

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR JOSÉ MACHADO MOITA NETO
E APROVADO PELA COMISSÃO FULGADOURA.

CAMPINAS, 10 de Junho de 1987



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Orientador : Prof. Dr. Roy E. Bruns

TÍTULO

UTILIZAÇÃO DE ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS
NA PREVISÃO DE TENSORES POLARES ATÔMICOS

José Machado Moita Neto

Tese de Mestrado

Campinas 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais

EDSON e NAIR

AGRADECIMENTOS

- À Fundação Universidade Federal do Piauí pela possibilidade que me concedeu de estudar em Campinas.
- Ao programa PICD/CAPEs pela bolsa de estudos.
- Ao Bruns pela orientação durante este trabalho.
- A todos os amigos que, direta ou indiretamente, participaram de minha vida e de meu trabalho.

1. Há um momento para tudo
e um tempo para todo propósito debaixo do céu.
2. Tempo de nascer, e tempo de morrer;
tempo de plantar, e tempo de arrancar a planta.
3. Tempo de matar, e tempo de curar;
tempo de destruir, e tempo de construir.
4. Tempo de chorar, e tempo de rir;
tempo de gemer, e tempo de bailar.
5. Tempo de atirar pedras, e tempo de recolher pedras;
tempo de abraçar, e tempo de separar.
6. Tempo de buscar, e tempo de perder;
tempo de guardar, e tempo de jogar fora.

Ecl 3,1-6

A ciência envaidece, mas o amor constrói.

1 Cor 8,1

ÍNDICE

Resumo	VII
Abstract	IX
Capítulo 1 : Introdução	01
Capítulo 2 : Tensores Polares	05
2.1 Tensor polar atômico	
2.2 Tensores polares experimentais	
2.3 Tensores polares atômicos teóricos	
2.4 Transferência direta de tensores polares	
2.5 Invariantes dos tensores polares	
Capítulo 3 : Índices de Similaridade	14
3.1 Introdução	
3.2 Localização	
3.3 Cálculos	
3.4 Resultados	
3.4.1 Fluormetanos	
3.4.2 Fluormetanos substituídos	
3.4.3 Fluoretilenos	
3.4.4 Fluorcompostos	
3.5 Conclusão	

Capítulo 4 : Transferência por Semelhança	.31
4.1 Introdução	
4.2 Transferência por semelhança	
4.3 Modelo da componente principal aplicada a tensores polares	
4.4 Considerações finais	
Capítulo 5 : Resultados e Discussões	.48
5.1 Introdução	
5.2 Previsão de tensores polares utilizando tensores polares CNDO	
5.3 Previsão de invariantes a partir de invariantes CNDO	
5.4 Previsão de tensores polares usando coeficientes dos orbitais moleculares localizados	
5.5 Previsão de invariantes utilizando os coeficientes dos orbitais moleculares localizados	
5.6 Conclusão	
Capítulo 6 : Perspectivas.	.67
Referências	.69
Apêndice I : Sub-rotina ORLOC	.72
Apêndice II : Geometrias	.76

RESUMO

TÍTULO : UTILIZAÇÃO DE ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS
NA PREVISÃO DE TENSORES POLARES ATÔMICOS.

AUTOR : José Machado Moita Neto

ORIENTADOR : Prof. Dr. Roy E. Bruns

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química C.P. 6154

13100 Campinas-SP

Ano : 1987

As similaridades entre as estruturas eletrônicas das ligações C-F, em diferentes moléculas, foram investigadas utilizando os coeficientes dos orbitais moleculares localizados (OML) correspondentes a esta ligação.

Os cálculos dos orbitais moleculares foram feitos pelo método CNDO e a localização dos orbitais foi baseada no método de Edmiston e Ruedenberg. Para estes cálculos foi utilizado o PDP/10 da UNICAMP.

Construímos modelos de similaridade com os coeficientes dos orbitais moleculares localizados e tensores polares experimentais das moléculas do conjunto de treinamento (CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, CF_2O , 1,1 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$).

Aplicamos o método de transferência por semelhança, nas moléculas do conjunto teste (CF_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_2F_4 , CHF_3 e C_2F_5), para prever os tensores polares do flúor através dos coeficientes dos OML. Também utilizamos quantidades invariantes à rotação, no lugar dos tensores polares, e, comparamos estes resultados.

A média dos erros absolutos e relativos, entre os valores previstos e experimentais, para todas as moléculas do conjunto de treinamento que deixamos fora a cada cálculo, nos dá uma idéia da conveniência desse procedimento (quadro 1).

Quadro 1.

Variáveis independentes	Variáveis dependentes		
	espaço teórico	espaço experimental	E.A. E.R.
tensores polares	tensores polares	0,084	0,186
Invariantes	Invariantes	0,051	0,057
OML	tensores polares	0,089	0,198
OML	Invariantes	0,072	0,079

Para construção de modelos de similaridade e previsão dos tensores polares e invariantes, foi utilizado a regressão dos mínimos quadrados parciais. Usamos o programa computacional SIMCA-3B no microcomputador DICON.

ABSTRACT

The similarities between the electronic structures of the C-F bonds, in different molecules, were investigated making use of the coefficients of the localized molecular orbitals (LMO) corresponding to this bond. The molecular orbital calculations were performed using the CNDO method and localization of the orbitals was based on the method of Edmiston and Ruedenberg. Similarity models were constructed using the coefficients of the localized molecular orbitals and the experimental polar tensor values in the training set molecules, CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, CF₂O, trans-C₂H₂F₂, cis-C₂H₂F₂ e 1,1-C₂H₂F₂. The similarity transference method was applied to a test set (CF₄, C₂H₃F, C₂F₄, CHF₃ and CF₂S) to predict the polar tensor values of fluorine using the coefficients of the LMO's. Also rotationally invariant quantities were used in place of the polar tensor element values. The averages of the absolute and relative errors in the predicted values for all training set molecules, obtained by means of the "leave-one-out" rule, is given in the following table. For the construction of similarity models the regression method of partial least squares was used. These calculations were carried out using the SIMCA-3B program on a DICON CPM 8 bit 64K byte microcomputer.

TABLE 1

Independent Variables	Dependent Variables	
	Space Experimental	E.A. E.R.
Space Theoretical		
Polar tensor	Polar tensor	0.084 0.186
Invariants	Invariants	0.051 0.057
LMO	Polar tensor	0.089 0.198
LMO	Invariants	0.072 0.079

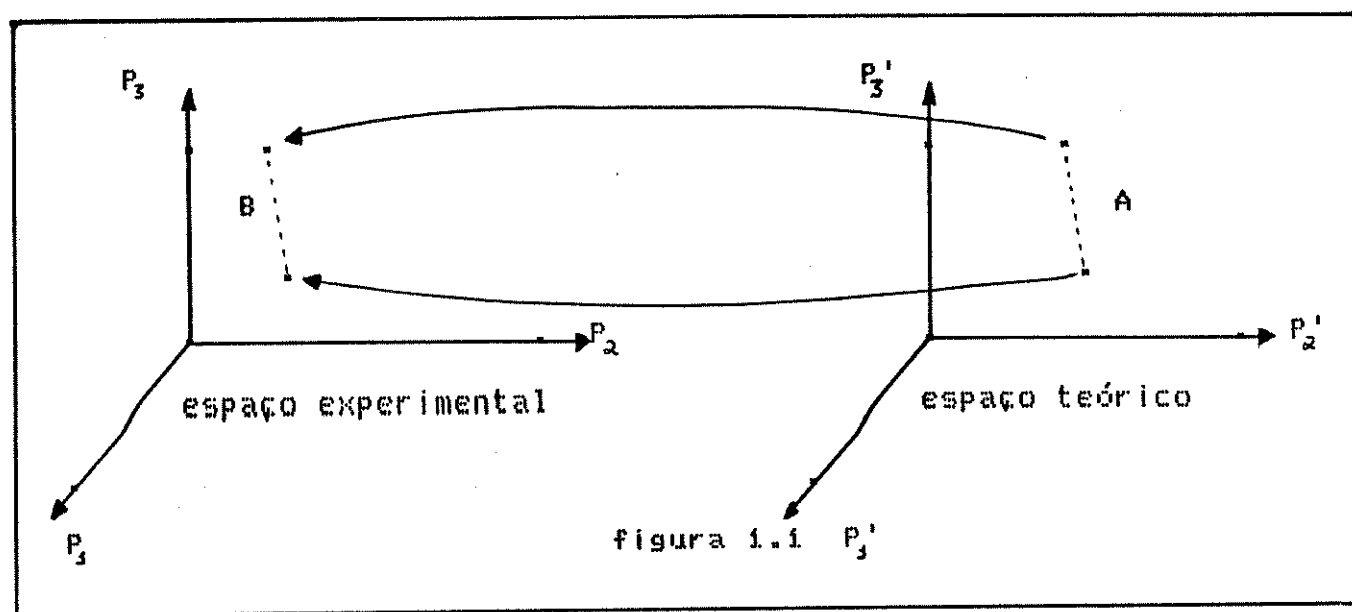
CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO

A estrutura eletrônica atômica é modificada substancialmente com a formação de ligações químicas; apesar disto, algumas características da estrutura eletrônica dos átomos são preservados na molécula; por exemplo : o átomo de flúor, que é o átomo mais eletronegativo, continua sendo o mais eletronegativo de todos os outros tipos de átomos encontrados numa molécula. As polarizabilidades de átomos de flúor em moléculas, têm valores similares àqueles encontrados no átomo livre [1]. A energia de ionização de um elétron do par isolado do flúor na molécula, não é muito diferente do valor encontrado do átomo livre [2].

Muitas vezes o químico compara estruturas eletrônicas dos mesmos átomos ou ligações em diferentes moléculas, e, as vezes, até mesmo compara toda a estrutura molecular de diferentes compostos [3] . Comparando átomos de flúor, em diferentes moléculas, podemos esperar que as estruturas eletrônicas vão ser muito similares em moléculas que têm ligações químicas similares (por exemplo : isômeros), enquanto que estes átomos podem ter estruturas eletrônicas bem diferentes em moléculas que têm diferentes tipos de ligações químicas.

Nesta tese, estudamos as similaridades de estruturas eletrônicas de átomos de flúor em várias moléculas. Utilizamos dados experimentais e teóricos e nos preocupamos com a relação entre estes dois tipos de dados.

Na fig.1.1, mostramos como esta relação é vista num espaço teórico e experimental de 3 dimensões. As moléculas são representadas por pontos nestes espaços. As projeções de um ponto (molécula) nos eixos são os valores dos parâmetros para aquela molécula.



As coordenadas do espaço experimental (P_1 , P_2 e P_3) correspondem aos diferentes parâmetros medidos experimentalmente, enquanto que as coordenadas do espaço teórico (P'_1 , P'_2 e P'_3) são os parâmetros calculados teoricamente. A dimensão de cada um destes espaços depende do número de parâmetros utilizados na sua definição. Na fig 1.1, temos 3 parâmetros teóricos e 3 parâmetros experimentais.

Normalmente, os pesquisadores preocupam-se com a comparação entre valores teóricos calculados e experimentais (representados pelas flechas sólidas). Aqui investigamos a capacidade de métodos teóricos em estimar, através das similaridades calculadas por métodos semi-empíricos (linha tracejada A), as similaridades observados experimentalmente (linha tracejada B).

Uma definição geral de similaridade entre conjuntos de valores experimentais ou teóricos pode ser dado pela expressão :

$$S_{ij} = (1 - d_{ij} / (d_{ij})_{\max})$$

onde $d_{ij} = (\sum_{k=1}^m (X_{ik} - X_{jk})^2)^{1/2}$ é a distância Euclidiana entre os pontos i e j no espaço m-dimensional e $(X_{ik} - X_{jk})$ corresponde a diferença entre a k-ésima variável dos pontos i e j; $(d_{ij})_{\max}$ é a distância máxima entre dois pontos de um conjunto de dados. Dessa maneira o valor de S varia entre zero (inexistência de similaridade) e um (identidade) para $d_{ij} = 0 \Rightarrow S = 1$, $d_{ij} = (d_{ij})_{\max} \Rightarrow S = 0$

Para ter estimativas experimentais de similaridades de átomos em moléculas, escolhemos o tensor polar atômico (veja cap.2), que é obtido de dados de espectroscopia vibracional.

Os tensores polares podem ser considerados como 'sonda' da estrutura eletrônica de átomos em moléculas. Os valores destes tensores variam com mudanças nas estruturas eletrônicas das moléculas, mas estas variações, ainda, não foram estudadas de uma maneira sistemática. A compreensão de fatores que contribuem para a variação nos valores de tensores polares atômicos, com diferentes ambientes químicos, é importante no desenvolvimento de uma teoria que possa quantitativamente prever intensidades vibracionais.

No caso de valores teóricos, uma expressão mais elegante para medir similaridade pode ser deduzida se usarmos orbitais moleculares localizados (OML), como é proposto no terceiro capítulo. Este tratamento permite uma visualização mais fácil das semelhanças (ou diferenças) nas estruturas eletrônicas, calculadas por métodos teóricos, de um mesmo tipo de átomo em moléculas diferentes.

Com o intuito de desenvolver estudos sobre o conceito de similaridade de átomos do mesmo tipo em moléculas diferentes, procuramos atingir os seguintes objetivos :

1) Desenvolver metodologia para cálculos de índices de similaridade, usando orbitais moleculares localizados;

2) Verificar se a teoria CNDO pode calcular valores de similaridades, de átomos em moléculas, que estão de acordo com aqueles obtidos de dados experimentais ou da intuição química;

3) Aplicar estes índices, em modelos de similaridade, para prever valores experimentais de tensores polares;

4) Comparar os resultados do item 3 com aqueles provenientes da transferência por semelhança, usando somente valores de tensores polares teóricos e experimentais.

No capítulo 4, sobre o método de transferência por semelhança [4], analisamos as vantagens do uso de modelos de similaridades sobre a transferência direta, na previsão de parâmetros e propriedades. Mostramos como podemos obter a previsão de intensidades, utilizando os coeficientes dos OML e o método dos mínimos quadrados parciais (PLS = Partial Least Square).

No capítulo 5, nos dedicamos a apresentação e discussão dos resultados da transferência por semelhança, utilizando regressão PLS. Comparamos os resultados obtidos na transferência, usando coeficientes dos OML, com aqueles obtidos usando tensores polares teóricos, ambos utilizados na estimativa de valores experimentais de tensores polares. Também investigamos o uso de invariantes no lugar de TPA.

CAPÍTULO 2 : TENSORES POLARES

2.1 Tensor polar atômico

Os tensores polares atômicos (TPA) dão a mudança no momento dipolar molecular ($\Delta \vec{P}$) quando os N átomos de uma molécula sofrem deslocamentos unitários $\vec{r}$ [5] com relação a geometria de equilíbrio :

$$\Delta \vec{P} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{P}_r^{(\alpha)} \vec{r}_\alpha$$

Para deslocamentos vetoriais $\vec{r}_\alpha$, expressos em coordenadas cartesianas atômicas fixas no espaço ($\vec{r}_\alpha = \Delta X_\alpha \hat{i} + \Delta Y_\alpha \hat{j} + \Delta Z_\alpha \hat{k}$), o tensor polar para o α -ésimo átomo tem a forma :

$$\vec{P}_\alpha^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial P_x / \partial X_\alpha & \partial P_x / \partial Y_\alpha & \partial P_x / \partial Z_\alpha \\ \partial P_y / \partial X_\alpha & \partial P_y / \partial Y_\alpha & \partial P_y / \partial Z_\alpha \\ \partial P_z / \partial X_\alpha & \partial P_z / \partial Y_\alpha & \partial P_z / \partial Z_\alpha \end{pmatrix} \quad (2.1.1)$$

onde P_x , P_y e P_z são as componentes do vetor do momento dipolar relativo aos eixos fixos no espaço.

Neste capítulo, tratamos do formalismo envolvido na determinação de tensores polares experimentais e teóricos e da transferibilidade dos mesmos. Também propomos o uso de invariantes no lugar de tensores polares, de modo a evitar as transformações rotacionais que são necessárias, quando queremos uma consistência entre sistemas de coordenadas das diferentes orientações moleculares.

2.2 Tensores polares experimentais

Utilizando o modelo do oscilador harmônico e considerando o momento dipolar como uma função linear, as intensidades integradas A_i , para a i -ésima banda fundamental, estão relacionadas com os valores absolutos $\partial p / \partial Q_i$ por [6] :

$$A_i = (N \pi d_i / 3c^2) (\partial p / \partial Q_i)^2 = K (\partial p / \partial Q_i)^2 \quad (2.2.1)$$

onde N é o número de Avogadro, c é a velocidade da luz, d_i é a degenerescência e Q_i é a coordenada normal associada com esta banda. Daí, os valores absolutos da derivada do vetor momento dipolar molecular, com respeito a i -ésima coordenada normal ($\partial p / \partial Q_i$), são obtidos de medidas de intensidades integradas. Os sinais das derivadas ($\partial p / \partial Q_i$), em alguns casos, podem ser determinados experimentalmente [7], mas, em geral, podem ser previstos com bastante sucesso pelos métodos de OM ('ab initio' e semiempírico), inclusive pelo CNDO [8].

