94¹⁵ com a base 6-31++G(d,p), nos níveis Hartree-Fock (HF), Möller-Plesset 2 (MP2) e da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o potencial de troca-correlação B3LYP. Os resultados dos cálculos, juntamente com os experimentais calculados em cada dos conjuntos de sinais das derivadas do momento de dipolo, constam da Tabela 2.

Tabela 1- Frequências vibracionais do espectro de infravermelho, intensidades fundamentais, campo de força otimizado à partir dos dados originais e geometria molecular para CCl₄.

ν_3 (cm ⁻¹)	ν_4 (cm ⁻¹)	F_{33} /mdina.A° ⁻¹	3,37	r_{C-Cl}	1,7667 Å°
793	310	F_{44} /mdina.A°	1,22	$\beta_{Cl-C-Cl}$	109° 28'
A_3 (km.mol ⁻¹)	A_4 (km.mol ⁻¹)	F_{34} /mdina	-0,94		
322 ± 60	0,20 ± 0,05				

¹⁹ Tanabe, K., Saeki, S. *Spectrochim. Acta A* 1970, 26, 1469.

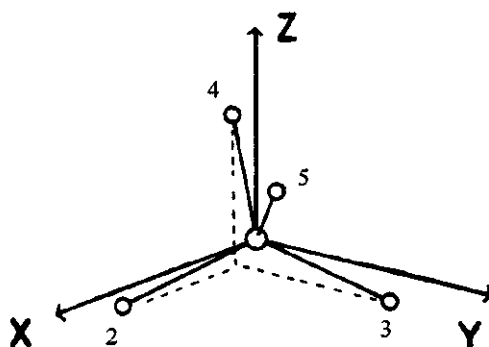


Figura 2- Orientação molecular

Tabela 2- Elementos tensoriais de acordo com os sinais das derivadas do momento de dipolo para CCl_4 e suas estimativas teóricas, em elétrons.

	$P_{xx}^{(C)}/e$	$P_{xx}^{(Cl)}/e$	$P_{xy}^{(Cl)}/e$
(- -)	1,059	-0,265	0,201
(- +)	1,028	-0,257	0,258
Média	1,043	-0,261	0,230
HF/6-31++G(d,p)	1,301	-0,325	0,181
MP2/6-31++G(d,p)	1,294	-0,323	0,193
B3LYP/6-31++G(d,p)	1,436	-0,359	0,224

O gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do CCl_4 consta da Figura 3. A primeira componente principal explica quase 100% da variância dos elementos tensoriais (uma vez que $A_3 \gg A_4$), a dimensionalidade intrínseca é 1 e é descrita, principalmente, pelo termo $P_{xx}^{(C)}$. O que significa afirmar que os sinais das derivadas do momento de dipolo estão diretamente relacionados a este termo. Pela Figura 3 pode-se eliminar os conjuntos de sinais (+ +) e (+ -). Os outros conjuntos (- -) e (- +) estão em boa concordância com os valores teóricos. A pequena diferença entre estes dois conjuntos de sinais deve-se ao valor de A_4 que corresponde a menos de 1% de A_3 , não sendo possível determinar o sinal da derivada do momento de dipolo para A_4 . O valor médio dos elementos do TPA correspondentes a estas duas soluções matemáticas é tomado com resultado final. Com base na equação (3-5), tem-se

$$\sum_{\alpha} \bar{p}_{\alpha} = 0$$

e, para o CCl_4

$$4\bar{p}_{\text{Cl}} + \bar{p}_{\text{C}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{p}_{\text{Cl}} = -\frac{1}{4}\bar{p}_{\text{C}}.$$

Os elementos tensoriais resultantes da escolha de sinais constam da Tabela 3.

Tabela 3 – Tensores Polares Atômicos e derivadas dipolares médias para CCl_4 , em elétrons.

	$P_{XX}^{(\text{C})}/e$	$P_{XX}^{(\text{Cl})}/e$	$P_{XY}^{(\text{Cl})}/e$	$\bar{p}_{\text{C}}/e$	$\bar{p}_{\text{Cl}}/e$
CCl_4	1,043	-0,261	0,229	$1,043 \pm 0,173$	$-0,261 \pm 0,043$

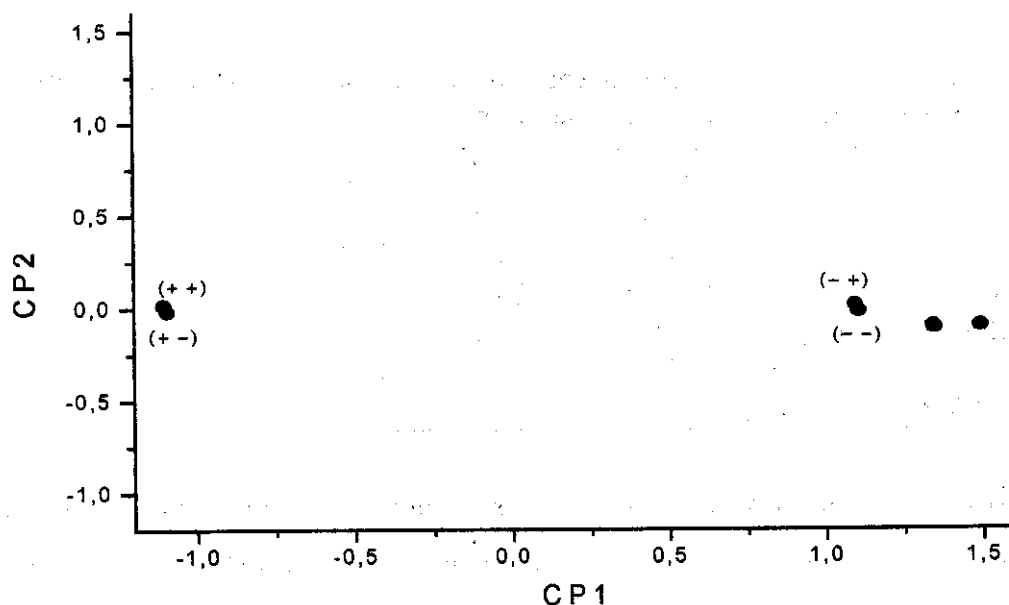


Figura 3 – Gráfico das componentes principais dos elementos tensoriais para CCl_4 nas combinações dos sinais das derivadas dipolares médias: • intensidades experimentais da ref. 19; • HF/6-31++G(d,p); • B3LYP/6-31++G(d,p); • MP2/6-31++G(d,p). Este gráfico contém 100% da variância total dos dados.

4.2. Hidretos do Grupo IV

Medidas de intensidades do espectro de infravermelho foram determinadas há algum tempo para os hidretos do grupo IV: CH_4 ²⁰⁻²³, SiH_4 ^{24,25}, GeH_4 ^{26,27} e SnH_4 ^{28,29}. Recentemente³⁰ foram novamente determinadas para SiH_4 , GeH_4 e SnH_4 , além dos respectivos tensores polares. Todos esses hidretos apresentam simetria T_d , cujas bandas fundamentais ativas no infravermelho são triplamente degeneradas, equação (4-1), com três elementos tensoriais distintos e diferentes de zero. Assim sendo, esse espaço de tensores polares é tridimensional.

Os valores das frequências vibracionais fundamentais ativas no infravermelho e as intensidades, juntamente com os campos de força simetrizados foram obtidos das referências 20-30, como também do estudo para o metano feito por Mills³¹. Os valores para as frequências e intensidades são apresentados na Tabela 4. Os elementos da matriz L^{-1} correspondentes constam da Tabela 5. As coordenadas de simetria interna são as mesmas às da ref. 20. O sistema de coordenadas cartesianas e a orientação molecular são idênticos aos definidos para CCl_4 (Figura 2).

Para os cálculos teóricos das derivadas do momento de dipolo dos hidretos do grupo IV, potenciais efetivos para os elétrons das camadas internas (ECP) Stevens, Basch e Krauss (SBK)³² e Hay e Wadt (HW)³³ foram utilizados para Si, Ge e Sn. Os conjuntos de base para as camadas de valência utilizados com os pseudopotenciais SBK e HW foram adaptados a partir de um conjunto de bases universais gaussianas disponíveis na literatura³⁴. Os cálculos das derivadas do momento de dipolo usando os pseudo-potenciais SBK ou HW não têm um significado rigoroso, uma vez que os pseudo-orbitais não apresentam a estrutura nodal correta e devem ser ortogonalizados nas

²⁰ Heicklen, J. *Spectrochim. Acta* **1961**, 17, 201.

²¹ Saeki, S., Mizuno, S., Kondo, S. *Spectrochim. Acta* **1976**, 32A, 403.

²² Bode, J.H.G., Smit, W.M.A. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 198.

²³ Kim, K. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **1987**, 37, 107.

²⁴ Levin, I.W.; King, W.T. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1375.

²⁵ Ball, D.F.; McKean, D.C. *Spectrochim. Acta* **1962**, 18, 1029.

²⁶ Levin, I.W. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1244.

²⁷ Chalmers, A.A.; McKean, D.C. *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1941.

²⁸ Levin, I.W. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1176.

²⁹ McKean, D.C. *Chem. Com.* **1966**, 146.

³⁰ Coats, A.M.; McKean, D.C.; Steele, D. *J. Mol. Struct.* **1994**, 320, 269.

³¹ Mills, J.M. *Mol. Phys.* **1958**, 1, 107.

³² Stevens, W.J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6026.

³³ Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.

camadas internas. No entanto, comparação entre os resultados obtidos utilizando-se todos os elétrons indicaram que o efeito da ortogonalização não muda significativamente esta propriedade. Os conjuntos de bases para as camadas de valência resultantes foram compostas de funções gaussianas primitivas (8s8p4d), determinadas pelo método da coordenada geradora³⁵. As primitivas foram contraídas pelo método segmentado resultando num conjunto de base [4s4p4d]. Para os átomos de carbono e flúor foram utilizadas bases contraídas [4s4p] e para o átomo de hidrogênio (5s4p1d). Uma discussão mais detalhada das bases utilizadas, bem como o método de contração constam das referências 2 e 36. A Tabela 6 contém elementos tensoriais obtidos a partir de intensidades experimentais e de cálculos *ab initio*.

³⁴ Malli, G.L.; da Silva, A.B.F.; Ishikawa, Y. *Phys. Rev.* **1993**, 47, 143.

³⁵ Giordan Santos, M.; Custódio, R.; Morgon, N.H. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 396.

³⁶ de Oliveira, A.E., Guadagnini, P.H., Custódio, R., Bruns, R.E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4615.

Tabela 4 – Intensidades observadas e frequências fundamentais para os hidretos do grupo IV.

	CH ₄	CD ₄	SiH ₄	SiD ₄	GeH ₄	GeD ₄	SnH ₄	SnD ₄
Frequências (cm ⁻¹)								
ν_3	3019 ^[a]	2259 ^[a]	2190,6 ^[f] 2189,19 ^[g]	1597 ^[f]	2113,6 ^[j] 2111,58 ^[g]	1522,2 ^[j]	1901,1 ^[k] 1905,68 ^[g] 1905,89 ^[j]	1367,5 ^[k]
ν_4	1306 ^[a]	996 ^[a]	2189,2 ^[h] 914,2 ^[f] 913,47 ^[g] 914,1 ^[h]	1598,3 ^[h] 681 ^[f] 675 ^[h]	2111,8 ^[j] 819,3 ^[j] 821,11 ^[g] 819,3 ^[j]	596 ^[j]	677 ^[k] 680,78 ^[g] 679 ^[j]	487 ^[k]
Intensidades (km.mol ⁻¹)								
A_3	69,7±2,1 ^[b] 68,0±2,0 ^[e] 65,5±0,9 ^[d] 66,8±0,2 ^[e]	33,1±1,0 ^[b] 30,1±1,0 ^[c] 28,8±1,4 ^[d] 29,8±0,9 ^[e]	320,5±0,9 ^[f] 282±3 ^[g] 304 ^[h]	127,1±3,4 ^[f]	313±8 ^[j] 332±7 ^[g] 302 ^[j]	171,4±0,9 ^[j]	922,2±12,4 ^[k] 444±3 ^[g] 456 ^[j]	460,0±5,1 ^[k]
A_4	33,4±1,0 ^[b] 36,0±1,0 ^[e] 31,8±0,6 ^[d] 32,7±0,5 ^[e]	19,0±0,6 ^[b] 19,8±0,4 ^[c] 18,4±0,5 ^[d] 19,0±0,6 ^[e]	296,4±21,7 ^[f] 381±4 ^[g] 399 ^[h]	136,5±8,3 ^[f]	281,7±4,0 ^[j] 283±6 ^[g] 245 ^[j]	137,2±1,1 ^[j]	778,3±13,1 ^[k] 406±4 ^[g] 342 ^[j]	419,1±26,5 ^[k]

[a] ref. 31; [b] ref. 20; [c] ref. 21; [d] ref. 22;

[e] ref. 23; [f] ref. 24; [g] ref. 30 [h] ref. 25;

[i] ref. 26; [j] ref. 27 [k] ref. 28 [l] ref. 29.

Tabela 5 – Elementos da matriz L^{-1} para os hidretos^a do grupo IV.

	CD ₄	SiD ₄
	S ₃	S ₄
Q ₃	1,2851	-0,0062
Q ₄	-0,3048	0,8585

^a Os elementos da matriz L^{-1} para CH₄ foram obtidos da ref. 31; para SiH₄ ref. 30; para GeH₄ e GeD₄ ref. 26 e SnH₄ e SnD₄ ref. 28

Tabela 6 – Elementos Tensoriais e Estimativas Teóricas para CH₄, SiH₄, GeH₄ e SnH₄.

	$p_{xx}^{(C)} / e$	$p_{xx}^{(H5)} / e$	$p_{xy}^{(H5)} / e$
CH ₄ (– +)[a]	0,016 ± 0,008	–0,004 ± 0,002	–0,067 ± 0,002
CD ₄ (– +)[a]	0,025 ± 0,008	–0,006 ± 0,002	–0,067 ± 0,002
CH ₄ (– +)[b]	0,008 ± 0,008	–0,002 ± 0,002	–0,067 ± 0,002
CD ₄ (– +)[b]	0,015 ± 0,007	–0,004 ± 0,002	–0,065 ± 0,002
CH ₄ (– +)[c]	0,014 ± 0,004	–0,003 ± 0,001	–0,065 ± 0,001
CD ₄ (– +)[c]	0,017 ± 0,009	–0,004 ± 0,002	–0,064 ± 0,002
CH ₄ (– +)[d]	0,014 ± 0,002	–0,003 ± 0,001	–0,065 ± 0,000
CD ₄ (– +)[d]	0,017 ± 0,008	–0,004 ± 0,002	–0,065 ± 0,002
média	0,016 ± 0,005	–0,004 ± 0,001	–0,066 ± 0,001
HF/6–311++G(3d,3p)	0,072	–0,018	–0,077
MP2/6–311++G(3d,3p)	0,002	0,000	–0,061
B3LYP/6–311++G(3d,3p)	0,007	–0,002	–0,066
	$p_{xx}^{(Si)} / e$	$p_{xx}^{(H5)} / e$	$p_{xy}^{(H5)} / e$
SiH ₄ (– –)[e]	0,849 ± 0,023	–0,212 ± 0,006	–0,023 ± 0,004
SiD ₄ (– –)[e]	0,748 ± 0,017	–0,187 ± 0,004	–0,016 ± 0,003
SiH ₄ (– –) [f]	0,891 ± 0,005	–0,223 ± 0,001	–0,015 ± 0,001
SiH ₄ (– –) [g]	0,917	–0,229	–0,016
SiD ₄ (– –) [g]	0,905	–0,226	–0,015
média[* ¹]	0,904 ± 0,013	–0,226 ± 0,006	–0,015 ± 0,004
HF–ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,029	–0,257	–0,021
HF–ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,082	–0,271	–0,023
MP2–ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	0,937	–0,234	–0,014
MP2–ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	0,991	–0,248	–0,016
MP2/6–311++G(3d,3p)	1,008	–0,252	–0,020
	$p_{xx}^{(Ge)} / e$	$p_{xx}^{(H5)} / e$	$p_{xy}^{(H5)} / e$
GeH ₄ (– –)[h]	0,859 ± 0,008	–0,215 ± 0,002	–0,036 ± 0,002
GeD ₄ (– –)[h]	0,850 ± 0,003	–0,212 ± 0,001	–0,039 ± 0,001
GeH ₄ (– –) [f]	0,871 ± 0,009	–0,218 ± 0,002	–0,039 ± 0,002
GeH ₄ (– –) [i]	0,867	–0,217	–0,040
média	0,862 ± 0,009	–0,216 ± 0,003	–0,039 ± 0,002
HF–ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,124	–0,281	–0,040
HF–ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,116	–0,279	–0,046
MP2–ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,030	–0,257	–0,033
MP2–ECP(SBK)/ [4s4p4d]/(5s4p1d)	1,021	–0,255	–0,039

Tabela 6 - cont.

	$p_{xx}^{(Sn)} / e$	$p_{xx}^{(H5)} / e$	$p_{xy}^{(H5)} / e$
SnH ₄ (– –) [j]	$1,460 \pm 0,011$	$-0,365 \pm 0,003$	$-0,066 \pm 0,002$
SnD ₄ (– –) [j]	$1,471 \pm 0,031$	$-0,368 \pm 0,008$	$-0,060 \pm 0,004$
SnH ₄ (– –) [f]	$1,038 \pm 0,004$	$-0,260 \pm 0,001$	$-0,043 \pm 0,001$
SnH ₄ (– –) [k]	0,993	-0,248	-0,051
média[* ²]	$1,016 \pm 0,032$	$-0,254 \pm 0,008$	$-0,047 \pm 0,006$
HF-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,373	-0,343	-0,042
HF-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,328	-0,332	-0,044
MP2-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,277	-0,319	-0,037
MP2-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d)	1,232	-0,308	-0,039

[a] calculado usando as intensidades da ref. 20.

[b] calculado usando as intensidades da ref. 21

[c] calculado usando as intensidades da ref. 22

[d] calculado usando as intensidades da ref. 23

[e] calculado usando as intensidades da ref. 24.

[f] ref. 30.

[g] calculado usando as intensidades da ref. 25.

[h] calculado usando as intensidades da ref. 26.

[i] calculado usando as intensidades da ref. 27.

[j] calculado usando as intensidades da ref. 28.

[k] calculado usando as intensidades da ref. 29.

[*] média dos resultados das ref. 25 e 30. Erros nas médias calculados dos desvios padrões, exceto quando o erro propagado é maior.

[*²] média dos resultados das ref. 29 e 30.

4.2.1. Metano

O gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do CH_4 e CD_4 está na Figura 4. Os quatro grupos de pontos experimentais correspondem às quatro possíveis combinações de sinais para $\partial\bar{p}/\partial Q_3$ e $\partial\bar{p}/\partial Q_4$. Os grupos alternativos $(-+)$ e $(+-)$ contêm pares H-D que satisfazem ao critério de variância isotópica, representado pela superposição dos pontos. Desses sinais, apenas $(-+)$ apresenta escores para os resultados teóricos e experimentais dos elementos tensoriais que estão próximos uns dos outros e separados do restante. Os valores dos conjuntos de sinais escolhidos constam da Tabela 6, juntamente com os valores teóricos. A média desses TPA é a melhor estimativa para os elementos tensoriais do CH_4 , e o erro é o desvio padrão dos valores experimentais.

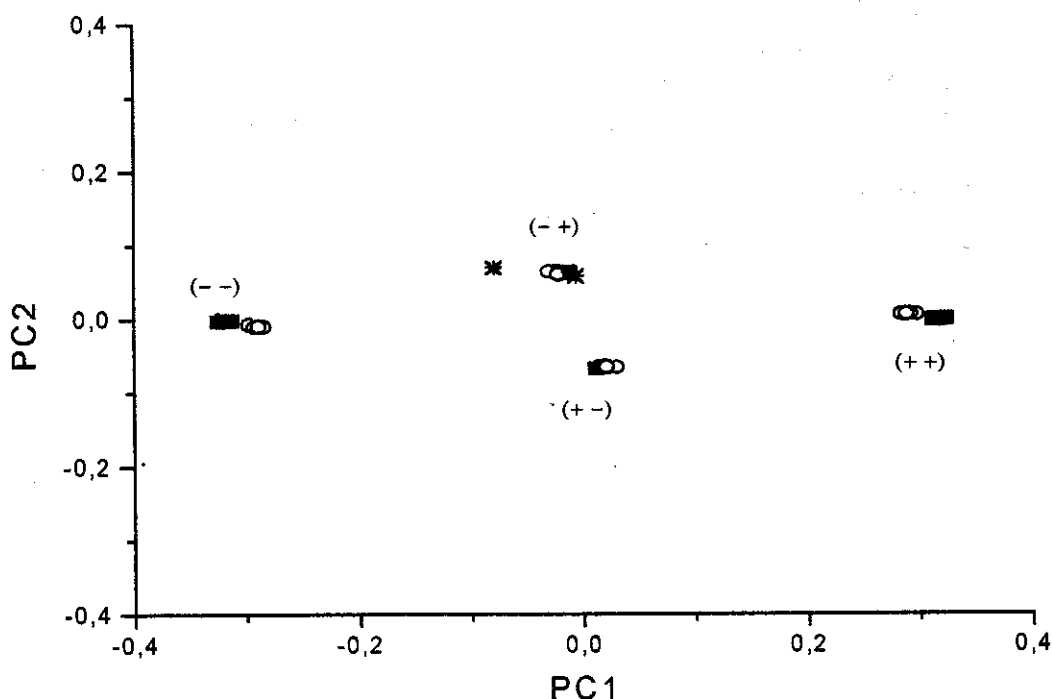


Figura 4 - Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do metano: CH_4 ■ e CD_4 ○ intensidades da ref. 20; CH_4 ■ e CD_4 ○ da ref. 21; CH_4 ■ e CD_4 ○ da ref. 22; CH_4 ■ e CD_4 ○ da ref. 23; * HF/6-311G++(3d,3p); * MP2/6-311++G(3d,3p); * B3LYP/6-311++G (3d,3p). Este gráfico contém 100% da variância total dos dados.

