

Instituto de Química

AS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR
E AS INTENSIDADES VIBRACIONAIS
DOS DIFLUOROETILENOS.

Roy Edward Bruns

Tese de Livre-Docência

CAMPINAS

1979

*This thesis is dedicated to my mother
and father - in spite of their own
limited educational opportunities,
they realized the value and limitation
of such opportunities for their sons.*

AGRADECIMENTOS

- ao Prof. Dr. Adalberto B.M.S. Bassi e Prof. Benício de Barros Neto pelas discussões estimulantes sobre correções rotacionais, regras de soma e tensores polares, além de seu auxílio nas inúmeras correções gramaticais feitas na preparação desta tese;
- aos Profs. José Glauco Ribeiro Tostes e Mozart Neves Ramos, pela paciência durante a elaboração deste trabalho;
- à direção do Instituto de Química, durante a época em que este trabalho foi realizado, Profs. Drs. Giuseppe Cilento, Jayr P. Campello e Aécio P. Chagas, pelo apoio e pelas facilidades oferecidas;
- a todos os colegas de trabalho do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio e incentivo;
- ao Sr. William Kalaf pela ajuda nas correções gramaticais e excelente trabalho datilográfico;
- ao Sr. Celso Craveiro Gusmão, pelos excelentes desenhos;
- aos Centros de Computação do Instituto de Matemática da UNICAMP e do Instituto de Física da USP, pelas generosas quantidades de tempo computacional;
- à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, pelos auxílios concedidos;
- e em especial a Janaina, Juliana e Maria.

*Praise be to Nero's Neptune
the Titanic sails at dawn
and everybody's shouting
which side are you on?
And Ezra Pound and T.S. Elliot
fighting in the captain's tower
while calypso singers laugh at them
and fisherman hold flowers ...*

Bob Dylan

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO II</u>	
ANÁLISES DOS DADOS DAS INTENSIDADES EXPERIMENTAIS DOS DI- FLUOROETILENOS	7
Medidas experimentais	7
Regras de soma F e G para intensidades	12
Aplicações dos difluoroetilenos	15
Vic-difluoroetileno	25
Cis-difluoroetileno	26
Trans-difluoroetileno	26
<u>CAPÍTULO III</u>	
MÉTODOS APROXIMADOS DE ORBITAIS MOLECULARES	28
Métodos disponíveis para calcular derivadas	28
Confiabilidade dos métodos MO aproximados	33
<u>CAPÍTULO IV</u>	
CÁLCULOS	38
<u>CAPÍTULO V</u>	
DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR.	57
Momentos dipolares no equilíbrio	57
Derivadas para vic-difluoroetileno	59
Derivadas para cis-difluoroetileno	63
Derivadas para trans-difluoroetileno	68
<u>CAPÍTULO VI</u>	
COMPARAÇÃO DOS VALORES DAS CARGAS EFETIVAS CALCULADOS A- TRAVÉS DA REGRA G COM OS OBTIDOS A PARTIR DO TENSOR POLAR	69

CAPÍTULO VII

INTERPRETAÇÃO DAS INTENSIDADES EM TERMOS DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR	74
Moléculas em geral	74
Os difluoroetilenos	80

CAPÍTULO VIII

PROPRIEDADES DIRECIONAIS DAS DERIVADAS PARA MOVIMENTOS DENTRO DO PLANO MOLECULAR DE TRANS-C ₂ H ₂ F ₂	97
--	----

CAPÍTULO IX

CÁLCULOS EMPÍRICOS DAS DERIVADAS PARA VIC-C ₂ H ₂ Cl ₂	102
---	-----

CAPÍTULO X

PLANOS FUTUROS	107
----------------------	-----

APÊNDICE A

DERIVAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES ROTACIONAIS PARA AS REGRAS F e G	109
BIBLIOGRAFIA	112

FIGURAS

<u>Fig. 2.1.</u> Gráficos típicos da lei de Beer para determinações das intensidades vibracionais	9
<u>Fig. 2.2.</u> Gráfico da regra G de soma das intensidades para vic-difluoroetileno	21
<u>Fig. 2.3.</u> Gráfico da regra G de soma das intensidades para cis-difluoroetileno	22
<u>Fig. 2.4.</u> Gráfico da regra G de soma das intensidades para trans-difluoroetileno	23
<u>Fig. 4.1.</u> Os sistemas de coordenadas cartesianas e os esquemas de numeração atômica para os difluoroetilenos	43
<u>Fig. 4.2.</u> As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para dentro do plano molecular de vic-C ₂ H ₂ F ₂ ..	51

<u>Fig. 4.3.</u> As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para dentro do plano molecular de cis-C ₂ H ₂ F ₂ ..	52
<u>Fig. 4.4.</u> As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para dentro do plano molecular de trans-C ₂ H ₂ F ₂ .	53
<u>Fig. 4.5.</u> As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para fora dos planos moleculares dos difluoroetilenos	54
<u>Fig. 7.1.</u> Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de <u>si</u> metria com estiramentos CF	81
<u>Fig. 7.2.</u> Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de <u>si</u> metria com estiramentos CH	82
<u>Fig. 7.3.</u> Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de <u>si</u> metria com distorções angulares HCH e FCF	83
<u>Fig. 7.4.</u> Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de <u>si</u> metria com distorções angulares para cis-C ₂ H ₂ F ₂	84
<u>Fig. 7.5.</u> Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de <u>si</u> metria com distorções angulares para fora dos planos moleculares dos difluoroetilenos	85
<u>Fig. 7.6.</u> Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de <u>si</u> metria com estiramentos CC	86
<u>Fig. 8.1.</u> As definições do sistema das coordenadas cartesianas e o ângulo α para trans-C ₂ H ₂ F ₂	100

TABELAS

<u>Tabela 2.1</u> Valores da regra de soma F para os difluoroetilenos	17
---	----

<u>Tabela 2.2.</u>	Valores para a regra de soma G para os difluoroetilenos	20
<u>Tabela 4.1.</u>	Correções rotacionais para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ de vic- e cis-difluoroetileno	42
<u>Tabela 4.2.</u>	Definições das coordenadas internas para os difluoroetilenos	44
<u>Tabela 4.3.</u>	Definições das coordenadas de simetria para os difluoroetilenos	46
<u>Tabela 4.4.</u>	Geometrias moleculares de equilíbrio para os difluoroetilenos	49
<u>Tabela 5.1.</u>	Os valores dos momentos dipolares experimentais e teóricos	58
<u>Tabela 5.2.</u>	As derivadas teóricas e experimentais para as coordenadas de simetria dentro-do-plano de vic-difluoroetileno	60
<u>Tabela 5.3.</u>	As derivadas teóricas e experimentais para as coordenadas de simetria fora-do-plano dos difluoroetilenos	64
<u>Tabela 5.4.</u>	As derivadas teóricas e experimentais para as coordenadas de simetria dentro-do-plano de cis-difluoroetileno	66
<u>Tabela 6.1.</u>	Os quadrados das cargas efetivas dos difluoroetilenos	71
<u>Tabela 7.1.</u>	As contribuições teóricas para as derivadas em relação às coordenadas de simetria dentro-do-plano molecular para vic-C ₂ H ₂ F ₂	88
<u>Tabela 7.2.</u>	As contribuições teóricas para as derivadas em relação às coordenadas de simetria dentro-do-plano molecular para cis-C ₂ H ₂ F ₂	90
<u>Tabela 7.3.</u>	As contribuições teóricas para as derivadas em relação às coordenadas de simetria para fora-do-plano molecular para os difluoroetilenos .	92
<u>Tabela 8.1.</u>	Os componentes cartesianos, as direções e as grandezas das derivadas para movimentos dentro-do-plano molecular de trans-difluoroetileno	99

<u>Tabela 9.1.</u> Valores das derivadas calculadas empiricamente para vic-C ₂ H ₂ Cl ₂	106
--	-----

RESUMO

Utilizando as regras de soma F e G para intensidades, verificamos que as intensidades vibracionais absolutas medidas por Kagel para vic-, cis-, e trans- $C_2H_xD_{2-x}F_2$ ($x = 1, 2$) estão livres de grandes erros sistemáticos. Considerando resultados aproximados de orbitais moleculares, são apresentados valores preferidos para as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria destas moléculas, resolvendo para todas as finalidades práticas as ambiguidades nos sinais das derivadas em relação às coordenadas normais. Cargas efetivas calculadas a partir dos tensores polares, usando estes valores preferidos, resultaram consistentes com os valores calculados para estas quantidades usando a regra de soma G para intensidades. Observamos que ambos os métodos, CNDO e MINDO/3, merecem confiança quanto a predições dos sinais destas derivadas, embora suas grandezas difiram substancialmente, dependendo da teoria aplicada. As derivadas teóricas são interpretadas em termos dos conceitos de valência química. As limitações de tais interpretações são ressaltadas. Observamos também que as estimativas CNDO e MINDO/3 para as propriedades direcionais das derivadas relativas às vibrações dentro do plano molecular de trans-difluoroetileno são inadequadas. Estimativas empíricas de várias derivadas do momento dipolar para vic- $C_2H_2F_2$ são apresentadas.

ABSTRACT

Using the F and G intensity sum rules, the absolute vibrational intensities measured by Kagel for vic-, cis-, and trans- $C_2H_xD_{2-x}F_2$ ($x = 1, 2$) are found to be free of large systematic experimental error. Preferred values for the dipole moment derivatives with respect to the symmetry coordinates of these molecules based on approximate semiempirical MO results are reported, resolving for all practical purposes the sign ambiguity in these derivatives with respect to normal coordinates. Effective charges calculated from polar tensors using these preferred values are found to be consistent with the values calculated for these quantities using the G intensity sum rule. Both the CNDO and MINDO/3 MO methods are found to be reliable in predicting the signs of these derivatives although their magnitudes differ substantially depending on the theory applied. The theoretical derivatives are interpreted in terms of chemical valency concepts. The limitations of such interpretations are stressed. CNDO and MINDO/3 estimates of the directional properties of the in plane derivatives of trans-difluoroethylene are found to be quite inadequate. Empirical estimates of various dipole moment derivatives of vic- $C_2H_2Cl_2$ are presented.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A determinação das estruturas eletrônicas e nucleares das moléculas é uma das metas fundamentais em Química. O conhecimento destas estruturas permite o cálculo das propriedades físicas e químicas das moléculas. A espectroscopia molecular tem representado um papel vital na elucidação dos arranjos nucleares das moléculas e é uma das mais importantes fontes de informação sobre a estrutura eletrônica, e.g. momentos dipolares e suas derivadas.

As intensidades vibracionais absolutas estão intimamente relacionadas às mudanças nas estruturas eletrônicas que acontecem com distorções pequenas da geometria molecular do equilíbrio. Para funções do momento dipolar que são lineares na vizinhança da geometria do equilíbrio e para vibrações que podem ser descritas por meio de osciladores harmônicos, a i -ésima intensidade fundamental é proporcional ao quadrado da derivada do vetor momento dipolar com respeito à i -ésima coordenada normal da molécula¹

$$A_i = \frac{N\pi}{3c^2} d_i (\partial \vec{P} / \partial Q_i)^2. \quad (1.1)$$

Aqui N , c e d_i são o número de Avogadro, a velocidade de luz e a degenerescência do i -ésimo modo normal de vibração.

Apesar da riqueza de informações fundamentais contidas nos dados das intensidades vibracionais, a natureza tediosa de suas medidas e as dificuldades envolvidas na sua interpretação limitaram no passado o número de investigações experimentais e teóricas efetuadas nesse campo.

Dados completos das intensidades vibracionais para moléculas

na fase gasosa foram obtidos para no máximo 30 moléculas (e algumas de suas análogas relacionadas isotopicamente com deuterio). Na última década apareceram avanços tecnológicos e teóricos tais que agora é razoável esperar um mais rápido progresso neste campo.

Os obstáculos mais difíceis enfrentados pelos pesquisadores têm sido a medida precisa das intensidades vibracionais integradas e a determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar na Eq. (1.1). Nesta introdução discutimos estes dois assuntos.

Nos anos iniciais do trabalho experimental com intensidades vibracionais, erros nos valores de A_i de 50% ou mais não eram raros, mesmo que as comparações estivessem restritas às intensidades medidas usando o mesmo espectrômetro. A introdução dos métodos de Wilson e Wells² e de Penner e Weber³, a construção de espectrômetros mais sofisticados e o uso de mini-computadores para automaticamente calcular intensidades tem diminuído este erro até menos de 3% em muitos casos. Também tem sido feito progresso na estimativa dos erros envolvidos nestas experiências. Entretanto, como vamos ver mais tarde, mesmo medidas cuidadosas e tediosas podem às vezes resultar em erros de até 20%, quando o erro estimado é de apenas 2 a 3%. Assim, qualquer comparação entre valores do momento dipolar calculados teoricamente e aqueles deduzidos das intensidades experimentais deve levar em conta tanto as limitações no modelo teórico, quanto as incertezas nos valores experimentais.

Nesta tese os enfoques teóricos que podem ser eficientemente usados para indicar erros nos dados experimentais são enfatizados. Em particular, o Capítulo II é devotado à aplicação de regras de soma F e G para intensidades⁴. Essas regras permitem julgar a qualidade dos dados das intensidades vibracionais para uma família

de moléculas que são relacionadas isotopicamente.

Os sinais das derivadas do momento dipolar, as $\partial p / \partial Q_i$'s, são acessíveis diretamente das medidas experimentais para um número extremamente limitado de moléculas. Especificamente, valores das intensidades para moléculas relacionadas isotopicamente podem ser usados para determinar os sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s. Embora as coordenadas normais, Q_i , e as derivadas em relação a estas coordenadas variem com substituição isotópica na molécula, coordenadas atômicas Cartesianas, x_α , e derivadas em relação a elas são isotopicamente invariantes, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Também a resução dos valores de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ aos valores de derivadas com respeito a coordenadas de simetria, as $\partial \vec{p} / \partial S_j$,

$$\partial \vec{p} / \partial S_j = \sum_i (\partial \vec{p} / \partial Q_i) (\partial Q_i / \partial S_j) = \sum_i \partial \vec{p} / \partial Q_i (L^{-1})_{ij} \quad (1.2)$$

resultará num conjunto de valores invariantes (dentro do erro experimental) para moléculas relacionadas isotopicamente. Para obter estes valores precisa-se saber a combinação de sinais correta para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ e também normalizar todas as coordenadas de simetria correspondentes para idênticas condições de momento angular. Para as combinações de sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ que são incorretas, os conjuntos de valores das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ normalmente vão apresentar valores diferentes para os diferentes análogos isotópicos. Na realidade o tamanho dos erros experimentais, mesmo nos casos mais favoráveis, tem restringido as determinações do sinal experimental para moléculas em que o hidrogênio foi substituído por deutério. Aplicações úteis já foram feitas para C_2H_4 ⁵, C_2H_6 ⁶, C_2H_2 ⁷, C_6H_6 ⁸ e HCN⁹.

Para outras moléculas, especialmente aquelas que não contêm hidrogênio, o experimentalista tem sido obrigado a usar estimati-

vas teóricas dos sinais das derivadas do momento dipolar. Nos últimos doze anos métodos de orbitais moleculares, tanto semi-empíricos quanto ab initio, foram muito bem sucedidos no cálculo dos sinais preferidos¹⁰. Dos vários métodos semi-empíricos disponíveis, o CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)¹¹ tem sido quase o único aplicado aos dados de intensidade. Nesta tese nós também testamos o método MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap)¹², desenvolvido mais recentemente que o método CNDO, para ver sua capacidade de predizer sinais destas derivadas. Do ponto de vista teórico seria interessante uma comparação dos valores calculados por estas teorias para derivadas do momento dipolar, uma vez que resultados destes métodos populares já foram comparados para quase todas as propriedades moleculares (geometrias, energias de formação, momentos dipolares, etc). Pelo que sabe o autor, entretanto, ainda não foram feitas comparações rigorosas entre os valores das derivadas calculadas pelos métodos CNDO e MINDO. Além de comparar o momento dipolar permanente (ou do equilíbrio), discussões sobre os méritos relativos destas teorias devem incluir considerações sobre outras características da função momento dipolar.

De um ponto de vista mais prático, espera-se que os resultados do MINDO reforcem nossa confiança nos sinais das derivadas calculadas pelo CNDO. Pode-se esperar que estas teorias predigam, em alguns casos, valores bem diferentes para as grandezas destas derivadas, mas isto não é muito importante porque a interpretação bem sucedida das intensidades na região do infravermelho sempre tem sido feita com base nos sinais estimados teoricamente e nas grandezas medidas experimentalmente.

Idealmente se gostaria de calcular derivadas usando métodos

ab initio, que são mais sofisticados do que CNDO e MINDO. Na verdade trabalho nestas linhas está sendo feito em vários laboratórios¹³, e tudo indica que funções de onda de qualidade "double-zeta" com polarização são necessárias para produzir sinais e grandezas de alta confiança para derivadas do momento dipolar. Considerando o alto custo, em quase todas as partes do mundo, de cálculos ab initio desta qualidade, e que vários cálculos precisam ser feitos para cada grau de liberdade vibracional, parece que os métodos semi-empíricos continuarão a representar um papel importante neste campo.