O tensor polar molecular [5], em termos das coordenadas normais, pode ser expresso pela matriz $3 \times (3N - 6)$:

$$\underline{P}_Q = (\underline{P}_{Q_1} \quad \underline{P}_{Q_2} \quad \dots \quad \underline{P}_{Q_{3N-6}}) \quad (2.2.2)$$

Cada linha corresponde a componente do momento dipolar ao longo da coordenada cartesiana X, Y ou Z do sistema de coordenadas fixo no espaço. Os tensores polares atômicos são calculados pela equação :

$$\underline{P}_X = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_R \underline{\beta} \quad (2.2.3)$$

onde a matriz $\underline{L}^{-1}$ transforma coordenadas de simetria (S) em coordenadas normais ($Q = \underline{L}^{-1} S$ ou $\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1}$); a matriz $\underline{U}$ transforma coordenadas internas de deslocamentos (R) em coordenadas de simetria ($S = \underline{U} R$ ou $\underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U}$) e a matriz $\underline{B}$ transforma as $3N$ coordenadas cartesianas fixas no espaço em $3N - 6$ coordenadas internas de deslocamento.

$\tilde{\rho}$ e $\tilde{\beta}$ são usadas para calcular a contribuição rotacional ao tensor polar e aparecem da conservação dos momentos linear e angular [5] (condições de Eckart).

A equação 2.2.3 transforma as variações do momento dipolar, para deslocamentos de coordenadas normais, em mudanças relativas aos deslocamentos das coordenadas cartesianas atômicas. Esta transformação permite que o procedimento de transferência possa ser feito diretamente ou por semelhança, porque as coordenadas cartesianas atômicas são independentes da molécula, enquanto que as coordenadas normais variam de uma molécula para outra.

O tensor polar atômico, para o α -ésimo átomo $\tilde{P}_\alpha^{(\alpha)}$, está contido no tensor polar molecular :

$$\tilde{P}_X = (\tilde{P}_X^{(1)} | \tilde{P}_X^{(2)} | \dots | \tilde{P}_X^{(\alpha)} | \dots | \tilde{P}_X^{(N)}) \quad (2.2.4)$$

Simplificando a notação da equação 2.1.1. temos :

$$\tilde{P}_\alpha^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}$$

onde $P_{\sigma\gamma} = \partial P_\sigma / \partial \gamma_\alpha$, sendo $\sigma, \gamma = x, y$ ou z . Os elementos de $\tilde{P}_\alpha^{(\alpha)}$ são as derivadas dos componentes do vetor momento dipolar com respeito às coordenadas cartesianas de deslocamentos para o átomo α .

2.3 Tensores polares atômicos teóricos

O cálculo do tensor polar teórico do átomo α , feito por métodos de orbitais moleculares como os métodos semi-empíricos ou 'ab initio', normalmente, consiste em deslocar o átomo α , segundo a direção de cada um dos eixos cartesianos (X, Y e Z), da geometria de equilíbrio. A razão entre a variação do componente momento dipolar, com respeito a geometria de equilíbrio, para cada um dos eixos e o deslocamento do átomo α (cerca de centésimos de angstroms), fornece os elementos do tensor polar do átomo α .

O elemento $P_{\sigma\gamma}$ do tensores polares corresponde a variação do momento dipolar na direção σ , quando o átomo analisado foi deslocado na direção γ :

$$P_{\sigma\gamma} = \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial Y_{\alpha}} \approx \frac{\Delta P_{\sigma}}{\Delta Y_{\alpha}} \quad \text{onde } \sigma, \gamma = x, y \text{ ou } z$$

Nesta aproximação, está embutida a suposição de que a função do momento dipolar é linear [8]. Essa suposição também foi utilizada na equação 2.2.1, na dedução de valores de intensidades A_i .

Nas moléculas, onde a observação experimental é difícil, os tensores polares teóricos podem ser utilizados para fornecer estimativas de intensidades.

2.4 Transferência direta de tensores polares

Os tensores polares atômicos, obtidos de uma molécula de referência, podem ser transferidos a outras moléculas, para calcular $\tilde{P}_Q$ e os valores das intensidades, usando as equações 2.2.1 e 2.4.1 :

$$\tilde{P}_Q = \tilde{P}_X \tilde{A} \tilde{U}' \tilde{L} \quad (2.4.1)$$

onde as matrizes $\tilde{A}$, $\tilde{U}'$ e $\tilde{L}$ são, respectivamente, as inversas das matrizes $\tilde{B}$, $\tilde{U}$ e $\tilde{C}^{-1}$ que aparecem na equação 2.2.3.

O procedimento normal para calcular intensidades, baseado em valores de tensores polares [9], envolve a escolha de $N - 1$ tensores polares atômicos de referência, correspondendo aos vários átomos na molécula. Na transferência direta os valores dos tensores polares atômicos, usados na equação 2.2.3, são idênticos àqueles usados na equação 2.4.1, salvo para transformações rotacionais, a fim de manter a consistência entre os sistemas de coordenadas cartesianas das moléculas envolvidas. Usando a condição de conservação de carga [5], os valores do N-ésimo tensor polar é calculado por $\sum_{\alpha=1}^N \tilde{P}_X^{(\alpha)} = 0$.

A transferência por semelhança consiste na aplicação de modelos de similaridade, baseado em métodos de mínimos quadrados, que modificam os valores dos tensores polares da equação 2.2.3 para refletir diferentes ambientes eletrônicos antes da utilização na equação 2.4.1.

2.5 Invariantes dos tensores polares

Também procuramos avaliar a conveniência de utilizar quantidades invariantes às orientações moleculares relativas aos sistemas de coordenadas.

Os valores numéricos que aparecem como elementos de um TP, dependem da escolha dos eixos coordenados fixos no espaço com o qual trabalhamos. Como usamos TPA do flúor de várias moléculas é necessário que todos esses TP sejam dados num mesmo sistema de coordenadas (figura 1).

Em geral, os eixos coordenados da ligação podem ser rodados, com respeito ao eixo molecular, por uma rotação ortogonal T; daí os TPA de um sistema de eixos são relacionados com os TPA de outro sistema por :

$$(\tilde{P}_1^\alpha)_2 = \tilde{T} (\tilde{P}_1^\alpha)_1 \tilde{T}' \quad (2.5.1)$$

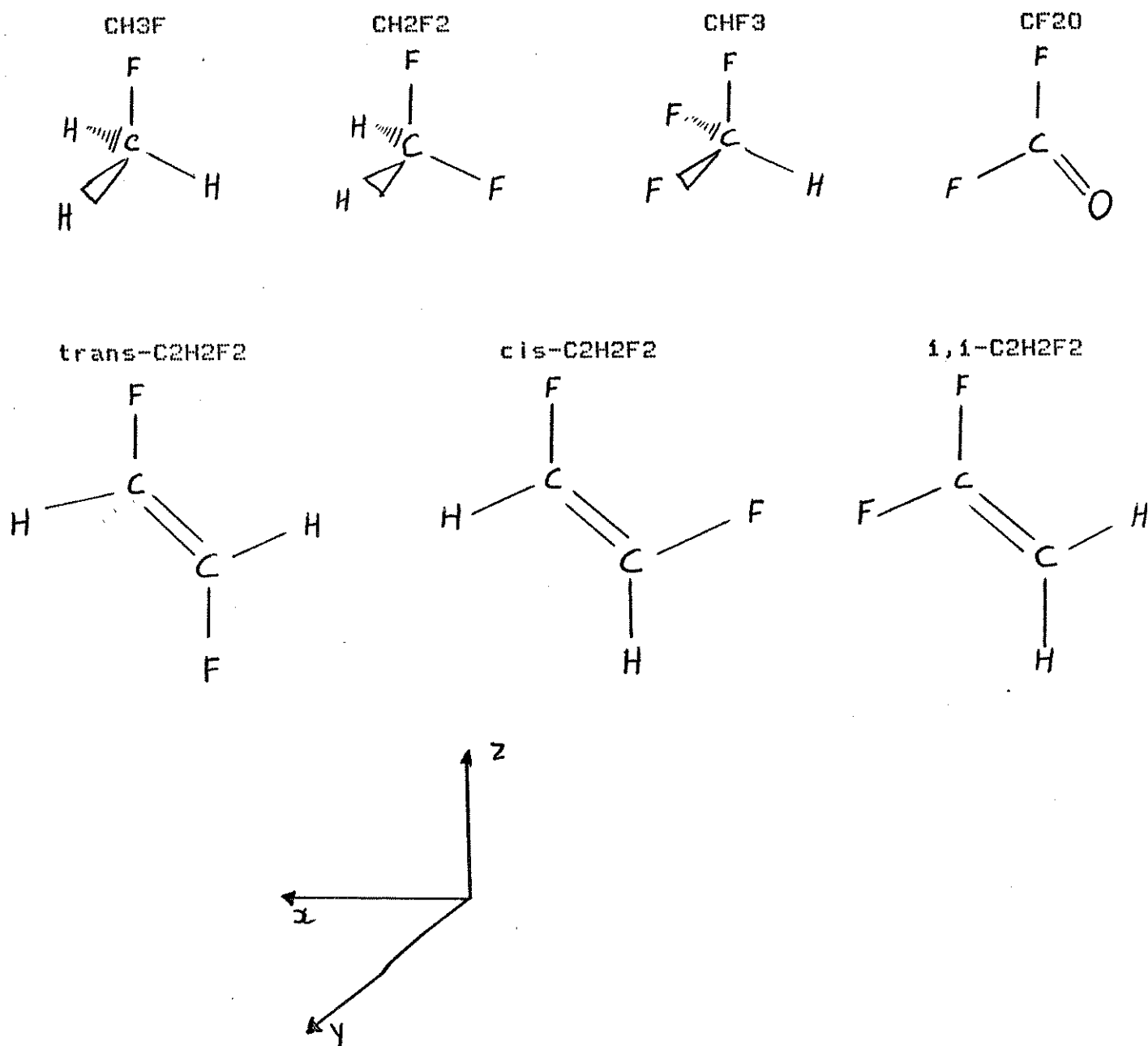
os subscritos 1 e 2 designam, respectivamente, os sistemas de coordenadas original e o novo. T é a matriz de transformação (T' é a sua transposta), cujos elementos são os cossenos entre os eixos novos e velhos. Daí o elemento T_{ij} é o cosseno do ângulo entre o i-ésimo eixo rodado e o j-ésimo eixo original.

$$\tilde{T} = \begin{pmatrix} \cos \widehat{x_1 y_2} & \cos \widehat{x_1 z_2} & \cos \widehat{x_1 x_2} \\ \cos \widehat{y_1 y_2} & \cos \widehat{y_1 z_2} & \cos \widehat{y_1 x_2} \\ \cos \widehat{z_1 y_2} & \cos \widehat{z_1 z_2} & \cos \widehat{z_1 x_2} \end{pmatrix}$$

Em outras palavras, os elementos de T são os cossenos diretores dos novos eixos fixos com relação ao sistema antigo.

figura 1

Orientação das moléculas usadas nesse trabalho



Desde que os valores numéricos dos TPA dependem da definição arbitrária dos eixos das coordenadas cartesianas usados para expressá-lo, vale a pena procurar os invariantes dos TPA; ou seja, as propriedades do tensor que não mudam quando rodados de um sistema fixo a outro.

Um destes invariantes é o próprio elemento P_{zz} do tensor polar, desde que sempre corresponde com a orientação do flúor no eixo z positivo e por isso é independente da orientação da molécula relativa ao sistema de coordenadas. A carga efetiva [10], o traço da matriz [11] e seu determinante [11] são já conhecidos como invariantes à transformações rotacionais; um quinto invariante pode ser encontrado, ao lado do traço e do determinante, nos coeficientes do polinômio característico [11] da matriz do tensor polar.

O polinômio característico é obtido da equação característica ou equação secular : $\det (P_x - \lambda E) = 0$, onde E é a matriz identidade. A equação característica é invariante com relação a transformações de similaridade [12].

Como a matriz de transformação que usamos na equação 2.5.1 é ortogonal ($T' = T^{-1}$), aquela transformação também é uma transformação de similaridade. Assim igualando as equações características de ambas matrizes P_1 e P_2 , temos que :

$$\det (P_1 - \lambda E) = \det (P_2 - \lambda E) = 0 .$$

Da equação acima, concluímos que os coeficientes do polinômio característico de uma matriz, não se altera quando esta é rodada (ou seja, quando sofre uma transformação de similaridade).

Tomando o tensor polar como :

$$\tilde{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix}$$

a sua equação característica é dada por :

$$\begin{vmatrix} P_{xx} - \lambda & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} - \lambda & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Resolvendo esse determinante, temos o polinômio característico correspondente a matriz P :

$$P(\lambda) = \lambda^3 - \text{Tr} \lambda^2 + I \lambda - D = 0$$

onde I é a quinta quantidade invariante mencionada acima, D é o determinante da matriz dos tensores e Tr é o seu traço. Esses coeficientes são chamados invariantes principais [13]. Mediante escolhas apropriadas das orientações moleculares relativa a um sistema de coordenadas (fig.1), os tensores, a serem investigados nesse trabalho, têm a forma

$$\tilde{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & 0 & P_{xz} \\ 0 & P_{yy} & 0 \\ P_{zx} & 0 & P_{zz} \end{pmatrix}$$

Para essa forma dos tensores, os invariantes têm a seguinte expressão:

1) O elemento P_{zz}

2) O traço

$$\text{Tr} = P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}$$

3) A carga efetiva

$$\xi^2 = P_{xx}^2 + P_{yy}^2 + P_{zz}^2 + P_{xz}^2 + P_{zx}^2$$

4) O determinante

$$D = P_{xx} P_{yy} P_{zz} - P_{yy} P_{xz} P_{zx}$$

5) A quantidade I

$$I = P_{xx} P_{yy} + P_{yy} P_{zz} + P_{xx} P_{zz} - P_{xz} P_{zx}$$

CAPÍTULO 3 : ÍNDICES DE SIMILARIDADE

3.1 Introdução

A mecânica quântica pode ser formulada em termos de um espaço vetorial de dimensão infinita, chamado espaço de Hilbert (H), cujos vetores são representáveis por funções complexas de variáveis reais. Para que uma função desse tipo seja um vetor em H, é necessário que o quadrado do seu módulo traduza uma função de probabilidade [14].

Nesse espaço vetorial o produto escalar de dois vetores ψ_1 e ψ_2 é representado por $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$ e é definido como :

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^* \psi_2 d\tau$$

Dois vetores em H são ortogonais quando seu produto escalar se anula :

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$$

Para funções normalizadas escritas como combinação linear de uma mesma base no espaço de Hilbert, o produto escalar e o módulo da diferença entre vetores, podem servir como critério para mostrar a proximidade destas funções entre si. Quanto mais perto da unidade o produto escalar ou mais próximo de zero o módulo da diferença entre dois vetores, mais semelhantes serão as funções comparadas.

Partindo desse critério, pensamos em estudar a similaridade de uma mesma ligação química ou átomo, em diferentes moléculas.

Como os orbitais moleculares, encontrados por meio dos métodos de Hartree-Fock são deslocalizados, é necessário localizá-los para que as combinações lineares obtidas se restrinjam, apenas, aos orbitais atômicos dos átomos participantes da ligação de interesse, ou, em outras palavras, a mesma base no espaço de Hilbert.

Trabalhando sempre com os mesmos orbitais atômicos para todas as moléculas, podemos usar os critérios mencionados acima, para verificar se o método usado neste estudo (CNDO) [15], realmente, fornece parâmetros que são consistentes com nossas idéias sobre as similaridades entre moléculas de um conjunto de treinamento.

Para moléculas onde o tensor polar atômico (TPA) é conhecido, podemos comparar similaridades experimentais e teóricas. Se as similaridades calculadas com esta teoria refletem bem os resultados experimentais, podemos justificar a aplicação do método de transferência por semelhança nas moléculas, usando dados experimentais e teóricos.

3.2 Localização

Os orbitais moleculares, tais como são obtidos nos cálculos semi-empíricos e 'ab initio', não apresentam grande conveniência para alguns ramos da química, pois não se adequam às noções de ligação química, pares isolados, etc.

Para facilitar a visualização destes conceitos clássicos, submete-se os orbitais moleculares obtidos a transformações unitárias que os tornem localizados [16].

$$Y_k(x) = \sum_{i=1}^N U_i(x) T_{ik}$$

$$\sum_i T_{ik} T_{ij} = \sum_i T_{ji} T_{ki} = \delta_{jk}$$

$$\int U_i(x) U_k(x) dV = \delta_{ik}$$

onde T_{ik} são elementos da matriz unitária T , que transformam os orbitais moleculares $U_i(x)$ em orbitais moleculares localizados $Y_k(x)$.