4.2.2. Silano

O gráfico das componentes principais para os valores dos TPA de SiH_4 e SiD_4 está na Figura 5. Os pontos dos escores dos TPA para as intensidades do SiH_4 das referências 25 e 30, sobrepõem-se com os pontos obtidos para as intensidades do SiD_4 obtidos da referência 25 para as combinações de sinais $(--)$ e $(++)$. Para esses conjuntos de sinais os dados da ref. 25 satisfazem ao critério de invariância isotópica. Por outro lado, os dados da ref. 24 satisfazem a esse critério para os conjuntos de sinais $(+-)$ e $(-+)$. Neste caso apenas o critério de invariância isotópica não é suficiente para resolver a ambigüidade dos sinais para o silano. Os resultados de cálculos *ab initio*, por sua vez, estão agrupados próximos à combinação de sinais $(--)$. Deste modo os valores preferidos dos TPA para silano são tomados como a média dos valores para o conjunto de sinais $(--)$, correspondendo às referências 25 e 30. Todos os valores dos elementos tensoriais obtidos a partir de dados experimentais, bem como os valores teóricos constam da Tabela 6.

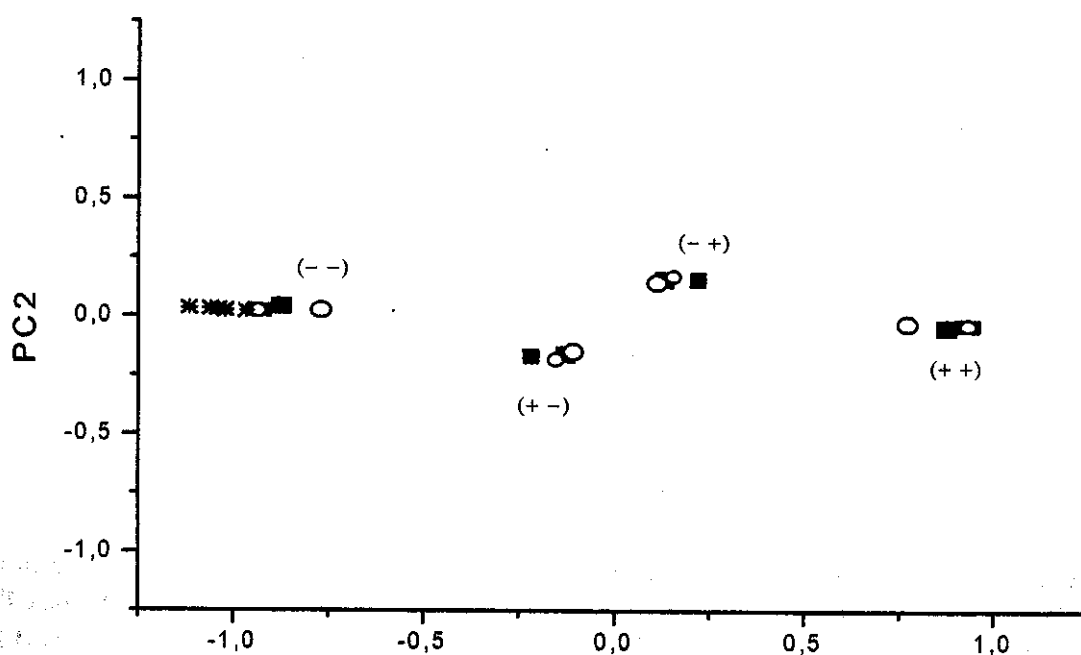


Figura 5 -Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do silano: SiH_4 ■ e SiD_4 ○ intensidades da ref. 24; SiH_4 ■ ref. 30; SiH_4 ■ e SiD_4 ○ ref. 25; * HF-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * HF-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2/6-311++G (3d,3p). Este gráfico contém 100% da variância total dos dados

4.2.3. Germano

O gráfico das componentes principais, Figura 6, apresenta valores obtidos de intensidades experimentais das referências 26, 27 e 30. Todos os pontos dos escores sobrepõem-se para todas as alternativas de sinais, o que significa que o critério de invariância isotópica não pode ser usado para determinar os sinais corretos de $\partial \bar{p} / \partial Q_j$. Por outro lado, os resultados de cálculos *ab initio* estão muito mais próximos aos resultados para (– –), sendo este o conjunto de sinais fisicamente correto. A Tabela 6 contém os valores para GeH₄ e GeD₄ dos quatro conjuntos dos elementos tensoriais para esse sinal.

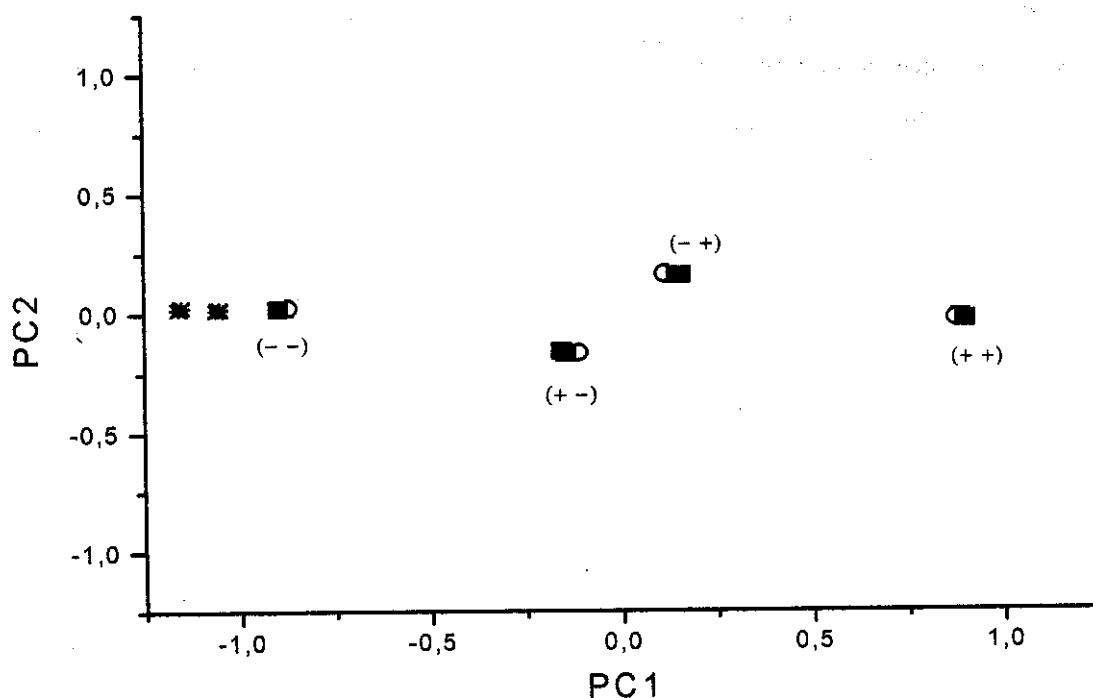


Figura 6 - Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do germano: GeH₄ ■ e GeD₄ ○ intensidades da ref. 26; GeH₄ ■ ref. 30; GeH₄ ■ ref. 27; * HF-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * HF-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d). Este gráfico contém 100% da variância total dos dados.

4.2.4. Estanano

Os valores das intensidades na Tabela 5 para estanano apresentam grandes diferenças entre os resultados obtidos por Levin²⁸ e McKean²⁹, cerca de trinta anos atrás. Determinações feitas recentemente por Coats et. al.³⁰ concordam bem com os valores de McKean. Como consequência, os resultados obtidos para os elementos tensoriais de SnH_4 – SnD_4 por Levin são bastante diferentes dos obtidos para SnH_4 a partir das referências 29 e 30 para os sinais (– –) e (+ +), como pode ser visto na Figura 7. Os resultados dos cálculos teóricos indicam que o conjunto de sinais (– –) é o preferencial. Os valores teóricos estão entre os pontos da referência 28 e as referências 29 e 30. No entanto, estes cálculos teóricos, usando pseudo-potencial para o átomo de estanho, não são suficientes para escolher entre os diferentes conjuntos de valores experimentais, dentro do conjunto de sinais (– –), para as derivadas do momento de dipolo. Apesar disto, os cálculos obtidos no nível Hartree-Fock estão mais próximos do conjunto de intensidades obtidos por Levin, representados pelos pontos * e *. Mas quando é incluída a correlação eletrônica MP2, os resultados são mais afastados (pontos * e *) ficando, praticamente, entre os quatro pontos experimentais.

Os valores preferenciais estão na Tabela 6 e foram tomados como uma média entre os resultados das referências 29 e 30 para o conjunto de sinais (– –). Os dados da referência 28 não foram incluídos na média pelo fato de que seus valores de intensidades parecem muito altos. Os átomos de Si, Ge e Sn têm eletronegatividades similares, e espera-se que a soma das intensidades fundamentais para SnH_4 seja similar àquelas para SiH_4 e GeH_4 . Enquanto que a soma das intensidades para SnH_4 das referências 29 e 30 são cerca de 1,2 a 1,4 vezes maiores que os valores para SiH_4 e GeH_4 , os da referência 28 são 2,5 a 3,9 vezes maior.

Cálculos *ab initio* das intensidades fundamentais foram realizados com bases WTBS³⁷ (Well-Tempered Basis Sets) para Si, Ge e Sn e uma base³⁶ 5s4p1d, não contraída, para o átomo de hidrogênio, nos hidretos SiH_4 , GeH_4 e SnH_4 no nível Hartree-Fock. Os valores obtidos para as somas de intensidades destes hidretos são, respectivamente, 641,8, 684,0 e 1071,2 km.mol^{-1} . Os resultados para SiH_4 e GeH_4 concordam com os resultados experimentais (Tabela 4) o que mostra a adequação deste conjunto de base empregado. Comparativamente, cálculos com bases

³⁷ a) Huzinaga, S., Miguel, B. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 175, 289; b) Huzinaga, S., Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 212, 260.

6-311++(3d,3p) no nível Hartree-Fock para estes hidretos, foram 1020,1 e 1003,6 km.mol^{-1} , para as somas de intensidades do SiH_4 e GeH_4 , respectivamente.

À partir dos resultados dos cálculos com as bases WTBS, pode-se verificar que o valor experimental da soma de intensidades obtida para SnH_4 por Levin (1700,5 km.mol^{-1}) é discrepante, também, em relação à estimativa teórica (1071,2 km.mol^{-1}). Os resultados das referências 29 e 30 são, respectivamente, 798 e 850 km.mol^{-1} . O conjunto de base WTBS para Si, Ge e Sn consta do Apêndice I.

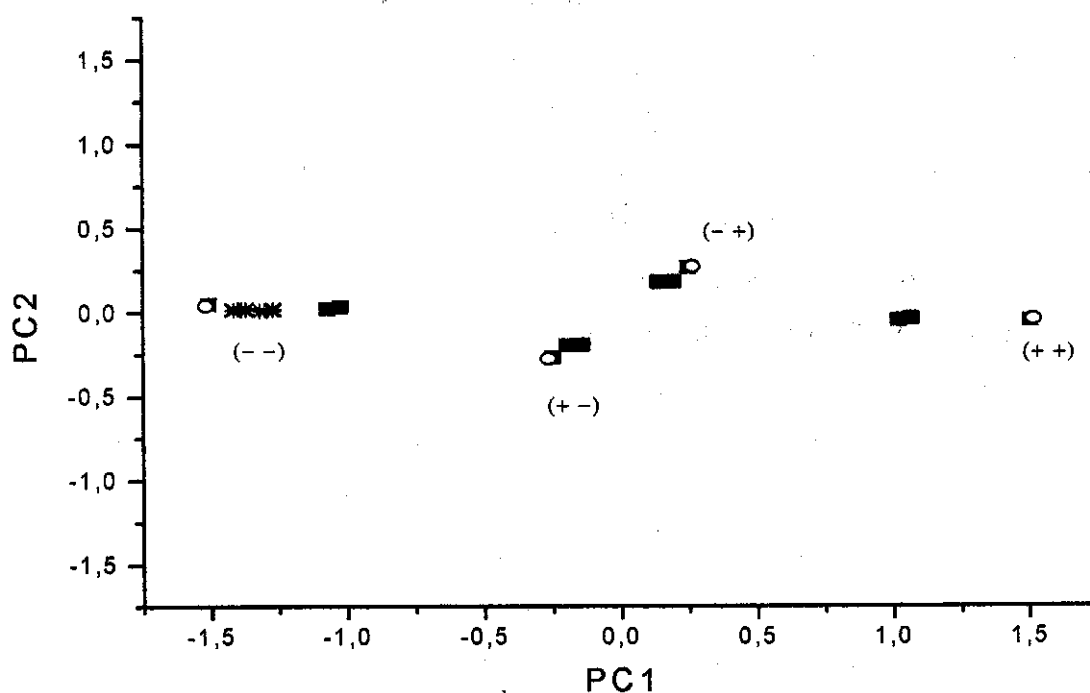


Figura 7 - Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do estanho: SnH_4 ■ e SnD_4 ○ intensidades da ref. 28; SnH_4 ■ ref. 30; SnH_4 ■ ref. 29; * HF-ECP (HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * HF-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2-ECP(HW)/[4s4p4d]/(5s4p1d); * MP2-ECP(SBK)/[4s4p4d]/(5s4p1d). Este gráfico contém 100% da variância total dos dados.

4.3. Benzeno

Apesar de já determinadas³⁸, as derivadas do momento de dipolo para o benzeno fazem parte de nossa investigação devido aos vários campos de força e aos valores de intensidades de bandas vibracionais fundamentais disponíveis. Além disso, apenas a referência 38a determina os tensores polares atômicos incluindo os resultados para as quatro bandas fundamentais ativas no infravermelho (a_{2u} e e_{1u}). No entanto, os sinais relativos das derivadas do momento de dipolo foram determinados com base em cálculos CNDO. Com o tratamento atualmente empregado, utilizando-se análise de componentes principais e um nível de cálculo mais sofisticado, será possível resolver a ambigüidade nos sinais, o que será evidenciado adiante.

Pertencendo ao grupo de ponto de simetria D_{6h} , sua representação de grupo é

$$\Gamma = 2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{2g} + e_{1g} + 4e_{2g} + a_{2u} + 2b_{1u} + 2b_{2u} + 3e_{1u} + 2e_{2u},$$

com quatro bandas fundamentais ativas no infravermelho: três duplamente degeneradas no plano (e_{1u}) e uma fora do plano (a_{2u}). As coordenadas internas juntamente com a numeração dos átomos e a orientação dos eixos cartesianos são definidas no quadro abaixo; já as coordenadas de simetria usadas, similares às obtidas por Whiffen³⁹ (exceto no ponderamento pelas distâncias das ligações químicas), com base nas coordenadas internas definidas acima, constam da próxima página

Δr estiramento da ligação CH;

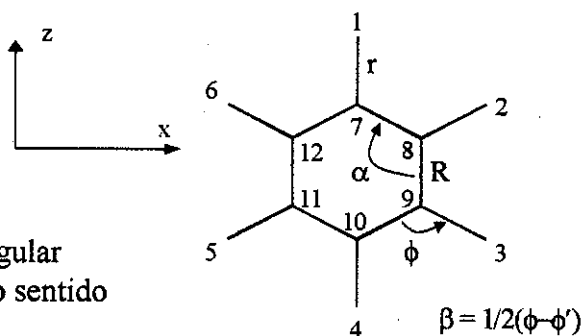
ΔR estiramento da ligação CC.

$\Delta \alpha$ deformação angular CCC no plano do anel.

$\Delta \omega$ *wagging* CH.

$\Delta \tau$ torção HCCH fora do plano.

$\Delta \beta = 1/2(\Delta \phi - \Delta \phi')$, onde $\Delta \phi$ corresponde à deformação angular da ligação CH, no plano, no sentido anti-horário e $\Delta \phi'$ no sentido horário.



³⁸ a) Neto, B.B., Bruns, R.E. *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 5451; b) Pulay, P., Fogarasi, G., Boggs, J.E. *J. Chem. Phys.* 1981, 74, 3999; c) Goodman, L., Ozkabak, A.G., Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 2069.

- Coordenadas de Simetria

$$\begin{aligned}
S_1(a_{1g}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 + \Delta r_5 + \Delta r_6) \\
S_2(a_{1g}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3 + \Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6) \\
S_3(a_{2g}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 + \Delta \beta_4 + \Delta \beta_5 + \Delta \beta_6) \\
S_4(b_{2g}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta \omega_7 - \Delta \omega_8 + \Delta \omega_9 - \Delta \omega_{10} + \Delta \omega_{11} - \Delta \omega_{12}) \\
S_5(b_{2g}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta \tau_7 - \Delta \tau_8 + \Delta \tau_9 - \Delta \tau_{10} + \Delta \tau_{11} - \Delta \tau_{12}) \\
S_{6a}(e_{2g}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 + 2\Delta r_4 - \Delta r_5 - \Delta r_6) \\
S_{6b}(e_{2g}) &= 1/2(\Delta r_2 - \Delta r_3 + \Delta r_5 - \Delta r_6) \\
S_{7a}(e_{2g}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta R_1 - \Delta R_2 - \Delta R_3 + 2\Delta R_4 - \Delta R_5 - \Delta R_6) \\
S_{7b}(e_{2g}) &= 1/2(\Delta R_2 - \Delta R_3 + \Delta R_5 - \Delta R_6) \\
S_{8a}(e_{2g}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3 + 2\Delta \beta_4 - \Delta \beta_5 - \Delta \beta_6) \\
S_{8b}(e_{2g}) &= 1/2(\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3 + \Delta \beta_5 - \Delta \beta_6) \\
S_{9a}(e_{2g}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3 + 2\Delta \alpha_4 - \Delta \alpha_5 - \Delta \alpha_6) \\
S_{9b}(e_{2g}) &= 1/2(\Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3 + \Delta \alpha_5 - \Delta \alpha_6) \\
S_{10a}(e_{1g}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta \omega_7 + \Delta \omega_8 - \Delta \omega_9 - 2\Delta \omega_{10} - \Delta \omega_{11} + \Delta \omega_{12}) \\
S_{10b}(e_{1g}) &= 1/2(\Delta \omega_8 + \Delta \omega_9 - \Delta \omega_{11} - \Delta \omega_{12}) \\
S_{11}(a_{2u}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta \omega_7 + \Delta \omega_8 + \Delta \omega_9 + \Delta \omega_{10} + \Delta \omega_{11} + \Delta \omega_{12}) \\
S_{12}(b_{1u}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4 + \Delta r_5 - \Delta r_6) \\
S_{13}(b_{1u}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 - \Delta \alpha_4 + \Delta \alpha_5 - \Delta \alpha_6) \\
S_{14}(b_{2u}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta R_1 - \Delta R_2 + \Delta R_3 - \Delta R_4 + \Delta R_5 - \Delta R_6) \\
S_{15}(b_{2u}) &= 1/\sqrt{6}(\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 - \Delta \beta_4 + \Delta \beta_5 - \Delta \beta_6) \\
S_{16a}(e_{2u}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta \omega_7 - \Delta \omega_8 - \Delta \omega_9 + 2\Delta \omega_{10} - \Delta \omega_{11} - \Delta \omega_{12}) \\
S_{16b}(e_{2u}) &= 1/2(\Delta \omega_8 - \Delta \omega_9 + \Delta \omega_{11} - \Delta \omega_{12}) \\
S_{17a}(e_{2u}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta \tau_7 - \Delta \tau_8 - \Delta \tau_9 + 2\Delta \tau_{10} - \Delta \tau_{11} - \Delta \tau_{12}) \\
S_{17b}(e_{2u}) &= 1/2(\Delta \tau_8 - \Delta \tau_9 + \Delta \tau_{11} - \Delta \tau_{12}) \\
S_{18a}(e_{1u}) &= 1/2\sqrt{3}(-2\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 + 2\Delta r_4 + \Delta r_5 - \Delta r_6) \\
S_{18b}(e_{1u}) &= 1/2(\Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_5 - \Delta r_6) \\
S_{19a}(e_{1u}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta R_1 + \Delta R_2 - \Delta R_3 - 2\Delta R_4 - \Delta R_5 + \Delta R_6) \\
S_{19b}(e_{1u}) &= 1/2(-\Delta R_1 + \Delta R_3 + \Delta R_4 - \Delta R_6) \\
S_{20a}(e_{1u}) &= 1/2(\Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 - \Delta \beta_5 - \Delta \beta_6) \\
S_{20b}(e_{1u}) &= 1/2\sqrt{3}(2\Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3 - 2\Delta \beta_4 - \Delta \beta_5 + \Delta \beta_6)
\end{aligned}$$

Devido ao número de campos de força para o benzeno na literatura, é interessante avaliar como os resultados dos tensores polares variam para diferentes campos de força, com base na matriz L^{-1} . A equação secular vibracional em termos dessa matriz é⁴⁰

$$FG(L^{-1})^\dagger = (L^{-1})^\dagger \Lambda \quad (4-2)$$

³⁹ Whiffen, D.H. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1955**, 248, 131.