Deve-se acrescentar que nosso grupo de pesquisa tem sugerido que a regra G de soma das intensidades pode ser útil na determinação dos sinais corretos de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, usando-se as intensidades vibracionais individuais duma molécula e a soma destas intensidades para uma molécula relacionada isotopicamente^{14,15}. Tais aplicações também são tratadas aqui (veja Capítulo VI).

Os difluoroetilenos (fluoreto de vinilideno ou *vic* 1,1-difluoroetileno e *cis* e *trans* 1,2-difluoroetileno) foram escolhidos como objeto de nossos estudos pelas razões seguintes:

1) A literatura contém poucas interpretações e comparações das intensidades vibracionais para moléculas muito similares. No caso de isômeros tais estudos não existem. Comparações dos valores das derivadas do momento dipolar para estes isômeros indicarão as diferentes reorganizações das densidades eletrônicas para distorções moleculares pequenas, assim contribuindo para o nosso entendimento das diferenças nas estruturas eletrônicas destes isômeros. Tais estudos podem ser importantes auxiliares das tentativas atualmente feitas de predições dos valores das intensidades vibracionais (veja Capítulo IX).

2) Cada difluoretileno tem $3N-6 = 12$ graus de liberdade vibracional. Há portanto $2^{12} = 4096$ combinações de sinais possíveis para os $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s da Eq. (1.1). Em outras palavras, resultam 4096 conjuntos diferentes dos valores para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$'s, dos quais somente um conjunto é correto. Kagel e Overend¹⁶ mediram as intensidades vibracionais para as três moléculas de difluoroetileno e seus análogos mono e di-deuterados. Comparando os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ para cada difluoroetileno com os valores correspondentes para seus análogos dideuterados quase todas as combinações de sinais para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s foram eliminadas. Tentativas para determinar o conjunto de sinais correto usando resultados da química quântica e informação fornecida pela regra de soma G parece ser a próxima etapa lógica na análise destas intensidades.

3) Os valores experimentais das intensidades para os difluoroetilenos não foram publicados em nenhuma revista científica, sendo a tese de Kagel¹⁶ a única fonte desta informação. Assim um exame crítico da precisão de seus resultados experimentais e a interpretação destes resultados à luz dos resultados da química quântica formam o tema ideal para uma outra tese. Esperamos que a análise preliminar aqui apresentada sirva como catalisador para a publicação de resultados experimentais e teóricos.

CAPÍTULO II

ANÁLISES DOS DADOS DAS INTENSIDADES

EXPERIMENTAIS DOS DIFLUOROETILENOS

Medidas experimentais. A medida das intensidades vibracionais na fase gasosa não é uma das tarefas mais fáceis na espectroscopia experimental. Na década de 30 diferenças por fatores de dois ou três nas intensidades integradas da mesma banda vibracional, às vezes, foram relatadas. A introdução do método de Wilson e Wells contribuiu muito para a diminuição de erros experimentais tão grandes.

A intensidade integrada, A , é experimentalmente definida usando

$$A = 1/cl \int_{\text{banda}} \ln (I_0/I) dv \quad (2.1)$$

onde c e l são as concentrações moleculares e o comprimento ótico da célula. I e I_0 representam as intensidades da radiação transmitida e incidente e a integração é tomada sobre todas as frequências que participam da banda. A equação acima somente é válida para bandas que foram medidas usando espectrofotômetros com fontes monocromáticas. Na realidade um monocromador, quando colocado numa frequência ν' , não transmite radiação apenas daquela frequência mas sim uma banda das frequências descrita por uma função de fenda, $g(\nu, \nu')$. Como bandas vibracionais contêm estrutura rotacional fina, em muitos casos a largura da banda é menor do que o intervalo das frequências saindo da fenda do monocromador.

Neste caso a Eq. (2.1) não é válida e realmente mede-se uma intensidade integrada aparente

$$B = 1/cl \int_{\text{banda}} \ln (T_0/T) dv' \quad (2.2)$$

onde

$$T(v') = \int_0^{\infty} I(v) g(v, v') dv \quad (2.3)$$

Wilson e Wells² mostraram que no limite $cl \rightarrow 0$, $A = B$ ou

$$\lim_{cl \rightarrow 0} B = A \quad (2.4)$$

Na prática Bcl é plotado contra cl e o coeficiente angular da curva quando $cl \rightarrow 0$ é tomado como o valor de A . Na Fig. 2.1 gráficos típicos da regra de Beer são apresentados. Para a linha curva 2.1a o intervalo de valores das frequências saindo da fenda é maior do que a largura de banda dos picos rotacionais da banda vibracional. Os valores de A calculados com este tipo de curva não são de muita confiança porque os coeficientes angulares nos limites são determinados por valores de B correspondendo a bandas fracas e concentrações baixas. Para a linha reta de Beer mostrada na Fig. 2.1.b a largura de banda é um tanto maior do que a variação nas frequências saindo da fenda. Valores de A obtidos deste tipo de gráfico da regra de Beer podem ser normalmente aceitos com muita confiança. Os erros nos valores de A podem ser estimados a partir do desvio padrão dos pontos definindo a linha.

Obviamente a construção de monocromadores com mais precisão levará a medidas mais precisas das intensidades vibracionais. O alargamento artificial dos picos rotacionais pelo uso de pressões altas dum gás inerte, como foi sugerido por Penner e Weber³, tem provado ser a alternativa mais prática. Com suficiente alargamento por pressão os gráficos da regra de Beer para quase todas as bandas tornam-se linhas retas quase perfeitas, permitindo avalia-

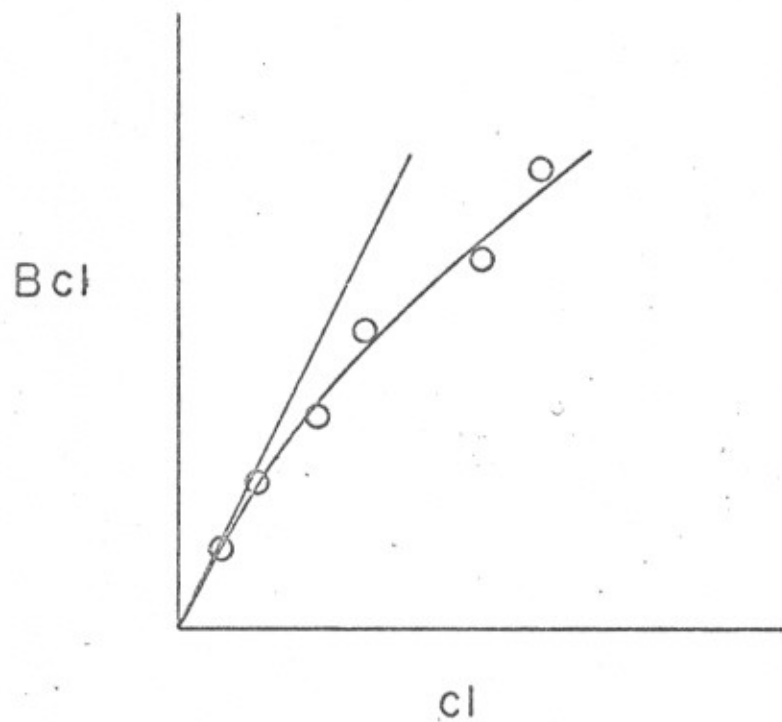


Fig. 2.1.a

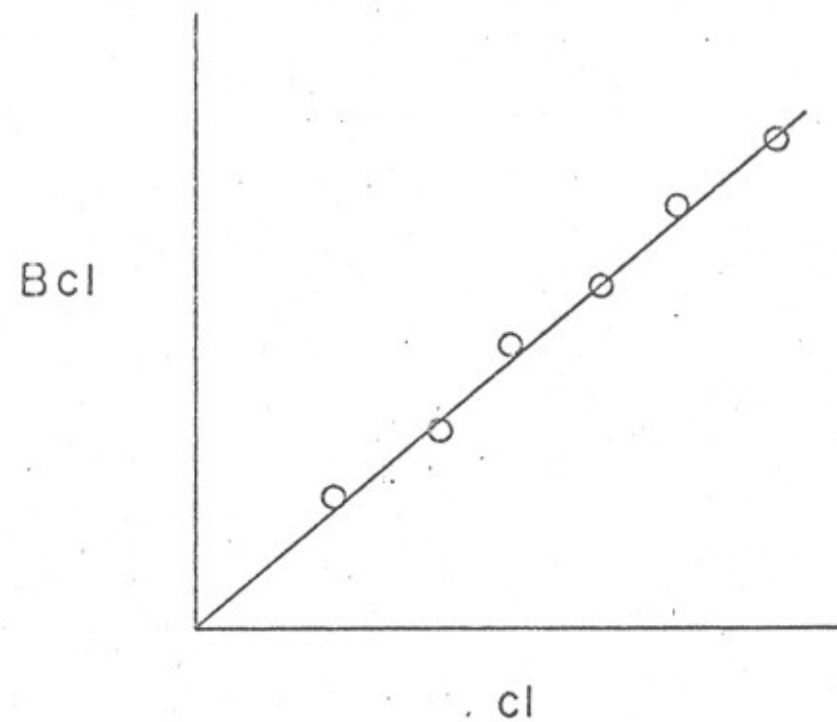


Fig. 2.1.b

Fig. 2.1. Gráficos típicos da lei de Beer para determinações das intensidades vibracionais.

ções precisas de A.

As pressões necessárias para alargamento completo podem ser muito altas (centenas de atmosferas). Nesta situação não se estará trabalhando com moléculas do tipo gás-ideal e pode acontecer absorção induzido pela pressão. Nestes casos correções apropriadas podem ser feitas.

A introdução de equipamento digital de aquisição de dados e de mini-computadores tem minimizado em grande parte o erro da fadiga, talvez comum nas medidas feitas antigamente. Além disso espectrofotômetros com monocromadores de qualidade relativamente mais alta contribuíram para diminuir o erro experimental. Hoje em dia o uso dos métodos de Wilson-Wells e Penner-Weber junto com o equipamento moderno descrito acima permite a medida da intensidade com erros de 2 a 3%.

Embora tais estimativas de erros reflitam todos os erros de origem aleatória associados às medidas, erros sistemáticos talvez não estejam incluídos. Insuficiente alargamento por pressão, absorção induzida pela pressão, adsorção do gás de interesse nos componentes da célula e a estimativa da linha de base (I_0), além de erro de fadiga podem facilmente introduzir erro sistemático. Por estas razões é importante desenvolver métodos que possam indicar a existência de tais erros.

No passado comparações dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$, as derivadas em relação às coordenadas de simetria, para moléculas relacionadas isotopicamente eram a única base para verificar valores das intensidades experimentais. Conjuntos destas derivadas obtidos usando a matriz de transformação L^{-1} (Veja Eq. 1.2) e o conjunto de sinais corretos para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ teoricamente devem ser idênticos dentro dos erros experimentais para todos os membros da famí-

lia de moléculas relacionadas isotopicamente. Esta frase é rigorosamente válida somente para moléculas com momentos dipolares iguais a zero. Para moléculas com $\vec{p} \neq \vec{0}$ os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ podem ter contribuições de origem rotacional, as grandezas destas contribuições dependendo dos valores das massas atômicas na molécula. As distorções para uma dada coordenada de simetria para moléculas relacionadas isotopicamente correspondem a quantidades diferentes de rotação para conservar o momento angular. Entretanto estas contribuições rotacionais aos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ são facilmente calculadas, permitindo a obtenção dos valores invariantes de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ também para estas moléculas^{17,18,19,20}.

A comparação dos valores isotopicamente invariantes de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ a fim de julgar a qualidade dos dados experimentais sofre de uma desvantagem séria. As coordenadas normais refletidas nas matrizes de L^{-1} conterão erros de diferentes tamanhos, dependendo das espécies relacionadas isotopicamente a partir das quais tenham sido determinadas. Por exemplo, moléculas contendo ao mesmo tempo átomos de hidrogênio e de deutério levam a coordenadas normais de maiores incertezas do que seus análogos contendo somente hidrogênio ou somente deutério. Mais do que isto, estas incertezas não são facilmente estimadas.

O julgamento da qualidade das medidas de intensidades experimentais é portanto dificultada pelas complicações oriundas das incertezas nas coordenadas normais.

Neste capítulo as regras de soma F e G para intensidades, que há cerca de um ano vêm sendo usadas como indicadores dos erros experimentais nos dados de intensidades são brevemente discutidas^{14,15}. Também são apresentadas aplicações aos dados de intensidade para os difluoroetilenos. Para moléculas com momento di-

polar permanente igual a zero estas regras levam a resultados que não dependem das transformações das coordenadas normais. Para moléculas com $\vec{p} \neq 0$ somente a regra de soma F para intensidades tem uma dependência pequena nas transformações das coordenadas normais.

Regras de soma F e G para intensidades. Vários tipos de aplicações práticas das regras de soma F e G para intensidades têm sido feitos dentro do último ano.^{14,15,21,22} Seu uso como indicadores do grau de consistência interna dos dados de intensidades para uma série de moléculas relacionadas isotopicamente talvez seja o mais importante. Os dados de intensidade para os brometos de metila fornecem um bom teste da utilidade deste tipo de aplicação.

Recentemente van Straten e Smit²³ mediram todas as intensidades vibracionais na fase gasosa para as moléculas $\text{CH}_x \text{D}_{3-x} \text{Br}$ ($x = 1, 2, \text{ e } 3$). Os valores das intensidades para todas estas moléculas foram reportadas como contendo erros de ± 2 a $\pm 3\%$. Entretanto análises com as regras de soma F e G mostraram que, embora os dados de intensidades para CH_3Br , CH_2DBr e CHD_2Br sejam consistentes dentro de um erro de $\pm 3\%$, os dados para CD_3Br aparentemente tem erros de cerca de $\pm 18\%$.²¹ As fontes deste erro tão grande não são conhecidas. Por outro lado, cálculos usando estas regras mostram que os dados para CH_4 e todos os seus análogos deuterados são consistentes dentro dos erros experimentais reportados (± 2 a $\pm 3\%$)¹⁵.

As regras de soma F e G para intensidades são facilmente deduzidas da Eq. (1.1). A regra G resulta duma simples soma dos dois lados daquela equação sobre todas as bandas fundamentais,

$$\sum_i A_i = K \sum_i (\partial \vec{p} / \partial Q_i)^2. \quad (2.5)$$

Representando os valores de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ numa matriz $[3 \times (3N-6)]$, $\underline{P}_Q$, cujas linhas correspondem às três componentes Cartesianas de $\vec{p}$ e cujas colunas correspondem às $3N-6$ coordenadas normais,

$$\Sigma A_i = K \text{ TR } [\underline{P}_Q \underline{P}'_Q] . \quad (2.6)$$

Como $\underline{P}_Q = \underline{P}_S \underline{L}$ e $\underline{L}' = \underline{H}$, $\underline{L}$ sendo a matriz de transformação das coordenadas normais em coordenadas de simetria, $\underline{S} = \underline{L}' \underline{Q}$, e $\underline{H}$ sendo a bem conhecida matriz da energia cinética na representação das coordenadas de simetria, a regra de soma G toma a forma

$$\Sigma A_i = K \text{ TR } [\underline{P}_S \underline{L} \underline{P}'_S] . \quad (2.7)$$

Aqui $\underline{P}_S$ é uma matriz $[3 \times (3N-6)]$ (para moléculas não-lineares cujas coordenadas de simetria não envolvem redundâncias) contendo os elementos $(\underline{P}_S)_{\sigma j} = \partial p_{\sigma} / \partial S_j$, os índices denotando as várias coordenadas Cartesianas e de simetria.

Por uma derivação similar, a regra de soma F para intensidades

$$\Sigma (A_i / \omega_i^2) = 4\pi^2 \text{ TR } (\underline{P}_S \underline{F}^{-1} \underline{P}_S) , \quad (2.8)$$

é obtida, com ω_i representando as frequências fundamentais. A matriz das constantes da força, $\underline{F}$, também se refere a uma representação nas coordenadas de simetria.

A matriz $\underline{F}$ é invariante com substituição isotópica. Também a matriz $\underline{P}_S$ é invariante para moléculas que tenham momento dipolar permanente igual a zero. Assim a regra F fornece-nos uma soma experimental que é idêntica para todas as moléculas relacionadas por substituição isotópica, se estas moléculas têm $\vec{p} = 0$. A influência da massa na soma das intensidades fundamentais é determinada pelas variações nas massas atômicas na matriz $\underline{L}$, que é fa-

cilmente calculada. Não é portanto difícil entender como as regras de soma F e G para intensidades podem ser usadas de uma maneira bem prática.