Essas transformações lineares não alteram a função de onda total da molécula, nem sua matriz densidade, cujos elementos são representados por :

$$\rho(x) = 2 \sum_n U_n^2(x) \quad \text{ou} \quad \rho(x) = 2 \sum_n Y_n^2(x)$$

$$\rho(x, x') = 2 \sum_n U_n(x) U_n(x') = 2 \sum_n Y_n(x) Y_n(x')$$

A energia calculada da função de onda total pode ser fracionada em 3 parcelas :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = H + C - X$$

onde H é a energia monoelétrica dada por :

$$H = 2 \sum_n \langle U_n | \hat{h} | U_n \rangle = 2 \sum_n \langle Y_n | \hat{h} | Y_n \rangle.$$

A parte coulombiana da energia de repulsão eletrônica é representada por C :

$$C = 2 \sum_n \sum_m [U_n^2 | U_m^2] = 2 \sum_n \sum_m [Y_n^2 | Y_m^2]$$

onde a notação [1] representa uma integral, que está exemplificada abaixo para duas funções f e g :

$$[f|g] = \int dV_1 \int \frac{f(x_1)g(x_2)}{|x_1 - x_2|} dV_2$$

A parte de troca da energia de repulsão X é dado por

$$X = \sum_n \sum_m [U_n U_m | U_n U_m] = \sum_n \sum_m [\gamma_n \gamma_m | \gamma_n \gamma_m]$$

Dentre as várias transformações unitárias, que podem ser aplicadas aos orbitais moleculares para obter a localização, destacamos a de Edmiston e Ruedenberg [17], que maximiza a repulsão eletrônica intraorbital ao mesmo tempo em que minimiza a energia de repulsão interorbital,

$$(C - X) = \underbrace{\sum_n [U_n^2 | U_n^2]}_{\text{repulsão intraorbital}} + \underbrace{\sum_n \sum_{n \neq m} (2 [U_n^2 | U_m^2] - [U_n U_m | U_n U_m])}_{\text{repulsão interorbital}}.$$

O critério de localização consiste em maximizar a soma dos elementos da diagonal das integrais de repulsão, $L = \sum_n [U_n^2 | U_n^2]$.

Por uma escolha apropriada dos orbitais moleculares, a interação de troca interorbital pode ser reduzida a zero

$$\sum_n \sum_{n \neq m} [\gamma_n \gamma_m | \gamma_n \gamma_m] = 0$$

As novas funções γ_n são os orbitais moleculares localizados (OML) que estamos procurando.

Com o processo de localização, é possível associar uma determinada ligação química com um ou mais OML. Sendo assim, consegue-se comparar orbitais moleculares correspondentes ao mesmo tipo de ligação química, situado em diferentes moléculas.

A função de onda dos orbitais moleculares é uma combinação linear das funções de onda dos orbitais atômicos :

$$\Psi = \sum c_i \phi_i$$

onde Ψ é o orbital molecular, ϕ_i é o i-ésimo orbital atômico e C_i seu coeficiente.

No caso da localização, essa combinação linear envolve apenas as funções de onda correspondentes aos átomos da ligação; portanto o produto escalar destes OML, da mesma ligação química de diferentes moléculas, serve como parâmetro para medir a similaridade relativa entre essas ligações. Quanto mais próximo da unidade, mais similar a ligação prevista pela química quântica.

3.3 Cálculos

No nosso trabalho, utilizamos os OML, para o estudo comparativo da ligação C-F e dos pares isolados do flúor em várias moléculas.

$$\begin{aligned} \Psi_{OML} = & C_1 \phi_{2s}(C) + C_2 \phi_{2p_x}(C) + C_3 \phi_{2p_y}(C) + C_4 \phi_{2p_z}(C) + C_5 \phi_{2s}(F) + \\ & + C_6 \phi_{2p_x}(F) + C_7 \phi_{2p_y}(F) + C_8 \phi_{2p_z}(F) + \text{contribuições} \\ & \text{menores.} \end{aligned}$$

As funções $\phi_{2s}(C)$, $\phi_{2p_x}(C)$, $\phi_{2p_y}(C)$, $\phi_{2p_z}(C)$, $\phi_{2s}(F)$, $\phi_{2p_x}(F)$, $\phi_{2p_y}(F)$ e $\phi_{2p_z}(F)$ são os orbitais atômicos do tipo Slater 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z do carbono e flúor respectivamente.

Como o processo de localização é iterativo, a redução das contribuições menores a zero implicaria em tempo computacional muito grande, por isso truncamos as funções de onda dos OML, quando o valor dessas contribuições não mais afetavam nossos cálculos.

Desse modo, os OML que usamos nos cálculos envolveram apenas a combinação de 4 orbitais atômicos do carbono e 4 orbitais atômicos do flúor. Isto equivale a trabalhar num sub-espaco que é comum a todas moléculas estudadas. Com o truncamento, é necessário renormalizar os OML obtidos.

Para cada composto estudado, temos um conjunto de 4 orbitais moleculares localizados, referentes aos 3 pares isolados do flúor e a ligação C-F.

O produto escalar do OML da molécula A Ψ_A pelo OML da molécula B Ψ_B é dado por :

$$\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_A \Psi_B d\tau$$

como $\Psi_A = \sum_{i=1}^8 a_i \phi_i$, $\Psi_B = \sum_{i=1}^8 b_i \phi_i$ e $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$

então $\langle \Psi_A | \Psi_B \rangle = \langle \sum a_i \phi_i | \sum b_j \phi_j \rangle = \sum_{i=1}^8 a_i b_i$

onde ϕ_i e ϕ_j são membros ortonormais do mesmo conjunto de base.

Mostramos, pela dedução abaixo, que o somatório $\sum_{i=1}^2 a_i b_i$ é igual ou menor que um.

$$\Delta^2 = \sum (a_i - b_i)^2 \geq 0$$

$$\Delta^2 = \sum (a_i^2 + b_i^2 - 2a_i b_i) \geq 0$$

$$\Delta^2 = \sum a_i^2 + \sum b_i^2 - 2 \sum a_i b_i \geq 0$$

$$\Delta^2 = 1 + 1 - 2 \sum a_i b_i = 2(1 - \sum a_i b_i) \geq 0$$

portanto $\sum a_i b_i \leq 1$

Somente quando $a_i = b_i$, para todos os valores de i , é que o somatório se torna igual a unidade.

O módulo da diferença (Δ) entre dois vetores é dado por :

$$|\psi_A - \psi_B| = \Delta = [\sum (a_i - b_i)^2]^{1/2}$$

$$\Delta = [2(1 - \sum a_i b_i)]^{1/2}$$

Para vetores idênticos ($a_i = b_i$ para todo i), o valor do módulo da diferença é nulo.

3.4 Resultados

Foram estudados 4 grupos de moléculas para testar a capacidade da teoria CNDO-DML em refletir semelhanças entre as ligações C-F. Estes grupos foram escolhidos porque, a química destes compostos é bastante conhecida, e, qualitativamente, os químicos têm idéias bem fundamentadas sobre as similaridades químicas existentes.

3.4.1 Fluormetanos : CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ e CF₄

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 3.1 e 3.2, que trazem, respectivamente, o módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F das moléculas dos fluormetanos e o produto escalar destes vetores, observa-se que, a medida que se substitui os hidrogênios por flúor na molécula, diminui a similaridade com a ligação C-F do CH₃F, concordando com o esperado pela intuição química. A menor similaridade encontrada na estrutura eletrônica das ligações C-F é entre o CH₃F e CF₄ (0,092).

Os valores que aparecem como módulo da diferença do próprio vetor (elementos diagonais da tabela 3.1), apenas refletem a aproximação feita quando truncamos e renormalizamos os orbitais localizados (erros de arredondamento). Esses valores foram mantidos para que possamos avaliar até onde podemos ir na confiabilidade destes dados.

A tabela 3.2 apresenta conclusões análogas às obtidas na tabela 3.1, pois apresentamos o produto escalar daqueles vetores.

Nesse grupo, temos a seguinte ordem (veja tabelas 3.1 e 3.2) :

$$[1,2] < [3,4] < [2,3] \approx [1,3] < [2,4] < [1,4].$$

Essa ordem, em grande parte, já era esperada por nossa intuição química. Também esperavamos uma maior diferença entre os pares [2,3] e [1,3] (0,066 / 0,061), o que não ocorreu.

Tabela 3.1 - Módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F das moléculas de fluormetanos(*)

	1	2	3	4
1	0,00000	0,03768	0,06553	0,09180
2		0,00000	0,06108	0,07250
3			0,00012	0,04499
4				0,00017

(*) 1- CH₃F 2- CH₂F₂ 3- CHF₃ 4-CF₄

Tabela 3.2 - Produto escalar entre vetores correspondentes à ligação C-F das moléculas dos fluormetanos(*)

	1	2	3	4
1	1,00000	0,99929	0,99785	0,99579
2		1,00000	0,99813	0,99737
3			1,00000	0,99899
4				1,00000

(*) 1- CH₃F 2- CH₂F₂ 3- CHF₃ 4-CF₄

Os resultados das tabelas 3.1 e 3.2 foram obtidos usando-se as geometrias experimentais encontradas na literatura (apêndice II).

As pequenas diferenças no comprimento das ligações C-F desses compostos, não afetam o rigor dos cálculos, pois o módulo do vetor correspondente à ligação C-F (espaço 8-dimensional), não tem o mesmo significado físico do comprimento da ligação C-F nesses compostos (espaço unidimensional).

Examinamos a possibilidade de utilização um comprimento padrão para a ligação C-F ($1,36 \text{ \AA}$), para o caso de não dispormos dos valores experimentais. Pela tabela 3.3, que traz o módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação padrão C-F, quando comparada com a tabela 3.1, verificamos que não houve diferenças significativas.

Tabela 3.3 - Módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação padrão C-F ($1,36 \text{ \AA}$) das moléculas dos fluormetanos(*)

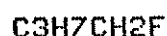
	1	2	3	4
1	0,00017	0,03466	0,05836	0,08940
2		0,00012	0,06006	0,07269
3			0,00017	0,04452
4				0,00012

(*) 1- CH₃F 2- CH₂F₂ 3- CHF₃ 4-CF₄

A pequena diferença encontrada na ordem de "proximidade" da ligação C-F, para os resultados apresentados na tabela 3.1, quando comparados com a tabela 3.3, é que, usando-se a geometria padrão (tabela 3.3), temos uma semelhança maior entre as ligações C-F de CH₃F e CHF₃ [1,3], que entre CH₂F₂ e CHF₃ [2,3], sendo exatamente o inverso do que se observa na tabela 3.1. Entretanto os dois valores ([1,3] e [2,3]) são muito próximos, tanto na tabela 3.1 (0,066 / 0,061), quanto na tabela 3.3 (0,058 / 0,060). Em qualquer caso, isso mostra que alguma cautela deve ser usada na interpretação quantitativa desses resultados, pois foram obtidos com o método CNDO.

Nos cálculos subsequentes, adotamos sempre a geometria experimental (apêndice II).

3.4.2 Fluormetanos substituídos : CH_3F , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$



Analizamos ainda os efeitos da substituição de 1 hidrogênio do CH_3F por metil, etil e propil na ligação C-F. Nas tabelas 3.4a e 3.4b apresentamos, respectivamente, o módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F das moléculas dos fluormetanos substituídos e o produto escalar destes vetores.

Os compostos substituídos apresentam grande similaridade entre si, com respeito a ligação C-F (0,004, 0,004 e 0,008), e, diferenças da mesma ordem de grandeza quando comparados com o CH_3F (0,013, 0,017 e 0,010). Sendo assim, conclui-se que a influência preponderante se deve à substituição no átomo diretamente ligado ao carbono da ligação.

TABELA 3.4

Tabela 3.4 a - Módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F das moléculas dos fluormetanos substituídos(*)

	1	2	3	4
1	0,00000	0,01272	0,01664	0,01001
2		0,00012	0,00447	0,00419
3			0,00000	0,00781
4				0,00000

(*) 1- H 2- CH_3 3- C_2H_5 4- C_3H_7

Tabela 3.4 b - Produto escalar entre vetores correspondentes
à ligação C-F das moléculas dos fluormetanos
substituídos(*)

	1	2	3	4
1	1,00000	0,99992	0,99986	0,99995
2		1,00000	0,99999	0,99999
3			1,00000	0,99997
4				1,00000

(*) 1- H 2- CH₃ 3- C₂H₅ 4- C₃H₇

3.4.3 Fluoretilenos : C₂H₃F, Cis-C₂H₂F₂, Trans-C₂H₂F₂, 1,1-C₂H₂F₂ e C₂F₄

Conforme a tabela 3.5a, que traz o módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F dos fluoretilenos, a maior proximidade entre os pontos que representam as ligações C-F desse grupo, esta entre os compostos cis e trans (0,008), como era naturalmente esperado, porque o ambiente eletrônico da ligação C-F, nesses isômeros, são praticamente iguais. A evidência que apoia esse resultado, está nos valores dos tensores polares do cis e trans, que são praticamente iguais, tanto seus valores experimentais, quanto os valores obtidos teoricamente, usando os métodos de orbitais moleculares MNDO e 'ab initio' [18].

A ligação C-F do C_2H_3F assemelha-se muito ao cis (0,014) e trans $C_2H_2F_2$ (0,018), pois esses compostos diferem apenas pela substituição de 1 hidrogênio por 1 flúor num carbono vizinho àquele da ligação estudada. No caso onde a substituição foi no próprio carbono da ligação (C_2H_3F e 1,1- $C_2H_2F_2$), a proximidade entre os pontos para as ligações C-F destes compostos foi menor (0,028).

A maior distância entre os pontos que representam as ligações C-F desse grupo foi entre o 1,1- $C_2H_2F_2$ e o cis/trans- $C_2H_2F_2$ (0,035), pois eles diferem pela substituição de 1 hidrogênio por 1 flúor, tanto no carbono da ligação, quanto no carbono vizinho.

Os compostos C_2F_4 e 1,1- $C_2H_2F_2$ diferem pela substituição de 2 hidrogênios por 2 flúor no carbono vizinho da ligação, por isso, o módulo da diferença entre os vetores da ligação C-F, nesses dois compostos (0,027), é quase o dobro do encontrado para os compostos C_2H_3F e cis- $C_2H_2F_2$ (0,014), que diferem pela substituição de 1 hidrogênio por 1 flúor.

Nesse grupo, temos a seguinte ordem (veja tabela 3.5): -

$$[2,3] < [1,2] \approx [1,3] < [3,5] \approx [2,5] \approx [4,5] \approx [1,4] \approx [1,5]$$

Para alguns desses resultados existe uma vasta argumentação química que pode ser usada para explicá-los, para outros, no entanto, ainda não temos explicações plausíveis, contudo, para os nossos objetivos, é suficiente que esses resultados não estejam em contradição com aquilo que sabemos sobre os fluoretilenos. Ainda mais que não poderíamos ter uma concordância perfeita com aquilo que esperaríamos baseados em dados experimentais, já que a teoria CNDO foi a primeira teoria extensivamente usada para cálculos de química quântica para elétrons σ e π para moléculas.

TABELA 3.5

Tabela 3.5 a - Módulo da diferença entre vetores correspondentes
à ligação C-F dos fluoretilenos(*)

	1	2	3	4	5
1	0,00000	0,01438	0,01886	0,02811	0,02934
2		0,00000	0,00848	0,03477	0,02616
3			0,00012	0,03467	0,02510
4				0,00000	0,02677
5					0,00000

(*) 1) C₂H₃F 2) cis-C₂H₂F₂ 3) trans-C₂H₂F₂ 4) 1,1-C₂H₂F₂ 5) C₂F₄

Tabela 3.5 b - Produto escalar entre vetores correspondentes
à ligação C-F dos fluoretilenos(*)

	1	2	3	4	5
1	1,00000	0,99990	0,99982	0,99960	0,99957
2		1,00000	0,99996	0,99940	0,99966
3			1,00000	0,99940	0,99969
4				1,00000	0,99964
5					1,00000

(*) 1) C₂H₃F 2) cis-C₂H₂F₂ 3) trans-C₂H₂F₂ 4) 1,1-C₂H₂F₂ 5) C₂F₄

3.4.4 Fluorcompostos : CHF₀, CF₂O e CF₂S

Como mostra a tabela 3.6a, que traz o módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F do CHF₀, CF₂O e CF₂S, o efeito da substituição de 1 flúor por 1 hidrogênio no carbono da ligação C-F (0,035), é diferente do encontrado entre os fluoretilenos (0,028).

A maior diferença entre os vetores correspondentes à ligação C-F (0,056), pode ser devido às imperfeições no método CNDO, especialmente porque os orbitais "d" são usados para determinar os OML no F₂CS. Também devido a isso, a proximidade da ligação C-F no CHF₀ e CF₂S (0,035), não pode ser vista com tanto rigor.