⁴⁰ Woodward, I.A. *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1972, cap. 16, pág. 235.

onde **F** a matriz das constantes de força, **G** a matriz de energia cinética⁴¹, **L**⁻¹ definida na equação (3-8) e **Λ** a matriz diagonal dos parâmetros de frequências vibracionais, λ ($\lambda = 4\pi\nu^2$, ν = frequência vibracional fundamental), cujos valores são as raízes da equação secular vibracional. A matriz **L**⁻¹, obtida pela equação acima, entra nos cálculos dos tensores polares segundo a equação (3-17).

Utilizando-se as coordenadas internas e de simetria obtidas anteriormente, um novo campo de força simetrizado (SFF) foi obtido com o pacote NCT6⁴¹ (Tabela 7), tomando-se como base os campos de força publicados por Pulay et al⁴². Na Tabela 8 constam os valores das frequências vibracionais calculadas com esse campo de força.

Tabela 7 – Constantes de Força em Coordenadas de Simetria para o Benzeno^a

no plano				fora do plano			
a _{1g}	F _{1,1}	4,978	a _{1g}	F _{1,2}	-0,436	b _{2g}	F _{4,4} 0,353
	F _{2,2}	7,832	e _{2g}	F _{6,7}	-0,797		F _{5,5} 0,390
a _{2g}	F _{3,3}	0,501		F _{6,8}	1,165	e _{1g}	F _{10,10} 0,532
e _{2g}	F _{6,6}	4,850		F _{6,9}	-0,313	a _{2u}	F _{11,11} 0,387
	F _{7,7}	4,587		F _{7,8}	0,656	e _{2u}	F _{16,16} 0,399
	F _{8,8}	2,335		F _{7,9}	0,462	e _{2u}	F _{17,17} 0,320
	F _{9,9}	2,032		F _{8,9}	-0,303		
b _{1u}	F _{12,12}	4,988	b _{1u}	F _{12,13}	0,072		
	F _{13,13}	1,305	b _{2u}	F _{14,15}	0,212		
b _{2u}	F _{14,14}	4,199	e _{1u}	F _{18,19}	-0,410		
	F _{15,15}	0,479		F _{18,20}	-0,384		
e _{1u}	F _{18,18}	5,064		F _{19,20}	0,264		
	F _{19,19}	7,338					
	F _{20,20}	0,578					

^{a)} Unidades: estiramentos em mdina.A^{o-1}; deformações em mdina.A^{o.rad}⁻²; estiramentos-deformações em mdina.rad⁻¹.

⁴¹ NCT6: A Normal Coordinate Treatment Package, versão 6, Hase, Y, Unicamp.

⁴² Pulay, P., Fogarasi, G., Boggs, J.E. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 3999.

Juntamente com esse campo de força obtido, outros três campos de força foram utilizados para avaliar os sinais das derivadas do momento de dipolo do bloco de simetria e_{1u} : dois campos de força calculados por Duinkar e Mills⁴⁶ (I e II) e um obtido por Pulay⁴² (I). Esta avaliação apenas para o bloco e_{1u} é consequência de que múltiplas soluções não são encontradas para classes de espécie de simetria com posto 1, no caso a_{2u} . Para esta análise foram utilizadas as intensidades experimentais das bandas ativas no infravermelho para o modo e_{1u} do benzeno da referência 9a. Os elementos da matriz de constantes de força para este bloco de simetria constam da Tabela 9

O gráfico das componentes principais dos elementos tensoriais para o bloco e_{1u} , usando os três campos de força da literatura (Tabela 9), além do obtido neste trabalho, e as intensidades experimentais consta da Figura 8. Por esse gráfico pode-se avaliar que a influência dos diferentes campos de força é pequena nos elementos dos tensores polares, não alterando a definição dos sinais das derivadas do momento de dipolo e, por conseguinte, a obtenção das invariantes tensoriais. Deste modo, a atribuição de sinais pode ser feita apenas com um único campo de força. Cabe, aqui, salientar que apesar das várias soluções matematicamente possíveis para o campo de força do modo degenerado e_{1u} , os campos de força utilizados nesta Tese são aqueles, cujos valores possuem significado físico⁴³.

As distâncias internucleares⁴⁴ para o cálculo dos tensores polares atômicos do benzeno são 1,084 e 1,397 Å para CH e CC. O campo de força utilizado na determinação dos sinais das derivadas médias do momento de dipolo foi obtido da ref. 46, Tabela 9 (Duinkar-Mills II), e as coordenadas internas da ref. 42. As intensidades experimentais no infravermelho obtidas para C_6H_6 , C_6D_6 e $^{13}C_6H_6$ constam da Tabela 10.

⁴³ Goodman, L., Ozkabak, A.G., Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2069.

⁴⁴ Langseth, A., Stoicheff, B.P. *Can. J. Phys.* **1956**, 34, 350.

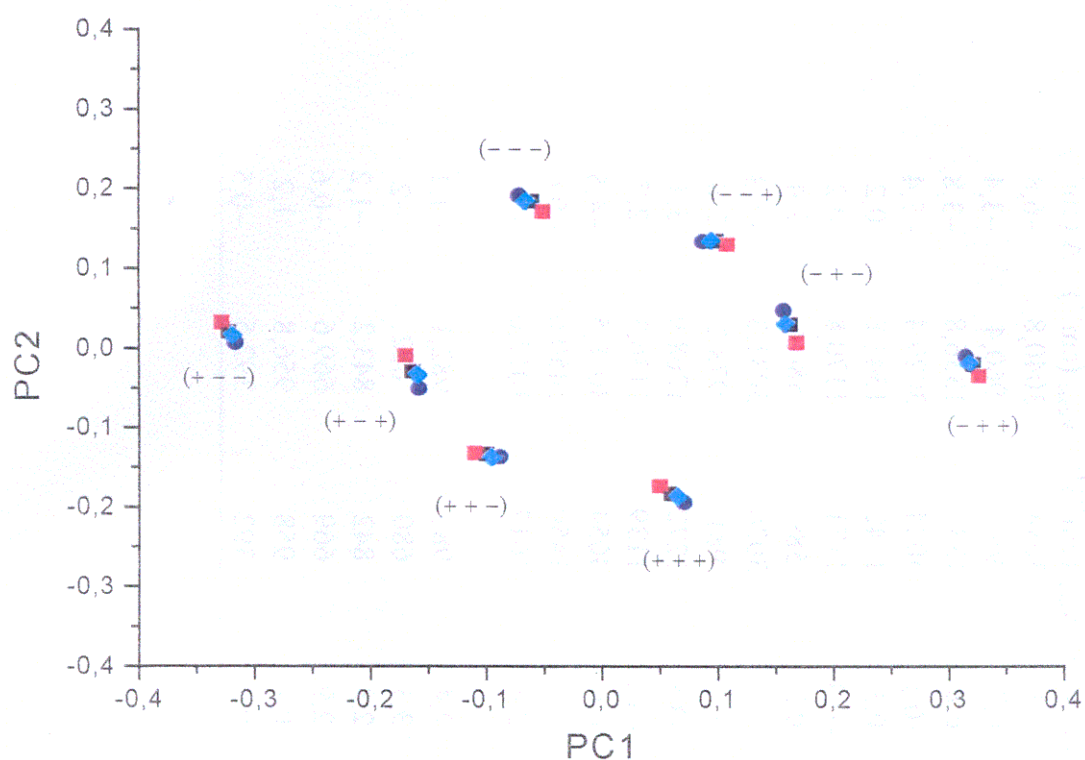


Figura 8 - Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do bloco e_{lu} para C_6H_6 , obtido com diferentes campos de força: ■ Duinkar-Mills I e ■ Duinkar-Mills II da ref. 46; ● este trabalho; ◆ Pulay I da ref. 42. Este gráfico contém 95,56% da variância total dos dados.

Tabela 8 - Frequências Experimentais e Calculadas para o Benzeno

	C_6H_6				C_6D_6				$^{13}C_6H_6$			
	ν_{exp}^{45} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	ν_{calc}^{45} (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	ν_{exp} (cm^{-1})	ν_{calc}^{45} (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	
a_{1g}	3059	3053,9	5,1	2293	2290,9	2,1	3034	3040,8	-6,8			
	992	995	-3,0	945	938,3	6,7	957	960,4	-3,4			
a_{2g}	1346	1347,6	-1,6	1055	1082	6,8	1333	1336,8	-3,8			
e_{2g}	3046	3040,8	5,2	2266	2266,1	-0,1	3024	3029,4	-5,4			
	1596	1596,3	-0,3	1553	1552,7	0,3	1542	1541,8	0,2			
	1178	1178	0	869	869,3	-0,3	1171	1170,8	0,2			
	606	608,2	-2,2	579	578,8	0,2	589	586,6	2,4			
b_{1u}	3048	3043,3	4,7	2275	2274,3	0,7	3026	3031,3	-5,3			
	1008	1013,8	-5,8	963	959,7	3,3	981	978,2	2,8			
b_{2u}	1309	1308,3	0,7	1282	1285,5	-3,8	1272	1268,9	3,1			
	1149	1147,1	1,9	823	829,4	-6,4	1139	1136,3	2,7			
e_{1u}	3073	3069,1	3,9	2276	2275,4	0,6	3054	3058,5	-4,5			
	1479	1479,8	-0,8	1330	1328,5	1,5	1450	1450,6	-0,6			
	1036	1037,4	-1,4	812	809,6	2,4	1017	1017,6	-0,6			
b_{2g}	989	990	-1	830	827,6	2,4	981	982,1	-1,1			
	703	703,9	-0,9	599	595,7	3,3	680	682	-2			
e_{1g}	849	850	-1	664	661,2	2,8	842	843,2	-1,2			
a_{2u}	670	671,6	-1,6	496	493,1	2,9	669	669,6	-0,6			
e_{2u}	966	967,5	-1,5	789	788,6	0,4	958	956,8	1,2			
	404	403,8	0,2	351	350,5	0,5	392	392,5	-0,5			

⁴⁵ Painter, P.C., Snyder, R.W. *Spectrochim. Acta A* 1979, 36, 337.

Tabela 9 - Campos de Força (mdina/Å°) Simetrizados, para o Bloco e_{1u}

	Duinkar-Mills I ^a	Duinkar-Mills II ^a	Pulay I ^b
$F_{18,18} (r)$	5,15	5,085	5,185
$F_{19,19} (R)$	7,34	7,56	7,27
$F_{20,20} (\beta)$	0,91	0,96	0,905
$F_{18,19}$	0,0	0,42	0,175
$F_{18,20}$	0,0	0,513	0,006
$F_{19,20}$	0,219	0,204	0,221

a) referência 46; b) referência 42; para estes campos de força a coordenada interna é $\beta = 2^{-1/2}(\phi - \phi')$.

Tabela 10 - Intensidades das bandas fundamentais ativas no infravermelho para o benzeno, em km.mol⁻¹.

	A ₁₁	A ₁₈	A ₁₉	A ₂₀	ref
C ₆ H ₆	88,16	76,08 ^a	14,86	8,84	47
		60,06 ^b			
	84,60 ± 2,02	68,68 ± 1,23	16,09 ± 0,22	8,48 ± 0,09	9a
		73,3 ± 3,7 ^a	13,00 ± 0,65	8,82 ± 0,44	48
C ₆ D ₆	49,8 ± 2,5	35,3 ± 3	2,90 ± 0,15	8,02 ± 0,40	49
		33,70 ± 1,69	2,85 ± 0,14	8,38 ± 0,42	48
¹³ C ₆ H ₆		55,6 ± 1,0	12,60 ± 0,20	6,52 ± 0,15	43

a) intensidade total na região de 3000 cm⁻¹, incluindo todas as bandas de combinação

b) intensidade não perturbada, estimada da subtração das bandas de combinação.

⁴⁶ Duinkar, J.C., Mills, I.M. *Spectrochim. Acta A* 1968, 24, 417.

⁴⁷ Speeding, H., Whiffen, D.H. *Proc. Roy. Soc. London A* 1956, 248, 245.

⁴⁸ Akiyama, M. *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 93, 154.

⁴⁹ Dows, D.A., Pratt, A.L. *Spectrochim. Acta* 1962, 18, 433.

4.3.1. Espécie de Simetria a_{2u}

A determinação dos sinais de $\partial \bar{p} / \partial Q$ para este grupo é bastante simples, uma vez que só existem duas possibilidades (+ ou -), e apenas um elemento tensorial precisa ser avaliado: $P_{YY}^{(H1)}$, que é igual a $-P_{YY}^{(C7)}$ – para C7 o átomo número 7, neste caso o carbono. Os valores experimentais obtidos para esse elemento, de acordo com o sinal da derivada do momento de dipolo, bem como os teóricos calculados com a base 6-311++G(3df,3p) nos níveis HF e DFT, constam da Tabela 11.

Tabela 11 - Valores Experimentais e Teóricos para $P_{YY}^{(H1)}$, em e.

	$P_{YY}^{(H1)} / e$	ref,
C ₆ H ₆ (+)	0,116	9a
	0,118	47
C ₆ D ₆ (+)	0,121	49
Média	0,118 ± 0,003	
HF/6-311++G(3df,3p)	0,145	
B3LYP/6-311++G(3df,3p)	0,132	

4.3.2. Espécie de Simetria e_{1u}

Neste grupo existem três bandas fundamentais ativas no infravermelho, resultando em oito combinações (2^N , para N=3) possíveis para os sinais das derivadas do momento de dipolo com quatro elementos tensoriais independentes: $P_{XX}^{(H1)}$, $P_{ZZ}^{(H1)}$, $P_{XX}^{(C7)}$ e $P_{ZZ}^{(C7)}$. O gráfico resultante da análise de componentes principais consta da Figura 9. Percebe-se que apenas dois conjuntos de sinais satisfazem ao critério de invariância isotópica: (+ - +) e (- + -). Estes são, também, os conjuntos de sinais escolhidos na referência 38a. No entanto apenas o segundo conjunto está de acordo com os valores teóricos calculados, sendo este o conjunto de sinais preferencial.

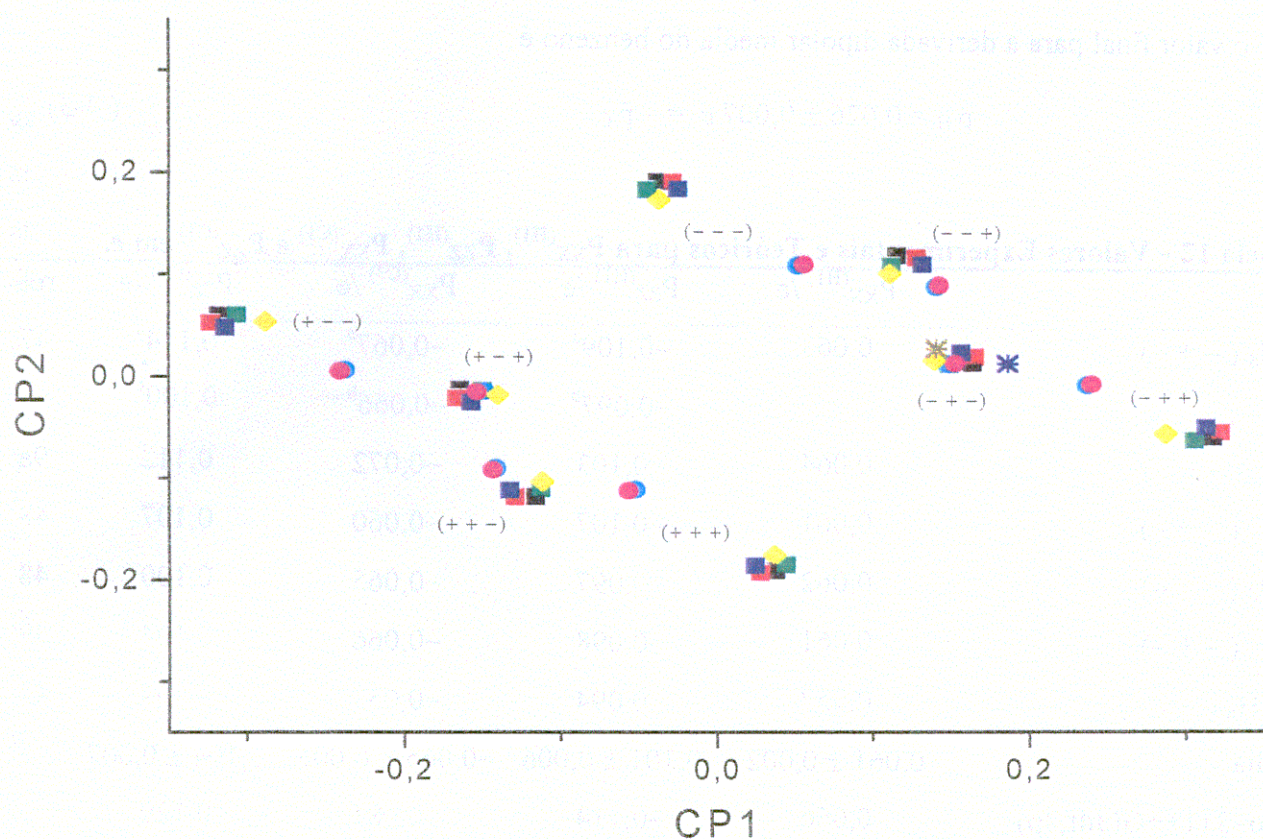


Figura 9- Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do bloco e_{1u} para o benzeno: ■ C_6H_6 ref. 9a; ■ e ■ C_6H_6 ref. 47, notas *a* e *b* (Tabela 11); ■ C_6H_6 e ● C_6D_6 ref. 48; ● C_6D_6 ref. 49; ◆ $^{13}C_6H_6$ ref. 43; * B3LYP/6-311++G(3df,3p); * HF/6-311++G(3df,3p). Este gráfico contém 94,40% da variância total dos dados.

Os valores dos elementos tensoriais para esta escolha dos sinais das derivadas do momento de dipolo constam da Tabela 12, juntamente com os resultados teóricos previstos. Com isso, o valor final para a derivada dipolar média do benzeno é

$$\bar{p}_H = 0,026 \pm 0,007 e = -\bar{p}_C. \quad (4-3)$$

Tabela 12 - Valores Experimentais e Teóricos para $P_{XX}^{(H1)}$, $P_{ZZ}^{(H1)}$, $P_{XX}^{(C1)}$ e $P_{ZZ}^{(C1)}$ em e.

	$P_{XX}^{(H1)}/e$	$P_{ZZ}^{(H1)}/e$	$P_{XX}^{(C1)}/e$	$P_{ZZ}^{(C1)}/e$	ref.
$C_6H_6 (-+-)$	0,063	-0,109 ^a	-0,067 ^a	0,114 ^a	47
		-0,097 ^b	-0,066 ^b	0,100 ^b	
$(-+-)$	0,064	-0,103	-0,072	0,112	9a
$(-+-)$	0,061	-0,107	-0,060	0,107	48
$C_6D_6 (-+-)$	0,062	-0,097	-0,065	0,100	48
$(-+-)$	0,061	-0,098	-0,066	0,104	49
$^{13}C_6H_6 (-+-)$	0,057	-0,094	-0,057	0,094	43
Média	$0,061 \pm 0,002$	$-0,101 \pm 0,006$	$-0,065 \pm 0,005$	$0,104 \pm 0,007$	
HF/6-311++G(3df,3p)	0,066	-0,114	-0,081	0,129	
B3LYP/6-311++G(3df,3p)	0,062	-0,105	-0,051	0,093	

a) e b) ver Tabela 10.