Para moléculas com $\vec{p} \neq 0$ contribuições para as expressões das duas regras devidas ao fato de que as coordenadas em geral não conservam o momento angular devem ser incluídas. Estas considerações são discutidas no Apêndice A.

A influência da massa na soma das intensidades fundamentais é mais explicitamente expressa na regra G se as derivadas do momento dipolar, $\partial \vec{p} / \partial S_j$, são transformadas em derivadas em relação às coordenadas Cartesianas atômicas,²⁴

$$\underline{P}_X = \underline{P}_S \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} . \quad (2.9)$$

Nesta equação $\underline{P}_X$ representa o tensor polar (3x3N) cujos elementos são da forma $\partial p_\sigma / \partial x_\alpha$, onde $\sigma = x, y$ ou z e x_α representa uma das coordenadas Cartesianas para o átomo α . As matrizes $\underline{U}$ e $\underline{B}$ dão as transformações das coordenadas internas em coordenadas de simetria ($\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$) e das coordenadas Cartesianas atômicas em coordenadas internas ($\underline{R} = \underline{B} \underline{X}$). O primeiro termo na Eq. (2.9) dá a contribuição vibracional ao tensor polar. A contribuição rotacional, $\underline{P}_\rho \underline{\beta}$, depende somente dos valores do momento dipolar permanente, dos momentos de inércia e das massas atômicas²⁴.

O tensor polar é normalmente representado como uma justaposição dos N tensores polares atômicos

$$\underline{P}_X = \{ \underline{P}_X^{(1)} ; \underline{P}_X^{(2)} ; \dots ; \underline{P}_X^{(\alpha)} ; \dots \} \quad (2.10)$$

onde

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial P_X / \partial x_\alpha & \partial P_X / \partial y_\alpha & \partial P_X / \partial z_\alpha \\ \partial P_Y / \partial x_\alpha & \partial P_Y / \partial y_\alpha & \partial P_Y / \partial z_\alpha \\ \partial P_Z / \partial x_\alpha & \partial P_Z / \partial y_\alpha & \partial P_Z / \partial z_\alpha \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Como tanto o momento dipolar como as coordenadas Cartesianas atômicas são invariantes com a substituição isotópica, o tensor polar atômico é também invariante em relação a tal substituição.

A regra de soma G para intensidades como uma função dos tensores polares atômicos é dada por^{24a}

$$(1/K) \sum A_i = \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \text{TR} [\underline{P}_X^{(\alpha)} \underline{P}_X^{(\alpha)'}] - \Omega, \quad (2.12)$$

a soma sendo feita sobre todos os átomos, com massas m_{α} . Aqui Ω é a contribuição rotacional e é igual a $\underline{P}_{\rho} \underline{P}_{\rho}'$ (veja Apêndice A).

A quantidade $\text{TR} [\underline{P}_X^{(\alpha)} \underline{P}_X^{(\alpha)'}]$, além de ser invariante com a substituição isotópica é também invariante em relação a transformações unitárias das coordenadas Cartesianas atômicas, i.e. invariante com translações e rotações dos eixos das coordenadas Cartesianas. A raiz quadrada desta quantidade extremamente útil é dado o nome de carga efetiva atômica, representada pelo símbolo ξ_{α} .²⁵ A regra de soma G em termos das cargas efetivas atômicas

$$(1/K) \sum A_i = \sum_{\alpha} m_{\alpha}^{-1} \xi_{\alpha}^2 - \Omega, \quad (2.13)$$

permite uma análise gráfica muito útil no julgamento da qualidade dos dados de intensidades para moléculas relacionadas isotopicamente^{14,15,21,22}. No ítem seguinte as regras de soma F e G, representadas pelas Eqs. (2.8) e (2.13) são aplicadas aos dados das intensidades vibracionais dos difluoroetilenos.

Aplicações dos difluoroetilenos. Como dissemos antes, a re-

gra de soma F para intensidades fornece-nos uma quantidade invariante com a substituição isotópica para moléculas com momento dipolar de equilíbrio igual a zero. Para o trans-difluoroetileno, os valores de $\sum_i (A_i/\omega_i^2)$ devem ser idênticos para $C_2H_2F_2$, C_2HDF_2 e $C_2D_2F_2$. Para os isômeros vic e cis temos

$$\left(\sum_i A_i/\omega_i^2\right)_2 = \left(\sum_i A_i/\omega_i^2\right)_1 + \Omega_{12}, \quad (2.14)$$

estas quantidades para os diferentes análogos isotópicos, (1) e (2), sendo relacionadas por uma contribuição rotacional, que é relativamente pequena frente ao valor dos somatórios. É claro que para a molécula trans $\Omega_{12} = 0$ (veja Apêndice A para uma definição rigorosa de Ω_{12}).

Na primeira coluna da Tabela 2.1 valores para $\sum_i A_i/\omega_i^2$ calculados usando-se os dados de Kagel¹⁶ são apresentados para todos os análogos isotópicos dos difluoroetilenos. Os erros nestes valores foram estimados incluindo-se somente os erros experimentais nos valores de intensidades, desprezando-se erros para as frequências. Os valores para as moléculas que contêm tanto H como D são aproximados, porque Kagel não separou as intensidades totais das bandas vibracionais superpostas em intensidades das bandas fundamentais individuais. Por isto os erros nos valores de $\sum_i A_i/\omega_i^2$ para moléculas com átomos de H e D são normalmente bem menores do que os erros para moléculas que contenham somente H ou D. Os erros experimentais para estas últimas moléculas são relativamente grandes devido às grandes contribuições que resultam da separação das bandas.

Na segunda coluna desta tabela são apresentados os valores de $\sum_i (A_i/\omega_i^2)$ para os análogos C_2HDF_2 e $C_2D_2F_2$ calculados usando Eq. (2.14) com os somatórios para os análogos $C_2H_2F_2$ e as contri-

Tabela 2.1. Valores da regra de soma F para os difluoroetilenos^a.

trans	$(\sum_i A_i / \omega_i^2)^b_{\text{exp.}}$	Ω_{12}^c	$(\sum_i A_i / \omega_i^2)_{\text{calc.}}$
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$37,9 \pm 3,1$	0	$37,9 \pm 3,1$
C_2HDF_2^e	$40,2 \pm 0,7$	0	$37,9 \pm 3,1$
$\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$	$41,9 \pm 3,5$	0	$37,9 \pm 3,1$
cis			
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$29,6 \pm 5,7$	0	$29,6 \pm 5,7$
C_2HDF_2^e	$29,9 \pm 0,7$	0,01	$30,0 \pm 0,7$
$\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$	$32,4 \pm 0,9$	0,02	$32,6 \pm 0,9$
vic			
$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$40,5 \pm 5,6$	0	$40,5 \pm 5,6$
C_2HDF_2^e	$37,1 \pm 0,7$	0,02	$37,3 \pm 0,7$
$\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$	$38,5 \pm 2,4$	0,04	$38,9 \pm 2,4$

- a) Unidades de $10^{-15} \text{ km}^3 \text{ mol.}$
- b) Somatório das intensidades fundamentais divididas pelo quadrado da frequência fundamental.
- c) As contribuições rotacionais. Os valores para $\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$ foram calculados por Overend (Ref. 26). Os valores para C_2HDF_2 foram estimados como um meio dos valores para $\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$. Como os valores para Ω_{12} são desprezíveis dentro do erro experimental, nenhum erro é introduzido usando estes valores aproximados.
- d) A soma das colunas (1) e (2). Estes valores devem ser invariantes com a substituição isotônica

- e) Os valores nestas linhas devem ser considerados muito aproximados, já que Kagel (Ref. 16a) não separou as intensidades para bandas superpostas.

buições rotacionais, Ω_{12} , calculados por Overend.²⁶ Uma comparação dos valores para $\sum (A_i/\omega_i^2) C_2HDF_2$ e $\sum (A_i/\omega_i^2) C_2D_2F_2$ calculados usando-se a regra F com estes valores experimentais mostra que a concordância está sempre dentro do erro experimental. Pode-se concluir que a precisão experimental nas medidas das intensidades individuais é provavelmente $\pm 10\%$ ou melhor. Este erro grande é sem dúvida devido às incertezas na separação das bandas fundamentais.

A análise dos dados para os difluoroetilenos usando a regra de soma G para intensidades é mais informativa. Na Tabela 2.2 as somas de intensidades e as contribuições rotacionais, Ω , são apresentadas para os difluoroetilenos.

Escrevendo a Eq. (2.13) para o caso específico dos difluoroetilenos tem-se

$$2(\xi_C^2/m_C + \xi_F^2/m_F) = -(1 + x/2) \xi_H^2/m_H + 1/K \sum A_i + \Omega \quad (2.15)$$

onde x representa o número de átomos de hidrogênio na molécula, $\xi_H^2 = \xi_D^2$ e $m_D = 2m_H$. Esta equação é conveniente para representações gráficas dos resultados da regra de soma G. Gráficos de $2(\xi_C^2/m_C + \xi_F^2/m_F)$ vs. ξ_H^2 são retas com coeficientes angulares $-(1 + x/2)/m_H$ e coeficientes lineares $1/K \sum A_i + \Omega$. Assim as moléculas $C_2H_2F_2$, C_2HDF_2 e $C_2D_2F_2$ têm coeficientes angulares de ≈ -2 , $-1,5$ e -1 respectivamente.

Nas figs. 2.2, 2.3, e 2.4 gráficos da regra de soma G são apresentados para vic, cis e trans $C_2H_2F_2$ respectivamente. Cada par de linhas paralelas nestas figuras corresponde a uma espécie isotópica. As duas linhas formando cada par têm para coeficientes lineares os limites superior e inferior da $1/K \sum A_i + \Omega$. Estes valores foram calculados usando as estimativas de erros nos dados de Kagel, i.e. $(\sum A_i + \Omega) \pm \epsilon \Delta A_i$ onde ΔA_i é o erro experimental.

Tabela 2.2. Valores para a regra de soma G
para os difluoroetilenos^a.

	ΣA_i	Ω
vic - C ₂ H ₂ F ₂	622,38 ± 85,53	2,46
vic - C ₂ HDF ₂	525,34 ± 12,99	~ 1,95
vic - C ₂ D ₂ F ₂	534,02 ± 33,97	1,95
cis - C ₂ H ₂ F ₂	296,56 ± 43,66	12,67
cis - C ₂ HDF ₂	305,84 ± 9,24	11,65
cis - C ₂ D ₂ F ₂	264,85 ± 11,12	10,81
trans - C ₂ H ₂ F ₂	312,92 ± 11,63	0
trans - C ₂ HDF ₂	318,08 ± 8,36	0
trans - C ₂ D ₂ F ₂	283,15 ± 9,71	0

a. Unidades de km mol⁻¹.

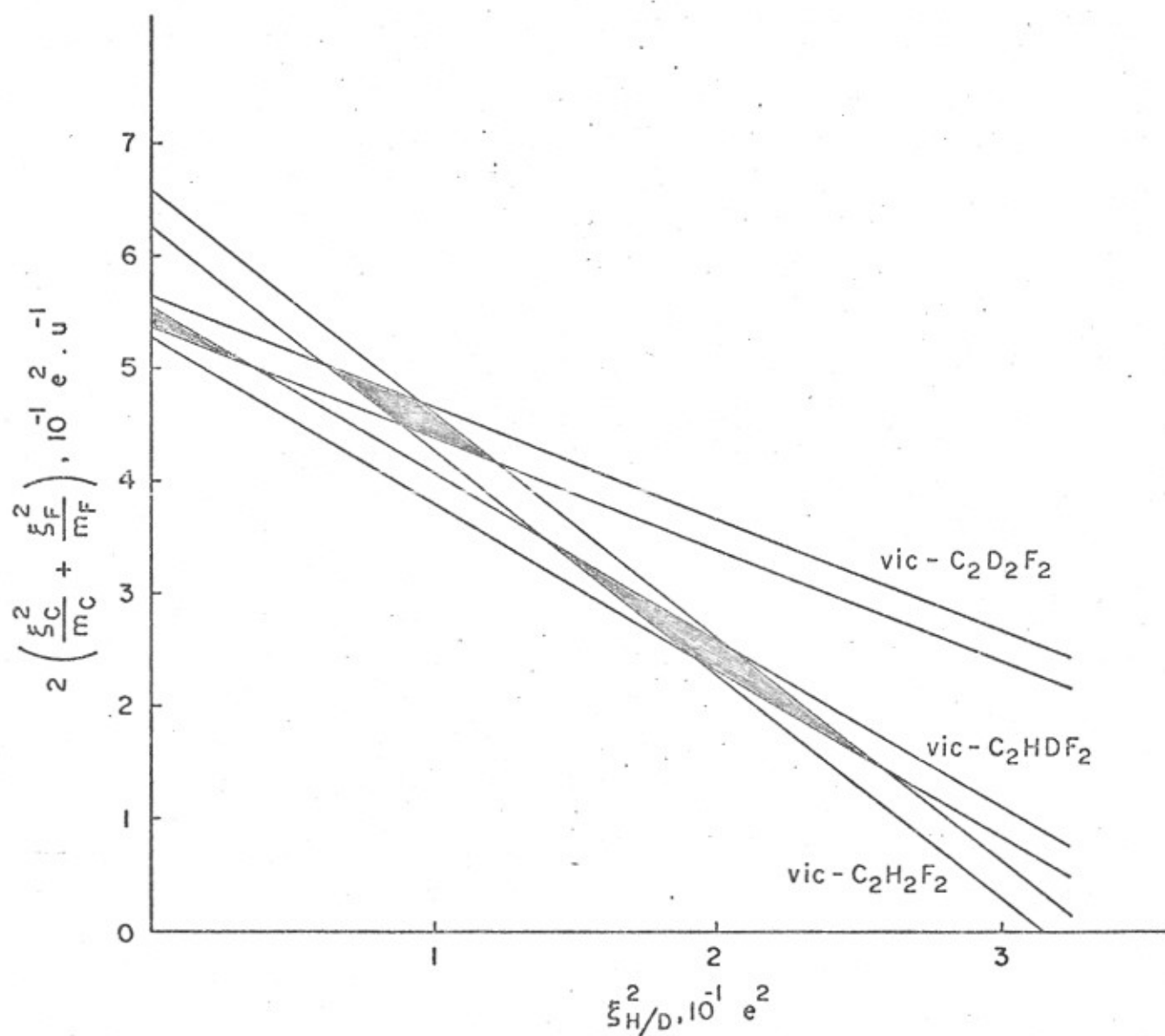


Fig. 2.2. Gráfico da regra G de soma das intensidades para vic-difluoroetileno.

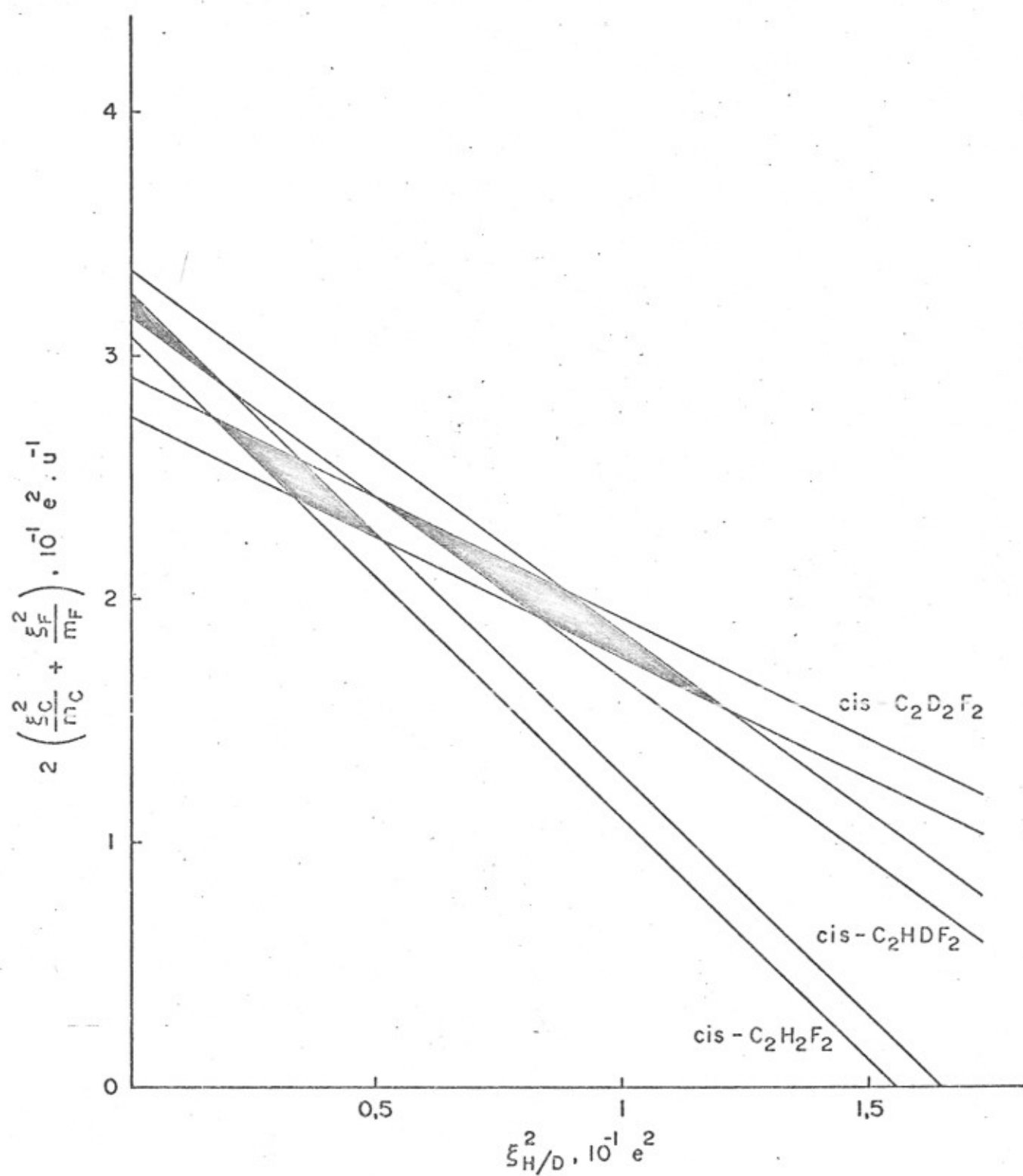


Fig. 2.3. Gráfico da regra G de soma das intensidades para cis-difluoroetileno.