TABELA 3.6

Tabela 3.6 a - Módulo da diferença entre vetores correspondentes à ligação C-F dos fluorcompostos(*)

	1	2	3
1	0,00000	0,03477	0,03460
2		0,00000	0,05617
3			0,00012

(*) 1) HFCO

2) F₂CO

3) F₂CS

Tabela 3.6 b - Produto escalar entre vetores correspondentes
à ligação C-F dos fluorcompostos

	1	2	3
1	1,00000	0,99941	0,99940
2		1,00000	0,99842
3			1,00000
(*) 1) HFCO 2) F2CO 3) F2CS			

3.5 Conclusão :

Qualitativamente, os resultados obtidos com os coeficientes dos OML, para a maioria dos casos, estão de acordo com nossa intuição química sobre as similaridades entre as ligações C-F. Os cálculos com OML prevêem ligações C-F muito similares para o cis e trans-C₂H₂F₂, concordando com o fato de que, dentro do erro experimental, os tensores polares do flúor são iguais nessas moléculas. Por isso, achamos viável a tentativa de usar coeficientes de OML das funções de onda CNDO, calculado para a geometria de equilíbrio da molécula, na previsão de tensores polares.

CAPÍTULO 4 : TRANSFERÊNCIA POR SEMELHANÇA

4.1 Introdução

Na tentativa de estimar propriedades moleculares, cuja medida experimental é difícil ou até, em alguns casos, impossível, os químicos teóricos e experimentais lançam mão da transferência de parâmetros moleculares de sistemas semelhantes ao que se deseja prever.

Nesse procedimento, supõe-se que os parâmetros a serem transferidos são constantes e independentes do ambiente eletrônico da molécula de origem e daquela para a qual serão transferidos. As eventuais discordâncias ficam por conta das diferenças químicas entre o sistema do qual foi obtido o parâmetro e aquele sistema para o qual ele foi transferido.

Vários são os exemplos de transferência : polarizabilidades atômicas são utilizadas para calcular polarizabilidade molecular [1]; valores tabelados de energia de ligação, obtidos das médias dos valores de uma mesma família de moléculas, com dados termodinâmicos conhecidos, são usados para calcular valores de energias internas e entalpias para outras moléculas [19]; ângulos e distâncias padrões são utilizadas na previsão de geometrias das moléculas cujos os dados estruturais são incompletos [19]; constantes de força das moléculas, que se tem dados de frequências fundamentais, são transferidos às moléculas para as quais as observações experimentais são difíceis, ou também quando as atribuições de bandas são incertas [20].

Um exemplo das limitações desse procedimento de transferência, ocorre para as moléculas que exibem efeitos de deslocalização da ligação dupla, tais como as que apresentam ligação dupla carbono-carbono conjugadas. Isto é esperado já que, parâmetros eletrônicos e termodinâmicos calculados, usando ligação dupla isolada, raramente concordam com os valores obtidos para a ligação dupla de sistemas conjugados.

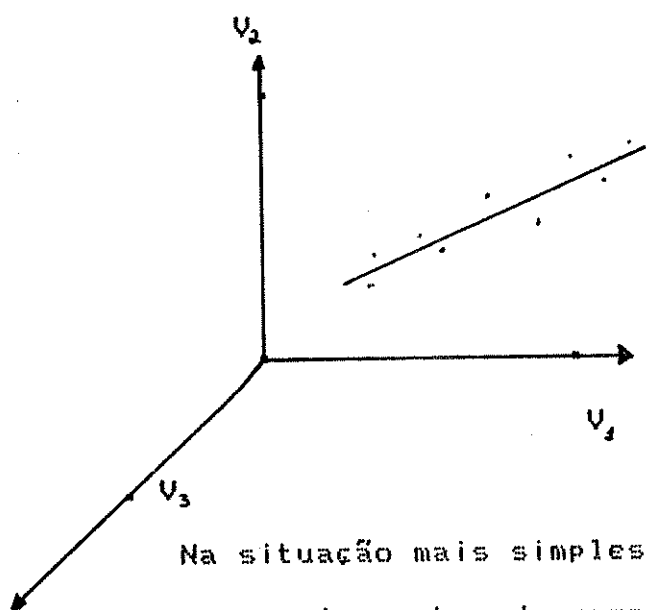
4.2 Transferência por semelhança

No nosso trabalho, usamos um tratamento de estatística multivariada para a transferência de parâmetros moleculares. Em vez de supor que um parâmetro tem um mesmo valor, para um grupo de moléculas semelhantes, nós permitimos suas variações particulares, construindo um modelo de similaridade entre os membros do grupo.

O método que empregamos está baseado na análise do componente principal [21], onde uma transferência simples de parâmetros pode ser representada por um modelo de componente principal de ordem zero, e as variações nos parâmetros, para diferentes ambientes moleculares, são descritos pelo aumento do número de componentes principais incluídos no modelo. O número de componentes necessários, para se obter resultados aceitáveis quantitativamente, é determinado pela complexidade na estrutura dos dados a serem tratados.

A transferência por semelhança de parâmetros moleculares supõe, apenas, que os parâmetros das moléculas de referência são similares aqueles esperados para a molécula cujas propriedades são avaliadas.

No diagrama abaixo é mostrado como isto ocorre no espaço tridimensional para variáveis gerais, que podem ser de origem teórico ou experimental. Cada ponto representa um átomo ou molécula com suas variáveis correspondentes V_i , que são os parâmetros em estudo para esses átomos ou moléculas.



eixo fornecido pelo ajuste dos mínimos quadrados.

Na situação mais simples, os pontos podem ser representados por uma reta ou eixo, chamado componente principal. Outros modelos, empregando mais do que uma componente principal, podem ser usados se a estrutura dos dados é mais complexa. A variação, nos valores das variáveis (ou parâmetros), pode ser medida pelos diferentes valores das projeções dos pontos nos eixos das componentes principais.

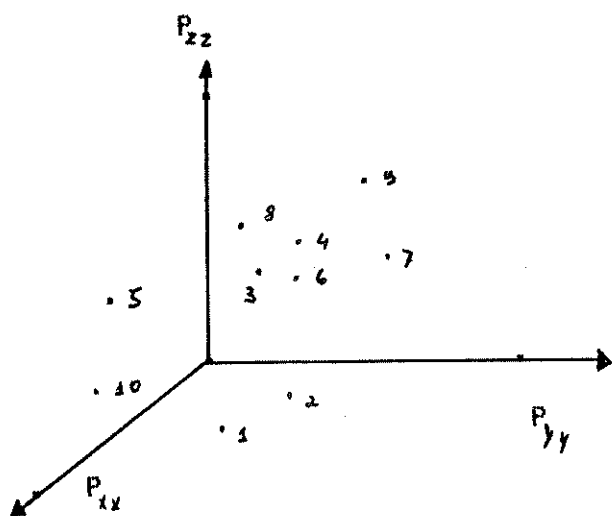
Uma medida das variações, nos valores das projeções das componentes principais dos parâmetros experimentais, pode ser obtida de cálculos teóricos, desde que, estes cálculos consigam refletir bem as similaridades (ou diferenças) entre valores de parâmetros para as diferentes moléculas. Nesse caso, os valores teóricos podem ser usados para obter estimativas de valores de parâmetros experimentais, que, naturalmente, já refletem as similaridades ou diferenças nos ambientes químicos das moléculas em estudo.

Como o estudo sobre as similaridades, usando a teoria CNDO, foi razoavelmente bem sucedida, utilizamos esta teoria na determinação de valores experimentais por transferência por semelhança.

4.3 Modelo da componente principal aplicada a tensores polares

Os tensores polares podem ser imaginados como pontos no espaço n -dimensional e seus elementos correspondem ao valor das coordenadas dos pontos nesse espaço. Como o tensor é uma matriz 3×3 , no máximo temos um espaço de 9 dimensões, nesse caso, todos os elementos do tensor são diferentes de zero. Para moléculas pequenas, com alguma simetria, normalmente é possível de expressar o tensor polar com um número menor de elementos. Para as moléculas que usamos, os tensores polares do flúor estão representados num espaço de 5 dimensões, correspondendo aos elementos da diagonal do tensor (P_{xx} , P_{yy} e P_{zz}) e mais os elementos P_{xz} e P_{zx} .

Para melhor compreensão, representamos 10 moléculas hipotéticas cujos tensores contêm apenas elementos diagonais (espaço tridimensional).



Os pontos que estão mais próximos, formando um agrupamento, representam tensores polares similares. Um critério matemático para caracterizar um agrupamento pode ser a distância euclidiana entre esses pontos (cap.1). Quando os tensores polares estão suficientemente próximos, então, o agrupamento deles pode ser representado adequadamente por um modelo de similaridade linear [22]. Podemos comparar esse procedimento com o truncamento dos termos de ordem superior, numa série de Taylor, que não é prejudicial aos cálculos de momento dipolar para pequenos deslocamentos a partir da geometria de equilíbrio [6].

No modelo de similaridade mais simples, cada elemento do tensor polar é substituído pela sua média, calculada com todos os tensores que formam o conjunto das moléculas de referência. Esse caso é descrito pelo modelo da componente principal de ordem zero [23].

$$P_{k,\sigma\gamma} = \bar{P}_{\sigma\gamma} + e_{k,\sigma\gamma} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad \sigma, \gamma = x, y \text{ ou } z$$

onde $P_{k,\sigma\gamma} = \partial P_{\sigma} / \partial \gamma_k$ para o k-ésimo tensor polar do conjunto e $\bar{P}_{\sigma\gamma}$ é a média de todos os elementos $P_{\sigma\gamma}$:

$$\bar{P}_{\sigma\gamma} = \frac{1}{n} \sum_k \frac{\partial P_{\sigma}}{\partial \gamma_k}$$

sendo n o número de tensores semelhantes.

Os resíduos $e_{k,\sigma\gamma}$ surgem da diferença entre o valor do elemento do tensor polar $P_{k,\sigma\gamma}$ e sua média no conjunto $\bar{P}_{\sigma\gamma}$. A matriz dos resíduos contém os erros experimentais e de modelagem, e nos dão uma idéia de quanto o modelo se ajusta aos dados experimentais. Do ponto de vista geométrico, esse modelo de ordem zero corresponde a um único ponto no espaço m-dimensional. Os resíduos podem ser usados para determinar uma região de confiança em torno desse ponto, como mostrado na figura 4.1.

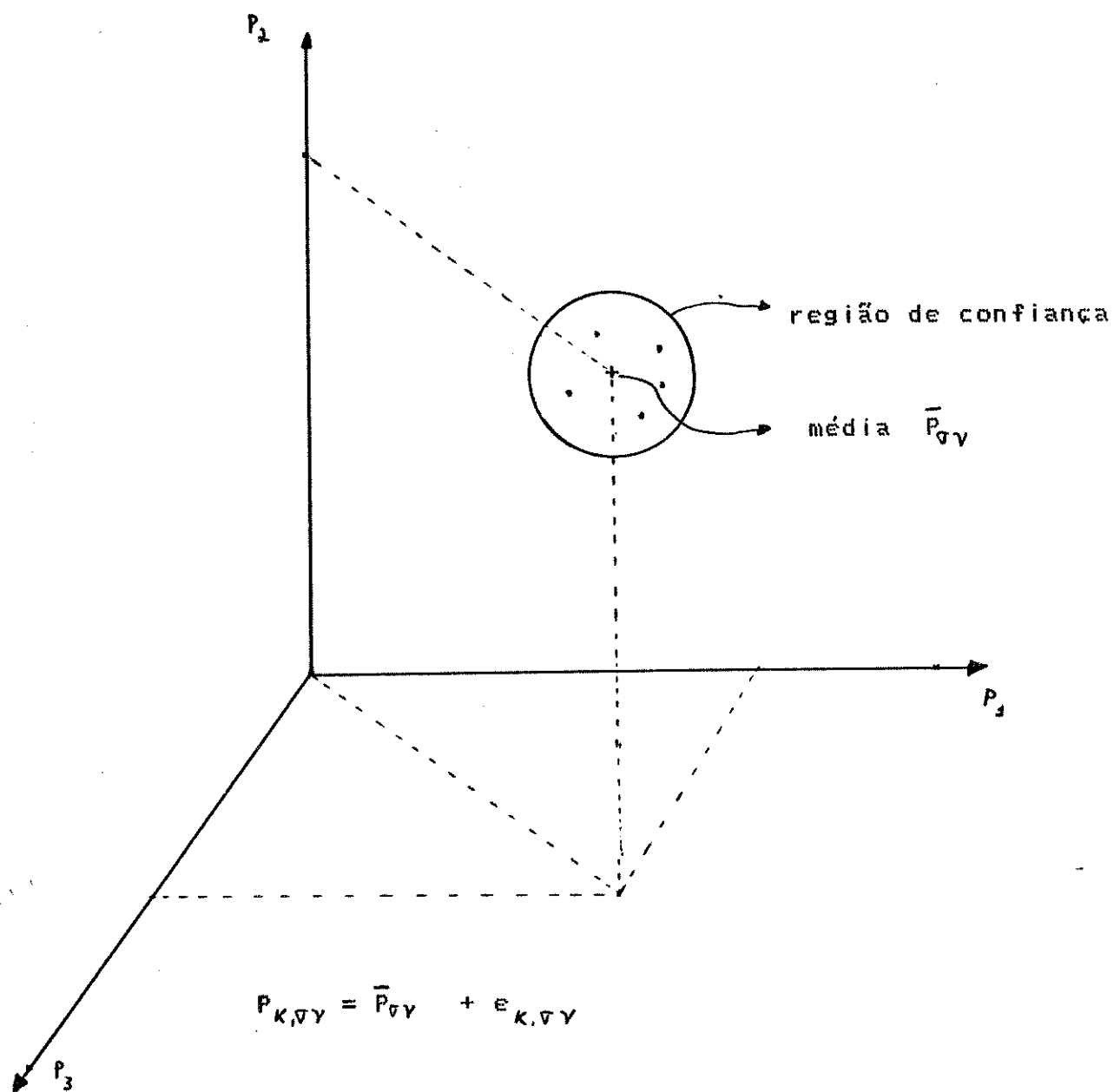


FIGURA 4.1

Os pontos representativos de todos os tensores, que pertencem ao mesmo modelo de similaridade [23], estão nessa região de confiança. Num espaço m-dimensional, esta região corresponde a uma hiperesfera (para $m = 3$: esfera; $m = 2$: círculo). O modelo SIMCA (Similarity Modelling by Class Analogy) usa esta região para classificação [22].

A transferência direta, que corresponde ao nosso modelo de ordem zero, pressupõe que o tensor polar, para o átomo que está sendo estudado, é equivalente a uma média de tensores polares com ambientes eletrônicos semelhantes.

Vale a pena enfatizar, que o modelo de similaridade de ordem zero, não permite variações dos parâmetros de uma molécula para outra, pois a média de cada um desses parâmetros é a mesma para todas moléculas que estão neste modelo.

Em geral, devido ao número reduzido de dados disponíveis, prefere-se utilizar, no lugar da média, o tensor polar de uma molécula de referência e transferi-lo diretamente a outra. Por exemplo, o tensor polar do flúor no fluoreto de metila, que é bem conhecido experimentalmente, tem sido frequentemente escolhido para previsão de intensidades de outras moléculas contendo flúor, tais como : SF₆, UF₆ e UF₅ [24].

A inclusão de uma componente principal (modelo de 1ª ordem) dá maior flexibilidade ao modelo, pois permite a variação dos parâmetros de uma molécula para outra. O modelo de uma componente principal é dado pela equação :

$$P_{K, \gamma \nu} = \bar{P}_{\gamma \nu} + t_k b_{\gamma \nu} + e_{K, \gamma \nu} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad \gamma, \nu = x, y \text{ ou } z.$$

O elemento σ_Y do k-ésimo átomo é representado pela média $\bar{P}_{\sigma Y}$ mais um produto $t_k b_{k, \sigma Y}$, calculado para diminuir o novo resíduo $e_{k, \sigma Y}$. Na terminologia da análise das componentes principais (CP), as grandezas $b_{k, \sigma Y}$ são os pesos das diferentes variáveis $P_{\sigma Y}$ e determinam a orientação do eixo da componente principal (CP) em relação ao sistema inicial de coordenadas.

De acordo com o critério dos mínimos quadrados, que corresponde a minimização dos resíduos $\sum (e_{k, \sigma Y})^2$, o eixo CP é aquele que contém a variância máxima, e portanto, melhor representa os dados. Os t_k , chamados escores (do inglês : 'scores'), são os resultados numéricos das projeções, no eixo CP, dos pontos correspondentes aos tensores polares. Quanto mais semelhantes são os tensores polares atômicos, mais semelhante são seus escores.

Baseado nos resíduos, podemos construir uma região de confiança, em torno da componente principal, que corresponde a um hipercilindro no espaço m-dimensional. Para $m = 3$, esta região é um cilindro como mostrado na figura 4.2; se o ponto correspondente a uma molécula que não faz parte do conjunto de referência usado para fazer o modelo, encontra-se dentro desta região de confiança, esperamos que o modelo da componente principal correspondente, seja adequado para descrever os parâmetros desta molécula.