4.4. Hexafluorobenzeno

Apesar de constar na literatura apenas uma determinação para as intensidades em fase gasosa no infravermelho⁵⁰ e dos tensores polares atômicos já terem sido calculados anteriormente^{38a}, a atribuição de sinais feita na presente Tese não está de acordo com a obtida anteriormente. Apresentando a mesma simetria que o benzeno, os dados para o cálculo dos TPA estão na Tabela 13. As coordenadas internas têm a forma das obtidas por Whiffen³⁹ para o benzeno, e a orientação molecular é a mesma utilizada para o benzeno na seção anterior.

Tabela 13 - Frequências e Intensidades Experimentais no Infravermelho e o Campo de Força para Hexafluorobenzeno.

	$\nu_{11} (a_{2u})$	$\nu_{16} (e_{1u})$	$\nu_{17} (e_{1u})$	$\nu_{18} (e_{1u})$
frequências ^a (cm^{-1})	215	315	1006	1531
	A_{11}	A_{18}	A_{19}	A_{20}
intensidades ^a (km.mol^{-1})	$2,60 \pm 0,13$	$546,19 \pm 28,31$	$405,76 \pm 20,29$	$2,50 \pm 0,12$
Campo de Força ^b (mdina/ $\text{\AA}^\circ$)	$F_{11,11}$	0,2		
	$F_{18,18}$	0,991		
	$F_{19,19}$	3,701		
	$F_{20,20}$	7,509		
	$F_{18,19}$	0,1216		
	$F_{18,20}$	0,197		
	$F_{19,20}$	0,9984		

a) ref. 50; b)ref. 51

⁵⁰ Steele, D., Wheatley, W. *J. Mol. Spectrosc.* 1969, 32, 265.

⁵¹ Steele, D., Whiffen, D.H. *Trans. Faraday Soc.* 1960, 56, 5.

4.4.1. Espécie de Simetria a_{2u}

Para este grupo de simetria, assim como foi para o benzeno, a atribuição de sinais é muito simples, para $P_{YY}^{(F1)} = -0,040 e$ e os resultados teóricos $-0,087 e -0,107 e$ calculados nos níveis B3LYP/6-311++G(d,p) e HF/6-311++G(d,p), respectivamente.

4.4.2. Espécie de Simetria e_{1u}

Na Figura 10 tem-se o gráfico das componentes principais dos elementos tensoriais, juntamente com os resultados teóricos. Por este gráfico pode-se descartar 6 dos 8 conjuntos possíveis de sinais. Os valores teóricos indicam que os conjuntos $(- - -)$ e $(- - +)$ devem ser os preferenciais. Os valores muito próximos desses elementos deve-se ao pequeno valor determinado para A_{20} , o que torna muito difícil a definição do sinal para este modo. Estes sinais aqui escolhidos diferem dos obtidos na referência 38a, $(+ - +)$ e $(- + -)$ e, conseqüentemente, com o valor de $\bar{p}_F = \pm 0,428 e$.

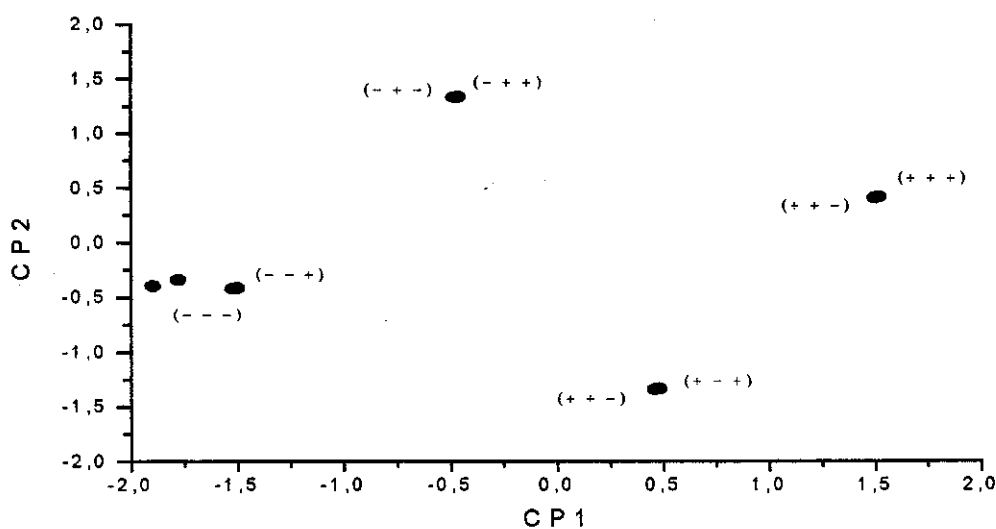


Figura 10 - Gráfico das componentes principais para os elementos tensoriais do hexafluorobenzeno: ● intensidades experimentais da ref. 50; ● B3LYP/6-311++G(d,p); ● HF/6-311++G(d,p). Este gráfico contém 99,66% da variância total dos dados.

Os valores dos elementos tensoriais de acordo com a análise dos sinais, juntamente com os valores teóricos estão na Tabela 14, resultando

$$\bar{p}_F = -0,41 e = -\bar{p}_C. \quad (4-4)$$

Tabela 14 - Valores Experimentais e Teóricos para $P_{XX}^{(F1)}$, $P_{ZZ}^{(F1)}$, $P_{XX}^{(C1)}$ e $P_{ZZ}^{(C1)}$ em e.

	$P_{XX}^{(F1)} / e$	$P_{ZZ}^{(F1)} / e$	$P_{XX}^{(C1)} / e$	$P_{ZZ}^{(C1)} / e$
C_6F_6 (---+)	-0,104	-1,122	0,160	1,066
C_6F_6 (---)	0,045	-1,199	0,137	1,017
Média	-0,023	-1,160	0,148	1,042
HF/6-311++G(d,p)	-0,157	-1,226	0,060	1,323
B3LYP/6-311++G(d,p)	-0,199	-1,317	0,101	1,414

4.5. Invariantes Tensoriais e Elementos Rotacionados

Todos os elementos tensoriais determinados para as moléculas neste trabalho são comumente representados pelas suas invariantes. Tem-se ainda o fato de que a derivada dipolar média (cuja unidade é carga atômica, e), uma norma da matriz do tensor polar atômico, tem sido incluída em modelos eletrostáticos^{4,52}, sendo interpretada como carga atômica, e o seu valor teórico obtido através de cálculos mecânico-quânticos (HF, pós-HF, DFT) é conhecida como carga GAPT³. Cabe salientar que, se essas derivadas dipolares médias representam, de algum modo, a distribuição eletrônica em um átomo ou uma molécula, o escopo dessa Tese não será suficiente nesse encaminhamento. No entanto, a adequação dos seus valores aos modelos eletrostáticos é, sem dúvida, um ponto de partida.

Os valores de $\bar{p}_\alpha$ para todos os átomos centrais, α , das moléculas cujos TPA foram determinados neste trabalho, além de CF₄ e SiF₄, estão na Tabela 15. Como pode ser visto, essa quantidade é praticamente zero para o carbono no metano ($0,016 \pm 0,005$ e) e muito maior para o silício ($0,904 \pm 0,013$ e) e o germânio ($0,862 \pm 0,009$ e) nos hidretos do grupo IV. Nota-se que a carga no átomo de silício é prevista como um pouco maior que para o germânio. A carga para o estanho, ($1,016 \pm 0,32$ e), é a mais alta para os átomos do grupo IV nos seus hidretos.

Tabela 15 - Derivadas dipolares médias para α o átomo central e os átomos vizinhos (H,F,Cl).

	CH ₄	CCl ₄	C ₆ H ₆	C ₆ F ₆	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄	CF ₄ ^a	SiF ₄ ^b
$\bar{p}_\alpha / e$	0,016	1,043	-0,026	0,41	0,904	0,862	1,016	2,049	2,215
$\bar{p}_{H,F,Cl} / e$	-0,004	-0,261	0,026	-0,41	-0,228	-0,215	-0,254	-0,512	-0,554

a) usando as intensidades da referência 53 e tomando a média entre os conjuntos de sinais (- +)

e (- -) como o resultado, ao invés de apenas (- -) como na ref. 54.

b) ref. 36.

⁵² Guadagnini, P.H., Bruns, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4144.

⁵³ Saeki, S., Mizuno, M., Kondo, S. *Spectrochim. Acta A* **1976**, 32, 403.

Uma explicação para a inversão dos valores das derivadas dipolares médias do silício e germânio pode ser obtida usando o modelo do momento de ligação. Os tensores polares atômicos podem ser girados de modo que um dos eixos seja o da ligação e os outros dois perpendiculares a ele. Elementos tensoriais para H, F e Cl transformados para um sistema de coordenadas correspondente com o eixo z' ao longo da ligação α -H ou α -F ou α -Cl e o eixo x' perpendicular a ele (menos para C_6H_6 e C_6F_6 , cujas orientações já satisfazem a essa condição) são apresentados na Tabela 16. O elemento tensorial $p_{z'z'}^{(H)}$ é sempre negativo e sua grandeza aumenta monotonicamente quando o átomo central se torna mais pesado nos hidretos do grupo IV. A hipótese do momento de ligação⁵⁵ interpreta esses valores como fluxo de carga. Por outro lado, esse modelo interpreta os elementos tensoriais $p_{xx'}^{(H)} = p_{yy'}^{(H)}$ como cargas atômicas no equilíbrio. Sua grandeza em SiH_4 é maior que em GeH_4 . Isto implica que a carga atômica do Si em SiH_4 é mais positiva que a carga do Ge em GeH_4 , como muitos químicos inorgânicos têm suspeitado⁵⁶. Desse modo, a inversão nos valores das derivadas do momento de dipolo para Si e Ge parece ter sua origem na contribuição da carga estática no equilíbrio.

Tabela 16 – Elementos Tensoriais Rotacionados^a.

	$p_{xx'}^{(H,F,Cl)} / e$	$p_{z'z'}^{(H,F,Cl)} / e$
CH_4	0,062	-0,136
CCl_4	-0,031	-0,721
C_6H_6	0,061	-0,101
C_6F_6	-0,104	-1,160
SiH_4	-0,211	-0,256
GeH_4	-0,177	-0,294
SnH_4	-0,207	-0,348
CF_4	-0,116	-1,204
SiF_4	-0,484	-0,694

a) Os eixos z' e x' são, respectivamente, paralelo e perpendicular à ligação α -H ou α -F ou α -Cl.

⁵⁴ Neto, B.B., Scarmínio, I.S., Bruns, R.E. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1887.

⁵⁵ Hornig, D.F., McKean, D.C. *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1133.

⁵⁶ Elschenbroich, C.L., Salzer, A. *Organometallics: A Concise Introduction*, VCH Publishers, Weinheim, Alemanha, pág. 94, 1992.

Comparando-se o aumento nos valores de $\bar{p}_C$ para CH_4 , CCl_4 e CF_4 nota-se que a grande contribuição decorre dos valores de $P_{z'z'}$. A ênfase na contribuição de $P_{z'z'}$ aos valores de $\bar{p}_\alpha$ não pode ser aplicada em $\bar{p}_{\text{Si}}$, quando estes termos, $P_{z'z'}$, são comparados entre SiH_4 e SiF_4 . Nestas moléculas o valor de $P_{z'z'}$ fica cerca de 2,7 vezes mais negativo no SiF_4 , em relação ao SiH_4 . Por outro lado, $P_{x'x'}$ também apresenta uma mudança razoável, cerca de 2,3 vezes mais negativo. Esta comparação não pode ser estendida para C_6H_6 e C_6F_6 pela própria definição da hipótese do momento de ligação. Neste caso, os elementos tensoriais ortogonais ao eixo da ligação C-H, ou C-F, deveriam ser iguais, o que não ocorre para essas moléculas, de simetria D_{6h} , com $p_{yy}^{(F)} = -0,040$ e $p_{xx}^{(F)} = -0,104$ e para C_6F_6 , e $p_{yy}^{(H)} = 0,118$ e $p_{xx}^{(H)} = 0,061$ e para C_6H_6 .

5. Modelos de Eletronegatividade

Tomando-se como base a contribuição da carga parcial no processo de formação da ligação química apresentado por Sanderson⁵⁷, Huheey⁵⁸ propôs um método para a obtenção de cargas parciais através da equalização da eletronegatividade. Neste processo a transferência de carga estimada entre dois átomos durante a formação de uma ligação química consiste em igualar a função eletronegatividade $\chi(q)$ de cada átomo. Usando as equações de Huheey para a molécula de CCl_4 tem-se¹

$$\chi_{\text{C,te}} = 7,97 + 13,27\delta_{\text{C}} \quad (5-1)$$

e

$$\chi_{\text{Cl}} = 9,39 + 11,30\delta_{\text{Cl}} \quad (5-2)$$

para $\chi_{\text{C,te}}$ a eletronegatividade do átomo de carbono com hibridização sp^3 e χ_{Cl} para um átomo de cloro formando uma ligação com o orbital p, e δ_{C} e δ_{Cl} as cargas parciais para carbono e cloro, respectivamente. Pelo conceito de equalização da eletronegatividade

$$\chi_{\text{C,te}} = \chi_{\text{Cl}} \quad (5-3)$$

e pelo balanço de cargas

$$\delta_{\text{C}} + 4\delta_{\text{Cl}} = 0 \quad (5-4)$$

Usando um conjunto de dados obtidos para 9 moléculas (halometanos), derivadas dipolares médias e cargas parciais apresentaram a seguinte relação⁵⁹

$$\bar{p}_{\text{C}} = 0,429 + 7,218\delta_{\text{C}} \quad (5-5)$$

Através das equações apresentadas anteriormente, os valores das derivadas dipolares médias estimadas para CCl_4 são

$$\bar{p}_{\text{C}} = 1,066 e \text{ e } \bar{p}_{\text{Cl}} = -0,266 e \quad (5-6)$$

estando em boa concordância com os valores obtidos a partir de intensidades experimentais (Tabela 15).

⁵⁷ Sanderson, R.T. *J. Chem. Educ.* **1954**, 31,2.

⁵⁸ Huheey, J.E. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3284.

⁵⁹ Neto, B. B., Scarminio, I.S., Bruns, R.E. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1887.

Um outro modelo de eletronegatividade¹⁸ relaciona as derivadas dipolares médias com os valores de eletronegatividade de Jaffe-Mulliken⁶⁰ para os halogêneos

$$\bar{p}_\alpha = 0,634 - 0,0945 E_\alpha. \quad (5-7)$$

Substituindo na equação acima o valor para o cloro, $E_{Cl} = 9,38$, obtêm-se, para CCl_4 , os valores

$$\bar{p}_C = 1,008 e \text{ e } \bar{p}_{Cl} = -0,252 e. \quad (5-8)$$

Os dois modelos apresentados acima enforçam a relação obtida entre um parâmetro empírico (eletronegatividade) com um parâmetro obtido a partir de dados experimentais, $\bar{p}_\alpha$. Assim como um parâmetro resultante de medidas de intensidades em espectroscopia de infravermelho apresenta relações com a eletronegatividade e, também, com a carga atômica, a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) fornece medidas da energia dos elétrons das camadas internas. Deslocamentos dessas energias decorrentes da mudança no ambiente químico do átomo também estão relacionadas às cargas atômicas através de um modelo potencial simplificado⁵.

Relações entre os deslocamentos químicos obtidos nas fases sólida e gasosa e a eletronegatividade local, na escala de Sanderson, mostraram uma dependência linear para compostos contendo germânio e silício⁶¹. Deste modo é de interesse verificar o quanto as derivadas dipolares médias podem ser utilizadas para interpretar dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, segundo o modelo potencial proposto por Siegbahn, estabelecendo uma relação entre um parâmetro que depende do modo pelo qual as moléculas vibram com outro decorrente da energia com a qual os elétrons são mantidos próximos aos núcleos atômicos.

⁶⁰ Hinze, J., Jaffé, H.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 540.

⁶¹ Zanatta, A.R., Chambouleyron, I. *Solid State Comm.* **1995**, *95*, 207.

6. Deslocamentos Químicos e Cargas Atômicas: O Modelo de Siegbahn

Há cerca de 30 anos Siegbahn et al⁵ propôs uma relação entre energias de ionização obtidas por ESCA e cargas atômicas. Nesse modelo potencial simplificado as cargas atômicas eram relacionadas aos deslocamentos químicos (ΔE) sofridos pelos elétrons das camadas internas.

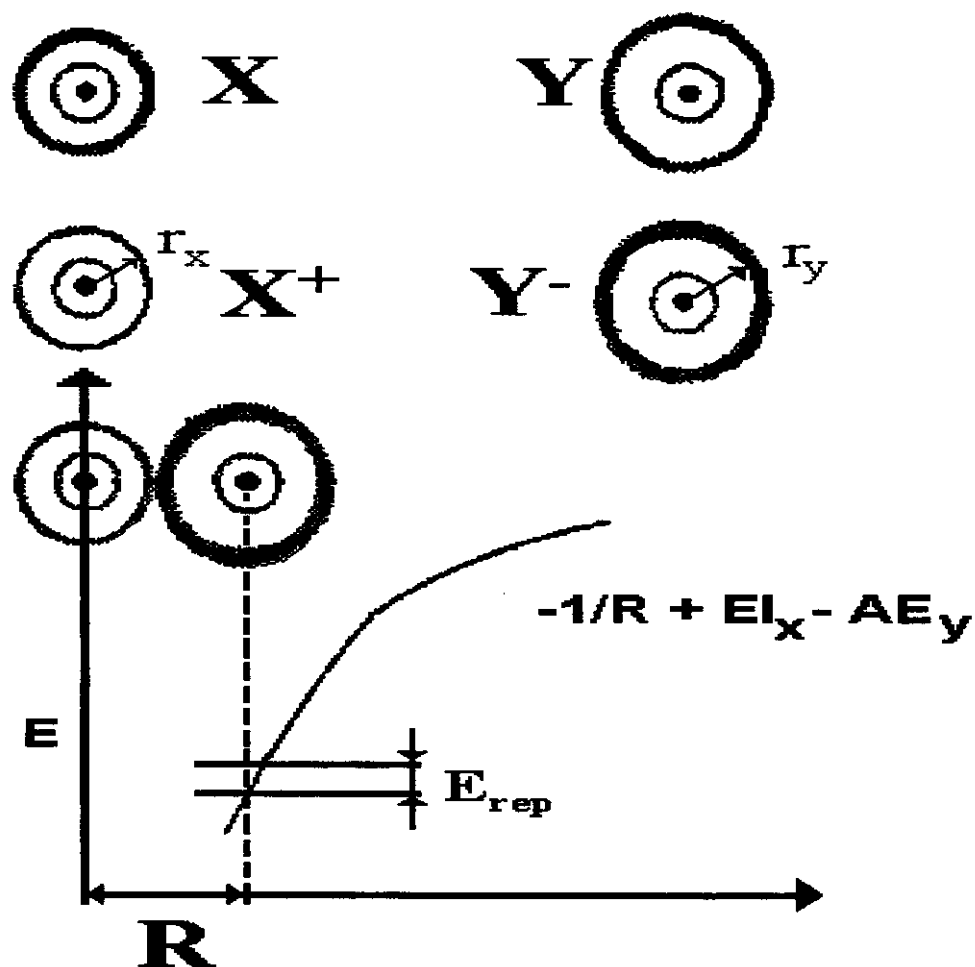


Figura 11 - Formação de uma molécula iônica diatômica: A) dois átomos neutros, X e Y, numa distância infinita; B) um elétron de valência de X é transferido para Y; C) os íons se aproximam para formar a ligação química.

Tendo como base a Figura 11 (reproduzida da ref. 5, pág. 105), este modelo pode ser ilustrado, inicialmente em A, numa situação aonde os átomos X e Y encontram-se afastados, não

existindo uma ligação química formal estabelecida, nem um deslocamento químico das energias dos elétrons das camadas internas ($\Delta E_{c.i.}$). Tem-se então

$$A) \quad \Delta E_{lig} = 0 \quad (6-1)$$

$$\Delta E_{c.i.} = 0 \quad (6-2)$$

Cabe aqui um parêntese para ressaltar que este estado inicial definido por Siegbahn ainda será objeto de discussão quando for exemplificado as diferenças decorrentes desse modelo para átomos de carbono com diferentes hibridizações.