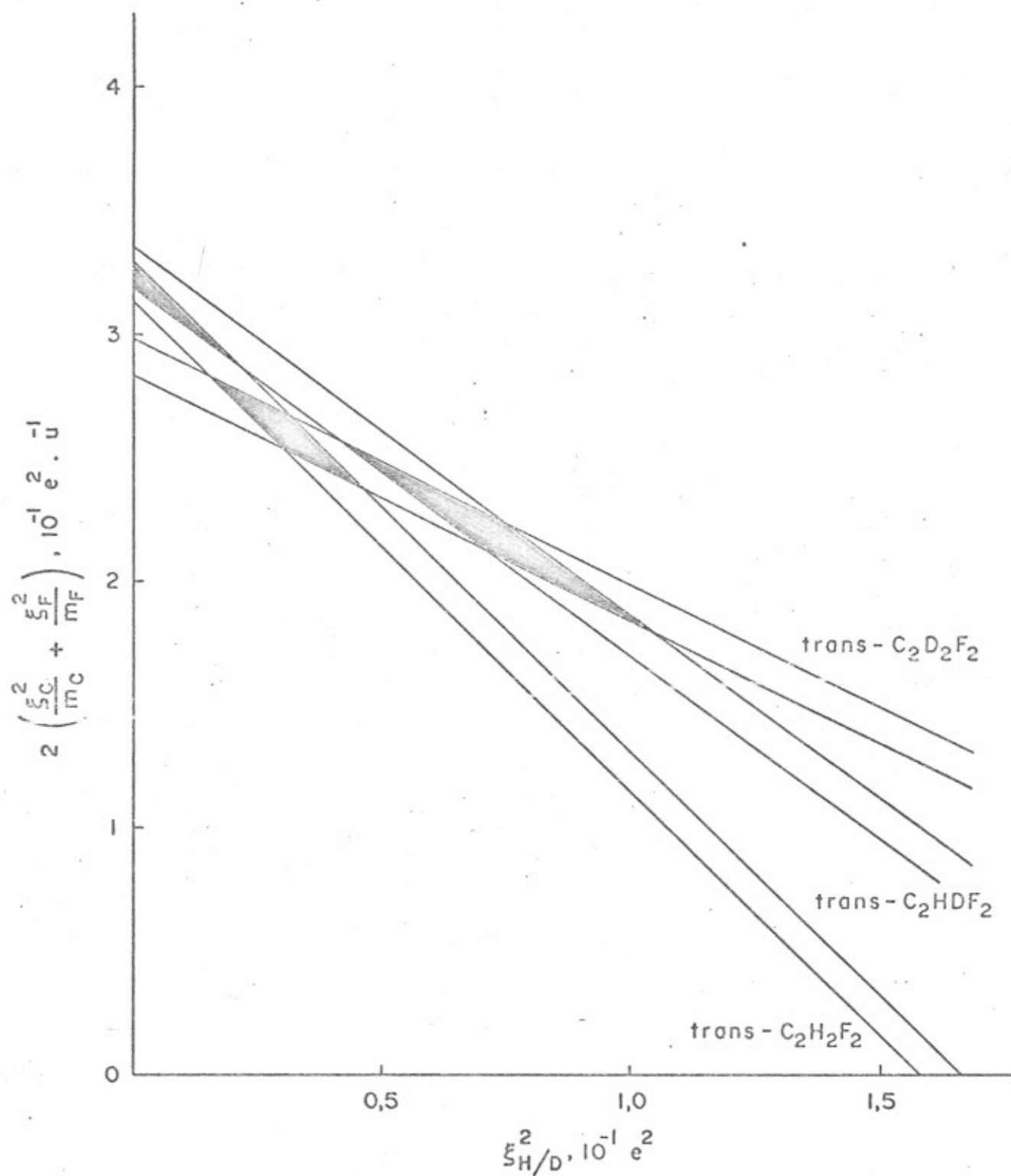


Fig. 2.4. Gráfico da regra G de soma das intensidades para trans-difluoroetileno.

Os valores de ΔA_i foram obtidos sem incluir contribuições dos erros originados pela separação das bandas. Para obter as linhas da regra de soma G correspondentes aos valores $1/K \sum A_i + \Omega$ na Tab. 2.2 basta desenhar uma terceira linha paralela e equidistante das linhas para os limites superior e inferior, para cada espécie isotópica.

Antes de examinar os gráficos em detalhe, notemos duas características gerais que podemos esperar ver nos dados para os difluoroetilenos, supondo que existam somente erros relativamente pequenos nas medidas de intensidade. Primeiro, pela Eq. 2.15 vemos que

$$\begin{aligned} (1/K \sum A_i + \Omega)_{C_2H_2F_2} &> (1/K \sum A_i + \Omega)_{C_2HDF_2} > \\ &> (1/K \sum A_i + \Omega)_{C_2D_2F_2} \end{aligned}$$

seria o esperado. Segundo, observou-se que a carga efetiva do hidrogênio para várias moléculas encontra-se entre 0,14 e 0,21 e^- . (Por exemplo, valores de ξ_H^2 para CH_4 ²⁵, C_2H_4 ²⁵, C_2H_6 ²⁵, C_6H_6 ²⁵, CH_3F ²⁷ e H_2CO ^{24a} são 0,028, 0,031, 0,031, 0,028, 0,020 e 0,044 e^2). As únicas exceções conhecidas pelo autor são $\xi_H = 0,37 e^-$ e 0,35 e^- para HCN e C_2H_2 , respectivamente²⁵. Mas o comportamento eletrônico para distorções vibracionais nestas moléculas foi relatado como bem diferente do que aquele para todas as moléculas para as quais temos dados completos de intensidades fundamentais. Por isto podemos esperar valores para o quadrado da carga efetiva do hidrogênio para os difluoroetilenos perto ou dentro do intervalo dos valores mencionado acima (0,020 e 0,044 e^2). Agora vamos examinar explicitamente os gráficos da regra de soma G para os difluoroetilenos com estas duas características em mente.

Vic-difluoroetileno. O valor de $(1/K \sum A_i + \Omega)_{C_2D_2F_2}$ é maior do que o valor correspondente para C_2HDF_2 , indicando que existe algum erro sistemático nas medidas experimentais que contribui para os valores das somas de intensidades para C_2HDF_2 e/ou $C_2D_2F_2$. Agora cada par de linhas paralelas delimita uma faixa representando possíveis valores corretos para as cargas efetivas. Na ausência de erro sistemático, espera-se que as faixas correspondendo às três espécies isotópicas interceptem-se, definindo uma pequena área que contenha os valores corretos das cargas efetivas. Isto não acontece para os difluoroetilenos. As áreas sombreadas na Fig. 2.2 correspondem às superposições das faixas pertencendo a dois pares de linhas paralelas. Por exemplo, a área definida pela superposição das faixas para vic- C_2HDF_2 e vic- $C_2H_2F_2$ indicam que $0,14 < \xi_H^2 < 0,26 \underline{e}^2$. Mas estes possíveis valores são bem maiores do que aqueles no intervalo mencionado acima. A região definida pela superposição das faixas para $C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$ sugere que $0,06 \underline{e}^2 < \xi_H^2 < 0,12 \underline{e}$. Este intervalo tem valores de ξ_H^2 que são um pouco maiores do que aqueles normalmente encontrados, salvo para HCN e C_2H_2 . Finalmente a área sombreada que resulta dos dados para $C_2D_2F_2$ e C_2HDF_2 indicam que $0 < \xi_H^2 < 0,036 \underline{e}^2$. Este intervalo inclui valores para ξ_H^2 similares àqueles encontrados para as outras moléculas. Mas esta região resulta dos dados para $C_2D_2F_2$ e C_2HDF_2 , e mudaria muito se $(\sum A_i + \Omega)_{C_2HDF_2} > (\sum A_i + \Omega)_{C_2D_2F_2}$, como esperamos com base na regra G.

Em conclusão, os gráficos da regra G sugerem que a soma das intensidades experimentais para C_2HDF_2 é pequena demais. Um aumento neste valor produziria uma região de superposição para os dados de $C_2D_2F_2$ e C_2HDF_2 com valores de ξ_H^2 aceitáveis. A região de superposição para os dados de $C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$ pode ser consi-

derada razoável se aceitarmos valores para ξ_H^2 um tanto maiores do que aqueles para CH_4 , C_2H_4 , CH_2O e CH_3F . É possível que as somas das intensidades para $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$ estejam mais próximas uma da outra do que o medido experimentalmente. Uma aproximação destes valores por uma quantidade pequena resultaria em 1) uma área de superposição contendo valores de ξ_H^2 similares àqueles que existem para outras moléculas e 2) uma superposição mais efetiva desta área com a faixa correspondente aos dados de C_2HDF_2 .

Cis-difluoroetileno. Para esta molécula $(1/K \sum A_i + \Omega)_{\text{C}_2\text{HDF}_2} > (1/K \sum A_i + \Omega)_{\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2}$, quando a relação inversa é que é a esperada. A região superposta para as faixas representando os dados para $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$ na fig. 2.3 indica que $0,017 < \xi_H^2 < 0,052 \text{ e}^2$. Como este intervalo contém valores para ξ_H^2 que são similares àqueles achados para outras moléculas, as somas de intensidades para $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$ aparentemente contém pouco erro sistemático. A soma de intensidades para $\text{cis-C}_2\text{HDF}_2$ parece ser mais ou menos 9% alta demais. Uma diminuição de $0,025 \text{ e}^2 \cdot \text{u}^{-1}$ no valor de $(1/K \sum A_i + \Omega)$ resultaria numa superposição quase perfeita com a área sombreada determinada pelas somas de intensidades para $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{C}_2\text{D}_2\text{F}_2$.

Trans-difluoroetileno. O gráfico da regra G para os compostos trans é quase idêntico àquele para cis (veja fig. 2.4). Desta forma, a análise descrita acima para esta última molécula é válida também para as moléculas trans. Espera-se que $0,015 \text{ e}^2 < \xi_H^2 < 0,046 \text{ e}^2$. Este resultado é particularmente importante porque os tensores polares e cargas efetivas para trans-C}_2\text{H}_2\text{F}_2 não podem ser calculados facilmente sem recorrer aos métodos da química quântica.

tica para obter as direções das $\partial \vec{p} / \partial S_j$'s para as coordenadas de simetria dentro do plano. Aqui a situação é diferente daquela para *vic* e *cis* $C_2H_2F_2$, que têm $\partial \vec{p} / \partial S_j$'s com direções restritas ao longo dos eixos principais de inércia, por causa de sua simetria C_{2v} . A simetria C_{2h} da molécula *trans* não impõe tais restrições nas direções das $\partial \vec{p} / \partial S_j$'s. Voltaremos a este assunto no Cap. 8.

Em resumo, as regras de soma F e G mostram que os dados de intensidade para as espécies isotópicas $C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$ parecem razoavelmente precisos para todos os três isômeros espaciais.

Seguindo estas regras e os valores de ξ_H^2 reportados para as outras moléculas os dados para todas as espécies isotópicas *cis* e *trans*- $C_2H_2F_2$ têm um pouco mais consistência interna do que aqueles para *vic*- $C_2H_2F_2$. Em qualquer caso estes resultados indicam a ausência aparente de grandes erros sistemáticos nas medidas de K_a gel. A importância desta última conclusão não deve ser subestimada, considerando as dificuldades envolvidas nas medidas experimentais das intensidades absolutas.

CAPÍTULO III

MÉTODOS APROXIMADOS DE ORBITAIS MOLECULARES

Métodos disponíveis para calcular derivadas. Vários métodos aproximados semi-empíricos de orbitais moleculares são disponíveis para o cálculo do momento dipolar e de suas derivadas. Destes métodos, praticamente apenas o CNDO¹¹ (Complete Neglect of Differential Overlap) tem sido aplicado para cálculos destas derivadas. O uso deste método foi estimulado, em parte, pelo artigo de Segal e Klein²⁸ que relatou valores razoavelmente precisos para as derivadas do momento dipolar de várias moléculas. Das outras teorias aplicadas neste tipo de cálculo, o INDO¹¹ (Intermediate Neglect of Differential Overlap), que retém mais integrais de repulsão eletrônica do que o CNDO, tem sido usado para poucas moléculas produzindo valores das derivadas que são similares aos valores do CNDO.²⁹ Normalizar, por meio duma transformação de Löwdin³⁰ as funções de onda SCF destas teorias para incluir integrais de superposição diferentes de zero, que são desprezadas na aproximação ZDO (Zero Differential Overlap) não parece muito promissor, a julgar pelos resultados obtidos para os hidretos diatômicos da primeira linha da tabela periódica³¹.

O método MINDO¹² (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) que é muito popular para calcular calores de reação, por exemplo, não tem sido aplicado extensivamente nos cálculos de derivadas do momento dipolar. Num estudo detalhado da molécula HCN esta teoria mostrou-se mais precisa do que o CNDO para cálculos das constantes da energia potencial, embora este último método tenha sido superior para cálculos das intensidades vibracio-

nais.³² Entretanto, como nós discutiremos mais tarde, nenhum desses esquemas semi-empíricos nem o mais sofisticado método near Hartree-Fock é capaz de dar derivadas com sinais de acordo com aqueles calculados a partir dos dados experimentais.³³

Relativamente poucos cálculos destas derivadas usando a teoria de extended Huckel³⁴ têm sido feitos.³⁵ Isto não é somente devido à natureza mais aproximada deste método, em relação às outras teorias. Resultados completos para intensidades são conhecidos somente para moléculas pequenas. Para estas moléculas os custos computacionais para cálculos usando as técnicas CNDO e INDO são muito modestos.

Deve ser enfatizado aqui que a interpretação dos resultados experimentais é muito facilitada pelo conhecimento dos sinais corretos das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. É provável que todas as teorias mencionadas acima mereçam confiança a este respeito.

Aqui a capacidade do método MINDO/3 para calcular derivadas de momento dipolar é testada para os difluoroetilenos. Em geral considera-se que esta teoria dá os melhores resultados para propriedades moleculares. É de esperar que os sinais de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ (ou $\partial \vec{p} / \partial S_j$) calculados pelo MINDO e CNDO estejam de acordo, embora grandes variações nas suas grandezas não seriam surpreendentes. Tais discrepâncias são relativamente sem importância porque a interpretação dos resultados experimentais tem sido extremamente bem sucedida quando os sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ calculados teoricamente são usados junto com as grandezas medidas experimentalmente.

Neste sentido não parece ser muito útil testar as exatidões relativas dos métodos semi-empíricos nas suas predições das derivadas de momento dipolar. Parece mais frutífero, entretanto, testar os métodos ab initio, presumivelmente mais precisos, na sua

capacidade de calcular as grandezas e sinais destas derivadas. Entretanto, a facilidade com que os resultados semi-empíricos podem ser interpretados em termos dos conceitos de valência química e a utilidade de tais conceitos nas nossas ideias aproximadas das origens dos valores das derivadas de momento dipolar tornam importantes os resultados das teorias semi-empíricas. Assim podemos esperar que os fatores eletrônicos calculados pelo CNDO como importantes na determinação dos valores para um dado $\partial \vec{p} / \partial S_j$ sejam também predominantes pelos resultados do MINDO. Estas considerações são discutidas no Cap. VII.

Não parece útil discutir os detalhes das teorias CNDO e MINDO aqui porque várias fontes excelentes tratando deste assunto já existem^{12,36}. Aqui discutimos a diferença básica entre o CNDO e as teorias do tipo INDO (como MINDO) em relação ao cálculo do momento dipolar.