Se a matriz dos resíduos ainda é grande, significa que o modelo de uma componente não é suficiente para dar uma representação satisfatória dos dados experimentais. Por isso, recorre-se ao modelo de duas componentes, no qual cada ponto é representado por dois escores :

$$P_{k, \sigma Y} = \bar{P}_{\sigma Y} + t_{k1} b_{1, \sigma Y} + t_{k2} b_{2, \sigma Y} + e_{k, \sigma Y} \quad k = 1, 2, \dots, n$$

$$Y, Y = x, y \text{ ou } z .$$

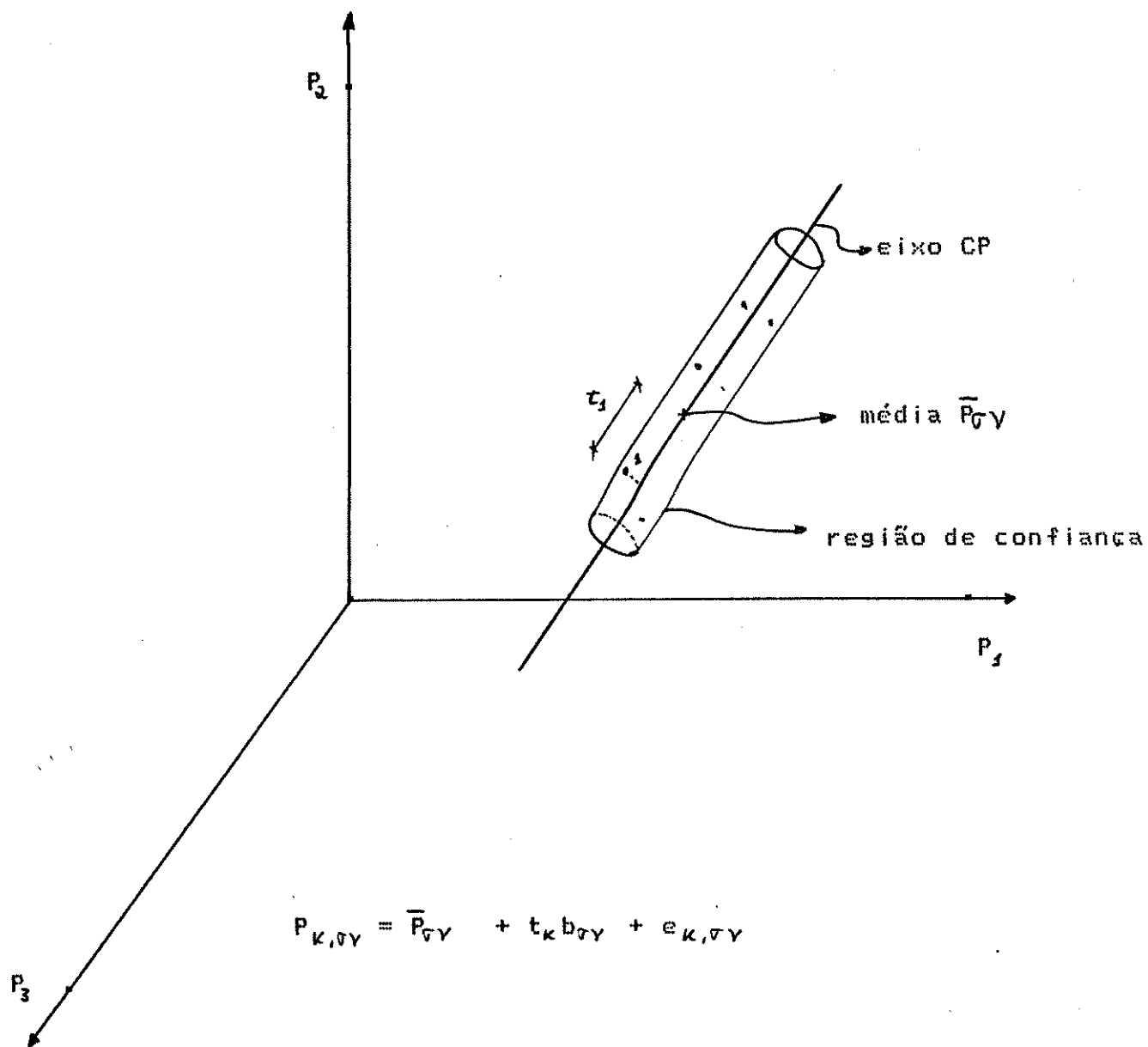


FIGURA 4.2

A segunda componente principal é ortogonal a primeira e contém a máxima variância restante. A sua orientação é dada pelos coeficientes $b_{2,\sigma\gamma}$. O escore do k-ésimo tensor polar, para o segundo eixo, é dado por t_{k2} e a região de confiança, nesse caso, é um paralelepípedo para $m = 3$ (figura 4.3) e um hiper-paralelepípedo para $m > 3$.

Em geral, os resíduos $e_{k,\sigma\gamma}$ decrescem à medida que mais componentes são adicionados ao modelo; outros CP podem ser introduzidos até que os dados sejam representados adequadamente. Quanto mais complicada é a estrutura dos dados, maior é o número de CP necessários para diminuir os resíduos até as dimensões do erro experimental.

Para o caso geral, em que a expansão é levada até a A-ésima componente principal, as equações têm a seguinte forma :

$$P_{k,\sigma\gamma} = \bar{P}_{\sigma\gamma} + \sum_{\alpha=1}^A t_{k\alpha} b_{\alpha,\sigma\gamma} + e_{k,\sigma\gamma} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (4.3.1)$$

$$\sigma, \gamma = x, y \text{ ou } z$$

os escores $t_{k\alpha}$, para cada conjunto de tensores polares, são tomados como medidas do grau de similaridade entre os membros do conjunto. O número A de componentes considerados no modelo pode ser determinado estatisticamente por meio do método "cross validation" [25]; um modelo é considerado adequado, quando os resíduos contém erros de modelagem pequenos, ou seja, quando eles refletem essencialmente o erro experimental.

O primeiro e mais importante passo na análise de componentes principais consiste em decidir que tensores polares atômicos são suficientemente semelhantes para serem incluídos no modelo. Para isso pode ser utilizado argumentos químicos; por exemplo, os tensores polares do flúor podem ser colocados em uma categoria diferente dos tensores polares do carbono.

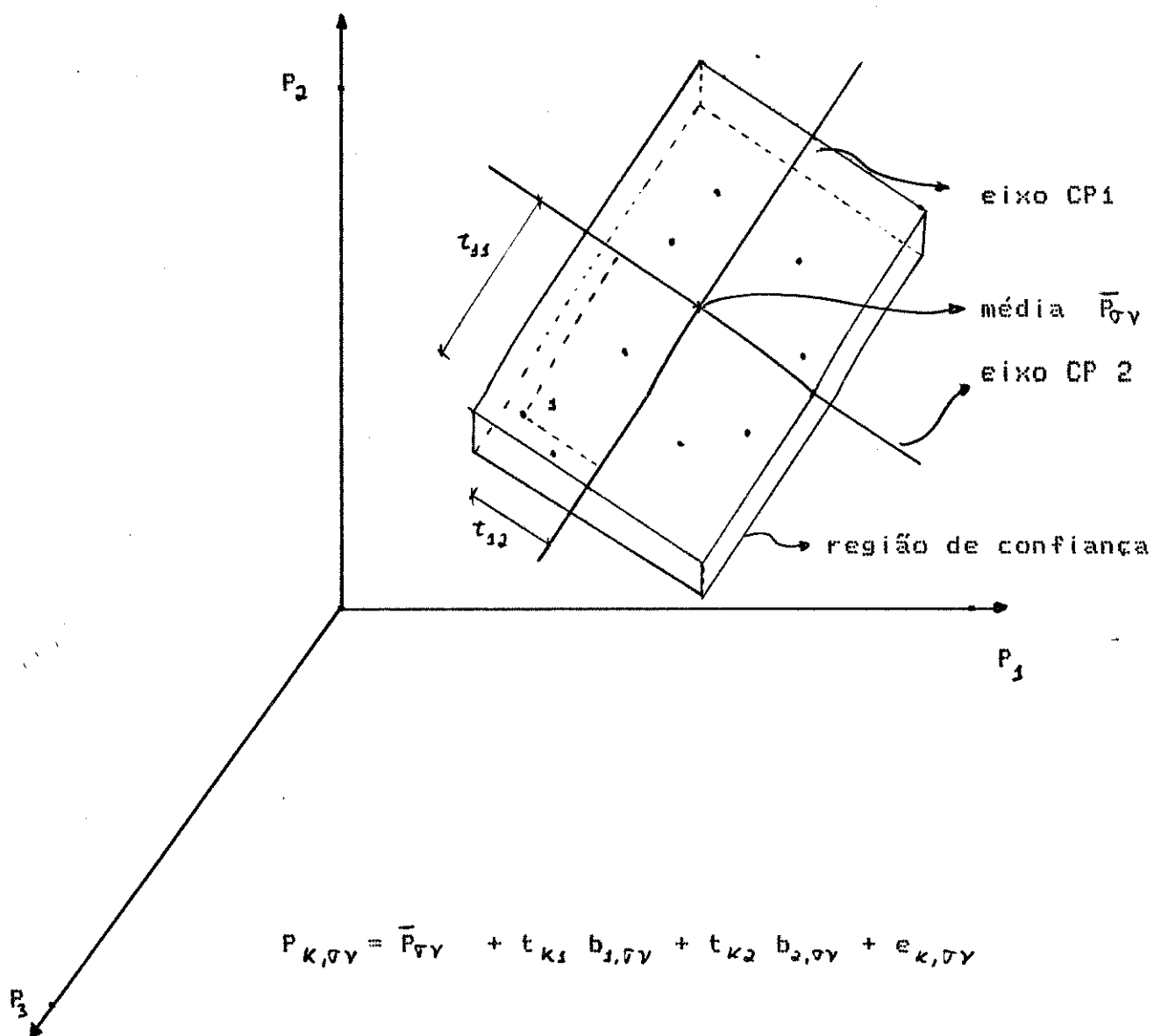


FIGURA 4.3

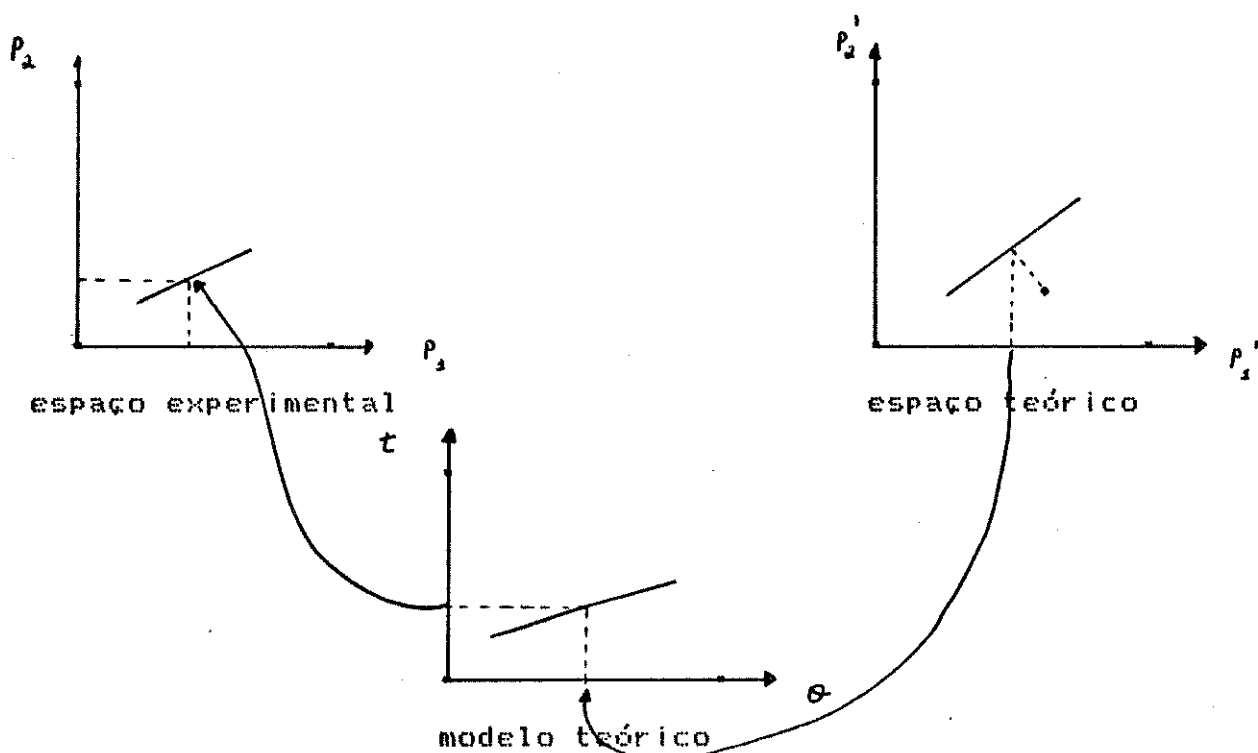
Também podemos recorrer à regra do vizinho mais próximo (KNN = K Nearest Neighbor) [26], técnica de agrupamento hierárquico [27], ou mesmo, o método SIMCA [22] para classificar pontos, representativos de moléculas, em categorias apropriadas.

O método SIMCA é especialmente adequado, uma vez que ele nos fornece um formalismo de CP para diferentes níveis de aproximação envolvidos no processo de transferência. As regiões de confiança dadas por hiperesferas, hipercilindros ou hiperparalelepípedos podem ser construídas em torno dos eixos CP, e se um ponto representativo do tensor polar atômico cair dentro da região de confiança, este é incluído no modelo.

Os modelos de similaridade, para os vários tipos de TPA, podem ser usados no cálculo de TPA de moléculas que não foram utilizadas na sua construção, mas que pertencem a esse modelo, segundo os resultados obtidos da química quântica. A regressão usando CP [23] ou a técnica conhecida como mínimos quadrados parciais (MQP) [28], pode ser usada para fazer previsões a partir dos modelos de similaridade.

Se os métodos teóricos reproduzem razoavelmente bem as similaridades de estruturas eletrônicas observadas experimentalmente (como esperamos que aconteça com o CNDO), eles podem ser usados na construção de modelos teóricos, que conecta valores experimentais com cálculos teóricos, possibilitando o uso destes na previsão daqueles.

O diagrama abaixo ilustra essa idéia.



Utilizando-se CP, são construídos dois modelos de similaridade, um para tensores polares experimentais, dados pela equação 4.3.1. e outro com os valores dos tensores polares teóricos das mesmas moléculas do modelo experimental, e que são representados pela equação análoga :

$$P_{K,\sigma\gamma} = \bar{P}_{\sigma\gamma} + \sum_{a=1}^A \theta_{ka} \beta_{a,\sigma\gamma} + e_{k,\sigma\gamma} \quad (4.3.2a)$$

Para a previsão dos tensores polares do flúor, também utilizamos os coeficientes dos OML do flúor e carbono em um conjunto de moléculas de referência. Ao todo são oito coeficientes: 4 da ligação C-F 2s(C), 2pz(C), 2s(F), 2pz(F) e 4 dos pares isolados do flúor ao longo dos eixos 2px(F), 2py(F), 2s(F), 2pz(F). Portanto para a modelagem dos coeficientes (modelo teórico) trabalhamos no espaço de oito dimensões:

$$C_{k,\lambda} = \bar{C}_{\lambda} + \sum_{a=1}^A \theta_{ka} \beta_{a,\lambda} + e_{k,\lambda} \quad \lambda = 1, 2, \dots, 8 \quad (4.3.2b)$$

Os escores teóricos, seja usando os elementos do TPA ou os coeficientes dos OML, e experimentais, θ_{ka} e t_{ka} , respectivamente, podem ser relacionados pelas regressões lineares

$$t_{ka} = \rho_a \theta_{ka} + \Delta_k \quad a = 1, 2, \dots, A \quad (4.3.3.)$$

onde ρ_a são os coeficientes de regressão e Δ_k mede o desvio do k-ésimo tensor polar da linha de regressão. Quando os escores teóricos refletem bem a similaridade dos escores experimentais, boas linhas de regressão serão obtidas.

A regressão com CP apresentada acima, ignora possíveis correlações entre os blocos de valores experimentais e teóricos, que poderiam melhorar a regressão entre eles. Isto é considerado na técnica MQP [28], na qual, os dados de um bloco é ponderado pelos dados do outro e a regressão é realizada sobre variáveis latentes e não sobre as CP. Isto implica em relaxar o critério de variância máxima dentro de um bloco, a fim de melhorar a regressão que relaciona um bloco ao outro. Os eixos das variáveis latentes (linhas tracejadas da figura 4.4) são inclinados em relação aos eixos das CP, mas fornecem melhores relações entre os blocos.