Em B ocorre a formação dos íons X^+ e Y^- com a remoção de um elétron do átomo X e a transferência deste elétron para o átomo Y, o que representa

$$\Delta E_{lig} = -EI_X + AE_Y \quad (6-3)$$

$$B) \quad \Delta E_{c.i.}^X = 1/r_X \quad (6-4a)$$

$$\Delta E_{c.i.}^Y = -1/r_Y \quad (6-4b)$$

O valor de ΔE_{lig} nesta etapa decorre, basicamente, da diferença entre as energias envolvidas neste processo, como a ionização do átomo X (EI_X) e a afinidade eletrônica em Y (AE_Y). A contribuição negativa para a energia de formação da ligação advém dos valores de EI serem maiores que os de AE . Sendo r_X e r_Y os raios das camadas de valência para os átomos X e Y, respectivamente, a mudança na energia dos elétrons das camadas internas decorre da mudança da energia potencial para cada núcleo. Os valores de $1/r_X$ e $-1/r_Y$ estão, naturalmente, em unidades atômicas.

Já em C a atração eletrostática resulta na formação de uma molécula diatômica iônica, com R a distância inter-atômica. A mudança em ΔE_{lig} é a verificada em B além dos termos $1/R$ e $-E_{rep}$, e para $\Delta E_{c.i.}$ o termo $1/R$.

$$\Delta E_{lig} = -EI_X + AE_Y + 1/R - E_{rep} \quad (6-5)$$

$$C) \quad \Delta E_{c.i.}^X = 1/r_X - 1/R \quad (6-6a)$$

$$\Delta E_{c.i.}^Y = -1/r_Y + 1/R \quad (6-6b)$$

A inclusão do termo devido à repulsão eletrônica (E_{rep}) na equação (6-5) decorre do fato de que o estado de equilíbrio está relacionado com a superposição das funções de onda dos íons. Tomando como base o modelo de distribuição esférica de cargas da Lei de Coulomb, Siegbahn adicionou a contribuição do termo de energia potencial, $1/R$. Esta contribuição também consta das equações

(6-6a e b), e, neste caso, reflete a mudança na energia potencial devido à atração ou repulsão sofrida pelo elétrons das camadas internas com respeito à carga do outro íon. As equações (6-6a e b) refletem as contribuições na mudança do potencial devido aos termos de um (1/r) e dois (1/R) centros. Dessas equações resulta

$$\Delta E = q_i k + \Delta V_i, \quad V_i = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad (6-7)$$

para q_i a carga atômica em i , k a interação média entre um elétron na camada interna com um elétron na camada de valência de i , e V_i o potencial eletrostático inter-atômico, com r_{ij} a distância entre os átomos i e j .

Através deste modelo, equação (6-7), Siegbahn mostrou como os deslocamentos químicos, obtidos por ESCA, sofridos por um núcleo atômico estão relacionados com a sua carga atômica e com o potencial inter-atômico. Existe uma série de trabalhos na literatura⁶², principalmente publicados em *J. El. Spec. Rel. Phen.*, utilizando esse modelo potencial proposto. Nesse trabalhos, diferentes modelos de análise populacional utilizados para a obtenção da carga atômica foram utilizados, como Mulliken^{62b,c,e,f,g}, Karlström^{62g}, teoria de Hückel estendida^{62h}, equalização da eletronegatividade^{62h,i} e o formalismo de Sanderson modificado^{62j} (MS), modelo empírico baseado na relação entre medidas de ESCA nas fases gasosa e sólida e a polarizabilidade molecular^{62d} e Bader^{62a}. Como mostrado pelo próprio Siegbahn, utilizando cargas atômicas obtidas com base nas diferenças de eletronegatividade de Pauling, este modelo potencial não apresenta um comportamento generalizado: fluoro e bromometanos seguem, aproximadamente, o modelo potencial apresentando diferentes coeficientes angulares.

Esse modelo potencial requer duas suposições básicas:

- a estrutura eletrônica molecular pode ser aproximada pelas cargas nos átomos. Mais especificamente, por um modelo de cargas pontuais centradas no núcleo.
- a relaxação ou reorganização durante o processo de ionização é constante.

O primeiro embate está justamente em um termo bastante utilizado pelos químicos: a carga atômica. Muitos procedimentos de particionamento da distribuição da densidade eletrônica

⁶² por exemplo: a) Saethre, L.J., Siggel, M.R.F., Thomas, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 5224; b) Sundberg, P., Larsson, R., Folkensson, B. *J. El. Spec. Rel. Phen.* 1988, 46, 19; c) Meier, R., Pijpers, A.P. *J. El. Spec. Rel. Phen.* 1989, 49, c1; d) Folkensson, B., Larsson, R. *J. El. Spec. Rel. Phen.* 1990, 50, 251; e) Larsson, R., Folkensson, B., Sadlej, J. *Spec. Lett.* 1991, 24, 671; f) Meier, R., Pijpers, A.P. *J. El. Spec. Rel. Phen.* 1990, 50, 129; g) Larsson, R., Sadlej, J. *Spec. Lett.* 1995, 28, 275; h) Perry, W.B., Jolly, W.L. *Inorg. Chem.* 1974, 13, 1211; i) Jolly, W.L., Perry, W.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5442; j) Patil, V., Oke, S., Sastry, M. *J. El. Spec. Rel. Phen.* 1997, 85, 249.

total de uma molécula em termo dos seus átomos constituintes têm sido propostos como Mulliken⁶³, Coulson⁶⁴, Jug⁶⁵, Hirshfeld⁶⁶, Bader⁶⁷, Malsen⁶⁸ e Politzer⁶⁹, ou identificados como natural⁷⁰, densidade ajustada⁷¹, derivada do potencial eletrostático⁷², etc. Alguns destes métodos já foram utilizados para tentar avaliar o modelo potencial, como descrito anteriormente. Porém, na tentativa de obter um ajuste do tipo

$$\Delta(E-V) = q_k k + l \quad (6-8)$$

para k e l os coeficientes angular e linear, muitas correlações apresentaram um alto grau de dispersão, ou não linearidade como os utilizando cargas de Mulliken.

Dentro das aproximações do oscilador harmônico e do momento de dipolo linear, intensidades de bandas fundamentais no infravermelho fornecem derivadas do momento de dipolo que são relacionadas às cargas atômicas⁷³. Este particionamento em termos atômicos decorre do próprio formalismo dos tensores polares, utilizados para interpretar dados de intensidades no infravermelho. Valores médios dessas derivadas calculadas por métodos mecânico-quânticos são conhecidos como cargas GAPT³ (*Generalized Atomic Polar Tensors*) e podem ser particionadas em termos das contribuições de carga estática, superposição e fluxo de carga (CCFO)^{73,74,75}.

Apesar de definidas como cargas GAPT (q_{GAPT}) para as derivadas dipolares médias obtidas de resultados de cálculos teóricos, os valores obtidos com base em resultados de intensidades experimentais no infravermelho mantêm sua definição original e simbologia ($\bar{p}_\alpha$).

⁶³ a) Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833; b) *ibid* **1962**, 36, 3428.

⁶⁴ Coulson, C.A., Redei, L.B., Stocker, D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1962**, 270, 357.

⁶⁵ a) Jug, K., Epiotis, N.D., Buss, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3640; b) Gopinathan, M.S., Jug, K. *Theor. Chim. Acta* **1983**, 63, 497; c) Jug, K. *J. Comp. Chem.* **1984**, 5, 555.

⁶⁶ Hirshfeld, F.L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 129.

⁶⁷ a) Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990; b) Bader, R.F.W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 9.

⁶⁸ Malsen, E.N., Spackman M.A. *Aust. J. Phys.* **1985**, 38, 273.

⁶⁹ a) Politzer, P., Harris, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6451; b) Politzer, P. *Theor. Chim. Acta* **1971**, 23, 203.

⁷⁰ a) Weinhold, F., Reed, A.E., Weinstock, B. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; b) Reed, A.E., Weinstock, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2418; c) Redd, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.

⁷¹ por exemplo: a) Coppens, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7979; b) Schwarz, W.H.E., Reudenberg, K., Mensching, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6926; c) Seiler, P., Dunitz, J.D. *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1107.

⁷² por exemplo: a) Stone, A.J., Price, S.L. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3325; b) Cox, S.R., Williams, D.E. *J. Comp. Chem.* **1981**, 2, 304; c) Breneman, C.M., Wiberg, K.B. *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 361; d) Ferenczy, G.G. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 913.

⁷³ King, W. T. em *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy - studies in physical and theoretical chemistry* 20, Editado por Person W.B. e Zerbi, G., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.

⁷⁴ Ferreira, M.M.C. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3220.

⁷⁵ Gussoni, M., Castiglioni, C., Ramos, M.N., Rui, M., Zerbi, G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, 224, 445.

6.1. Moléculas Contendo Carbono

Aplicando o modelo potencial a um grupo de 11 moléculas, clorofluorometanos, para o qual dados de intensidades experimentais de bandas fundamentais no infravermelho eram conhecidas, e substituindo as cargas atômicas originais do modelo pelas derivadas dipolares médias, as energias de ionização para os elétrons 1s do átomo de carbono obtidas por ESCA, corrigidas para o potencial eletrostático dos átomos vizinhos, foram correlacionadas com as respectivas derivadas dipolares médias para o carbono⁷⁶. Com 99,6% da variância nas energias de ionização explicada por esse modelo, a equação resultante foi

$$\Delta(E_{1s,C} - V) = -0,65 + 15,64 \bar{p}_C. \quad (6-9)$$

Incluindo os valores das derivadas dipolares médias para os dois conjuntos possíveis de sinais para CCl₄, o valor experimental⁷⁷ para $E_{1s,C}^{CCl_4} = 296,3$ eV e o valor da Tabela 15 para CF₄, o modelo resultante⁷⁸ consta da Figura 12, com os valores tomados em relação aos da molécula de CH₄ (ponto 0,0 do gráfico). Por essa figura pode-se perceber que a escolha de sinais feita anteriormente, indicada pela seta, satisfaz ao modelo potencial com um coeficiente de correlação de 0,9946,

$$\Delta(E_{1s,C} - V) = -0,81 + 15,65 \bar{p}_C. \quad (6-10)$$

⁷⁶ Bruns, R.E., Oliveira, A.E., Guadagnini, P.H. *J. Bras. Chem. Soc.* **1996**, 7, 497.

⁷⁷ Jolly, W.L., Bomben, K.D., Eyermann, C. J. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1984**, 31, 433.

⁷⁸ de Oliveira, A.E., Bruns, R.E. *Spectrochim. Acta A* **1999**, aceito para publicação.

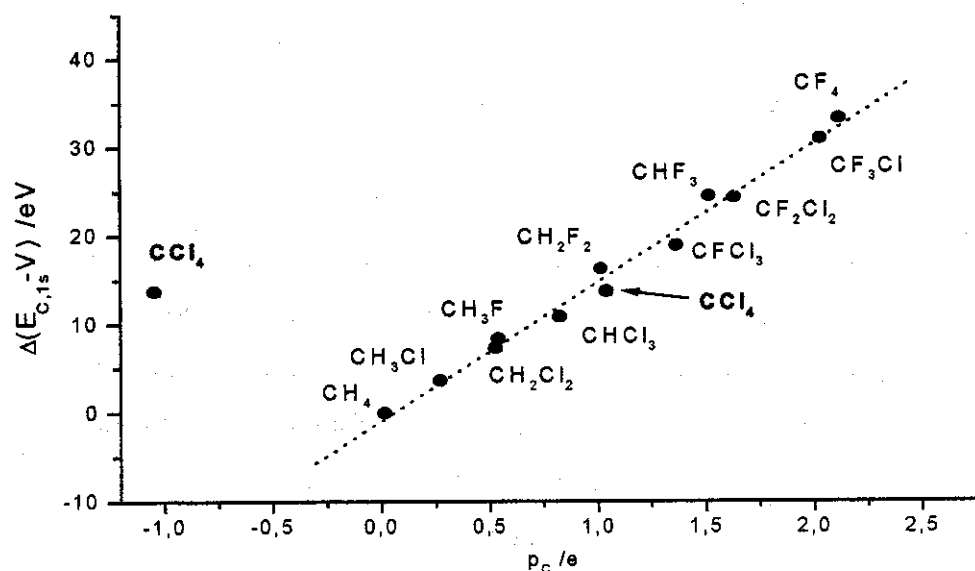


Figura 12 - Gráfico do modelo potencial para os clorofluorometanos, tomados em relação aos valores para CH_4 , incluindo os pontos decorrentes da escolha dos sinais das derivadas do momento de dipolo para CCl_4

Dispondo dos valores de $\bar{p}_C$ para benzeno e hexafluorobenzeno, e inserindo-os em um modelo para moléculas contendo carbono de hibridização sp^2 , tem-se a Figura 13. abaixo, cuja equação da reta com um coeficiente de correlação de 0,9873 é

$$E_{1s, \text{Csp}^2} - V = 289,58 + 17,26 \bar{p}_C \quad (6-11)$$

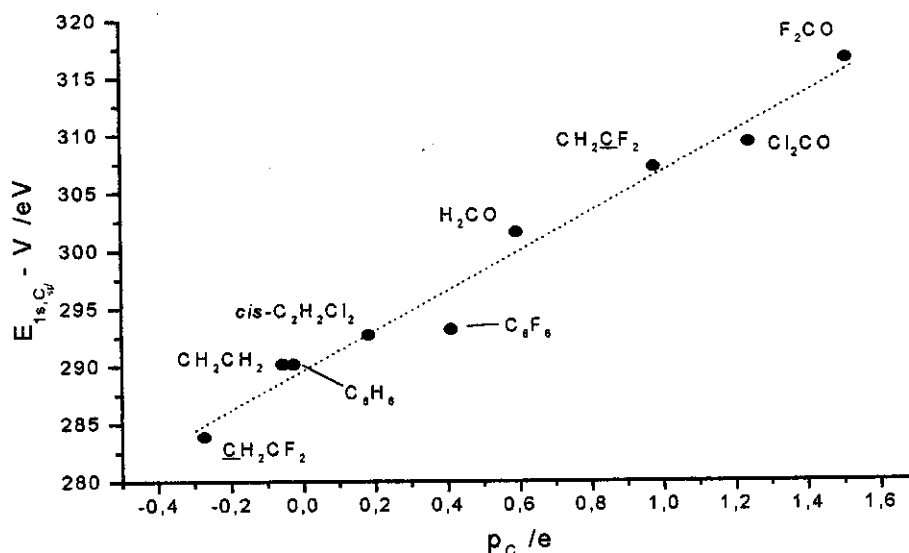


Figura 13 - Gráfico do modelo potencial para moléculas contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 , incluindo os valores obtidos para benzeno e hexafluorobenzeno.

A princípio, a falta de dados para outras moléculas aromáticas não permite concluir se de fato benzeno e haxafluorobenzeno pertencem a este modelo, ou constituem um modelo diferente para carbonos aromáticos, no entanto estas duas moléculas estão incluídas na equação (6-11) resultante.

Recentemente⁴ foi publicada uma compilação mais extensiva sobre a utilização de derivadas dipolares médias no modelo potencial de Siegbahn, utilizando moléculas contendo carbono. O fator limitante dessa relação está nos dados de intensidades no infravermelho disponíveis na literatura, uma vez que valores de energias de camadas internas obtidos por ESCA são encontrados para um conjunto razoável de moléculas na literatura⁷⁷. Já os dados provenientes dos tensores polares dependem de medidas experimentais de intensidades no infravermelho em fase gasosa, e estes são em um número limitado quando comparados aos de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.

Nessa compilação, não evidenciado em nenhum outro estudo relacionado ao modelo de Siegbahn, ficou claro que a dependência entre os deslocamentos químicos e as cargas atômicas utilizadas decorre do grau de hibridização do átomo de carbono ao qual os dados, tanto das energias de ionização das camadas 1s quanto das derivadas dipolares médias, referiam-se. Após a inclusão de mais algumas moléculas⁷⁹, o que resultou em pequena mudança dos valores originais, as equações resultantes foram

$$E_{1s,Csp^3} - V = 290,39 + 15,54 \bar{p}_{Csp^3} \quad (6-12a)$$

$$E_{1s,Csp^2} - V = 289,93 + 17,26 \bar{p}_{Csp^2} \quad (6-12b)$$

$$E_{1s,Csp} - V = 293,37 + 21,11 \bar{p}_{Csp} \quad (6-12c)$$

com 99,58, 99,41 e 98,38% da variância explicada por cada equação, respectivamente.

Nas equações (6-12), os coeficientes angulares diferem na ordem $k_{Csp^3} < k_{Csp^2} < k_{Csp}$. De acordo com o modelo potencial, o coeficiente angular, k , reflete a interação média entre um elétron 1s com um elétron da camada de valência (integral de repulsão de Coulomb). Os diferentes valores de k indicam que quanto menor a contribuição do orbital atômico p para a formação dos orbitais híbridos, maior é essa repulsão eletrostática, o que está diretamente relacionado com o caráter de penetrabilidade dos orbitais do tipo p : quanto maior a contribuição desses orbitais p , mais

⁷⁹ Haiduke, R. *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 1999.

afastados os elétrons dos orbitais híbridos devem permanecer em média dos elétrons das camadas internas e menor a sua repulsão eletrostática em relação a esses elétrons mais internos, levando a menores valores para k .

Assim, a constante k varia com o número atômico Z e com o número quântico principal n . Para os elementos da primeira série de transição, k varia de 0,0001 a 0,0003. Para os elementos da segunda série de transição, k varia de 0,0002 a 0,0004. Para os elementos da terceira série de transição, k varia de 0,0003 a 0,0005. Para os elementos da quarta série de transição, k varia de 0,0004 a 0,0006. Para os elementos da quinta série de transição, k varia de 0,0005 a 0,0007. Para os elementos da sexta série de transição, k varia de 0,0006 a 0,0008. Para os elementos da sétima série de transição, k varia de 0,0007 a 0,0009.

Assim, a constante k varia com o número atômico Z e com o número quântico principal n . Para os elementos da primeira série de transição, k varia de 0,0001 a 0,0003. Para os elementos da segunda série de transição, k varia de 0,0002 a 0,0004. Para os elementos da terceira série de transição, k varia de 0,0003 a 0,0005. Para os elementos da quarta série de transição, k varia de 0,0004 a 0,0006. Para os elementos da quinta série de transição, k varia de 0,0005 a 0,0007. Para os elementos da sexta série de transição, k varia de 0,0006 a 0,0008. Para os elementos da sétima série de transição, k varia de 0,0007 a 0,0009.

Assim, a constante k varia com o número atômico Z e com o número quântico principal n . Para os elementos da primeira série de transição, k varia de 0,0001 a 0,0003. Para os elementos da segunda série de transição, k varia de 0,0002 a 0,0004. Para os elementos da terceira série de transição, k varia de 0,0003 a 0,0005. Para os elementos da quarta série de transição, k varia de 0,0004 a 0,0006. Para os elementos da quinta série de transição, k varia de 0,0005 a 0,0007. Para os elementos da sexta série de transição, k varia de 0,0006 a 0,0008. Para os elementos da sétima série de transição, k varia de 0,0007 a 0,0009.

Assim, a constante k varia com o número atômico Z e com o número quântico principal n . Para os elementos da primeira série de transição, k varia de 0,0001 a 0,0003. Para os elementos da segunda série de transição, k varia de 0,0002 a 0,0004. Para os elementos da terceira série de transição, k varia de 0,0003 a 0,0005. Para os elementos da quarta série de transição, k varia de 0,0004 a 0,0006. Para os elementos da quinta série de transição, k varia de 0,0005 a 0,0007. Para os elementos da sexta série de transição, k varia de 0,0006 a 0,0008. Para os elementos da sétima série de transição, k varia de 0,0007 a 0,0009.

7. Ionização das Camadas Internas

Durante o processo de ionização molecular na qual um elétron é arrancado de um orbital interno, não-ligante, ocorrem transições entre o estado eletrônico fundamental da molécula e os estados eletrônicos excitados do íon com um “buraco” na camada interna na qual ocorreu a ionização. Estes estados excitados podem, também, ser vibracionalmente excitados; a geometria da molécula deve permanecer constante durante essas transições, seguindo o princípio de Franck-Condon, uma vez que essas transições eletrônicas ocorrem, normalmente, em uma escala de tempo menor do que o período de vibração dos núcleos atômicos. A Figura 14 ilustra as funções de energia potencial de uma molécula diatômica e as transições eletrônicas entre os estados eletrônico fundamental da molécula e excitados, sendo que as transições que se originam no centro do poço de energia potencial molecular no estado vibracional fundamental, apresentam as maiores probabilidades de ocorrência.