Estas teorias envolvem conjuntos de aproximações feitas de modo a simplificar o cálculo dos orbitais moleculares SCF e as energias via a equação de Roothaan³⁷

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \underline{E} \quad (3.1)$$

onde $\underline{F}$ é a matriz de Fock e $\underline{C}$ é uma matriz contendo os coeficientes, $c_{i\mu}$, do orbital atômico χ_μ no i -ésimo orbital molecular, ϕ_i . As matrizes $\underline{S}$ e $\underline{E}$ são de superposição e energia. Como a matriz de Fock contém um número extremamente grande de integrais que requerem esforços computacionais enormes, as teorias CNDO e MINDO tentam igualar a zero um grande número das integrais mais insignificantes.

A aproximação central nestas teorias admite superposição diferencial zero (ZDO) para todos os produtos de orbitais atômicos

diferentes. Esta aproximação elimina muitas integrais de repulsão eletrônica, i.e.

$$\langle \chi_\mu \chi_\nu | r_{12}^{-1} | \chi_\lambda \chi_\sigma \rangle = \langle \chi_\mu \chi_\mu | r_{12}^{-1} | \chi_\lambda \chi_\lambda \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (3.2)$$

Consistentemente com esta suposição, as integrais de superposição são igualadas a

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (3.3)$$

Aproximações similares também são feitas nas integrais representando a interação de um elétron com o "caroço" dum núcleo.

A teoria CNDO aplica a aproximação ZDO para todas as integrais, independentemente dos orbitais atômicos em integrais representadas pela Eq. (3.2) pertencerem ou não ao mesmo centro nuclear. Na teoria MINDO, o ZDO é aplicado somente para integrais que têm χ_μ e χ_ν ou/e χ_λ e χ_σ em núcleos diferentes. Por isto os cálculos do tipo MINDO determinam integrais de repulsão eletrônica que têm somente um centro nuclear, enquanto que estas integrais são consideradas nulas pela teoria CNDO. Por exemplo, a integral

$$\langle \chi_\mu^A \chi_\nu^A | r_{12}^{-1} | \chi_\lambda^A \chi_\sigma^A \rangle$$

que recebe o valor zero pela teoria CNDO seria calculada pelo método MINDO. Para várias propriedades (constantes de acoplamento hiperfino para nmr, por exemplo) estas integrais de repulsão eletrônica de um centro são importantes. Vamos examinar agora a importância das integrais de um centro no cálculo do momento dipolar.

As componentes Cartesianas do momento dipolar são normalmente calculadas a partir da função de onda CNDO, usando¹¹

$$p_x = \sum_A z_A x_A - 2 \sum_{i \text{ occ}} \sum_A \left[\sum_{\mu}^N (c_{i\mu}^A)^2 \langle \chi_\mu^A | x | \chi_\mu^A \rangle \right]$$

$$+ \sum_{\mu}^{N_A} \sum_{v \neq \mu}^{N_A} c_{i\mu}^A c_{iv}^A < \chi_{\mu}^A | x | \chi_v^A > \quad (3.4)$$

onde z_A é a carga nuclear do átomo A localizado na coordenada x_A e χ_{μ}^A e χ_v^A são orbitais atômicos situados neste átomo. Os somatórios são feitos sobre todos os orbitais moleculares ocupados, ϕ_i , sobre todos os orbitais atômicos no átomo A, e sobre todos os átomos. Os valores das integrais para as quais χ_{μ} e χ_v pertencem a diferentes centros foram igualados a zero, de acordo com a aproximação ZDO. A Eq. (3.4) não é completamente consistente com o espírito do conjunto de aproximações usadas no CNDO, em que integrais no terceiro termo também devem ser iguais a zero para χ_{μ} e χ_v no mesmo centro mas com $\mu \neq v$. Esta equação é mais consistente com a versão INDO (ou MINDO), para a qual as integrais de dois elétrons são somente aproximadas como zero para χ_{μ} e χ_v ou/e χ_{λ} e χ_{σ} em centros diferentes. No entanto, como as integrais do terceiro termo (chamadas integrais de polarização para orbitais s, p e d) são importantes na determinação do valor do momento dipolar, elas são incluídas nos cálculos CNDO²⁹.

Então a equação para calcular $\vec{p}$ na teoria CNDO é idêntica àquela usada pelo MINDO. As diferenças no uso da aproximação ZDO para estes métodos somente resultam em diferenças na função de onda. Por isto os métodos CNDO e INDO, que têm o mesmo esquema de parametrização baseada nos resultados ab initio, predizem valores bem similares para o momento dipolar para uma grande variedade de moléculas.¹¹ Os valores das derivadas do momento dipolar calculados usando CNDO e INDO para as moléculas CF_4 e NF_3 também são muito similares²⁹. Assim, o uso extensivo do método CNDO ao invés do INDO pode ser justificado especialmente porque o primeiro método tem sido aplicado para moléculas contendo átomos tão pesados

quanto bromo, enquanto que o método INDO ainda está restrito aos átomos da primeira linha da tabela periódica.

A modificação da teoria INDO por Dewar e co-pesquisadores, atualmente MINDO/3, tem sido bem sucedida na correlação de centenas de quantidades moleculares experimentais e teóricas. A aplicação da Eq. (3.4) às funções de onda MINDO, como aquelas do método INDO, é esteticamente mais agradável dum ponto de vista teórico do que o uso das funções do CNDO. Mais importante dum ponto de vista prático é que o MINDO/3 contém parâmetros que foram otimizados para reproduzir quantidades experimentais. É possível que as grandezas experimentais da derivada do momento dipolar sejam aproximadas com mais exatidão por esta teoria do que pelo CNDO. No Cap. V serão feitas comparações entre valores das derivadas calculadas usando estes dois métodos para os difluoroetilenos.

Confiabilidade dos métodos MO aproximados. Antes de discutir os resultados dos métodos MO é necessário demonstrar que estes métodos semi-empíricos são capazes de calcular os sinais corretos para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Cálculos usando CNDO têm sido feitos para quase todas as moléculas para as quais dados completos das intensidades vibracionais na fase gasosa são conhecidas. Entretanto estes sinais têm sido determinados experimentalmente para poucas moléculas. Assim, o número de testes rigorosos para os resultados experimentais é extremamente limitado. Para algumas moléculas valores ab initio das derivadas têm sido relatados. Estes resultados teóricos fornecem um conjunto de dados menos satisfatório mas importante, com o qual a qualidade dos resultados CNDO pode ser julgada.

Para C_2H_2 ³⁸, C_2H_4 ⁵, C_2H_6 ⁶ e CH_4 ³⁹ medidas das intensida-

des nas moléculas isotopicamente relacionadas têm determinado os sinais relativos das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s dentro da mesma espécie de simetria. Derivadas calculadas usando métodos CNDO²⁸ e ab initio⁴⁰ também têm sido relatadas para estas moléculas. Em todos os casos, os sinais calculados teoricamente estão de acordo com os experimentais. As grandezas das derivadas calculadas usando conjuntos de orbitais Gaussianos são um tanto superiores aos valores CNDO na sua concordância com os resultados experimentais, como seria de esperar.

Para o benzeno, os sinais relativos são conhecidos há algum tempo, pois conjuntos completos de intensidades foram medidos para C_6H_6 ^{8,41}, C_6H_5D ⁸, $p-C_6H_4D_2$ ⁸ e C_6D_6 ⁴². O conjunto CNDO dos sinais calculados para os três valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ na espécie de simetria E_{1u} estão em concordância exata com aqueles determinados experimentalmente⁴³. Também os sinais para os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ correspondendo aos conjuntos que foram eliminados com base na evidência experimental são diferentes daqueles calculados por esta teoria. Assim os resultados CNDO levam a um conjunto de sinais único e correto para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ de benzeno.

Para NH_3 ⁴⁴ e H_2CO ⁴⁵ informação nas intensidades é somente conhecida para as moléculas contendo hidrogênio. Assim sinais relativos determinados experimentalmente não estão a nossa disposição. Entretanto os métodos quânticos CNDO e ab initio usando conjuntos de base de orbitais Gaussianos apontam preferências essencialmente idênticas para os sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ destas moléculas^{28,40,46}. Somente para NH_3 há uma discrepância entre os resultados destas teorias. Para a derivada em relação à coordenada de simetria do estiramento assimétrico, $\partial \vec{p} / \partial S_{3a}$ desta molécula, as teorias predizem sinais opostos. Entretanto as grandezas absolu-

tas experimentais e aquelas calculadas teoricamente são muito pequenas para esta derivada (0,02 a 0,05 e dependendo da escolha dos sinais), de modo que não se pode ter muita confiança em nenhum dos resultados teóricos.

A única discrepância séria entre sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ calculados por CNDO e aqueles preferidos experimentalmente acontece para o HCN. Os sinais relativos para as derivadas de estiramento, $\partial \vec{p} / \partial r_{CH}$ e $\partial \vec{p} / \partial r_{CN}$, onde r_{CH} e r_{CN} são coordenadas internas para as ligações CH e CN, são conhecidas como tendo sentidos opostos, com base nas medidas de intensidades para HCN e DCN⁹. Além disso as grandezas experimentais não são muito pequenas ($|\partial p / \partial r_{CH}| \approx 0,30$ e $|\partial p / \partial r_{CN}| \approx 0,11$ e). Entretanto a teoria CNDO prediz que estas derivadas têm sinais equivalentes³³. Mais do que isto, as funções de onda de qualidade "near Hartree-Fock" de Maclean e Yoshimine⁴⁷ resultam em derivadas que concordam com os sinais calculados do CNDO e levam a grandezas absolutas quase exatamente de acordo com as grandezas experimentais³³. Bassi⁴⁸ mostrou que os valores calculados usando funções de onda da qualidade igual às de Maclean e Yoshimine são quase completamente insensíveis às variações no conjunto de base dos orbitais atômicos. Hornig⁴⁹, instigado pelos resultados de Bassi, argumentou de forma convincente que erros relativamente grandes nos valores experimentais das intensidades não podem provocar uma mudança nos sinais relativos das derivadas experimentais. Em suma, os sinais relativos das derivadas para o HCN são diferentes daqueles preditos pelas tentativas "near Hartree-Fock" e as estimativas do CNDO³³ e MINDO³².

Recentemente cálculos extensivos usando interação de configurações no HCN foram relatados por Liu et. al.⁵⁰ e Gready et.al.⁵¹. A inclusão destas configurações dentro da função de onda muda o

senal de $\partial \vec{p} / \partial r_{\text{CN}}$, resolvendo a discrepância entre resultados experimentais e teóricos.

Resultados do CNDO também têm sido calculados para as derivadas de CH_3F ⁵², CH_3Cl ⁵² e CH_3Br ²³. As medidas experimentais nos análogos deuterados destas moléculas não levaram a preferências únicas para os sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ ⁵³. Entretanto os resultados CNDO são razoavelmente consistentes com todos os conjuntos alternativos de sinais preferidos com base nas medidas experimentais.

Para moléculas que não contêm átomos de hidrogênio, dados de intensidades para moléculas relacionadas isotopicamente não são suficientemente precisos para permitir uma determinação experimental dos sinais relativos para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Tratamentos *ab initio* focalizando o cálculo das derivadas do momento dipolar foram publicados somente para SO_2 ⁵⁴. Assim teorias semi-empíricas, especialmente CNDO, têm fornecido a única base para a escolha dos conjuntos preferidos das $\partial \vec{p} / \partial S_j$. Já que as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ destes compostos têm, em geral, grandezas absolutas bem maiores do que as moléculas contendo hidrogênio, podemos ter mais confiança nos sinais calculados por CNDO. Algumas moléculas deste tipo, para as quais derivadas CNDO foram calculadas, são C_6F_6 ⁵⁵, NF_3 ²⁹, PF_3 ²⁹, SF_4 ⁵⁶, CF_4 ^{29b}, F_2CO ^{57,58}, F_2CS ⁵⁹, Cl_2CO ⁶⁰, Cl_2CS ⁵⁹, BF_3 ⁶¹, BCl_3 ⁶², N_2O ³³ e CO_2 ²⁸. Para todas estas moléculas o CNDO leva uma escolha inambígua dos sinais preferidos para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ exceto naqueles casos para os quais mais de um conjunto de sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ resulta em valores experimentais muito similares para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$.

A utilidade dos cálculos de química quântica aproximada é ilustrada pelo exemplo das moléculas da família X_2CY ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}; \text{X} = \text{O}, \text{S}$). Para elas, com simetria C_{2v} , a espécie A_1 tem $2^3 = 8$ diferentes combinações de sinais possíveis para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, a es-

pécie B_1 tem $2^2 = 4$ combinações e a espécie fora do plano inclui $2^1 = 2$ combinações. Valores calculados pelo CNDO para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ resultam numa preferência por uma combinação de sinais para cada espécie de simetria destas quatro moléculas^{59,60}. Uma inspeção dos valores experimentais dos conjuntos de valores preferidos para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ leva à dedução de uma equação empírica que relaciona as derivadas do momento dipolar destas moléculas⁵⁹. Usando a notação dos tensores polares esta equação pode ser escrita como⁶³

$$\left(\vec{p}_X^{(\alpha)} \right)_{Cl_2CS} - \left(\vec{p}_X^{(\alpha)} \right)_{F_2CS} = \left(\vec{p}_X^{(\alpha)} \right)_{Cl_2CO} - \left(\vec{p}_X^{(\alpha)} \right)_{F_2CO} \quad (3.5)$$

onde $\alpha = C, Y$ ou X ($X = F, Cl$; $Y = O, S$). Por meio desta equação todas as intensidades vibracionais fundamentais de qualquer uma destas moléculas podem ser calculadas a partir das intensidades experimentais das outras três e das transformações de coordenadas normais para as quatro moléculas.

Deve ser enfatizado que a equação acima somente é válida para a combinação preferida dos sinais para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Daí resulta dos de química quântica exercerem um papel extremamente importante nas tentativas de correlação empírica dos resultados experimentais para intensidades e também nas predições destas intensidades. Recentemente foram feitos vários trabalhos⁶⁴ em que os tensores polares calculados a partir dos dados experimentais foram usados para prever as intensidades de moléculas que não foram sujeitas a estudos experimentais. É imperativo que os tensores polares usados nestas tentativas correspondam à combinação correta de sinais para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Voltaremos a este assunto de tentativas empíricas para prever intensidades no Cap. IX.

CAPÍTULO IV

CÁLCULOS

O cálculo dos valores teóricos de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ que podem ser diretamente comparados com os valores experimentais na Eq. (1.2) não é sem complicações. Uma dificuldade aparece porque os cálculos de mecânica quântica são efetuados num sistema de coordenadas Cartesianas fixo no espaço com $3N$ dimensões enquanto que as coordenadas de simetria usadas na Eq. (1.2) referem-se a um sistema fixo na molécula com $3N-6$ dimensões. Uma outra dificuldade, menos severa, surge porque os cálculos das derivadas teóricas são mais convenientemente realizados dentro de uma aproximação finita. Por isto é necessário para usar procedimentos de limite para obter valores que sejam rigorosamente comparáveis com os valores experimentais. Neste capítulo estes dois problemas são discutidos. Também a informação numérica necessária para efetuar os cálculos dos orbitais moleculares, é apresentada.

As $3N-6$ coordenadas de simetria não têm representações únicas em termos das $3N$ coordenadas Cartesianas atômicas. As formas completas das distorções das coordenadas de simetria também são determinadas pelas seis coordenadas correspondendo às translações e rotações. A transformação das $3N-6$ coordenadas normais em coordenadas de simetria é efetuada pela matriz $\mathcal{L}$

$$\underline{S} = \mathcal{L} \underline{Q} . \quad (4.1)$$

Como as coordenadas normais, por definição, conservam o momento angular, estas condições também valem para as coordenadas de simetria. No entanto as coordenadas de simetria são combinações lineares das coordenadas internas (estiramentos de ligações e dis-

torções angulares) que, em geral, não conservam os momentos lineares e angulares, i.e. não satisfazem as condições de Eckart⁶⁵. Assim as coordenadas de simetria resultando das transformações da Eq. (4.1) (ou as derivadas na Eq. (1.2)) não podem ser consideradas "vibracionalmente puras" num sistema de coordenadas fixo no espaço. Em vez disso elas são normalmente vistas como uma mistura das variações nas coordenadas internas com movimentos adicionais de translação e rotação da estrutura molecular no equilíbrio. Estas translações e rotações resultam em mudanças nos momentos linear e angular que são iguais mas de sinal oposto às mudanças provocadas pelas variações nas coordenadas internas. O movimento líquido então conserva os momentos lineares e angulares.