A previsão dos TPA, de moléculas ausentes do modelo, inicia-se pelos cálculos CNDO, que determina os coeficientes dos OML ou os tensores polares teóricos. Os valores calculados são substituídos na equação 4.3.2a ou 4.3.2b e fornecem escores teóricos θ_{ka} , que por sua vez são utilizados nas equações 4.3.3. para obtenção dos escores experimentais t_{ka} . Os valores de t_{ka} são, então, usados na equação 4.3.1 para a previsão do tensor polar experimental.

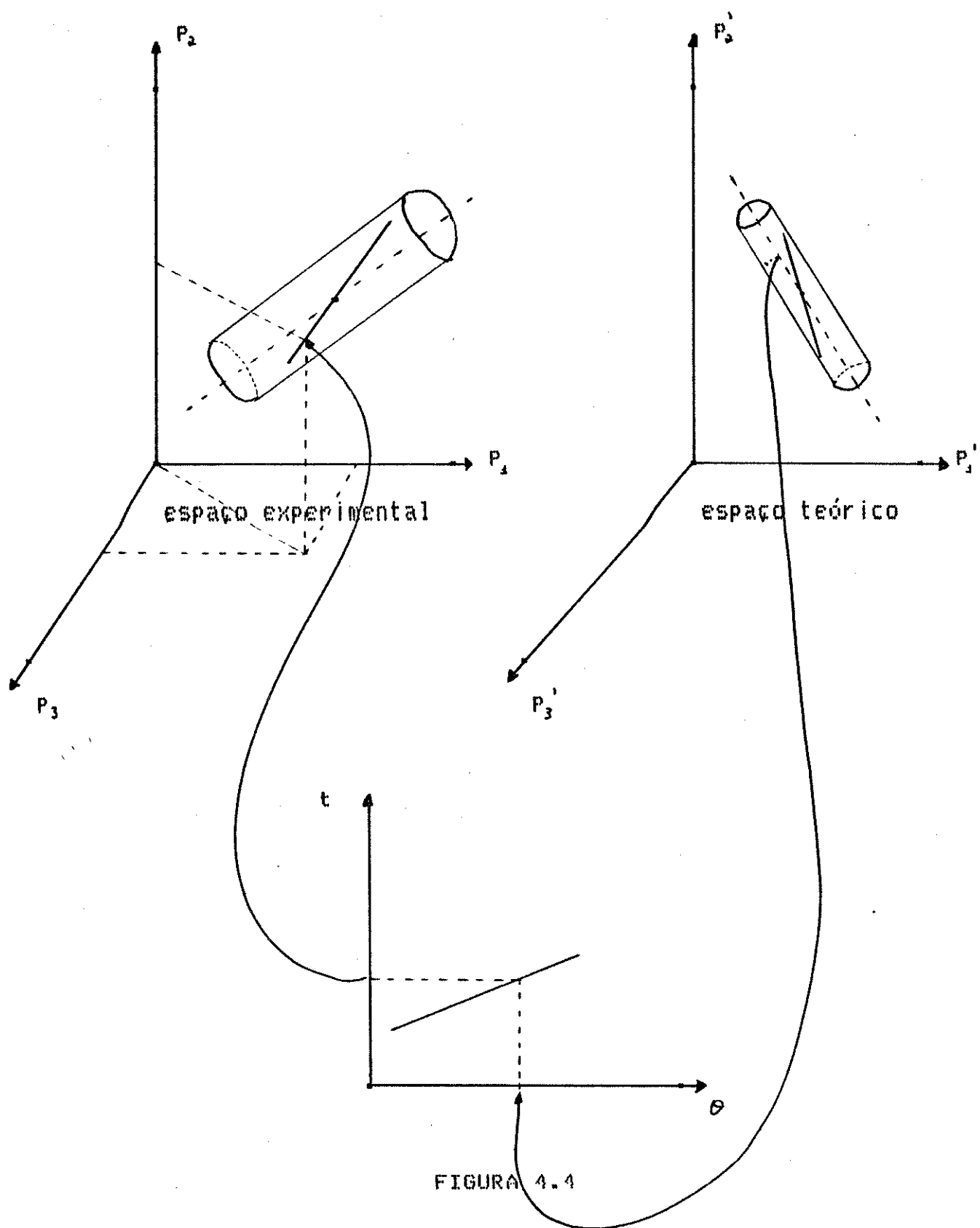


FIGURA 4.4

Antes da modelagem e da previsão, deve-se tomar cuidado de fazer as rotações necessárias para tornar os tensores polares atômicos consistentes entre si ou, como sugerimos no cap.2, usar invariantes.

O uso equivocado da técnica de modelagem de similaridade pode, também, ser detectado por meio do formalismo PLS. Se os valores teóricos não são descritos precisamente pelo modelo teórico de similaridade, então previsões imprecisas dos resultados experimentais serão obtidas. Isto pode ser quantificado por meio do teste estatístico F, tal como descrito abaixo [29].

Uma previsão PLS para o n' -ésimo tensor polar (não incluído no modelo), fornecerá pelas equações 4.3.1., os resíduos $e_{n',\gamma\gamma}$ que definem, para este tensor, uma variância residual em relação ao modelo dado por

$$S_{n'}^2 = \sum \frac{e_{n',\gamma\gamma}^2}{M-A}, \text{ onde } M \text{ é o número de variáveis.}$$

Da mesma forma, uma variância "típica" pode ser definida com os resíduos dos tensores usados para a construção do modelo

$$S_o^2 = \sum_k \sum_{\gamma\gamma} \frac{e_{k,\gamma\gamma}^2}{(M-A)(n-A-1)}.$$

Admitindo-se uma distribuição razoavelmente normal, as duas variâncias podem ser comparadas através de um teste F com $(M-A)$ e $(M-A)(n-A-1)$ graus de liberdade

$$F = S_{n'}^2 / S_o^2.$$

Um valor de F, mostrando que a variância residual do tensor polar n' é significativamente maior que a variância do modelo, é uma indicação de que as previsões dos elementos dos tensores polares experimentais, para o átomo n' , não são confiáveis.

4.4 Considerações finais

Para as aplicações descritas aqui e para outras tentativas de previsão de intensidades no infravermelho na fase gasosa, usando modelagem de similaridade, não somente o esquema do teste F é aproximado, como também o próprio modelo pode ser muito instável e vulnerável a variações no conjunto de tensores polares usados na sua construção. Isto acontece, porque as intensidades no infravermelho foram medidas para um número estatisticamente pequeno de moléculas, forçando-nos a usar um número reduzido de tensores polares atômicos para definir o modelo de similaridade.

Embora não seja possível ter certeza da estabilidade dos modelos calculados no nosso trabalho, a alternativa até agora utilizada (a transferência direta), sendo apenas um caso especial da modelagem CP, sofre gravemente das mesmas dificuldades.

Com o aumento da quantidade de dados experimentais, a modelagem de similaridade, para os tensores polares atômicos, se apoiará em bases mais sólidas. Também um refinamento nos cálculos teóricos (ex.: cálculos 'ab initio') podem melhorar a modelagem dos valores teóricos.

CAPÍTULO 5 : RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Introdução

Utilizando o computador PDP/10 da Unicamp, obtivemos os valores dos coeficientes dos OML pelo método CNDO [15], que foi acoplado com uma sub-rotina para localização, chamada ORLOC (veja apêndice I). As geometrias e a orientação relativa aos sistemas de coordenadas utilizadas estão indicados no apêndice II.

Na tabela 5.1, indicamos os valores dos coeficientes dos OML correspondentes à ligação C-F ($2s(C)$, $2p_z(C)$, $2s(F)$ e $2p_z(F)$) e aos pares isolados do flúor, na direção da ligação ($2s(F)$ e $2p_z(F)$) e nas direções ortogonais a esta (eixo x : $2p_x(F)$ e eixo y : $2p_y(F)$). Para todas as moléculas, colocamos a ligação C-F no eixo z, com as coordenadas correspondentes ao carbono na origem do sistema de coordenadas; portanto, para todos os cálculos, entramos com os pontos (0, 0, 0) para o carbono e (0, 0, R(C-F)) para o flúor, seguido das coordenadas dos outros átomos da molécula (veja apêndice II).

A tabela 5.1 contém os coeficientes dos orbitais moleculares localizados, para o átomo de flúor, nas moléculas de CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, CF₄, C₂H₃F, cis-C₂H₂F₂, trans-C₂H₂F₂, 1,1-C₂H₂F₂, C₂F₄, CHF₃, CF₂O e CF₂S, respectivamente.

TABELA 5.1

Valores dos coeficientes dos OML obtidos pelo CNDO para a ligação C-F e pares isolados do flúor

	2s(C)	2pz(C)	2s(F)	2pz(F)	2px(F)	2py(F)	2s(F)	2pz(F)
CH3F	0,27353	0,55596	0,35503	-0,70003	0,99699	0,99700	0,89181	0,45228
CH2F2	0,29268	0,54116	0,36581	-0,69782	0,99421	0,99646	0,88562	0,46415
CHF3	0,31844	0,52153	0,37759	-0,69532	0,99444	0,99285	0,87851	0,47683
CF4	0,35000	0,50584	0,36332	-0,69973	0,99345	0,99345	0,88744	0,46074
C2H3F	0,30352	0,53033	0,37080	-0,69927	0,99573	0,99284	0,88171	0,46799
Cis	0,30803	0,53773	0,36956	-0,69236	0,99648	0,99338	0,88154	0,47041
Trans	0,31255	0,53405	0,37036	-0,69277	0,99682	0,99353	0,88152	0,47105
1,1-	0,31887	0,51466	0,38462	-0,69644	0,99482	0,99133	0,87526	0,48338
C2F4	0,32936	0,52871	0,36770	-0,69031	0,99491	0,99421	0,88255	0,46999
CHF0	0,32843	0,50320	0,37846	-0,70403	0,99288	0,98720	0,87721	0,47207
CF20	0,35062	0,48503	0,39403	-0,69752	0,99407	0,99471	0,87012	0,49155
CF2S	0,30714	0,51835	0,38834	-0,69713	0,99308	0,98430	0,87225	0,48628

Os tensores polares experimentais do flúor, indicados na tabela 5.2, foram obtidos da literatura [30, 31, 32, 33 e 34].

TABELA 5.2

Tensores polares experimentais do flúor							
molécula	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}	P_{yz}	P_{zx}	MQ *	ref.
CH3F	-0,272	-0,272	-0,917	0,000	0,000	0,445	30
CH2F2	-0,286	-0,270	-0,907	0,099	-0,030	0,445	31
CHF3	-0,286	-0,291	-0,944	0,114	-0,050	0,463	32
F2CO	-0,351	-0,110	-0,978	0,040	-0,070	0,469	33
1,1-C2H2F2	-0,178	-0,078	-1,013	-0,171	0,010	0,468	34
cis-C2H2F2	-0,197	-0,097	-0,867	0,273	-0,021	0,418	34
trans-C2H2F2	-0,102	-0,196	-0,894	0,289	0,029	0,432	34
MQ	0,251	0,206	0,933	0,174	0,037		

* MQ é a média quadrática

A média quadrática é dada por :

$$MQ = [\sum (X_i)^2 / N]^{1/2}$$

Os tensores polares CNDO do flúor, apresentados na tabela 5.3, foram calculados no nosso grupo [35], utilizando sempre um deslocamento de $0,02 \text{ }^0 \text{ \AA}$, conforme o procedimento indicado no capítulo 2.

TABELA 5.3

Tensores polares CNDO do flúor

molécula	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}	P_{xz}	P_{zx}	MQ
CH ₃ F	-0,292	-0,292	-0,518	0,000	0,000	0,296
CH ₂ F ₂	-0,358	-0,327	-0,573	0,054	-0,047	0,337
CHF ₃	-0,391	-0,401	-0,603	0,041	-0,053	0,369
F ₂ CO	-0,405	-0,277	-0,874	-0,138	0,010	0,452
1,1-C ₂ H ₂ F ₂	-0,353	-0,281	-0,897	-0,252	-0,045	0,463
cis-C ₂ H ₂ F ₂	-0,257	-0,191	-0,793	0,354	0,011	0,414
trans-C ₂ H ₂ F ₂	-0,251	-0,248	-0,796	0,322	-0,019	0,415
MQ	0,335	0,294	0,736	0,213	0,033	

Os valores dos invariantes experimentais (tabela 5.4) e CNDO (tabela 5.5), foram calculados utilizando-se as equações :

$$I = P_{xx} P_{yy} + P_{xx} P_{zz} + P_{yy} P_{zz} - P_{xz} P_{zx}$$

$$D = P_{xx} P_{yy} P_{zz} - P_{yy} P_{xz} P_{zx}$$

$$Tr = P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}$$

$$\xi^2 = P_{xx}^2 + P_{yy}^2 + P_{zz}^2 + P_{xz}^2 + P_{zx}^2$$

como indicado no final do capítulo 2.

TABELA 5.4

Invariantes experimentais dos tensores polares do flúor

molécula	P_{zz}	I	D	ξ^2	Tr	MQ
CH3F	-0,917	0,573	-0,068	0,989	-1,461	0,926
CH2F2	-0,907	0,584	-0,071	0,988	-1,463	0,926
CHF3	-0,944	0,634	-0,080	1,073	-1,521	0,976
F2CO	-0,978	0,487	-0,037	1,098	-1,439	0,946
1,1-C2H2F2	-1,013	0,275	-0,014	1,093	-1,269	0,884
cis-C2H2F2	-0,867	0,279	-0,017	0,875	-1,161	0,767
trans-C2H2F2	-0,894	0,278	-0,016	0,932	-1,192	0,796
MQ	0,933	0,469	0,051	1,010	1,365	

TABELA 5.5

Invariantes CNDO dos tensores polares do flúor

molécula	P_{zz}	I	D	ξ^2	Tr	MQ
CH ₃ F	-0,518	0,388	-0,044	0,439	-1,102	0,605
CH ₂ F ₂	-0,573	0,512	-0,068	0,569	-1,258	0,707
CHF ₃	-0,603	0,639	-0,096	0,683	-1,397	0,800
F ₂ CO	-0,874	0,710	-0,098	1,024	-1,556	0,974
1,1-C ₂ H ₂ F ₂	-0,897	0,657	-0,086	1,074	-1,531	0,973
cis-C ₂ H ₂ F ₂	-0,793	0,400	-0,038	0,857	-1,241	0,783
trans-C ₂ H ₂ F ₂	-0,796	0,466	-0,051	0,862	-1,295	0,809
MQ	0,736	0,552	0,073	0,816	1,349	

Para a construção dos modelos de similaridade, usamos o micro-computador DICON com o programa SIMCA-3B [36], que faz a regressão usando o método de mínimos quadrados parciais (MQP), conforme explicado no capítulo 4.

Dentre as 12 moléculas com ligação C-F que escolhemos para nosso estudo, as moléculas de C_2H_3F e C_2F_4 não têm valores de tensores polares experimentais ou estimados; a molécula de $CHFO$ tem apenas valores estimados [37]; os valores dos tensores polares experimentais do CF_4 , não era conhecido por nós na época que iniciamos o trabalho. Também preferimos não usar, no conjunto de treinamento, os valores dos tensores polares experimentais do CF_2S , pois o método CNDO contém mais aproximações para cálculos envolvendo moléculas com átomos do 3º período do que para cálculos envolvendo moléculas somente com átomos do 2º período [15]. Essas 5 moléculas (C_2H_3F , C_2F_4 , $CHFO$, CF_4 e CF_2S) figuram sempre no conjunto teste para todos os cálculos realizados. Para as outras 7 moléculas, temos os tensores polares experimentais (veja tabela 5.2); portanto, em princípio, podemos ter até 7 moléculas no conjunto de treinamento.

No início, construímos 7 classes onde cada conjunto de treinamento foi formado por 6 moléculas, restando sempre uma molécula fora, com a qual avaliamos a capacidade desse modelo na previsão de valores de tensores. Para isso, calculamos a diferença entre os valores previstos e experimentais para cada variável correspondente a esta molécula :

$$\Delta P_{\alpha\gamma} = (P_{\alpha\gamma})_{\text{previsto}} - (P_{\alpha\gamma})_{\text{experimental}}$$

Para uma melhor avaliação dos resultados, calculamos um erro absoluto e um erro relativo para cada classe e cada variável :

$$EA = \left[\sum_{i=1}^N (\Delta X_i)^2 / N \right]^{1/2}$$

$$ER = EA / M_0$$

$$\text{onde } \Delta X_i = (X_i)_{\text{previsto}} - (X_i)_{\text{experimental}}$$

Desta maneira, usando a mesma metodologia, foi possível comparar a capacidade dos a) tensores polares CNDO na previsão de tensores polares experimentais (tabela 5.6); b) Invariantes calculados com tensores polares CNDO na previsão de invariantes experimentais (tabela 5.7); c) Coeficientes dos OML na previsão de tensores polares (tabela 5.8); d) Coeficientes dos OML na previsão de invariantes experimentais (tabela 5.9). Esses resultados serão discutidos nos próximos itens.