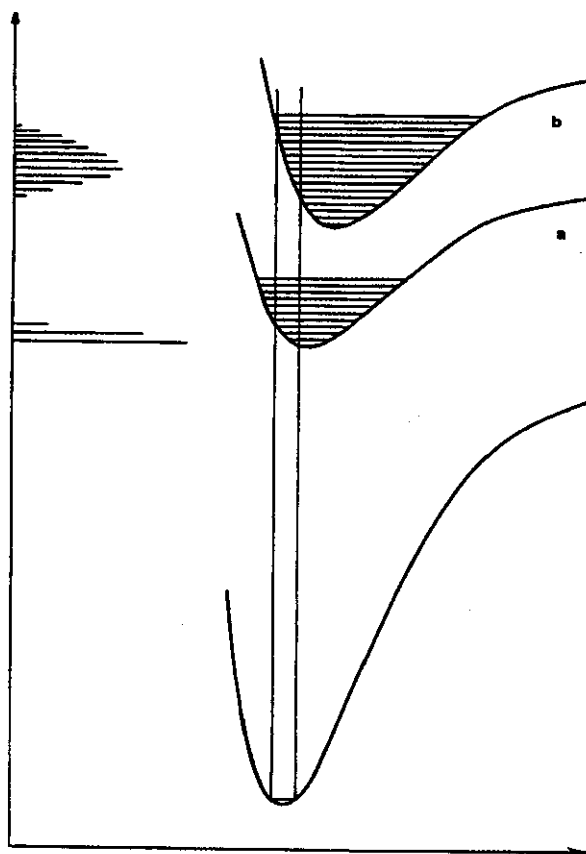


Figura 14 - Função de energia potencial para uma molécula diatômica hipotética, ilustrando as transições para estados excitados cujas geometrias de equilíbrio são a) parecida e b) diferente às do estado fundamental.

A transição eletrônica mais provável é, então, a transição, no diagrama de energia potencial, a partir da distância internuclear no estado fundamental da molécula, até o ponto na curva de energia potencial do íon, verticalmente acima, segundo o princípio de Franck-Condon. A energia correspondente a essa mudança para o nível vibracional mais provável do íon (banda mais forte), corresponde à energia de ionização vertical. As transições para outros níveis vibracionais são, naturalmente, mais fracas e de energias menores. E as transições para o estado vibracional de menor energia do íon ($v' = 0$),

correspondem às energias de ionização adiabáticas.

As ionizações de camadas internas ocorrem segundo a Figura 14a, aonde a geometria de equilíbrio do estado excitado é próxima à do estado fundamental, uma vez que as ionizações ocorrem em orbitais moleculares mais internos (*core*) não-ligantes, não influenciando nas ligações químicas envolvidas na molécula e, conseqüentemente, mantendo as condições de simetria molecular após a ionização. Com isso as transições vibracionais predominantes no estado excitado são as do primeiro nível, de modo que as energias de ionização adiabáticas e verticais obtidas são muito próximas. A energia de ionização vertical é medida como sendo a energia do centro de massa do espectro fotoeletrônico para a banda decorrente da ionização do orbital. Tomando como exemplo a estrutura fina vibracional do espectro fotoeletrônico do orbital 2p do silício em SiF₄, Figura 15, obtido num espectrofotômetro fotoeletrônico de alta resolução com fótons de 135 eV⁸⁰, a energia de ionização adiabática que corresponde ao primeiro pico da banda vibracional do estado fundamental ($v' = 0$), é $111,57 \pm 0,05$ eV. Valores de energia da literatura são comumente expressos em termos de ionização vertical, e para SiF₄ os valores são $111,70 \pm 0,05$ e $111,79 \pm 0,05$ eV, valores esses obtidos da referência 77.

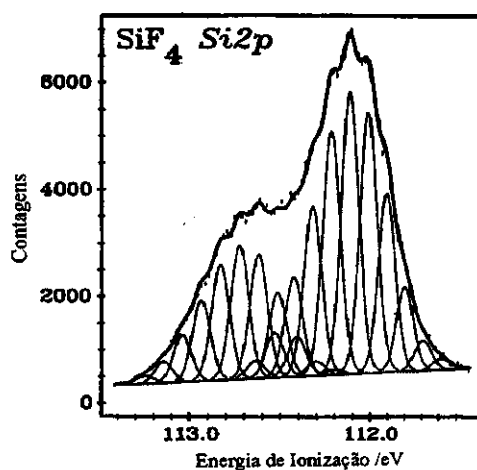


Figura 15 - Espectro fotoeletrônico experimental e teórico (linha cheia) para Si 2p do SiF₄, (ref. 80

⁸⁰ Bozek, J.D., Bancroft, G.M., Cutler, J.N., Tan, K.H. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2757).

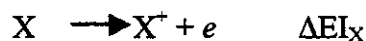
7.1. O Método Δ SCF e as Energias de Koopmans

Bagus⁸¹ propôs um método para calcular energias de ionização de camadas internas conhecido por Δ SCF, sendo a energia do processo obtida pela diferença entre as energias SCF para os estados fundamental (ψ_0) e ionizado (ψ_A)

$$\Delta E = E_{\psi_A}^{\text{SCF}} - E_{\psi_0}^{\text{SCF}} \quad (7-1)$$

e esta mesma abordagem foi usada nesta Tese para calcular as energias de ionização para os elétrons dos orbitais 2p do átomo de silício nos fluorossilanos e para os orbitais 3p do átomo de germânio nos fluorogermanos, cujos valores constam da Tabela 17.

Uma outra alternativa para o cálculo da energia de ionização é o procedimento de Koopmans⁸² no qual a energia de ionização do processo abaixo



é definida como o negativo da energia do orbital no método Hartree-Fock

$$\Delta EI = -\epsilon_{n\phi, X}^{\text{HF}} \quad (7-2)$$

para $n\phi, A$ um orbital ϕ da camada eletrônica n do átomo A e ϵ o respectivo elemento da matriz de autovalores dentro da aproximação HF na equação de Schroedinger.

Apesar de fornecer valores com diferenças da ordem de 6-10 eV em relação aos valores experimentais, deslocamentos químicos calculados usando as energias de Koopmans apresentam comportamento similar aos resultados experimentais para uma variedade de moléculas, não devendo alterar as interpretações como estimativa do comportamento experimental. O valor experimental para o deslocamento químico das energias Si 2p entre SiH_4 e SiF_4 é de 4,45 eV, enquanto que o valor teórico obtido pelo método Hartree-Fock com a base 6-311G(3d,3p) é 3,94 eV, apesar dos valores teóricos para SiH_4 e SiF_4 serem 7,73 e 7,22 eV, em média, respectivamente maiores aos valores experimentais.

⁸¹ Bagus, P.S. *Phys. Rev.* **1965**, 139, A619.

⁸² Koopmans, T.A. *Physica* **1933**, 1, 104.

7.2. O Modelo Potencial Aplicado aos Fluorosilanos e Fluorogermanos

Com o intuito de verificar se, assim como para as energias dos orbitais 1s do carbono, as energias dos orbitais np de outros átomos do grupo IV podem ser relacionados com as respectivas derivadas dipolares médias, o modelo potencial de Siegbahn foi aplicado aos fluorosilanos e fluorogermanos³⁶.

Intensidades de bandas fundamentais no infravermelho para moléculas contendo silício e germânio apresentam um número ainda mais limitado do que para moléculas contendo carbono, sendo necessário lançar mão de cálculos teóricos para estimar tanto as energias de ionização de camadas internas quanto as derivadas dipolares médias (q_{GAPT}). Para os fluorosilanos, medidas experimentais das intensidades fundamentais no infravermelho em fase gasosa constam da literatura apenas para SiH_4 e SiF_4 e no caso dos fluorogermanos, apenas para o GeH_4 . Os cálculos das energias de ionização dos elétrons das camadas internas foram realizados com a base 6-311++G(3d,3p), exceto para o átomo de germânio (Ahlrichs VDZ⁸³), e as cargas GAPT foram obtidas no nível MP2 (Möller-Plesset 2). A Tabela 17 traz os valores teóricos e experimentais para essas moléculas. Já na Figura 16 constam os modelos potenciais, cujas equações são

$$E_{2p,\text{Si}} - V = 104,31 + 12,21q_{\text{Si}} \quad (7-3)$$

$$E_{3p,\text{Ge}} - V = 129,78 + 12,00q_{\text{Ge}}, \quad (7-4)$$

representadas pelas linhas pontilhadas, ambas explicando 99,97% da variância dos dados das energias das camadas np corrigidas pelo potencial eletrostático dos átomos vizinhos.

Apesar de não dispor de dados experimentais para os fluorosilanos intermediários SiH_3F , SiH_2F_2 e SiHF_3 , e tomando como referência o modelo para os fluorometanos, é de se esperar que esses dados experimentais, quando disponíveis, também devam seguir o modelo teórico da Figura 16. O coeficiente angular calculado usando apenas os dois pontos experimentais para SiH_4 e SiF_4 é 12,32 volts, muito próximo do valor teórico, 12,21 volts.

A diferença nos valores dos coeficientes angulares entre os fluorosilanos e fluorogermanos deve-se, principalmente, ao fato de que os elétrons são ionizados de orbitais em camadas eletrônicas diferentes. E sendo esta constante k relacionada à repulsão eletrostática entre

⁸³ Schafer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 2571

os elétrons internos e os dos orbitais de valência, pode-se verificar que a repulsão deve ser maior entre os elétrons 2p do silício, que entre os orbitais 3p do germânio.

Tabela 17 - Energias dos elétrons das camadas internas, potencial inter-atômico devido aos átomos vizinhos para o elemento central e energias de relaxação para os fluorossilanos e fluorogermanos, com M o elemento central e n=2 para Si e n=3 para Ge.

	Experimental				Teórico ^[a]		
	$\bar{p}_M / e$	$E_{M,np}/eV$ ^[b]	$-V / eV$	q_M/e ^[c]	$E_{M,np}/eV$ ^[d]	$-V / eV$	$-E_{rel} / eV$ ^[e]
SiH ₄	0,904	107,28	8,79	1,008	106,93	9,85	8,09
SiH ₃ F				1,448	108,24	13,61	7,84
SiH ₂ F ₂				1,806	109,55	16,68	7,50
SiHF ₃				2,106	110,69	19,29	7,37
SiF ₄	2,215	111,79	20,43	2,407	111,86	21,99	7,21
GeH ₄	0,862	129,33	8,13	1,027	132,47	9,77	7,83
GeH ₃ F				1,416	133,82	12,92	7,61
GeH ₂ F ₂				1,725	134,90	15,36	7,57
GeHF ₃				1,991	136,21	17,46	7,29
GeF ₄		133,75		2,271	137,43	19,76	7,18

[a] o conjunto de base 6-311++G(3d,3p) foi utilizado para os fluorossilanos e A-VDZ/6-311++G(3d,3p) para os fluorogermanos, como indicado no texto; [b] ref. 77; [c] valores calculados no nível MP2 com a mesma base utilizada no cálculo das energias ΔSCF ; [d] calculados pelo método ΔSCF ; [e] equação (7-5).

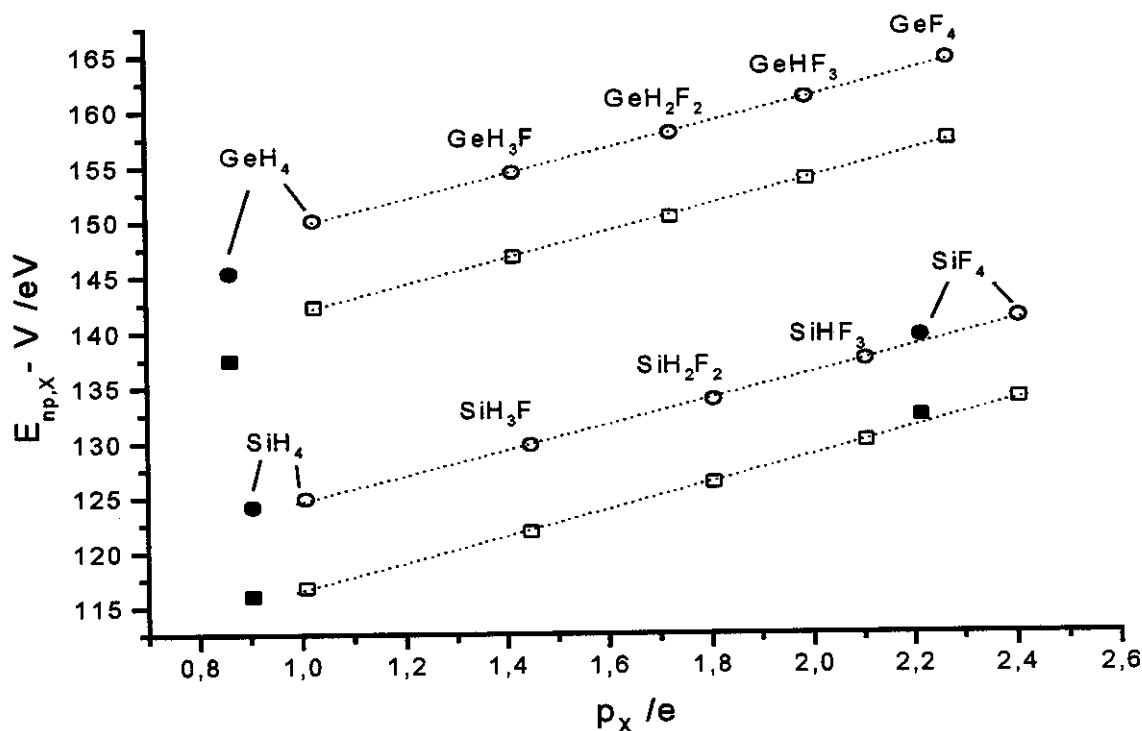


Figura 16 - Energias das camadas 2p para Silício e 3p para Germânio corrigidas para o potencial inter-atômico dos átomos vizinhos: ■ e ● referem-se a valores experimentais; □ e ○ são valores teóricos calculados com as bases 6-311++G(3d,3p) e A-VDZ/6-311++G(3d,3p), respectivamente, sendo que os pontos com o símbolo ○ estão corrigidos com a energia de relaxação.

7.3 A Correção da Energia de Relaxação

O modelo potencial não considera a relaxação dos orbitais após o efeito de ionização, decorrente do 'buraco' na camada interna na qual o elétron foi retirado. Ou seja, a relaxação é considerada constante. No entanto, a energia de relaxação (E_{rel}) depende de efeitos atômicos, como a carga nuclear e a camada na qual ocorre a ionização⁸¹, e de efeitos extra-atômicos como para átomos não-equivalentes de mesma carga nuclear apresentando aproximadamente a mesma E_{rel} ⁸⁴.

⁸⁴ a) Bagus, P.S., Coolbaugh, D., Kowalczyk, S.P., Pacchiomi, G., Parmigiani, F. *J. El. Spec. Relat. Phen.* 1990, 51, 69; b) Bagus, Brundle, C.R., S.P., Pacchiomi, G., Parmigiani, F. *Surf. Sci. Rep.* 1993, 19, 265.

A energia de relaxação é calculada como⁸⁵

$$E_{\text{rel}} = E^{\Delta\text{SCF}} - E^{\text{koop}}, \quad (7-5)$$

e os valores calculados em relação à XH_4 , com $X = \text{C}$, Si e Ge , para os fluorossilanos e fluorogermanos são comparados aos obtidos para os fluorometanos na Tabela 18. Pode-se verificar que para todas essas moléculas $\left| (E_{\text{rel}}^{\text{nl},X})_{\text{XF}_4} \right| < \left| (E_{\text{rel}}^{\text{nl},X})_{\text{XH}_4} \right|$, ou seja o aumento no número de átomos de flúor leva a uma menor relaxação dos orbitais internos, e esse efeito ocorre na ordem $\text{C} > \text{Si} > \text{Ge}$.

Tabela 18 - Energias de relaxação calculadas com a base 6-311++G(3d,3p) pelo método ΔSCF para fluorometanos, fluorossilanos e fluorogermanos em relação à XH_4 , para $X = \text{C}$, Si e Ge .

	$\Delta E_{\text{rel}}^{\text{1s,C}^{[a]}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{rel}}^{\text{2p,Si}^{[b]}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{rel}}^{\text{3p,Ge}^{[c]}} / \text{eV}$
XH_3F	0,29	0,25	0,23
XH_2F_2	0,64	0,59	0,42
XHF_3	1,00	0,72	0,57
XF_4	1,31	0,87	0,71

a) $(E_{\text{rel}}^{\text{1s,C}})_{\text{CH}_4} = -14,22\text{eV}$, b) $(E_{\text{rel}}^{\text{2p,Si}})_{\text{SiH}_4} = -8,09\text{eV}$; c) $(E_{\text{rel}}^{\text{3p,Ge}})_{\text{GeH}_4} = -8,16\text{eV}$

Incluindo a correção das energias de relaxação, equação (7-5), o modelo potencial da equação (6-7) torna-se

$$\Delta(E - V - E_{\text{rel}}) = q_i k \quad (7-6)$$

e os valores das energias de ionização das camadas np para os fluorossilanos e fluorogermanos, corrigidos para o potencial dos átomos vizinhos e energias de relaxação são apresentados, também, na Figura 16.

⁸⁵ Bagus, P.S., Illas, F., Casanova, J., Jiménez-Mateos, J.M. *J. El. Spec. Relat. Phen.* **1997**, 83, 151.

7.4. A Constante K e os Raios Covalentes

Estando os elétrons das camadas internas próximos aos núcleos atômicos e sendo a constante k do modelo potencial uma medida da interação eletrostática média entre os elétrons internos e os de valência, é de se esperar que as inclinações, k , possam ser relacionadas com o inverso dos respectivos raios covalentes, uma vez que diferentes valores de k podem expresso pelo potencial eletrostático. Utilizando os valores de k para os diferentes átomos de carbono hibridizados e os estimados com base em cálculos *ab initio* para Si e Ge, e os raios covalentes da referência 86, um gráfico entre k e $1/r_{\text{cov}}$ pode ser obtido na Figura 17. Esta figura é diferente das obtidas nas referências 4 e 36 devido ao valor de $k_{\text{sp},C}$ que inclui um número maior de moléculas como CO, CO₂, CS₂ e OCS, as quais aparentam não fazer parte do mesmo modelo⁷⁹.

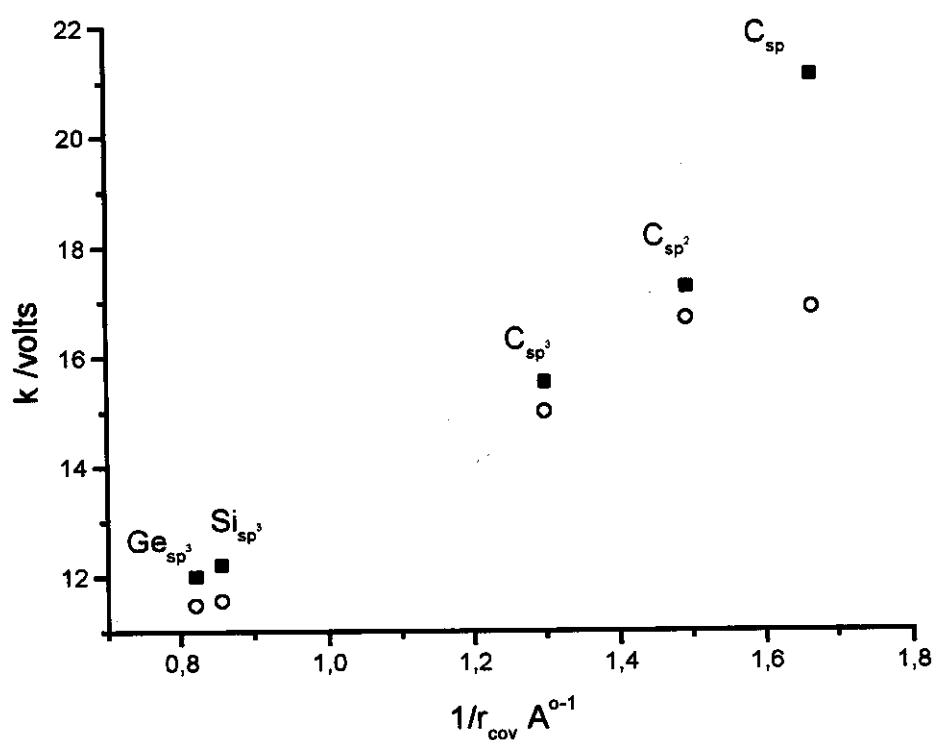


Figura 17 - Gráfico da relação entre k e o inverso do raio covalente. ■ segundo o modelo da equação (6-7); ○ corrigidos para a energia de relaxação.

7.5. Outros Orbitais Internos

Tomando-se como base o modelo de uma esfera com uma carga centrada no núcleo e os elétrons distribuídos em sua superfície, as mudanças no potencial efetivo dentro da esfera devem ser constantes. Com isto, espera-se que diferentes níveis de camadas internas do mesmo núcleo atômico apresentem deslocamentos químicos similares. Verificando os deslocamentos químicos experimentais⁷⁷ entre SnH_4 e SnCl_4 para os orbitais 3d e 4d, tem-se $\Delta E_{3d,\text{Sn}} = 2,18 \text{ eV}$ e $\Delta E_{4d,\text{Sn}} = 2,28 \text{ eV}$ e. Para GeH_4 e GeF_4 entre os orbitais 3p e 3d, os valores desses deslocamentos químicos são 4,42 e 4,65 eV, respectivamente.