Este tipo da distorção para as coordenadas de simetria, embora diretamente comparável com uma quantidade observável experimentalmente, é inconveniente por três razões. Primeiro, coordenadas de simetria correspondentes em moléculas relacionadas isotopicamente geralmente têm quantidades diferentes das rotações compensatórias necessárias para satisfazer as condições de Eckart. Como estas rotações provocam mudanças diferentes nas componentes Cartesianas do momento dipolar permanente, que contribuem para os valores de $\partial p_\sigma / \partial S_j$ ($\sigma = x, y$ ou z), as derivadas do momento dipolar associadas a estas distorções das coordenadas de simetria não são invariantes com a substituição isotópica. Por isto elas não são úteis na determinação dos sinais das $\partial p / \partial Q_i$'s (Também este tipo de distorção dá origem a valores não-nulos de Ω e Ω_{12} nas regras de soma F e G para intensidades, discutidas no Cap. II). Segundo, estas distorções de coordenadas de simetria complicam as tentativas de interpretação dos resultados da química quântica. Terceiro, distorções que não podem ser consideradas como sendo puras

vibracionalmente (embora um tanto arbitrariamente) são muito inconvenientes para comparar valores das $\partial \vec{p} / \partial S_j$'s de moléculas diferentes.

Vários métodos são disponíveis para obter valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ invariantes isotopicamente. Na maioria dos casos, as distorções das coordenadas de simetria na molécula têm sido substituídas por distorções correspondentes que conservam momento angular numa molécula de referência. A contribuição para a derivada do momento dipolar devida a tal substituição artificial é chamada correção ou contribuição rotacional, $\vec{v}_j^0$. Esta correção é subtraída do valor de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ da Eq. (1.2), dando um valor de referência para $\partial \vec{p} / \partial S_j$,

$$\partial \vec{p} / \partial S_j - \vec{v}_j^0 = (\partial \vec{p} / \partial S_j)^{\text{ref.}} \quad (4.2)$$

Vários tipos de moléculas de referência^{17,18,19} têm sido propostos para obter valores isotopicamente invariantes para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ que são usualmente comparáveis para moléculas diferentes.

Bassi^{20a} propôs um método alternativo para calcular valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ invariantes em relação à substituição isotópica. O método, que atualmente está sendo modificado^{20b}, não envolve o uso de molécula referencial e apresenta várias vantagens sobre os métodos comumente usados. As representações em coordenadas Cartesianas das distorções de coordenadas de simetria na molécula são construídas. Estas distorções permitem o cálculo dos dados de entrada em termos de coordenadas Cartesianas para efetuar os cálculos de mecânica quântica. Tais distorções geralmente não satisfazem as condições de Eckart. Para comparar os resultados teóricos com os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ calculados usando Eq. (1.2) as correções rotacionais apropriadas podem ser facilmente aplicadas.

As correções rotacionais para os difluoroetilenos foram calculadas usando o método de Bassi e são apresentadas na Tabela 4.1. Estes valores foram obtidos usando as seguintes informações: 1) os sistemas de coordenadas Cartesianas fixo no espaço e os esquemas de numeração atômica da Fig. 4.1, 2) as definições das coordenadas internas da Tabela 4.2, 3) as definições das coordenadas de simetria como funções das coordenadas internas na Tabela 4.3, 4) as geometrias experimentais de equilíbrio dos difluoroetilenos resumidas na Tabela 4.4 ⁶⁶, e 5) os valores dos momentos dipolares permanentes de 1,37 D e 2,42 D para vic- e cis-C₂H₂F₂ respectivamente ⁶⁷. Nas Figs. 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 as representações em coordenadas Cartesianas das distorções referenciais usadas em nossos cálculos são mostradas. As correções rotacionais para trans-difluoroetileno são obviamente zero, já que seu momento dipolar é igual a zero. Também as correções para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ nas espécies de simetria A₁ para ambos vic- e cis-C₂H₂F₂ são zero, como evidenciará uma inspeção das Figs. 4.2 e 4.3. As distorções referenciais para esta espécie de simetria naturalmente conservam o momento angular.

Como é feito em quase todos os trabalhos relatando valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$, somente valores referenciais que são invariantes com a substituição isotópica são apresentados nos capítulos seguintes. O símbolo simples da Eq. (4.2), " $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ", é usado para representar estes valores referenciais.

No passado quase todos os cálculos teóricos para as derivadas de momento dipolar foram feitos dentro da aproximação linear

$$\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial S_j} \right)_{S_j \neq S_1} \approx \Delta p_\sigma / \Delta S_j = [(p_\sigma)' - (p_\sigma)_e] / \Delta S_j \quad (4.3)$$

O momento dipolar é calculado na geometria de equilíbrio, $(\vec{p})_e$, e

Tabela 4.1. Correções rotacionais para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$
de vic- e cis-difluoroetileno.^a

vic, dentro-do-plano

v_8^O	v_9^O	v_{10}^O	v_{11}^O
-0,0263	-0,0482	-0,0398	-0,6386

vic, fora-do-plano

v_2^O	v_3^O
+0,0863	+0,3045

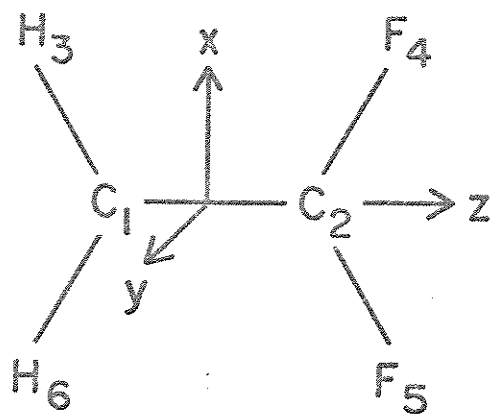
cis, dentro-do-plano

v_7^O	v_8^O	v_9^O	v_{10}^O
+0,0060	-0,5380	-0,3434	-0,6919

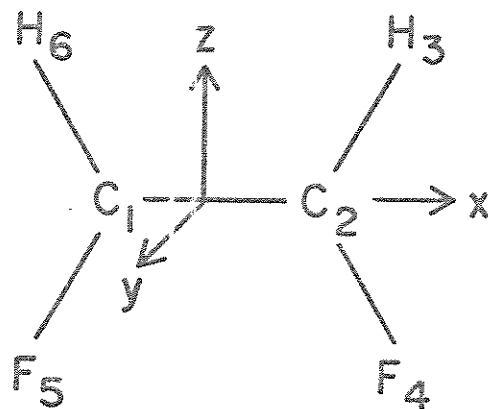
cis, fora-do-plano

v_3^O
+0,2441

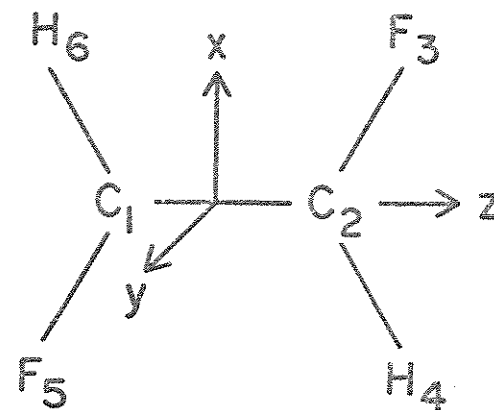
a) Unidades de D/A e D/rad.



vic



cis



trans

Fig. 4.1. Os sistemas de coordenadas cartesianas e os esquemas de numeração atômica para os difluoroetilenos.

Tabela 4.2. Definições das coordenadas internas para os difluoroetilenos.^a

Coordenadas no plano

vic-difluoroetileno:

$$\begin{array}{lll}
 R_1 = \Delta R_{C_1 C_2} & R_5 = \Delta R_{C_2 F_5} & R_9 = \Delta \alpha_{F_5 C_2 F_4} \\
 R_2 = \Delta R_{C_1 H_3} & R_6 = \Delta \alpha_{C_2 C_1 H_3} & R_{10} = \Delta \alpha_{C_1 C_2 F_4} \\
 R_3 = \Delta R_{C_1 H_6} & R_7 = \Delta \alpha_{C_2 C_1 H_6} & R_{11} = \Delta \alpha_{C_1 C_2 F_5} \\
 R_4 = \Delta R_{C_2 F_4} & R_8 = \Delta \alpha_{H_3 C_1 H_6} &
 \end{array}$$

cis-difluoroetileno:

$$\begin{array}{lll}
 R_1 = \Delta R_{C_1 C_2} & R_5 = \Delta R_{C_1 F_5} & R_9 = \Delta \alpha_{H_6 C_1 F_5} \\
 R_2 = \Delta R_{C_2 H_3} & R_6 = \Delta \alpha_{C_1 C_2 H_3} & R_{10} = \Delta \alpha_{C_1 C_2 F_4} \\
 R_3 = \Delta R_{C_1 H_6} & R_7 = \Delta \alpha_{C_2 C_1 H_6} & R_{11} = \Delta \alpha_{C_2 C_1 F_5} \\
 R_4 = \Delta R_{C_2 F_4} & R_8 = \Delta \alpha_{H_3 C_2 F_4} &
 \end{array}$$

trans-difluoroetileno:

$$\begin{array}{lll}
 R_1 = \Delta R_{C_1 C_2} & R_5 = \Delta R_{C_1 F_5} & R_9 = \Delta \alpha_{H_6 C_1 F_5} \\
 R_2 = \Delta R_{C_2 H_4} & R_6 = \Delta \alpha_{C_1 C_2 H_4} & R_{10} = \Delta \alpha_{C_1 C_2 F_3} \\
 R_3 = \Delta R_{C_1 H_6} & R_7 = \Delta \alpha_{C_2 C_1 H_6} & R_{11} = \Delta \alpha_{C_2 C_1 F_5} \\
 R_4 = \Delta R_{C_2 F_3} & R_8 = \Delta \alpha_{H_4 C_2 F_3} &
 \end{array}$$

Tabela 4.2. - Continuação

Coordenadas fora do plano

vic difluoroetileno:

$$R_1 = \Delta \angle (\text{ligação } C_1H_6 \text{ e plano } C_1C_2F_5)$$

$$R_2 = \Delta \angle (\text{ligação } C_1H_3 \text{ e plano } C_1C_2F_4)$$

$$R_3 = \Delta \angle (\text{plano } C_1C_2F_5 \text{ e plano } C_1C_2F_4)$$

cis difluoroetileno: .

$$R_1 = \Delta \angle (\text{ligação } C_1H_6 \text{ e plano } C_2C_1F_5)$$

$$R_2 = \Delta \angle (\text{ligação } C_2H_3 \text{ e plano } C_1C_2F_4)$$

$$R_3 = \Delta \angle (\text{plano } C_2C_1F_5 \text{ e plano } C_1C_2F_4)$$

trans difluoroetileno:

$$R_1 = \Delta \angle (\text{ligação } C_1H_6 \text{ e plano } C_2C_1F_5)$$

$$R_2 = \Delta \angle (\text{ligação } C_2H_4 \text{ e plano } C_1C_2F_3)$$

$$R_3 = \Delta \angle (\text{plano } C_1C_2F_3 \text{ e plano } C_2C_1F_5)$$

a) Veja a fig. 4.1 para os esquemas de numeração dos átomos correspondendo a estas coordenadas internas.

Tabela 4.3. Definições das coordenadas de simetria
para os difluoroetilenos.^a

Coordenadas no plano

vic difluoroetileno:

A_1	$S_1 = R_1$	B_1	$S_8 = 2^{-1/2} (R_2 - R_3)$
	$S_2 = 2^{-1/2} (R_2 + R_3)$		$S_9 = 2^{-1/2} (R_4 - R_5)$
	$S_3 = 2^{-1/2} (R_4 + R_5)$		$S_{10} = 2^{-1/2} (R_7 - R_6)$
	$S_4 = 6^{-1/2} (2R_8 - R_6 - R_7)$		$S_{11} = 2^{-1/2} (R_{10} - R_{11})$
	$S_5 = 6^{-1/2} (2R_9 - R_{10} - R_{11})$		

cis difluoroetileno

A_1	$S_1 = R_1$
	$S_2 = 2^{-1/2} (R_2 + R_3)$
	$S_3 = 2^{-1/2} (R_4 + R_5)$
	$S_4 = 2^{-1} 3^{-1/2} (2R_8 - R_6 - R_{10} + 2R_9 - R_{11} - R_7)$
	$S_5 = 2^{-1} (R_6 - R_{10} + R_7 - R_{11})$
B_1	$S_7 = 2^{-1} (R_2 - R_3)$
	$S_8 = 2^{-1} (R_4 - R_5)$
	$S_9 = 2^{-1} 3^{-1/2} (2R_8 - R_6 - R_{10} - 2R_9 + R_{11} + R_7)$
	$S_{10} = 2^{-1} (R_6 - R_{10} - R_7 + R_{11})$

Tabela 4.3. - Continuação

trans difluoroetileno

$$\begin{aligned}
 A_g \quad S_1 &= R_1 \\
 S_2 &= 2^{-1/2} (R_2 + R_3) \\
 S_3 &= 2^{-1/2} (R_4 + R_5) \\
 S_4 &= 2^{-1} 3^{-1/2} (2R_8 - R_6 - R_{10} + 2R_9 - R_{11} - R_7) \\
 S_5 &= 2^{-1} (R_6 - R_{10} + R_7 - R_{11}) \\
 B_u \quad S_7 &= 2^{-1} (R_2 - R_3) \\
 S_8 &= 2^{-1} (R_4 - R_5) \\
 S_9 &= 2^{-1} 3^{-1/2} (2R_8 - R_6 - R_{10} - 2R_9 + R_{11} + R_7) \\
 S_{10} &= 2^{-1} (R_6 - R_{10} - R_7 + R_{11})
 \end{aligned}$$

Coordenadas fora do plano

vic difluoroetileno

$$\begin{aligned}
 S_1 &= 2^{-1/2} (R_1 - R_2) \\
 S_2 &= 2^{-1/2} (R_1 + R_2) \\
 S_3 &= R_3
 \end{aligned}$$

cis difluoroetileno

$$\begin{aligned}
 S_1 &= 2^{-1/2} (R_1 - R_2) \\
 S_2 &= R_3 \\
 S_3 &= 2^{-1/2} (R_1 + R_2)
 \end{aligned}$$

Tabela 4.3. - Continuação

trans difluoroetileno

$$S_1 = 2^{-1/2} (R_1 + R_2)$$

$$S_2 = R_3$$

$$S_3 = 2^{-1/2} (R_1 - R_2)$$

- a) As coordenadas de simetria redundantes, S_6 e S_7 de vic- $C_2H_2F_2$ e S_6 e S_{11} de cis e trans- $C_2H_2F_2$ não aparecem nesta tabela.

Tabela 4.4. Geometrias moleculares de equilíbrio
para os difluoroetilenos.

	Experimental	MINDO/3
vic-C ₂ H ₂ F ₂		
R _{CC}	1,315	1,306
R _{CH}	1,078	1,093
R _{CF}	1,329	1,322
α _{HCH}	121,54°	114,98°
α _{FCF}	109,10°	88,46°
cis-C ₂ H ₂ F ₂		
R _{CC}	1,323	1,310
R _{CH}	1,089	1,097
R _{CF}	1,335	1,368
α _{CCH}	123,90°	126,79°
α _{CCF}	122,11°	125,27°
trans-C ₂ H ₂ F ₂		
R _{CC}	1,323	1,305
R _{CH}	1,089	1,091
R _{CF}	1,335	1,375
α _{CCH}	123,90°	133,53°
α _{CCF}	122,11°	115,83°

- a) Unidades de angstroms e graus. Os valores experimentais tabelados aqui e admitidos nos cálculos CNDO são idênticos àqueles usados por Kagel, via as coordenadas normais de Craig e colaboradores para obter os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$. Kagel admitiu que os ângulos e distâncias interatômicas no cis-C₂H₂F₂ são idênticos àqueles para o trans-C₂H₂F₂.