5.2 Previsão de tensores polares utilizando tensores polares CNDO

Nesse caso, temos um espaço teórico de 5 dimensões (elementos do tensores polares calculados usando o método CNDO) e um espaço experimental de 5 dimensões (elementos do tensores polares experimental).

Conforme a tabela 5.6, que traz a diferença entre os valores previstos de tensores polares, para a modelagem usando tensores polares CNDO e os valores experimentais desses tensores, a molécula que melhor se adequou ao modelo (veja tabela 5.6), isto é, a que apresentou menor valor de EA (0,019) e ER (0,043), foi o CH₂F₂. A molécula de 1,1-C₂H₂F₂ foi a que teve maior valor de EA (0,147) e ER (0,314).

Dentre as variáveis, o elemento P_{zz} foi o que apresentou melhor previsão, tanto o EA (0,019), quanto o ER (0,020) foram os valores mais baixos. A diferença ΔP_{zz} apresentou valores grandes para EA (0,149) e ER (0,856), mostrando que os erros nas suas previsões são quase tão grande como o próprio valor de P_{xz} .

O baixo valor do EA para ΔP_{zx} (0,047) não implica numa boa previsão do elemento P_{zx} , pois o valor de ER (1,270) foi o maior encontrado entre as variáveis.

A média aritmética dos EA, para as moléculas, foi de 0,084, e dos ER foi de 0,186.

TABELA 5.6

Diferença entre os valores previstos de tensores polares experimentais usando modelagem com tensores CNDO e seus tensores experimentais

Classe	Molécula	ΔP_{xx}	ΔP_{yy}	ΔP_{zz}	ΔP_{xz}	ΔP_{yz}	EA	ER
fora								
1	CH3F	0,053	0,036	0,018	0,205	-0,018	0,097	0,218
2	CH2F2	0,022	-0,007	-0,027	-0,021	0,003	0,019	0,043
3	CHF3	-0,033	-0,028	-0,004	-0,203	0,032	0,094	0,203
4	CF2O	0,170	-0,006	0,003	0,005	0,073	0,083	0,177
5	C2H2F2	-0,131	-0,177	0,013	0,240	-0,048	0,147	0,314
6	CIS	-0,104	-0,076	-0,031	-0,062	0,068	0,072	0,172
7	TRANS	-0,123	0,039	0,016	-0,097	-0,044	0,075	0,174
EA		0,104	0,076	0,019	0,149	0,047		
ER		0,414	0,369	0,020	0,856	1,270		

5.3 Previsão de invariantes a partir de invariantes CNDO

Aqui temos um espaço teórico de 5 dimensões (5 invariantes calculado de tensores polares CNDO) e um espaço experimental de 5 dimensões (5 invariantes experimentais).

Conforme a tabela 5.7, que traz a diferença entre os valores previstos dos invariantes experimentais, usando modelagem com invariantes CNDO, e seus invariantes experimentais, a melhor previsão foi para a molécula de CH2F2, que apresentou os menores valores de EA (0,021) e ER (0,023).

As diferenças ΔP_{zz} , $\Delta \xi^2$ e ΔTr apresentaram baixos valores de EA e ER. O baixíssimo valor para o EA do determinante (0,007), não significa uma boa previsão, pois o valor de ER foi grande (0,137).

A média aritmética de EA, para as moléculas, foi de 0,051, e dos ER foi de 0,057.

A média aritmética dos ER, para os valores dos invariantes, foi de 0,0886, sendo muito menor que o mesmo valor para tensores polares apresentados na tabela 5.6 (0,5858).

TABELA 5.7

Diferença entre os valores previstos dos invariantes experimentais, usando modelagem com invariantes CNDO, e seus invariantes experimentais

Classe	Molécula	ΔP_{zz}	ΔI	ΔD	$\Delta \xi^2$	ΔTr	EA	ER
fora								
1	CH3F	0,079	-0,027	-0,003	-0,106	0,089	0,072	0,078
2	CH2F2	-0,020	0,009	-0,005	0,037	-0,018	0,021	0,023
3	CHF3	-0,041	0,038	0,002	0,049	-0,081	0,049	0,050
4	CF2O	-0,015	-0,132	0,008	-0,006	0,118	0,080	0,085
5	C2H2F2	0,070	0,100	-0,009	-0,063	-0,041	0,064	0,072
6	CIS	-0,046	-0,053	0,011	0,058	-0,003	0,041	0,053
7	TRANS	-0,021	0,041	-0,005	0,019	-0,044	0,030	0,037
EA		0,048	0,070	0,007	0,057	0,068		
ER		0,051	0,149	0,137	0,056	0,050		

5.4 Previsão de tensores polares usando coeficientes dos OML

Nesse caso, temos um espaço teórico de 8 dimensões (os coeficientes dos OML) e um espaço experimental de 5 dimensões (os elementos dos tensores polares).

Conforme a tabela 5.8, que traz a diferença entre os valores previstos dos tensores polares, usando modelagem com os coeficientes dos OML, e seus tensores polares experimentais, a molécula de trans-C2H2F2 apresentou melhor previsão ($EA = 0,061$ e $ER = 0,141$), enquanto que a molécula de 1,1-C2H2F2 apresentou os maiores valores de EA ($0,143$) e ER ($0,305$).

Dentre as variáveis, a previsão de P_{zx} apresentou o menor valor de EA ($0,036$) e o maior de ER ($0,973$). A diferença, correspondente ao elemento P_{zz} , apresentou baixos valores, tanto de EA ($0,048$) quanto de ER ($0,051$), o que sugere uma boa previsão para este elemento.

A média aritmética dos EA, para as moléculas, foi $0,089$, e dos ER foi $0,0198$.

A média aritmética dos ER, para os valores dos elementos dos tensores polares, foi $0,5364$, sendo um pouco melhor de que os resultados encontrados com a modelagem de tensores polares CNDO ($0,5858$) (tabela 5.6).

TABELA 5.8

Diferença entre os valores previstos de tensores polares experimentais, usando modelagem com os coeficientes dos OML, e seus tensores experimentais

Classe	Molécula	ΔP_{xx}	ΔP_{yy}	ΔP_{zz}	ΔP_{xz}	ΔP_{zy}	EA	ER
fora								
1	CH3F	0,070	-0,023	0,050	0,257	-0,004	0,122	0,274
2	CH2F2	-0,010	0,028	-0,045	-0,157	0,010	0,074	0,166
3	CHF3	0,043	0,141	0,001	-0,069	0,029	0,074	0,160
4	CF2O	0,137	-0,001	-0,055	-0,071	0,037	0,075	0,160
5	C2H2F2	-0,093	-0,095	0,078	0,275	-0,051	0,143	0,305
6	CIS	0,094	-0,101	-0,050	-0,055	0,050	0,074	0,177
7	TRANS	-0,081	0,064	0,001	-0,080	-0,041	0,061	0,141
EA		0,084	0,080	0,048	0,163	0,036		
ER		0,334	0,388	0,051	0,936	0,973		

5.5 Previsão de invariantes utilizando os coeficientes dos OML

Também, nesse caso, temos um espaço teórico de 8 dimensões (coeficientes dos OML) e um espaço experimental de 5 dimensões (invariantes experimentais).

Conforme a tabela 5.9, que traz a diferença entre os invariantes experimentais, previstos pela modelagem com os coeficientes dos OML, e seus invariantes experimentais, a molécula de trans-C₂H₂F₂ foi a que melhor se adequou ao modelo com baixos valores para EA (0,014) e ER (0,018).

Talvez, devido ao pequeno valor numérico do determinante (tabela 4), sua diferença (ΔD) apresentou baixo valor EA (0,020) e alto valor de ER (0,392). As diferenças correspondentes aos invariantes P_{zz} e ξ^2 apresentaram baixos valores de EA e ER

A média aritmética dos EA, para as moléculas, foi de 0,072, e dos ER foi de 0,079.

A média aritmética dos ER, para os valores dos invariantes foi de 0,169.

TABELA 5.9

Diferença entre os invariantes experimentais previstos, usando modelagem com os coeficientes dos OML, e seus invariantes experimentais

Classe	Molécula	ΔP_{zz}	ΔI	ΔD	$\Delta \xi^2$	ΔTr	EA	ER
	fora							
1	CH3F	0,050	-0,061	0,002	-0,074	0,097	0,065	0,070
2	CH2F2	-0,049	0,027	-0,001	0,075	-0,058	0,049	0,053
3	CHF3	0,002	-0,226	0,045	-0,056	0,184	0,134	0,137
4	CF2O	-0,054	-0,113	0,005	0,063	0,080	0,072	0,076
5	C2H2F2	0,078	0,189	-0,029	-0,068	-0,111	0,109	0,123
6	CIS	-0,054	-0,019	-0,003	0,097	-0,064	0,058	0,076
7	TRANS	0,001	-0,009	-0,001	-0,020	0,023	0,014	0,018
EA		0,049	0,122	0,020	0,068	0,100		
ER		0,053	0,260	0,392	0,067	0,073		

5.6 Conclusão

Conforme o quadro 1, que traz um resumo das tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9, através da média aritmética dos erros absolutos e relativos, entre os valores previstos e experimentais, para todas as moléculas do conjunto de treinamento, que deixamos fora a cada cálculo, e também para as variáveis, vemos que a previsão usando invariantes é bem mais satisfatória que a previsão usando tensores polares.

O uso de invariantes, calculados com tensores polares CNDO, no espaço teórico, também deu resultados superiores aos obtidos com OML, contudo os OML deram previsões relativamente boas e são mais facilmente obtidos que os tensores polares CNDO necessários para calcular os invariantes.

Quadro 1

T	Variáveis		Média aritmética dos erros			
			Moléculas		variáveis	
	A independentes	B dependentes				
	espaço teórico	X espaço experimental	EA	ER	EA	ER
5.6	tensores polares	X tensores polares	0,084	0,186	0,079	0,586
5.7	invariantes	X invariantes	0,051	0,057	0,050	0,089
5.8	OML	X tensores polares	0,089	0,198	0,082	0,536
5.9	OML	X invariantes	0,072	0,079	0,072	0,169

Como de modo geral, a previsão de invariantes ($0,051 / 0,072$) apresentou melhores resultados que a previsão de tensores polares ($0,089 / 0,084$). Os invariantes foram escolhidos como espaço experimental para a previsão das moléculas CF_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_2F_4 , CHF_3 e CF_2S . O espaço teórico foi os coeficientes dos OML, que tínhamos calculado para essas moléculas.

Escolhemos, como conjunto de treinamento, as moléculas que apresentaram melhor modelagem na tabela 5.9, isto é, o modelo de similaridade que deixava a molécula de $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ fora do conjunto de treinamento.

TABELA 5.10

Os invariantes experimentais previstos usando
modelagem com os coeficientes dos O.M.L

Classe Conj. teste		P_{zz}	I	D	χ^2	Tr
7	TRANS	-0,893	0,269	-0,017	0,912	-1,168
	CF_4	-0,976	0,713	-0,086	1,121	-1,632
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	-0,936	0,525	-0,058	1,023	-1,431
	C_2F_4	-0,898	0,259	-0,015	0,919	-1,164
	CHF_3	-1,024	0,838	-0,102	1,224	-1,783
	CF_2S	-0,951	0,419	-0,036	1,036	-1,350

Como não existem os tensores polares experimentais para as moléculas de C_2H_3F , C_2F_4 e $CHFO$, os resultados apresentados na tabela 5.10 não podem ser avaliados; contudo, para a molécula de $CHFO$ podemos comparar esses resultados com os tensores polares do flúor que lhe foram atribuídos para a estimativa de suas intensidades [37].

Os valores dos invariantes para o CF_4 e CF_2S podem ser diretamente comparados com os valores dos invariantes obtidos dos tensores polares experimentais (tabela 5.11).

TABELA 5.11

Molécula	P_{xx}	P_{yy}	P_{zz}	P_{xz}	P_{zx}
CF_4	-0,290	-0,290	-1,013	0,000	0,000
$CHFO$	-0,200	-0,200	-0,870	-0,270	0,200
F_2CS	-0,330	-0,040	-0,980	0,200	0,140

A tabela 5.12 mostra que os valores previstos para o CHFO, relativos aos invariantes dos tensores que lhe foi atribuído, diferem consideravelmente levando em conta que o valor de EA e ER (0,405 e 0,524) é muito superior a média desses valores apresentados no quadro 1 (0,072 e 0,169).

Os valores previstos e experimentais para as moléculas de CF₄ e CF₂S apresentaram grande concordância tomando por base que seus EA (0,045 e 0,055) e ER (0,043 e 0,060) foram inferiores as médias de EA e ER apresentados no quadro 1 (0,072 e 0,169).

TABELA 5.12

Molécula	ΔP_{zz}	ΔI	ΔD	$\Delta \xi^2$	ΔTr	EA	ER
CF ₄	0,037	0,041	-0,001	-0,074	-0,039	0,045	0,043
CHFO	-0,154	0,542	-0,084	0,344	-0,613	0,405	0,524
F ₂ CS	0,029	0,071	-0,024	-0,095	0,000	0,055	0,060

CAPÍTULO 6 : PERSPECTIVAS

Ao final desse trabalho, em que estudamos a similaridade do flúor em diferentes moléculas, acreditamos ter atingido os objetivos a que nos propomos (veja introdução); contudo, sendo esse um trabalho de certo modo exploratório, de busca de metodologia para o estudo de similaridade, mais do que conclusões 'fechadas' a respeito do assunto, nos veio muitas outras idéias de como continuar a pesquisa nesse campo.

Os resultados, com índices de similaridade (cap.3), nos incentivaram a continuar usando os coeficientes dos OML na previsão de tensores polares (ou invariantes), e assim pensamos em algumas modificações que podemos fazer :

a) Substituir, os coeficientes dos OML para a ligação C-F, pelo seu quadrado, que têm um maior significado físico; isto é, pode ser interpretado fisicamente como a probabilidade de se encontrar um elétron sobre a influência de ambos átomos participantes da ligação C-F;

b) Refinar os cálculos dos OML utilizando cálculos 'ab initio';

c) Desenvolver formalismo que associe diretamente os invariantes com as bandas obtidas no infravermelho correspondentes aos modos normais de vibração;

d) Ampliar o uso de índices de similaridade para interpretar resultados experimentais : acidez, calor de ligação, etc.;

e) Estudar comparativamente, com o auxílio dos índices de similaridade, os pares isolados de diferentes moléculas;

f) Melhorar a modelagem, utilizando um maior número de dados experimentais, para que os modelos empregados tenham uma maior validade estatística;

g) Construir outros modelos de similaridade e aplicar para tensores polares de outros átomos.

REFERÊNCIAS

- 01) J. Applequist, *Acc. Chem. res.*, **10**, 79 (1977); J. Applequist e C. O. Quicksall, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3455 (1977).
- 02) T. Yamazaki, S. Katsumata e K. Kimura, *J. Elec. Spec. Relat. Phen.*, **2**, 335 (1973).
- 03) R. Carbó, L. Leyda e M. Arnau, *Int. J. Quantum Chem.*, vol.XVII, 1185 (1980).
- 04) B. B. Neto, M. N. Ramos e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4515 (1986).
- 05) W. B. Person e J. H. Newton, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1040 (1974).
J. F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A* **57**, 81 (1961).
- 06) J. Overend em "infrared spectroscopy and molecular structure", M. Davies, ed., (Elsevier, Amsterdam, 1963), cap.10.
- 07) R. E. Bruns, em 'Vibrational intensities in infrared and raman spectroscopy', W. B. Person e G. Zerbi, eds., (Elsevier, Amsterdam, 1982), cap.7.
- 08) R. E. Bruns e W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2585 (1973).
- 09) W. B. Person e J. H. Newton, *J. Chem. Phys.*, **64**, 3036 (1976)
- 10) W. B. Person em 'Vibrational intensities in infrared and Raman spectroscopy', W. B. Person e G. Zerbi, eds., (Elsevier, Amsterdam, 1982), cap.4.
- 11) F. L. Pilar, 'Elementary quantum chemistry', McGraw-Hill, (New York, 1968).