Modelos similares para os orbitais internos, com pequenas diferenças entre os valores de k , devem ser esperados. As energias para os orbitais internos do germânio calculadas pelo método de Koopmans para os fluorogermanos, corrigidas pelo potencial eletrostático dos átomos vizinhos e relacionadas com as respectivas cargas GAPT obtidas no nível MP2 constam da Figura 18. Como esperado, para todos os orbitais internos o modelo de Siegbahn é obedecido, e os valores de k são

Ge_{1s}	11,08 v
Ge_{2s}	11,01 v
Ge_{2p}	11,02 v
Ge_{3s}	11,37 v
Ge_{3p}	11,41 v
Ge_{3d}	11,83 v

É interessante notar que o valor para k_{3p} é próximo ao obtido quando as energias internas são obtidas pelo método ΔSCF , 12,00 volts.

⁸⁶ Brown, G.I. *Introduction to Inorganic Chemistry*, Longman, Londres, 1974, capítulo 4.

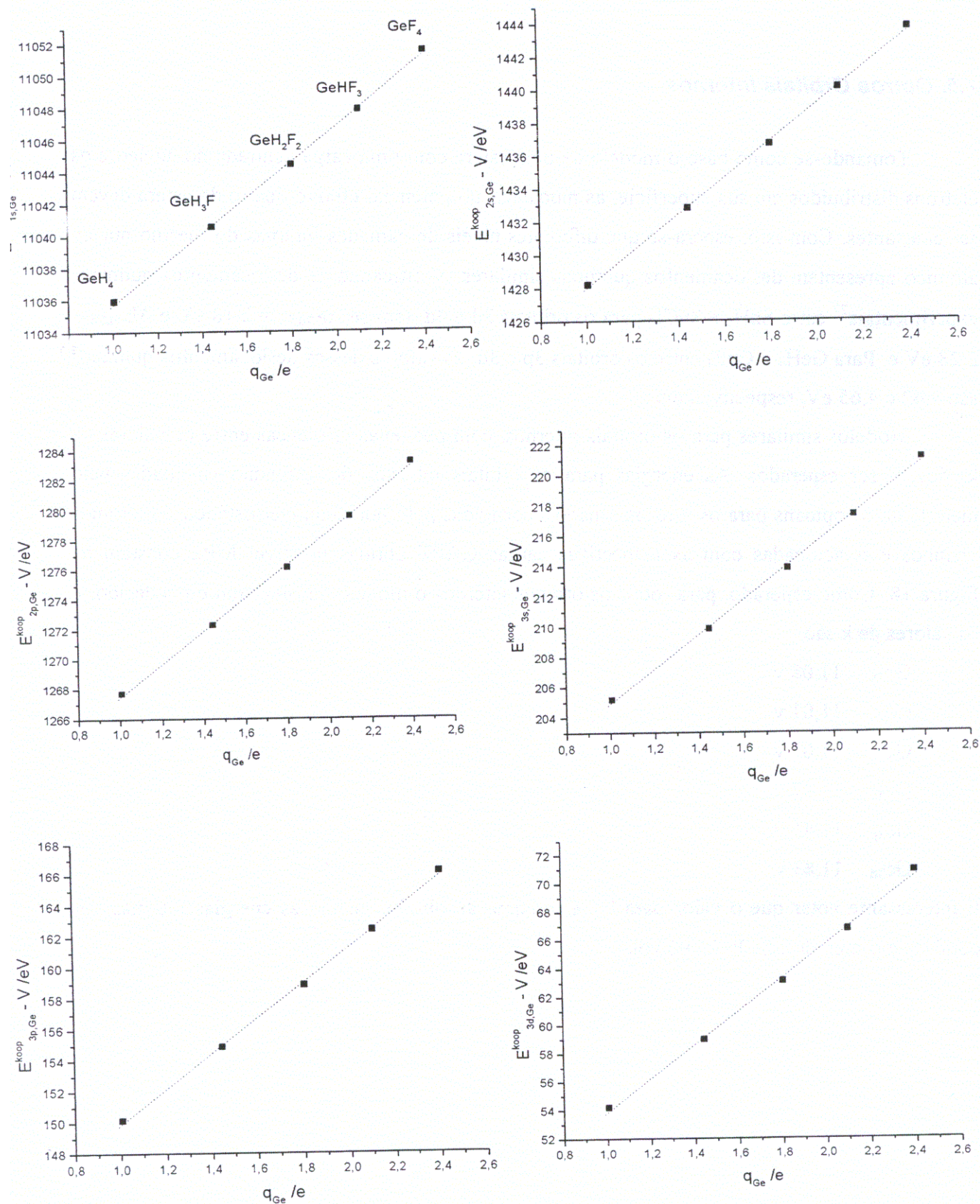


Figura 18 - Gráficos do modelo potencial para os orbitais internos do germânio nos fluorogermanos.

7.6. Moléculas Contendo B, N e P

Os gráficos dos modelos potenciais para algumas moléculas que contêm boro, fósforo e nitrogênio constam da Figura 19 abaixo, usando valores experimentais e teóricos. Os cálculos *ab initio* foram realizados no nível MP2/6-311G++(3d,3p) e as energias dos orbitais internos são energias de Koopmans. Apesar de não dispor de dados de intensidades de bandas vibracionais fundamentais para as moléculas intermediárias, os valores teóricos calculados enforçam o modelo potencial.

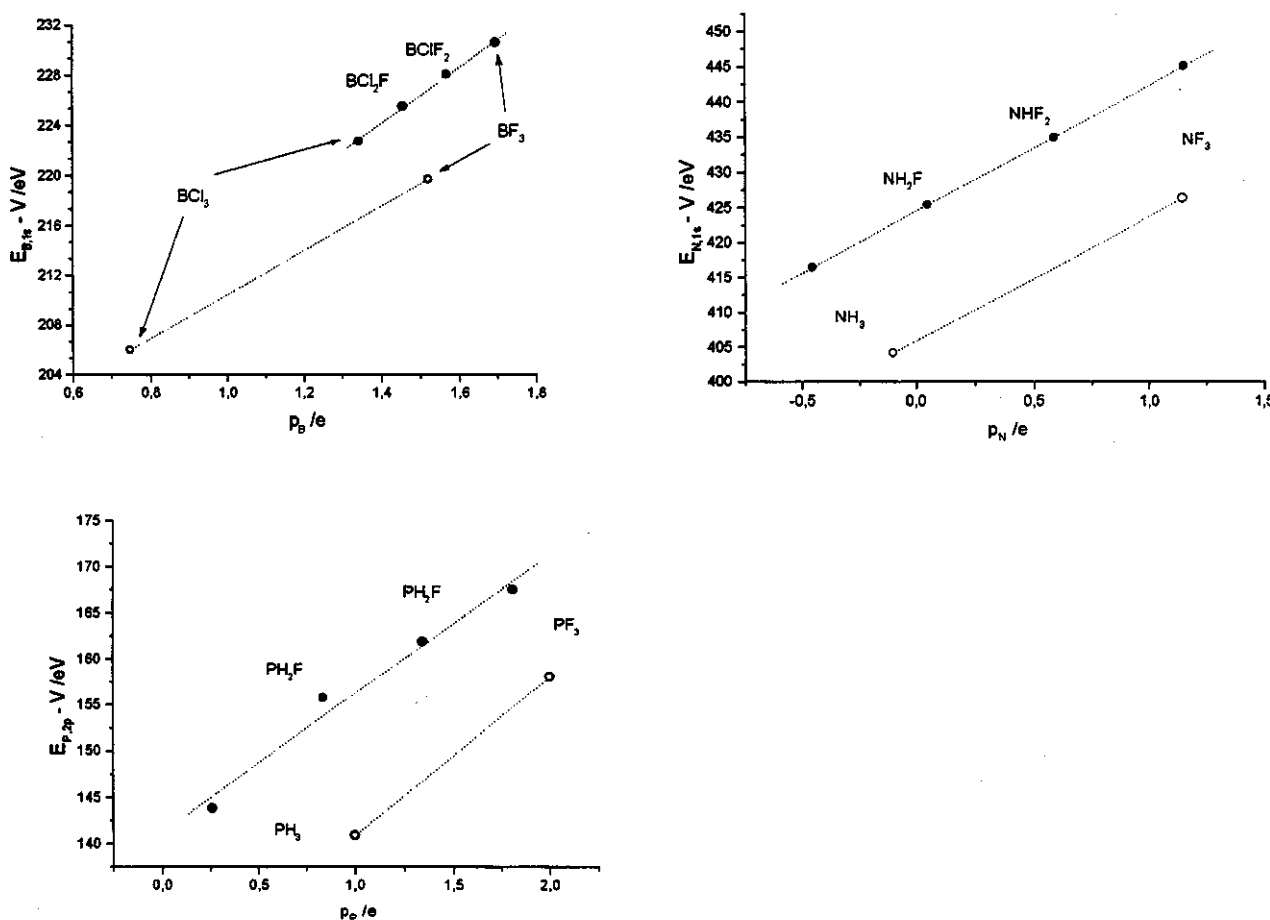


Figura 19 - Gráficos do modelo potencial para moléculas contendo B, N e P. ● valores calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p); ○ valores experimentais das referências 77, 87, 88 e 89

⁸⁷ Bruns, R.E., Bassi, A.B.M.S. *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 3053.

⁸⁸ Bruns, R.E., Bassi, A.B.M.S. *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 2768.

⁸⁹ Bruns, R.E., Bassi, A.B.M.S. *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 5448.

8. Conclusões

- ✓ Com base no critério de invariância isotópica e na análise de componentes principais, tensores polares moleculares para CH_4 , SiH_4 , GeH_4 e SnH_4 foram propostos, a partir de diferentes medidas de intensidades de bandas fundamentais no espectro de infravermelho, em fase gasosa, disponíveis na literatura;
- ✓ Tensores polares para CCl_4 , os quais ainda não constavam da literatura, foram incluídos no modelo potencial para os clorofluorometanos;
- ✓ Foram recalculados os tensores polares moleculares para benzeno e hexafluorobenzeno e um novo campo de força simetrizado foi obtido para o benzeno; as invariantes tensoriais foram incluídas no modelo potencial para moléculas contendo átomos de carbono com hibridização sp^2 ;
- ✓ A substituição das cargas atômicas no modelo de Siegbahn por derivadas dipolares médias mostra a relação entre um parâmetro obtido a partir de intensidades de bandas fundamentais no infravermelho, com as energias dos elétrons das camadas internas no espectro fotoeletrônico. A interpretação dessas invariantes como cargas atômicas foi verificada tanto através de dados experimentais como por meio de cálculos teóricos de cargas GAPT, para moléculas contendo carbono, fluorossilanos e fluorogermanos

9. Trabalhos Futuros

- ✓ Relação entre medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X dos elétrons das camadas internas com Afinidades Protônicas
- ✓ Adequação de outros métodos de cargas atômicas ao modelo potencial proposto por Siegbahn
- ✓ Estimativa de somas de intensidades de bandas fundamentais no infravermelho para os fluorossilanos

10. Referências Bibliográficas

- [1] B.B. Neto, R.E. Bruns *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1764.
- [2] de Oliveira, A.E., Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- [3] Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8333.
- [4] Guadagnini, P.H.; Oliveira, A.E.; Bruns, R.E.; Barros Neto, B. de *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4224.
- [5] Siegbahn, K., Nordling, C., Johansson, G., Hedman, J., Hedén, P.F., Hamrin, K., Gelius, U., Bergmark, T., Werne, L.O., Manne, R., Baer, Y. *ESCA Applied To Free Molecules*, North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 1971
- [6] Morcillo, J., Biarge, J.F., Herranz, J. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A* **1961**, 57, 81
- [7] Person, W.B., Newton, J.H. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 1040; *ibid* **1976**, 64, 3036 .
- [8] Bassi, A.B.M.S., “Tese de Doutorado”, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1975.
- [9] (a) Overend, J. em *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Editado por Mansel Davies, Elsevier Publishing Co., Nova Iorque, 1963, cap. 10, (b) Crawford Jr., B.L. *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1042.
- [10] Eckart, C. *Phys. Rev.* **1935**, 47, 552.
- [11] Wilson Jr., E. B., Decius, J.C., Cross, P.C. *Molecular Vibrations – The Theory of Infrared and Raman Spectra*, Dover Publications Inc., Nova Iorque, 1980.
- [12] Person, W.B. em *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Editado por Person, W.B. e Zerbi, G., Elsevier, Amsterdam, 1982, capítulo 4.
- [13] King, W.T., Mast, G.B., Blanchette, P.P. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4440.
- [14] Sharaf, M.A., Illman, D.L., Kowalski, B.R. *Chemometrics*, John Wiley & Sons, New York, 1986
- [15] Gaussian 94, Revision D.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J.

- Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [16] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, 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.
- [17] Suto, E., Ferreira, M.M.C., Bruns, R.E. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 885
- [18] Suto, E., Bruns, R.E., Barros, B. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9716
- [19] Tanabe, K., Saeki, S. *Spectrochim. Acta A* **1970**, 26, 1469.
- [20] Heicklen, J. *Spectrochim. Acta* **1961**, 17, 201.
- [21] Saeki, S., Mizuno, S., Kondo, S. *Spectrochim. Acta* **1976**, 32A, 403.
- [22] Bode, J.H.G., Smit, W.M.A. *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 198.
- [23] Kim, K. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **1987**, 37, 107.
- [24] Levin, I.W.; King, W.T. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1375.
- [25] Ball, D.F.; McKean, D.C. *Spectrochim. Acta* **1962**, 18, 1029.
- [26] Levin, I.W. *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1244.
- [27] Chalmers, A.A.; McKean, D.C. *Spectrochim. Acta* **1965**, 21, 1941.
- [28] Levin, I.W. *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1176.
- [29] McKean, D.C. *Chem. Com.* **1966**, 146.
- [30] Coats, A.M.; McKean, D.C.; Steele, D. *J. Mol. Struct.* **1994**, 320, 269.
- [31] Mills, J.M. *Mol. Phys.* **1958**, 1, 107.
- [32] Stevens, W.J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 6026.
- [33] Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- [34] Malli, G.L.; da Silva, A.B.F.; Ishikawa, Y. *Phys. Rev.* **1993**, 47, 143.
- [35] Giordan Santos, M.; Custódio, R.; Morgon, N.H. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 396.
- [36] de Oliveira, A.E., Guadagnini, P.H., Custódio, R., Bruns, R.E. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4615.
- [37] a) Huzinaga, S., Miguel, B. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 289; b) Huzinaga, S., Klobukowski, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 212, 260.
- [38] a) Neto, B.B., Bruns, R.E. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 5451; b) Pulay, P., Fogarasi, G., Boggs, J.E. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 3999; c) Goodman, L., Ozkabak, A.G., Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2069.

- [39] Whiffen, D.H. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1955**, 248, 131.
- [40] Woodward, I.A. *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1972, cap. 16, pág. 235.
- [41] NCT6: A Normal Coordinate Treatment Package, versão 6, Hase, Y, Unicamp.
- [42] Pulay, P., Fogarasi, G., Boggs, J.E. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 3999.
- [43] Goodman, L., Ozkabak, A.G., Wiberg, K.B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2069.
- [44] Langseth, A., Stoicheff, B.P. *Can. J. Phys.* **1956**, 34, 350.
- [45] Painter, P.C., Snyder, R.W. *Spectrochim. Acta A* **1979**, 36, 337.
- [46] Duinkar, J.C., Mills, I.M. *Spectrochim. Acta A* **1968**, 24, 417.
- [47] Speeding, H., Whiffen, D.H. *Proc. Roy. Soc. London A* **1956**, 248, 245.
- [48] Akiyama, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1982**, 93, 154.
- [49] Dows, D.A., Pratt, A.L. *Spectrochim. Acta* **1962**, 18, 433.
- [50] Steele, D., Wheatley, W. *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, 32, 265.
- [51] Steele, D., Whiffen, D.H. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, 56, 5.
- [52] Guadagnini, P.H., Bruns, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4144.
- [53] Saeki, S., Mizuno, M., Kondo, S. *Spectrochim. Acta A* **1976**, 32, 403.
- [54] Neto, B.B., Scarminio, I.S., Bruns, R.E. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1887.
- [55] Hornig, D.F., McKean, D.C. *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 1133.
- [56] Elschenbroich, C.L., Salzer, A. *Organometallics: A Concise Introduction*, VCH Publishers, Weinheim, Alemanha, pág. 94, 1992.
- [57] Sanderson, R.T. *J. Chem. Educ.* **1954**, 31, 2.
- [58] Huheey, J.E. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3284.
- [59] Neto, B. B., Scarminio, I.S. , Bruns, R.E. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1887.
- [60] Hinze, J., Jaffé, H.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 540.
- [61] Zanatta, A.R., Chambouleyron, I. *Solid State Comm.* **1995**, 95, 207.
- [62] por exemplo: a) Saethre, L.J., Siggel, M.R.F., Thomas, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5224; b) Sundberg, P., Larsson, R., Folkensson, B. *J. El. Spec. Rel. Phen.* **1988**, 46, 19; c) Meier, R., Pijpers, A.P. *J. El. Spec. Rel. Phen.* **1989**, 49, c1; d) Folkensson, B., Larsson, R. *J. El. Spec. Rel. Phen.* **1990**, 50, 251; e) Larsson, R., Folkensson, B., Sadlej, J. *Spec. Lett.* **1991**, 24, 671; f) Meier, R., Pijpers, A.P. *J. El. Spec. Rel. Phen.* **1990**, 50, 129; g) Larsson, R., Sadlej, J. *Spec. Lett.* **1995**, 28, 275; h) Perry, W.B., Jolly, W.L. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1211; i) Jolly, W.L., Perry,

- W.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5442; j) Patil, V., Oke, S., Sastry, M. *J. El. Spec. Rel. Phen.* **1997**, 85, 249.
- [63] a) Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833; b) *ibid* **1962**, 36, 3428.
- [64] Coulson, C.A., Redei, L.B., Stocker, D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1962**, 270, 357.
- [65] a) Jug, K., Epiotis, N.D., Buss, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3640; b) Gopinathan, M.S., Jug, K. *Theor. Chim. Acta* **1983**, 63, 497; c) Jug, K. *J. Comp. Chem.* **1984**, 5, 555.
- [66] Hirshfeld, F.L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, 44, 129.
- [67] a) Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990; b) Bader, R.F.W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 9.
- [68] Malsen, E.N., Spackman M.A. *Aust. J. Phys.* **1985**, 38, 273.
- [69] a) Politzer, P., Harris, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6451; b) Politzer, P. *Theor. Chim. Acta* **1971**, 23, 203.
- [70] a) Weinhold, F., Reed, A.E., Weinstock, B. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; b) Reed, A.E., Weinstock, B. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2418; c) Redd, A.E., Curtiss, L.A., Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [71] por exemplo: a) Coppens, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7979; b) Schwarz, W.H.E., Reudenberg, K., Mensching, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6926; c) Seiler, P., Dunitz, J.D. *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1107.
- [72] por exemplo: a) Stone, A.J., Price, S.L. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3325; b) Cox, S.R., Williams, D.E. *J. Comp. Chem.* **1981**, 2, 304; c) Breneman, C.M., Wiberg, K.B. *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 361; d) Ferenczy, G.G. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 913.
- [73] King, W. T. em *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy - studies in physical and theoretical chemistry 20*, Editado por Person W.B. e Zerbi, G., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
- [74] Ferreira, M.M.C. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3220.
- [75] Gussoni, M., Castiglioni, C., Ramos, M.N., Rui, M., Zerbi, G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, 224, 445.
- [76] Bruns, R.E., Oliveira, A.E., Guadagnini, P.H. *J. Bras. Chem. Soc.* **1996**, 7, 497.
- [77] Jolly, W.L., Bomben, K.D., Eyermann, C. J. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1984**, 31, 433.
- [78] de Oliveira, A.E, Bruns. R.E. *Spectrochim. Acta A* **1999**, aceito para publicação.

- [79] Haiduke, R. *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 1999.
- [80] Bozek, J.D., Bancroft, G.M., Cutler, J.N., Tan, K.H. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2757).
- [81] Bagus, P.S. *Phys. Rev.* **1965**, 139, A619.
- [82] Koopmans, T.A. *Physica* **1933**, 1, 104.
- [83] Schafer, A., Horn, H., Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571
- [84] a) Bagus, P.S., Coolbaugh, D., Kowalczyk, S.P., Pacchiomi, G., Parmigiani, F. *J. El. Spec. Relat. Phen.* **1990**, 51, 69; b) Bagus, Brundle, C.R., S.P., Pacchiomi, G., Parmigiani, F. *Surf. Sci. Rep.* **1993**, 19, 265.
- [85] Bagus, P.S., Illas, F., Casanova, J., Jiménez-Mateos, J.M. *J. El. Spec. Relat. Phen.* **1997**, 83, 151.
- [86] Brown, G.I. *Introduction to Inorganic Chemistry*, Longman, Londres, 1974, capítulo 4.
- [87] Bruns, R.E., Bassi, A.B.M.S. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 3053.
- [88] Bruns, R.E., Bassi, A.B.M.S. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2768.
- [89] Bruns, R.E., Bassi, A.B.M.S. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 5448.