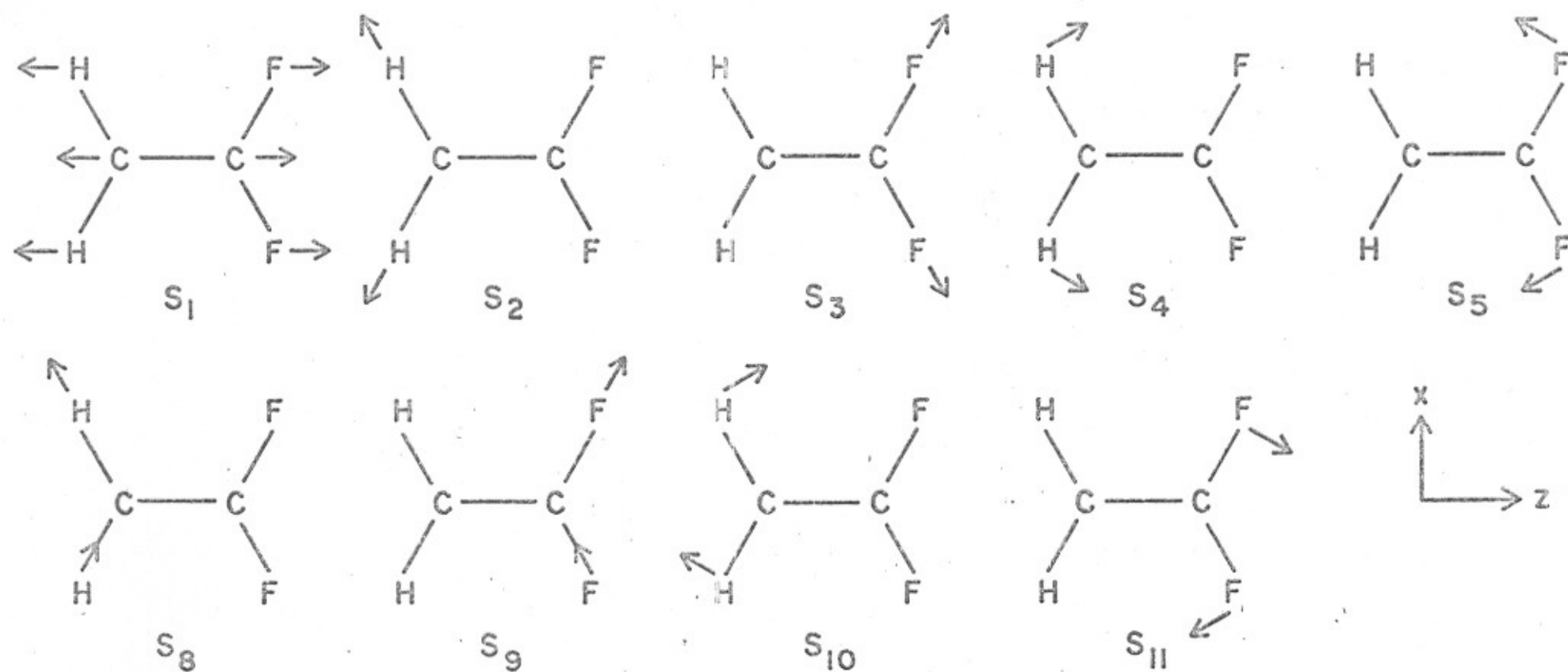


Fig. 4.2. As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para dentro do plano molecular de vic-C₂H₂F₂.

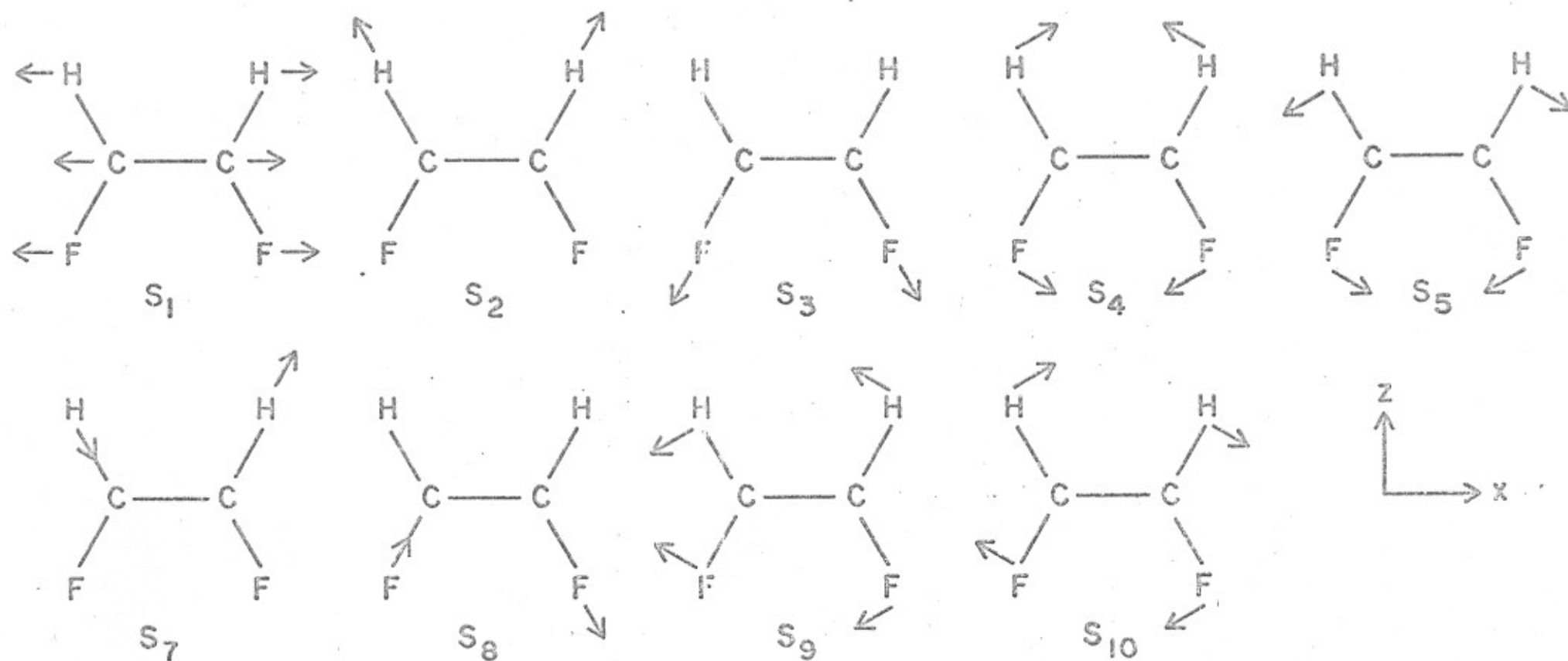


Fig. 4.3. As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para dentro do plano molecular de $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$.

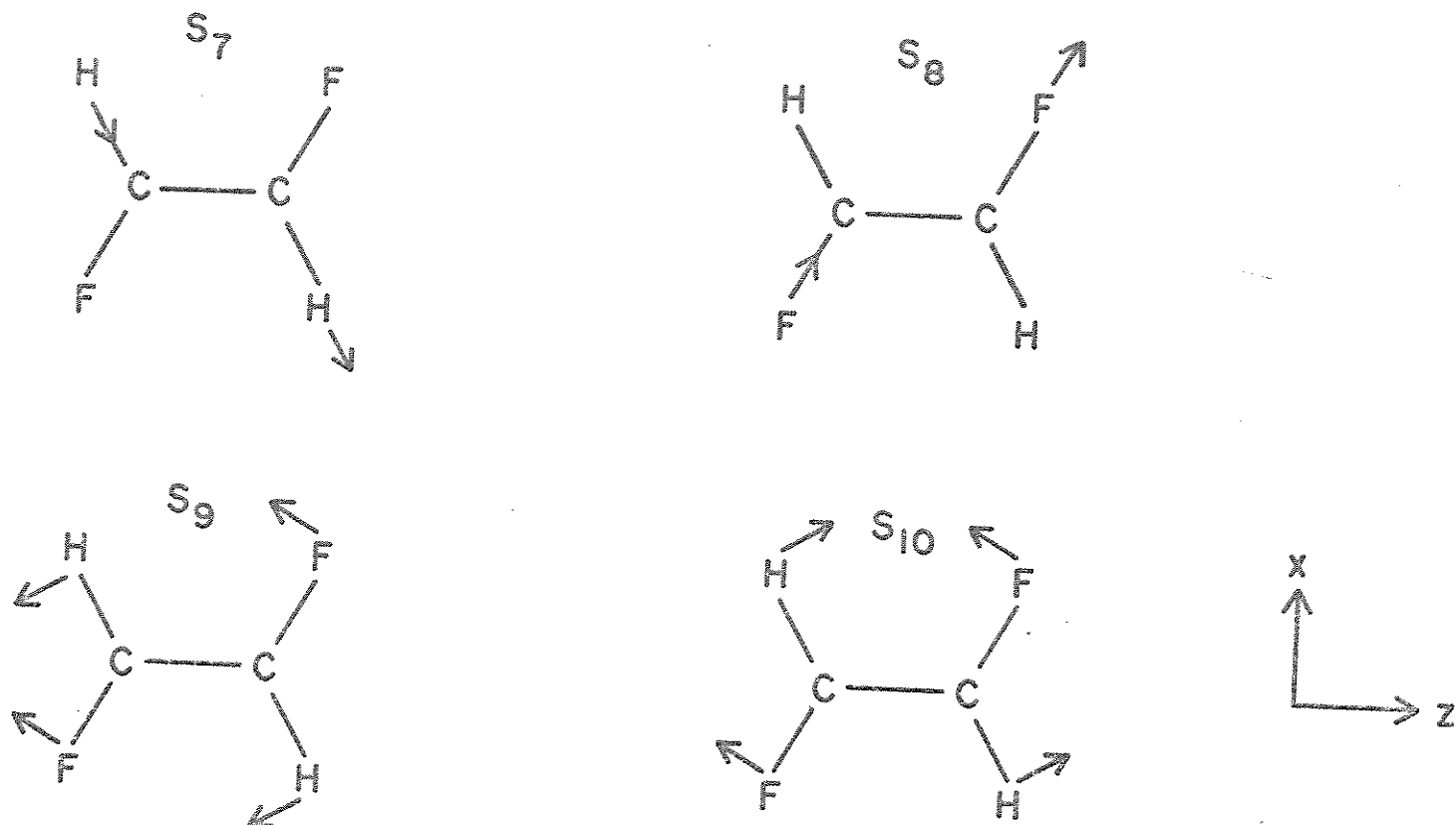


Fig. 4.4. As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para dentro do plano molecular de $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$.

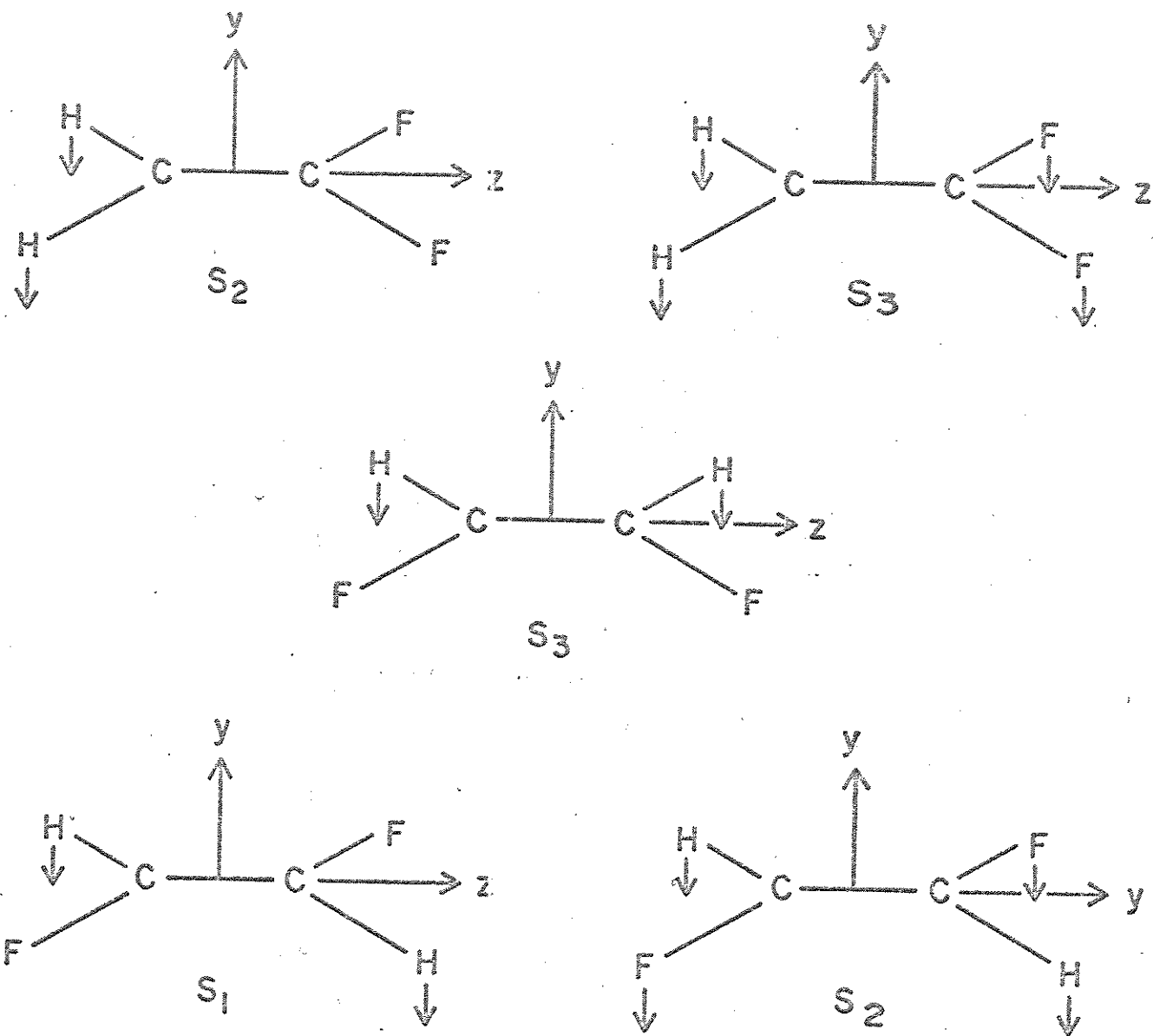


Fig. 4.5. As representações em coordenadas cartesianas das distorções relativas às coordenadas de simetria para fora do plano molecular dos difluoro-etilenos.

num ponto ligeiramente afastado do equilíbrio $(\vec{p})'$. A validade desta aproximação é facilmente verificada calculando-se valores para outros pontos perto de equilíbrio. Muitas funções de momento dipolar são lineares ou quase-lineares na vizinhança do equilíbrio. Deste modo a aproximação linear é suficiente para produzir valores precisos, especialmente para os sinais algébricos. Entretanto para transformar as derivadas calculadas teoricamente dum sistema de coordenadas para outro (coordenadas de simetria para coordenadas Cartesianas atômicas, por exemplo), valores exatos das derivadas

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial S_j}\right)_{S_i \neq S_j} = \lim_{\Delta S_j \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p_{\sigma}}{\Delta S_j}\right)_{S_i \neq S_j} \quad (4.4)$$

devem ser usados.

Estes valores de limite podem ser calculados de duas maneiras que são muito similares. Os valores de $\Delta p_{\sigma}/\Delta S_j$ podem ser grafados em função de ΔS_j e os limites quando $\Delta S_j \rightarrow 0$ podem ser calculados⁶⁸. Ou os valores dos momentos dipolares podem ser grafados e ajustados a um polinômio em S_j para obter os coeficientes da expansão na série de Taylor

$$p_{\sigma} = (p_{\sigma})_e + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial S_j}\right)_e \Delta S_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 p_{\sigma}}{\partial S_j^2}\right)_e \Delta S_j^2 + \dots \quad (4.5)$$

Deve-se notar aqui que a geometria experimental de equilíbrio tem sido usada em lugar daquela calculada no mínimo da curva de energia potencial em quase todos os artigos relatando valores de $\partial p/\partial S_j$ calculados usando a teoria CNDO. A perda de rigor é normalmente pequena porque as geometrias teóricas de equilíbrio estão usualmente em boa concordância com as experimentais. Também o valor teórico da derivada do momento dipolar é bem menos sensível à escolha da geometria de equilíbrio do que o valor teórico

do momento dipolar de equilíbrio.

Os cálculos de CNDO foram feitos usando o programa CINDOM (QCPE 240)⁶⁹ que é uma modificação do programa CNINDO (QCPE 141) escrito por Dobosh⁷⁰. O esquema de parametrização corresponde àquele do método antigamente chamado CNDO/2. Atualmente esta versão é quase universalmente usada para estudos dos estados fundamentais.

Os cálculos de MINDO/3 foram realizados usando o programa MINDO3⁷¹. Como este programa contém uma rotina automática para otimização de geometria, as geometrias teóricas de equilíbrio correspondendo ao mínimo na curva de energia potencial foram usadas para calcular os valores do momento dipolar no equilíbrio na Eq. (4.3). Os parâmetros geométricos otimizados usando MINDO/3 foram incluídos na Tabela 4.4 para comparação com os valores experimentais. Em geral, a concordância para distâncias de ligação é extremamente boa. Para ângulos, a concordância não é tão boa, a maior diferença entre os valores teóricos e experimentais sendo $\approx 20^\circ$ para o ângulo FCF de vic-difluoroetileno.