- 12) E. Butkov, 'Física Matemática', Editora Guanabara Dois, (Rio de Janeiro, 1983). pag. 445.
- 13) A. L. Coimbra, 'Novas Lições de Mecânica do Contínuo', Editora Edgard Blucher Ltda, (São Paulo, 1981). pag 18
- 14) Teixeira Dias, J. J. C., Química Quântica - Fundamentos e Métodos, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1982.
- 15) J. A. Pople e G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, 5136 (1965).
- 16) W. England, L. S. Salmon, K. Ruedenberg, Topics in current chemistry, 23, 31 (1971).
- 17) C. Edmiston e K. Ruedenberg, Rev. Mod. Phys., 35, 457 (1963); J. Chem. Phys., 42, 597 (1965).
- 18) M. N. Ramos, B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 82, 4979 (1985).
- 19) L. Pauling, 'The Nature of the Chemical Bond', (Cornel University Press, Ithaca, N.Y., 1960), 3ª edição.
- 20) I. M. Mills em "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Mansel Davies, Ed., (Elsevier, Amsterdam, 1963), Cap. 5.
- 21) K. V. Mardia, J. T. Kent e J. M. Billy, "Multivariate Analysis", (Academic Press, London, 1979), cap. 8.
- 22) S. Wold, C. Albano, W. J. Dunn III, U. Edlund, K. Esbensen, P. Geladi, S. Hellberg, E. Johansson, W. Lindberg e M. Sjostrom em 'Chemometrics : Mathematics and statistics in chemistry', B. R. Kowalski, ed. (Reidel, Dordrecht, 1984), cap2.
- 23) S. Wold, Pattern Recognition, 8, 127 (1976).
- 24) W. B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys., 66, 1442 (1977); B. J. Krohn, W. B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys., 65, 969 (1976).
- 25) S. Wold, Technometrics, 20, 397 (1978).

- 26) T. M. Cover e P. E. Hart, Ieee Trans. on info. Theory, II-13, 21 (1967).
- 27) W. S. Meisel, 'Computer oriented approach to pattern recognition' (Academic Press, London, 1972).
- 28) H. Wold em "Systems Under Indirect Observations", K. G. Joreskog e H. Wold, Edits., (North Holland, Amsterdam, 1982), vol. II, cap.1.
- 29) M. Sjostrom, S. Wold, W. Lindberg, J. A. Persson, H. Martens, Anal. Chim. Acta, 150, 61 (1983).
- 30) S. Kondo e S. Saeki, J. Chem. Phys., Z6, 809 (1982).
- 31) S. Kondo, T. Nakanaka e S. Saeki, J. Chem. Phys., Z3, 5409 (1980).
- 32) K. Kim e W. T. King, J. Chem. Phys., Z3, 5591 (1980).
- 33) A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 62, 3235 (1975).
- 34) Mozart N. Ramos, 'Tese de doutoramento', Universidade Estadual de Campinas, 1982.
- 35) R. E. Bruns, J. B. L. Oliveira e M. M. L. Ferreira, 'Anais do 3º Simpósio Brasileiro de Química Teórica', 1985. pag. 60
- 36) Principal Data Components, 2505 Shepard Blvd., Columbia, MO; Sepanov AB, Ostrand 14, Enskede, Sweden.
- 37) J. O. M. Herrera, M. N. Ramos e R. E. Bruns, Spectrochim. acta, 32A, 1111 (1983).

```

SUBROUTINE ORLOC
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
COMMON
./ARRAYS/QT(40,40),Q(40,40),C(40,40)
./GAB/XXX(400),GAMA(35,35),QQ(160),YYY(215)
./INFO/NAT,KHAR,MULT,IAN(35),WW(35,3),NAOS
./INFO1/CZ(35),UUU(80),ULIM(35),LLIM(35),NELECS,NM00,OCCB
INTEGER ULIM,OCCB,UUU,CZ
DIMENSION RRR(10),SS4A(400),TTT(10),T(10),TT(10),R(10),RR(10)
WRITE(6,117)
ITER=20000
NZ=0
MNT=0
NTERM=(NM00*NM00-NM00)/2
NM0=NM00-1
WRITE(6,101) NM0,NAOS,NAT
101 FORMAT(/, 5X,22HNO. OF OCCUPIED M.O'S=,I2,5X,'NO.
1 OF ATOMIC ORBS=',I2,5X,13HNO. OF ATOMS=,I2,/)
102 FORMAT(8F10.5)
WRITE(6,117)
WRITE(6,11)
11 FORMAT(/,5X,'INPUT MOLECULAR ORBITALS FOR LOCALIZATION',/)
DO 2 I=1,NAOS
DO 2 J=1,NAOS
Q(I,J)=C(J,I)
2 CONTINUE
DO 3 I=1,NAOS
DO 3 J=1,NAOS
C(I,J)=Q(I,J)
3 CONTINUE
DO 20 I=1,NAOS
WRITE(6,104) I
20 WRITE(6,102)(C(I,J),J=1,NAOS)
ICYC=0
9000 CONTINUE
I=1
J=2
9002 CONTINUE
ICYC=ICYC + 1
SRT= 0.000
SRT1=0.000
SRT2=0.000
SRT3=0.000
SRT4=0.000
SSIT=0.000
SSJT=0.000
DO 60 K=1,NAT
MAXK=ULIM(K)
MINK=LLIM(K)
DO 60 L=1,NAT
GKL=GAMA(K,L)
MAXL=ULIM(L)
MINL=LLIM(L)
MN=0
DO 61 M=MINK,MAXK

```

```

MN=1+MN
A=C(I,M)
B=C(J,M)
R(MN)=A*B
RR(MN)=A*A
RRR(MN)=B*B
61 CONTINUE
NM=0
DO 62 M=MINL,MAXL
NM=1+NM
A=C(I,M)
B=C(J,M)
T(NM)=A*B
TT(NM)=B*B
TTT(NM)=A*A
62 CONTINUE
SUM1=0.0D0
SUM2=0.0D0
SUM3=0.0D0
SUM4=0.0D0
SUM5=0.0D0
SUM6=0.0D0
SUM7=0.0D0
DO 63 KK=1,MN
DO 63 LL=1,NM
A=R(KK)
B=RR(KK)
CC=RRR(KK)
E=T(LL)
F=TT(LL)
G=TTT(LL)
SUM1=SUM1+A*E
SUM2=SUM2+B*E
SUM3=SUM3+B*F
SUM4=SUM4+CC*G
SUM5=SUM5+B*G
SUM6=SUM6+CC*F
SUM7=SUM7+CC*E
63 CONTINUE
SRT=SRT+SUM1*GKL
SSIT=SSIT+SUM2*GKL
SRT1=SRT1+SUM3*GKL
SRT2=SRT2+SUM4*GKL
SRT3=SRT3+SUM5*GKL
SRT4=SRT4+SUM6*GKL
SSJT=SSJT+SUM7*GKL
60 CONTINUE
A=SRT-0.25D0*(-SRT1-SRT2+SRT3+SRT4)
B=SSIT-SSJT
AB=DSQRT(A*A+B*B)
C4AL=-A/AB
S4AL=B/AB
IF(AB.EQ.0.0D0)C4AL=1.D0
IF(AB.EQ.0.0D0)S4AL=0.0D0
NZ=NZ+1

```

```

SS4A(NZ)=S4AL
CSQP=0.5D0+0.5D0*DSQRT(0.5D0+0.5D0*C4AL)
CSQM=0.5D0-0.5D0*DSQRT(0.5D0+0.5D0*C4AL)
COSA=DSQRT(CSQP)
SINA=DSQRT(1.D0-CSQP)
COSB=DSQRT(CSQM)
SINB=DSQRT(1.D0-CSQM)
DFA=4.D0*COSA*SINA*(COSA**2-SINA**2)-S4AL
DFB=4.D0*COSB*SINB*(COSB**2-SINB**2)-S4AL
IF(DABS(DFA).GT.DABS(DFB))GO TO 600
SAL=SINA
CAL=COSA
GO TO 601
600 SAL=SINB
CAL=COSE
601 DO 80 K=1,NAOS
CIK=CAL*C(I,K)+SAL*C(J,K)
CJK=-SAL*C(I,K)+CAL*C(J,K)
C(I,K)=CIK
80 C(J,K)=CJK
IF(ICYC-ITER)9007,8998,8998
9007 CONTINUE
MNT=MNT+1
IF(MNT.NE.NTERM)GO TO 200
MNT=0
NX=1
DO 201 LI=1,NMO
LIM=LI+1
DO 201 LJ=LIM,NMO
IF(DABS(SS4A(NX)).LE.0.00001D0)GO TO 202
GO TO 205
202 NX=NX+1
201 CONTINUE
205 CONTINUE
IF(NX.GT.NTERM)GO TO 8999
200 IF(NZ.NE.NTERM)GO TO 203
NZ=0
203 CONTINUE
J=J+1
IF(J-NMO) 9002,9002,83
83 I=I+1
J=I+1
IF(I-NMO) 9002,9000,9000
8998 WRITE(6,150)
TYPE 150
150 FORMAT(//,2X,
* '.....CONVERGENCE CRITERION NOT ACHIEVED.....',//)
8999 CONTINUE
WRITE(6,117)
WRITE(6,107)ICYC
107 FORMAT(/,2X,'NO. OF ITERATIONS',I6)
WRITE(6,117)
WRITE(6,117)
WRITE(6,108)
108 FORMAT( //,2X,28HLOCALIZED MOLECULAR ORBITALS,/)

```

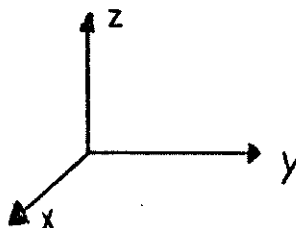
```

      DO 84 K=1,NMOO
      WRITE(6,104) K
104  FORMAT(/,2X,'MOLECULAR ORBITAL NO.',I3/)
      84  WRITE(6,102) (C(K,L), L=1,NAOS)
      WRITE (6,117)
117  FORMAT(65('---'))
      DO 77 I=1,NAOS
      DO 77 J=1,NAOS
      77  QT(I,J)=0.D0
      DO 85 I=1,NAOS
      DO 85 J=1,NAOS
      85  QT(J,I)=Q(I,J)
      NUO=NMOO+1
      DO 86 I=NUO,NAOS
      DO 86 J=1,NAOS
      86  C(I,J)=Q(I,J)
      DO 87 I=1,NAOS
      DO 87 J=1,NAOS
      SUM=0.D0
      DO 88 K=1,NAOS
      88  SUM=SUM+(C(I,K)*QT(K,J))
      87  Q(I,J)=SUM
      WRITE(6,109)
109  FORMAT(
      DO 89 I=1,NMOO
      89  WRITE(6,102) (Q(I,J),J=1,NMOO)
      DO 90 K=1,NAOS
      DO 91 L=K,NAOS
      Q(K,L)=0.D0
      DO 92 I=1,NMOO
      92  Q(K,L)=Q(K,L)+C(I,K)*C(I,L)*2.D0
      91  CONTINUE
      90  CONTINUE
      WRITE(6,117)
      WRITE(6,151)
151  FORMAT(/,3X,'CHARGE DENSITY-BOND ORDER MATRIX CHECK',//)
      DO 93 K=1,NAOS
      93  WRITE(6,152)(K,L,Q(K,L),L=K,NAOS)
152  FORMAT(9(2I3,F8.4))
9998 CONTINUE
      RETURN
      END

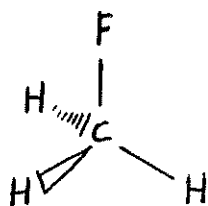
```

APÊNDICE II : Geometrias

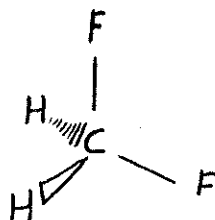
A - Sistema de coordenadas e orientação das moléculas



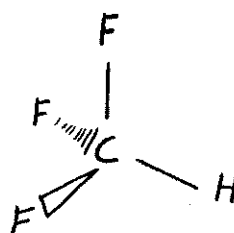
CH₃F



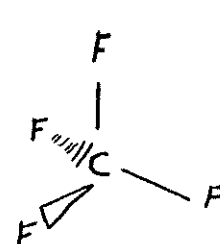
CH₂F₂



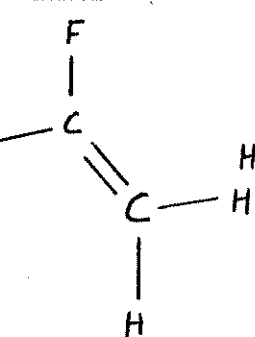
CHF₃



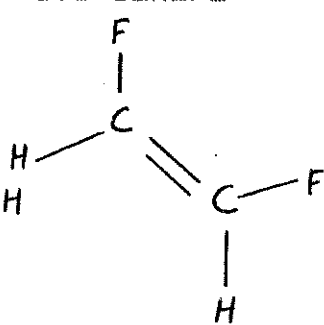
CF₄



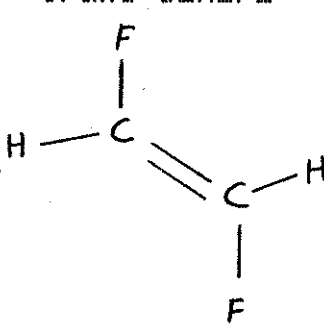
C₂H₃F



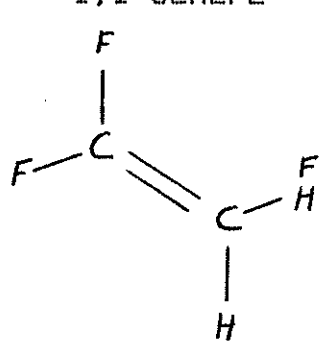
cis-C₂H₂F₂



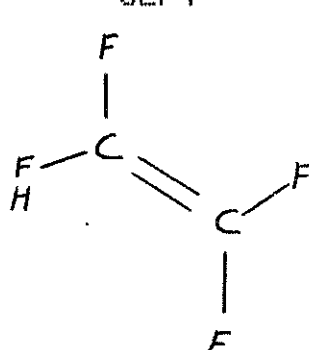
trans-C₂H₂F₂



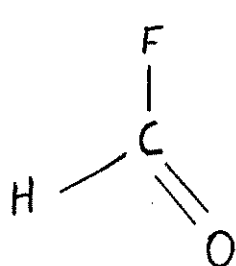
1,1-C₂H₂F₂



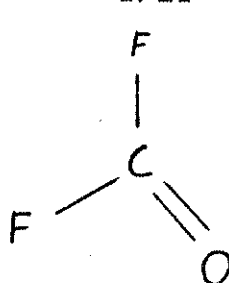
C₂F₄



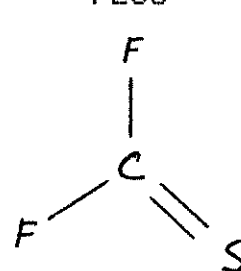
CHFO



CF₂O



F₂CS



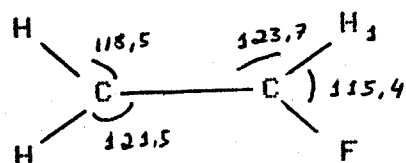
B - Fluormetanos

Molécula	R(C-H)	R(C-F)	HCH	HCF	FCF
CH ₃ F [1]	1,095	1,382	110,5	108,42	----
CH ₂ F ₂ [2]	1,0934	1,3574	113,67	108,68	108,32
CH ₃ F [3]	1,098	1,332	----	110,13	108,8
CF ₄ [4]	---	1,36	----	----	109,47

C - Fluoretilenos

Molécula	R(C-C)	R(C-H)	R(C-F)	HCC	FCC	FCF	HCH	HCF
C ₂ H ₃ F [5]	1,333	1,080	1,348	*	*	*	*	115,4
Cis [6]	1,324	1,089	1,335	124	122,5	---	---	---
Trans [6]	1,324	1,089	1,335	---	122,0	---	---	114,0
1,1- [6]	1,315	1,079	1,323	---	---	109,1	121,8	---
C ₂ F ₄ [5]	1,27	-----	1,33	---	---	110	---	---

* Os ângulos para a molécula de C₂H₃F



$$R(C-H_1) = 1,073 \text{ \AA}$$

D - Fluorcompostos

Molécula	R(C-H)	R(C-F)	R(C-O)	R(C-S)	FCO	FCH	FCF	OCH
CHFO [5]	1,093	1,345	1,190	-----	121,1	118,2	---	---
CF2O [7]	-----	1,312	1,174	-----	126	---	108	---
CF2S [8]	-----	1,315	1,589	-----	---	---	107,1	---

E - Referências

- 1) S. Abate e M. Gussoni, Chem. Phys., 40, 385 (1979).
- 2) I. Suzuki e T. Shimanouchi, J. Mol. Spec. 46, 130 (1979).
- 3) A. Ruoff, H. Burger e S. Biedermann, Spectrochimica acta, 22A, 1359 (1971).
- 4) J. A. Pople e D. L. Beveridge, "Approximate molecular orbital theory", (Mc. Graw-Hill, New York, N. Y., 1970).
- 5) Tables of interatomic distances, Suppl., L. E. Sutton, ED. Spec. Publ. N°18, (Chemical Soc., Providence, R. I., 1965).
- 6) V. W. Laurie e D. T. Pence, J. Chem. Phys., 38, 2693 (1963).
- 7) V. W. Laurie, D. T. Pence e R. H. Jackson, J. Chem. Phys., 37, 2995 (1962).
- 8) A. J. Careless, H. W. Kroto e B. M. Landsberg, Chem. Phys., 1, 371 (1973).