Apêndice I – Conjunto de Base WTBS para Si, Ge e Sn

As bases WTBS estão no formato do pacote computacional GAMESS(US). Foram obtidas do Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database (<http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>), Versão 1.0, desenvolvido e distribuído pelo Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, que é parte do Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, EUA, fundado pelo U.S. Department of Energy.

SILÍCIO SI 3P (23S,16P ; 23 ZETAS)

S 23			7	9227.73940000	0.00046706
1	23376525.00000000	0.00000019	8	3505.95120000	0.00145075
2	4694045.00000000	0.00000109	9	1418.72450000	0.00416068
3	1076689.70000000	0.00000647	10	604.05175000	0.01113705
4	279605.15000000	0.00003181	11	267.63283000	0.02749057
5	81349.12500000	0.00013651	12	122.21563000	0.06132014
6	26204.70800000	0.00051603	13	57.06283100	0.11646803
7	9227.73940000	0.00175236			
8	3505.95120000	0.00541590	14	27.06554300	0.16436318
9	1418.72450000	0.01543147	15	12.97614900	0.08962564
10	604.05175000	0.04046704	16	6.26502130	-0.17964375
11	267.63283000	0.09623939	17	3.03801950	-0.48411167
12	122.21563000	0.19736644	18	1.47693510	-0.41586496
13	57.06283100	0.31771657	19	0.71899652	-0.08349012
14	27.06554300	0.32162875	20	0.35025254	-0.00321863
15	12.97614900	0.13963496	21	0.17067018	0.00052088
16	6.26502130	0.01432540	22	0.08317170	-0.00062140
17	3.03801950	0.00220351	23	0.04053252	0.00013359
18	1.47693510	-0.00031151	S 23		
19	0.71899652	0.00046242	1	23376525.00000000	-0.00000001
20	0.35025254	-0.00028966	2	4694045.00000000	-0.00000007
21	0.17067018	0.00015679	3	1076689.70000000	-0.00000044
22	0.08317170	-0.00007396	4	279605.15000000	-0.00000217
23	0.04053252	0.00001853	5	81349.12500000	-0.00000931
S 23			6	26204.70800000	-0.00003522
1	23376525.00000000	0.00000005	7	9227.73940000	-0.00011970
2	4694045.00000000	0.00000029	8	3505.95120000	-0.00037163
3	1076689.70000000	0.00000172	9	1418.72450000	-0.00106751
4	279605.15000000	0.00000847	10	604.05175000	-0.00285871
5	81349.12500000	0.00003632	11	267.63283000	-0.00708795
6	26204.70800000	0.00013753	12	122.21563000	-0.01589420

13	57.06283100	-0.03068266
14	27.06554300	-0.04446512
15	12.97614900	-0.02541039
16	6.26502130	0.05560159
17	3.03801950	0.17440061
18	1.47693510	0.26615149
19	0.71899652	0.08562750
20	0.35025254	-0.32708139
21	0.17067018	-0.54065769
22	0.08317170	-0.31244868
23	0.04053252	-0.03528093

P 16

1	3505.95120000	0.00004767
2	1418.72450000	0.00013409
3	604.05175000	0.00065450
4	267.63283000	0.00240348
5	122.21563000	0.00848174
6	57.06283100	0.02655696
7	27.06554300	0.07366300
8	12.97614900	0.16784881
9	6.26502130	0.28433089
10	3.03801950	0.34356882
11	1.47693510	0.24329246
12	0.71899652	0.06577426
13	0.35025254	0.00508095
14	0.17067018	0.00061055
15	0.08317170	0.00022761
16	0.04053252	0.00002022

P 16

1	3505.95120000	0.00001020
2	1418.72450000	0.00002858
3	604.05175000	0.00014033
4	267.63283000	0.00051403
5	122.21563000	0.00182563
6	57.06283100	0.00573965
7	27.06554300	0.01617883
8	12.97614900	0.03754118
9	6.26502130	0.06495039
10	3.03801950	0.08173348
11	1.47693510	0.06269541
12	0.71899652	-0.05732698
13	0.35025254	-0.25906763
14	0.17067018	-0.40682450
15	0.08317170	-0.32462427
16	0.04053252	-0.10695252

GERMÂNIO GE 3P (26S,20P,14D ; 26 ZETAS)

S 26

1	83575245.00000000	0.00000031
2	16849738.00000000	0.00000177
3	3896374.30000000	0.00001033
4	1024074.10000000	0.00004981
5	302677.26000000	0.00020867
6	99408.02800000	0.00076614
7	35817.17800000	0.00251164
8	13972.26100000	0.00745289
9	5825.13790000	0.02023441
10	2563.74090000	0.05021422
11	1177.93350000	0.11202105
12	559.50325000	0.21396582
13	272.48200000	0.31644372
14	135.14650000	0.29343471
15	67.90435400	0.11956177
16	34.42343000	0.01140206
17	17.55380500	0.00120584
18	8.98499940	-0.00047098
19	4.60950320	0.00030646
20	2.36786880	-0.00027567
21	1.21720760	0.00017209
22	0.62592189	-0.00011913
23	0.32191423	0.00007539
24	0.16557091	-0.00004188
25	0.08515983	0.00001826
26	0.04380129	-0.00000445

S 26

1	83575245.00000000	-0.00000010
2	16849738.00000000	-0.00000055
3	3896374.30000000	-0.00000321
4	1024074.10000000	-0.00001549
5	302677.26000000	-0.00006494
6	99408.02800000	-0.00023844
7	35817.17800000	-0.00078392
8	13972.26100000	-0.00233563
9	5825.13790000	-0.00642180
10	2563.74090000	-0.01631401
11	1177.93350000	-0.03836787
12	559.50325000	-0.08095170
13	272.48200000	-0.14610062
14	135.14650000	-0.18740048
15	67.90435400	-0.07650132
16	34.42343000	0.29183049

17	17.55380500	0.56708629
18	8.98499940	0.28923451
19	4.60950320	0.03353958
20	2.36786880	0.00434999
21	1.21720760	-0.00056680
22	0.62592189	0.00078997
23	0.32191423	-0.00047673
24	0.16557091	0.00025880
25	0.08515983	-0.00011667
26	0.04380129	0.00002790

S 26

1	83575245.00000000	-0.00000004
2	16849738.00000000	-0.00000021
3	3896374.30000000	-0.00000124
4	1024074.10000000	-0.00000597
5	302677.26000000	-0.00002502
6	99408.02800000	-0.00009193
7	35817.17800000	-0.00030213
8	13972.26100000	-0.00090145
9	5825.13790000	-0.00247965
10	2563.74090000	-0.00632619
11	1177.93350000	-0.01495318
12	559.50325000	-0.03201538
13	272.48200000	-0.05918183
14	135.14650000	-0.07990813
15	67.90435400	-0.03472641
16	34.42343000	0.15836892
17	17.55380500	0.43773315
18	8.98499940	0.28432839
19	4.60950320	-0.31336841
20	2.36786880	-0.63152296
21	1.21720760	-0.34494727
22	0.62592189	-0.03479069
23	0.32191423	-0.00461772
24	0.16557091	0.00201686
25	0.08515983	-0.00108739
26	0.04380129	0.00024740

S 26

1	83575245.00000000	-0.00000001
2	16849738.00000000	-0.00000005
3	3896374.30000000	-0.00000032
4	1024074.10000000	-0.00000153

5	302677.26000000	-0.00000641
6	99408.02800000	-0.00002357
7	35817.17800000	-0.00007745
8	13972.26100000	-0.00023119
9	5825.13790000	-0.00063583
10	2563.74090000	-0.00162357
11	1177.93350000	-0.00383894
12	559.50325000	-0.00823936
13	272.48200000	-0.01527290
14	135.14650000	-0.02078580
15	67.90435400	-0.00909812
16	34.42343000	0.04253751
17	17.55380500	0.12417521
18	8.98499940	0.08247421
19	4.60950320	-0.10643319
20	2.36786880	-0.25766229
21	1.21720760	-0.27648966
22	0.62592189	-0.01568115
23	0.32191423	0.35615381
24	0.16557091	0.51186015
25	0.08515983	0.29530825
26	0.04380129	0.04509695

P 20

1	35817.17800000	0.00002044
2	13972.26100000	0.00006509
3	5825.13790000	0.00031574
4	2563.74090000	0.00119478
5	1177.93350000	0.00429704
6	559.50325000	0.01407828
7	272.48200000	0.04164828
8	135.14650000	0.10827314
9	67.90435400	0.22628149
10	34.42343000	0.34664713
11	17.55380500	0.31145484
12	8.98499940	0.11820775
13	4.60950320	0.01465298
14	2.36786880	0.00145744
15	1.21720760	0.00031520
16	0.62592189	0.00005385
17	0.32191423	0.00000335
18	0.16557091	-0.00000410
19	0.08515983	0.00000021
20	0.04380129	-0.00000070

P 20

1	35817.17800000	0.00000785
2	13972.26100000	0.00002508
3	5825.13790000	0.00012134

4	2563.74090000	0.00046132
5	1177.93350000	0.00166213
6	559.50325000	0.00550022
7	272.48200000	0.01650967
8	135.14650000	0.04428073
9	67.90435400	0.09637782
10	34.42343000	0.15677200
11	17.55380500	0.13102630
12	8.98499940	-0.10091762
13	4.60950320	-0.37128042
14	2.36786880	-0.42113561
15	1.21720760	-0.22226692
16	0.62592189	-0.03963140
17	0.32191423	-0.00361278
18	0.16557091	0.00001784
19	0.08515983	-0.00036003
20	0.04380129	0.00005040

P 20

1	35817.17800000	0.00000155
2	13972.26100000	0.00000496
3	5825.13790000	0.00002390
4	2563.74090000	0.00009118
5	1177.93350000	0.00032772
6	559.50325000	0.00108794
7	272.48200000	0.00326496
8	135.14650000	0.00880058
9	67.90435400	0.01921176
10	34.42343000	0.03155195
11	17.55380500	0.02590759
12	8.98499940	-0.02568162
13	4.60950320	-0.08911784
14	2.36786880	-0.10800709
15	1.21720760	-0.06928740
16	0.62592189	0.06810118
17	0.32191423	0.24483922
18	0.16557091	0.39131116
19	0.08515983	0.31096787
20	0.04380129	0.14775604

D 14

1	1177.93350000	0.00006345
2	559.50325000	0.00019157
3	272.48200000	0.00100888
4	135.14650000	0.00401204
5	67.90435400	0.01475100
6	34.42343000	0.04413151
7	17.55380500	0.11078945
8	8.98499940	0.21097263

9	4.60950320	0.28630664
10	2.36786880	0.29197674
11	1.21720760	0.22089070
12	0.62592189	0.10950342
13	0.32191423	0.02932418
14	0.16557091	0.00411969

ESTANHO SN 3P (28S,23P,17D ; 28 ZETAS)

S 28

1	92533822.00000000	0.00000083
2	19290575.00000000	0.00000446
3	4600810.60000000	0.00002520
4	1244348.40000000	0.00011711
5	377768.80000000	0.00047393
6	127273.26000000	0.00168102
7	47008.75900000	0.00531229
8	18797.75200000	0.01511458
9	8037.81600000	0.03887880
10	3632.11840000	0.08951399
11	1715.87840000	0.17838742
12	839.41314000	0.28550154
13	421.78083000	0.31496369
14	216.21547000	0.18191914
15	112.46515000	0.03448370
16	59.10708300	0.00163940
17	31.28631600	-0.00024264
18	16.63922600	0.00023381
19	8.87646150	-0.00027686
20	4.74423640	0.00018976
21	2.53848390	-0.00013918
22	1.35909300	0.00010556
23	0.72788210	-0.00007322
24	0.38988551	0.00004978
25	0.20885248	-0.00003138
26	0.11187973	0.00001725
27	0.05993295	-0.00000729
28	0.03210556	0.00000171

S 28

1	92533822.00000000	-0.00000027
2	19290575.00000000	-0.00000144
3	4600810.60000000	-0.00000815
4	1244348.40000000	-0.00003788
5	377768.80000000	-0.00015337
6	127273.26000000	-0.00054495
7	47008.75900000	-0.00172837
8	18797.75200000	-0.00496500
9	8037.81600000	-0.01303065
10	3632.11840000	-0.03133396
11	1715.87840000	-0.06795671
12	839.41314000	-0.12813293
13	421.78083000	-0.18726928
14	216.21547000	-0.14523328

15	112.46515000	0.13960264
16	59.10708300	0.51786434
17	31.28631600	0.43121482
18	16.63922600	0.09985784
19	8.87646150	0.00619729
20	4.74423640	-0.00054953
21	2.53848390	0.00053863
22	1.35909300	-0.00065392
23	0.72788210	0.00041601
24	0.38988551	-0.00030033
25	0.20885248	0.00019261
26	0.11187973	-0.00010630
27	0.05993295	0.00004534
28	0.03210556	-0.00001065

S 28

1	92533822.00000000	0.00000012
2	19290575.00000000	0.00000063
3	4600810.60000000	0.00000358
4	1244348.40000000	0.00001667
5	377768.80000000	0.00006746
6	127273.26000000	0.00023980
7	47008.75900000	0.00076081
8	18797.75200000	0.00218893
9	8037.81600000	0.00575967
10	3632.11840000	0.01393964
11	1715.87840000	0.03058844
12	839.41314000	0.05912302
13	421.78083000	0.09029443
14	216.21547000	0.07563495
15	112.46515000	-0.08602051
16	59.10708300	-0.41841532
17	31.28631600	-0.49171319
18	16.63922600	0.12189543
19	8.87646150	0.77978513
20	4.74423640	0.40773459
21	2.53848390	0.03775988
22	1.35909300	0.00754720
23	0.72788210	-0.00220501
24	0.38988551	0.00187835
25	0.20885248	-0.00115544
26	0.11187973	0.00062142
27	0.05993295	-0.00026773

28	0.03210556	0.00006227
S 28		
1	92533822.00000000	0.00000005
2	19290575.00000000	0.00000028
3	4600810.60000000	0.00000156
4	1244348.40000000	0.00000723
5	377768.80000000	0.00002931
6	127273.26000000	0.00010409
7	47008.75900000	0.00033067
8	18797.75200000	0.00095021
9	8037.81600000	0.00250637
10	3632.11840000	0.00605929
11	1715.87840000	0.01336904
12	839.41314000	0.02586522
13	421.78083000	0.04010976
14	216.21547000	0.03366945
15	112.46515000	-0.03907241
16	59.10708300	-0.20861456
17	31.28631600	-0.25690702
18	16.63922600	0.06211706
19	8.87646150	0.71914123
20	4.74423640	0.52177688
21	2.53848390	-0.45636279
22	1.35909300	-0.73261851
23	0.72788210	-0.30237329
24	0.38988551	-0.01379746
25	0.20885248	-0.00755279
26	0.11187973	0.00363079
27	0.05993295	-0.00170368
28	0.03210556	0.00039056

S 28

1	92533822.00000000	0.00000001
2	19290575.00000000	0.00000008
3	4600810.60000000	0.00000046
4	1244348.40000000	0.00000211
5	377768.80000000	0.00000857
6	127273.26000000	0.00003043
7	47008.75900000	0.00009671
8	18797.75200000	0.00027776
9	8037.81600000	0.00073328
10	3632.11840000	0.00177142
11	1715.87840000	0.00391503
12	839.41314000	0.00756862
13	421.78083000	0.01178572
14	216.21547000	0.00986472
15	112.46515000	-0.01146413
16	59.10708300	-0.06264500

17	31.28631600	-0.07746111
18	16.63922600	0.01764333
19	8.87646150	0.24531499
20	4.74423640	0.17811934
21	2.53848390	-0.19556118
22	1.35909300	-0.37914234
23	0.72788210	-0.30860394
24	0.38988551	0.08525206
25	0.20885248	0.43572941
26	0.11187973	0.50535163
27	0.05993295	0.22578745
28	0.03210556	0.02473068

P 23

1	127273.26000000	0.00001161
2	47008.75900000	0.00004372
3	18797.75200000	0.00021792
4	8037.81600000	0.00086821
5	3632.11840000	0.00319723
6	1715.87840000	0.01063542
7	839.41314000	0.03187103
8	421.78083000	0.08457759
9	216.21547000	0.18628489
10	112.46515000	0.31318353
11	59.10708300	0.33679212
12	31.28631600	0.17759586
13	16.63922600	0.03354487
14	8.87646150	0.00191335
15	4.74423640	-0.00002198
16	2.53848390	-0.00001477
17	1.35909300	-0.00010192
18	0.72788210	0.00003468
19	0.38988551	-0.00003406
20	0.20885248	0.00002105
21	0.11187973	-0.00001193
22	0.05993295	0.00000552
23	0.03210556	-0.00000141

P 23

1	127273.26000000	-0.00000529
2	47008.75900000	-0.00002011
3	18797.75200000	-0.00009942
4	8037.81600000	-0.00039984
5	3632.11840000	-0.00146888
6	1715.87840000	-0.00495255
7	839.41314000	-0.01500207
8	421.78083000	-0.04116510
9	216.21547000	-0.09441808
10	112.46515000	-0.16971991

11	59.10708300	-0.18137333
12	31.28631600	0.01953686
13	16.63922600	0.37979551
14	8.87646150	0.49581644
15	4.74423640	0.19926184
16	2.53848390	0.02394817
17	1.35909300	0.00163225
18	0.72788210	0.00052625
19	0.38988551	-0.00016195
20	0.20885248	0.00012543
21	0.11187973	-0.00008547
22	0.05993295	0.00003616
23	0.03210556	-0.00001032
P 23		
1	127273.26000000	0.00000220
2	47008.75900000	0.00000837
3	18797.75200000	0.00004133
4	8037.81600000	0.00016638
5	3632.11840000	0.00061140
6	1715.87840000	0.00206549
7	839.41314000	0.00627276
8	421.78083000	0.01731577
9	216.21547000	0.04004642
10	112.46515000	0.07302305
11	59.10708300	0.07784254
12	31.28631600	-0.02356932
13	16.63922600	-0.22491343
14	8.87646150	-0.34250547
15	4.74423640	-0.00098561
16	2.53848390	0.44253594
17	1.35909300	0.47909211
18	0.72788210	0.20949898
19	0.38988551	0.02844165
20	0.20885248	0.00413778
21	0.11187973	-0.00042784
22	0.05993295	0.00052913
23	0.03210556	-0.00009636
P 23		
1	127273.26000000	-0.00000051
2	47008.75900000	-0.00000195
3	18797.75200000	-0.00000963
4	8037.81600000	-0.00003879
5	3632.11840000	-0.00014252
6	1715.87840000	-0.00048170
7	839.41314000	-0.00146323
8	421.78083000	-0.00404327
9	216.21547000	-0.00936098

10	112.46515000	-0.01710854
11	59.10708300	-0.01822074
12	31.28631600	0.00606128
13	16.63922600	0.05522661
14	8.87646150	0.08615777
15	4.74423640	-0.00868900
16	2.53848390	-0.13517296
17	1.35909300	-0.15886338
18	0.72788210	-0.08220932
19	0.38988551	0.10625026
20	0.20885248	0.30167108
21	0.11187973	0.40305443
22	0.05993295	0.27153314
23	0.03210556	0.08826188
D 17		
1	8037.81600000	0.00001131
2	3632.11840000	0.00004556
3	1715.87840000	0.00023927
4	839.41314000	0.00107800
5	421.78083000	0.00438274
6	216.21547000	0.01618305
7	112.46515000	0.04989466
8	59.10708300	0.12882377
9	31.28631600	0.24930814
10	16.63922600	0.34416689
11	8.87646150	0.29687230
12	4.74423640	0.12207746
13	2.53848390	0.02082517
14	1.35909300	0.00106680
15	0.72788210	0.00024316
16	0.38988551	-0.00008456
17	0.20885248	0.00001650
D 17		
1	8037.81600000	0.00000415
2	3632.11840000	0.00001729
3	1715.87840000	0.00008822
4	839.41314000	0.00040586
5	421.78083000	0.00163535
6	216.21547000	0.00611961
7	112.46515000	0.01891820
8	59.10708300	0.04985523
9	31.28631600	0.09601575
10	16.63922600	0.12771796
11	8.87646150	0.07629223
12	4.74423640	-0.12474704
13	2.53848390	-0.31995598
14	1.35909300	-0.36003442

15	0.72788210	-0.26139619
16	0.38988551	-0.10572532
17	0.20885248	-0.02980286