Deve-se enfatizar aqui que os resultados de MINDO/3 para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ são, do ponto de vista dos primeiros princípios, mais atraentes do que aqueles do CNDO. O uso de geometria de equilíbrio calculada teoricamente na Eq. (4.3) é preferível ao uso desta geometria experimental. Também, como falamos no Capítulo III, as aproximações usadas para obter a função de onda MINDO/3 são consistentes com aquelas usadas para obter a Eq. (3.4), para o cálculo do momento dipolar. Todavia, argumentos baseados em primeiros princípios talvez não sejam importantes para modelos aproximados como CNDO e MINDO.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR

Momentos dipolares no equilíbrio. Os valores experimentais para os momentos dipolares para vic- e cis-C₂H₂F₂ são dados na Tabela 5.1 junto com os valores calculados através dos métodos CNDO e MINDO. Os sinais negativos calculados para vic-C₂H₂F₂ e os positivos em cis-C₂H₂F₂ indicam polaridades na direção $\overset{+}{\text{H}_2}\text{C}_2\overset{-}{\text{F}_2}$, como é esperado. A estimativa do valor absoluto, pelo método MINDO, para a molécula vic é 0,56 D maior do que o valor experimental. Isto é, sem dúvida, principalmente devido à pobre predição que este método produz para a geometria de equilíbrio desta molécula, o ângulo FCF calculado sendo $\approx 20^\circ$ menor do que o valor experimental (veja Tabela 4.4). Podemos entender isto facilmente. O valor da carga líquida no átomo de fluor é calculado em -0,35 e usando-se o MINDO. Como o ângulo FCF obtido é menor que o experimental, mas os valores para as outras coordenadas internas pouco diferem dos respectivos valores experimentais, um modelo de cargas pontuais com grandes cargas negativas nos átomos de fluor resultaria na predição de valores mais elevados para o momento dipolar. O valor CNDO para vic-C₂H₂F₂ está em excelente concordância com o valor experimental. Conforme expusemos no Capítulo IV, a geometria de equilíbrio experimental foi usada para obter este momento dipolar teórico.

Para cis-C₂H₂F₂, o valor MINDO para o momento dipolar é muito próximo do valor experimental. Parcialmente, esta concordância reflete o valor preciso calculado pelo MINDO para a geometria de equilíbrio desta molécula. O valor CNDO é 0,35 e maior do que

Tabela 5.1. Os valores dos momentos dipolares experimentais e teóricos.^a

	Exp	CNDO ^b	MINDO/3 ^b
vic C ₂ H ₂ F ₂	±1,37	-1,47	-1,93
cis C ₂ H ₂ F ₂	±2,42	+2,77	+2,53

a. Unidades de Debye.

b. Os sinais correspondem às orientações das moléculas com os sistemas das coordenadas Cartesianas dadas na Fig. 4.1.

o valor experimental. Entretanto esta diferença é satisfatória se considerarmos as aproximações e a parametrização "não-experimental" usada na teoria.

Derivadas para vic-difluoroetileno. Os resultados para as regras de soma F e G apresentados no Capítulo II indicam que os valores experimentais para as intensidades de $C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$ são razoavelmente precisos. Tendo em vista a simetria, esperam-se cinco vibrações ativas no espectro infravermelho referente à espécie de simetria A_1 , o que produziria 32 conjuntos possíveis de valores para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ para cada uma destas moléculas. Na verdade, apenas 16 conjuntos diferentes de valores para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ são obtidos, porque uma das intensidades fundamentais correspondentes a esta espécie de simetria foi demasiado fraca para permitir medição^{16a}. Portanto são 2^4 combinações de sinais para as $\partial p / \partial Q_i$ precisam ser consideradas na espécie A_1 .

De todos estes conjuntos, dois são isotopicamente invariantes dentro do erro experimental estimado por Kagel^{16a} para cada análogo isotópico. Os valores médios das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ correspondentes a cada par de conjuntos isotopicamente invariantes são reproduzidos na Tabela 5.2 junto com as derivadas calculadas pelos métodos CNDO e MINDO. O conjunto (1) corresponde à combinação preferida de sinais para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ porque os sinais experimentais para $\partial p_z / \partial S_1$, $\partial p_z / \partial S_3$ e $\partial p_z / \partial S_5$ são idênticos aos calculados pelas teorias de orbitais moleculares. Como ambas as grandezas experimentais e teóricas são grandes para cada uma destas derivadas podemos ter muita certeza nos sinais calculados teoricamente. Vale a pena notar que o sinal experimental para $\partial p_z / \partial S_4$ no conjunto (1) está também de acordo com os sinais calculados teoricamente. O conjunto (2),

Tabela 5.2. As derivadas teóricas e experimentais para as coordenadas de simetria dentro-do-plano de vic-difluoroetileno.^a

Simetria A ₁	$\partial p_z / \partial S_1$ (D/Å)	$\partial p_z / \partial S_2$ (D/Å)	$\partial p_z / \partial S_3$ (D/Å)	$\partial p_z / \partial S_4$ (D/rad)	$\partial p_z / \partial S_5$ (D/rad)
+++-- ^{b,c} (1)	<u>+1,53</u>	<u>+1,40</u>	<u>-5,00</u>	<u>+0,55</u>	<u>+0,74</u>
---+- (2)	-2,83	-1,49	+5,87	-0,41	+1,13
erro exp.	±0,55	±0,12	±0,76	±0,28	±0,17
CNDO	+2,67	-0,03	-4,81	+0,32	+1,67
MINDO	+3,97	-0,03	-4,03	+0,12	+0,95
Simetria B ₁	$\partial p_x / \partial S_8$ (D/Å)	$\partial p_x / \partial S_9$ (D/Å)	$\partial p_x / \partial S_{10}$ (D/rad)	$\partial p_x / \partial S_{11}$ (D/rad)	
---+ ^b (3)	-0,36	+5,30	-0,22	+0,60	
-++- (4)	<u>-0,10</u>	<u>-5,22</u>	<u>+0,33</u>	<u>+0,63</u>	
-+++ (5)	<u>-0,14</u>	<u>-4,74</u>	<u>+0,15</u>	<u>+1,22</u>	
++++ (6)	+0,47	-4,74	+0,15	+1,21	
+++- (7)	+0,44	-5,23	+0,33	+0,62	
+--+ (8)	+0,18	+5,30	-0,22	+0,59	
erro exp.	±0,13	±0,72	±0,11	±0,09	
CNDO	-0,29	-4,00	+0,53	+1,51	
MINDO	-0,49	-3,63	+0,40	+2,48	

Tabela 5.2. - Continuação

- a. Valores experimentais da Ref. 16a que foram revisados usando nossos valores para as correções rotacionais.
- b. Os sinais são aqueles para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ do $\text{vic-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ que não são necessariamente iguais para $\text{cis-C}_2\text{D}_2\text{F}_2$. Por exemplo +++-- indica que $\partial \vec{p} / \partial Q_1$, $\partial \vec{p} / \partial Q_2$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_3$ são positivas enquanto $\partial \vec{p} / \partial Q_4$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_5$ são negativas.
- c. Existem mais dois conjuntos de derivadas na espécie A_1 que são também invariantes sob substituição isotópica. Estes dois são iguais àqueles dados nesta tabela mas com sinais contrários. Por exemplo, a escolha dos sinais ---++ resulta em valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ que são iguais em módulo mas opostos em sinais daqueles valores dados para o conjunto +++--.

por outro lado, tem sinais para $\partial p_z / \partial S_1$ e $\partial p_z / \partial S_3$ que são diferentes daqueles calculados pelos dois métodos teóricos. Por isto podemos eliminar este conjunto de considerações posteriores.

Os módulos das derivadas calculados pelos CNDO e MINDO diferem dos valores preferidos experimentalmente por no máximo $2,5 \text{ D/\AA}^{\text{O}}$. (Comparar o valor MINDO de $+3,97 \text{ D/\AA}^{\text{O}}$ com o valor experimental preferido de $+1,53 \text{ D/\AA}^{\text{O}}$ para $\partial p_z / \partial S_1$, por exemplo). Como os valores experimentais aparentemente tem estimativas realísticas de erro como foi indicado no Capítulo II, a fonte maior de discordância é nos valores teóricos. Isto torna-se óbvio na comparação dos valores experimentais e teóricos para $\partial p_z / \partial S_2$. Os cálculos de valores quase nulos pelos CNDO e MINDO, que são $1,43 \text{ D/\AA}^{\text{O}}$ menores do que o valor experimental preferido, sugerem deficiências nos modelos teóricos.

Na espécie B_1 seis conjuntos das derivadas corrigidas por rotação parecem ser invariantes isotopicamente dentro dos erros experimentais. Valores médios para as derivadas de $\text{vic-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{vic-C}_2\text{D}_2\text{F}_2$ são incluídos na Tabela 5.2 com os valores calculados por CNDO e MINDO. Os valores teóricos exibem sinais idênticos para cada $\partial p_x / \partial S_j$ e somente os conjuntos experimentais (4) e (5) estão em completo acordo com os sinais calculados teoricamente. Os conjuntos (3) e (8) podem ser eliminados porque os sinais experimentais de $\partial p_x / \partial S_9$ e $\partial p_x / \partial S_{11}$ são idênticos enquanto que os respectivos valores teóricos apresentam sinais opostos. Os conjuntos (6) e (7) diferem dos conjuntos (4) e (5) principalmente no sinal para $\partial p_x / \partial S_8$. Como os conjuntos (6) e (7) tem valores de $\partial p_x / \partial S_8$ com sinais positivos enquanto que os sinais teóricos são calculados negativos, os conjuntos (4) e (5) são preferidos. Mas a eliminação dos conjuntos (6) e (7) deve ser considerada incerta

porque os módulos de $\partial p_x / \partial S_8$ sejam experimentais como teóricos são relativamente pequenos. Além disto, S_8 representa o estiramento assimétrico das ligações CH. Como foi visto na espécie A_1 , CNDO e MINDO não produzem valores confiáveis para o estiramento simétrico CH. Talvez deficiências nos cálculos teóricos também o correm para $\partial p_x / \partial S_8$.

Naturalmente não é possível escolher entre os conjuntos (4) e (5) qual o correto, porque estes conjuntos tem valores muito si milares para cada derivada. Por outro lado, as deduções sobre es trutura eletrônica usando qualquer um dos dois conjuntos seriam quase idênticas.

Na espécie de simetria B_2 existem quatro conjuntos das derivadas que são invariantes sob substituição de hidrogênio por deutério (veja Tabela 5.3.). Os conjuntos (9) e (10) são quase idên ticos numericamente, como o são os conjuntos (11) e (12). Os con juntos (9) e (10) são claramente preferidos pelos resultados teóricos, o que pode ser verificado por inspeção dos valores para a molécula vic na Tabela 5.3.

Derivadas para cis-difluoroetileno. Há cinco vibrações ativas no infravermelho de simetria A_1 . Por isto cis- $C_2H_2F_2$ e cis- $C_2D_2F_2$ tem 32 conjuntos de valores das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ correspondentes às várias combinações de sinais das $\partial p_x / \partial Q_i$. Entre os 1024 possíveis pares de conjuntos para estas duas moléculas, somente quatro conjuntos são invariantes isotopicamente segundo Kagel^{16a}. Valores médios para estes conjuntos são reproduzidos na Tabela 5.4 com os valores calculados por CNDO e MINDO. Os sinais calculados teoricamente estão em precisa concordância entre si para cada derivada, embora os módulos sejam algo diferentes. Somente o conjunto expe

Tabela 5.3. As derivadas teóricas e experimentais para as coordenadas de simetria fora-do-plano dos difluoroetilenos.^a

	<u>vic</u>	
	$\partial p_Y / \partial S_2$	$\partial p_Y / \partial S_3$
++ ^b (9)	<u>-1,18</u>	<u>+0,28</u>
+- (10)	<u>-1,20</u>	<u>+0,39</u>
-- (11)	+0,95	-0,92
-+ (12)	+0,97	-1,03
erro	±0,02	±0,03
CNDO	-1,39	+0,60
MINDO	-1,51	+0,70

	<u>cis</u>
	$\partial p_Y / \partial S_3$
+ ^b (9)	+0,48
- (10)	<u>-1,12</u>
erro	±0,25
CNDO	-0,59
MINDO	-0,16

<u>trans</u>		
	$\partial p_Y / \partial S_1$	$\partial p_Y / \partial S_2$
+ - b (1)	+1,36	-1,87
- + (2)	<u>-1,36</u>	<u>+1,87</u>
erro	$\pm 0,03$	$\pm 0,12$
CNDO	-1,66	+0,17
MINDO	-0,75	+1,44

a. Veja nota a, Tabela 5.2.

b. Veja nota b, Tabela 5.2.

Tabela 5.4. As derivadas teóricas e experimentais para as coordenadas de simetria dentro-do-plano de cis-difluoroetileno.^a

Simetria A ₁	$\partial p_x / \partial S_1$ (D/Å)	$\partial p_x / \partial S_2$ (D/Å)	$\partial p_x / \partial S_3$ (D/Å)	$\partial p_x / \partial S_4$ (D/rad)	$\partial p_x / \partial S_5$ (D/rad)
++--- ^{b,c} (1)	<u>-1,45</u>	<u>-0,29</u>	<u>+3,98</u>	<u>+0,48</u>	<u>+0,63</u>
++--+ (2)	-0,33	-0,33	+4,48	-0,39	-0,94
-+--- (3)	-1,52	+0,26	+4,03	+0,52	+0,64
+--+ (4)	+0,41	-0,22	-4,54	+0,35	+0,92
erro exp.	±0,10	±0,04	±0,09	±0,04	±0,04
CNDO	-0,60	-0,73	+3,29	+0,59	+0,56
MINDO	-1,05	-1,62	+2,76	+0,21	+1,08
Simetria B ₁	$\partial p_z / \partial S_7$ (D/Å)	$\partial p_z / \partial S_8$ (D/Å)	$\partial p_z / \partial S_9$ (D/rad)	$\partial p_z / \partial S_{10}$ (D/rad)	
++- ^b (5)	<u>-0,38</u>	<u>-5,03</u>	<u>+0,63</u>	<u>+1,42</u>	
--+- (6)	+0,43	-4,92	+0,66	+1,41	
-+-- (7)	+0,36	+2,76	+1,18	+2,22	
-+-- (8)	+0,86	+2,83	+1,20	+2,21	
erro exp.	±0,14	±0,18	±0,06	±0,09	
CNDO	-0,18	-5,02	+0,87	+1,39	
MINDO	-0,70	-3,50	+1,11	+0,90	

a. Veja nota a, Tabela 5.2.

b. Veja nota b, Tabela 5.2.

rimental (1) mostra concordância completa com os sinais teóricos. Os conjuntos (2) e (4) podem ser eliminados com muita confiança enquanto que a rejeição do conjunto (3) é mais sensível à precisão com que os sinais teóricos são calculados. Não obstante não se possa decidir entre os conjuntos (1) e (3), os sinais e os módulos para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ($j = 1, 3, 4$, e 5) são firmemente estabelecidos. Somente o valor de $\partial p_x / \partial S_2$ ($-0,29$ ou $+0,26$ D/Å^O) fica em dúvida, por razão de seu pequeno módulo experimental. Como os módulos dos valores teóricos para esta derivada são relativamente grandes, o conjunto (1) é provavelmente o correto.

Incluídos na Tabela 5.4 estão os conjuntos de valores invariantes sob substituição isotópica para as derivadas da espécie de simetria B_1 . A comparação entre os valores teóricos e experimentais é similar àquela observada na espécie A_1 . Os conjuntos (7) e (8) são seguramente eliminados na comparação dos sinais das $\partial p_z / \partial S_j$. Somente o conjunto (5) mostra completa concordância de sinais com aqueles calculados teoricamente. O conjunto (6), que é quase idêntico ao conjunto (5), salvo no sinal de $\partial p_z / \partial S_7$, não pode ser eliminado tão seguramente como o foram os conjuntos (7) e (8). Mesmo considerando que o sinal de $\partial p_z / \partial S_7$ do conjunto experimental (6) é oposto àqueles calculados por CNDO e MINDO, a grande diferença entre os módulos dos valores teóricos ($-0,70$ e $-0,18$ D/Å^O) sugerem cuidado. Esta derivada, assim como $\partial p_x / \partial S_2$ na espécie A_1 , corresponde ao estiramento CH. Como foi visto no caso de $\text{vic-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, onde existe um grande erro no valor teórico para a derivada com respeito à coordenada de simetria S_2 (estiramento simétrico CH), talvez os valores teóricos não estão livres de suspeitas para $\partial p_z / \partial S_7$, neste composto. Em qualquer caso, os sinais e os módulos para $\partial p_z / \partial S_j$ ($j = 8, 9$ e 10) são firmemente es-

tabelecidos.

Para a espécie de simetria B_2 (fora-do-plano) somente uma vibração normal é ativa no infravermelho. Os valores teóricos exibem um sinal negativo (veja Tabela 5.3) levando a uma preferência para o conjunto experimental (10). Deve ser notado que o valor MINDO para $\partial p_y / \partial S_3$ é inconfortavelmente pequeno.

Derivadas para trans-difluoroetileno. Há seis vibrações normais ativas no infravermelho para esta molécula. As quatro que correspondem à espécie de simetria dentro do plano podem ter direções para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ que não são restritas a ser paralelas aos eixos de simetria principais (veja Capítulo VIII). Entretanto as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ correspondentes à espécie de simetria fora do plano, A_u , tem direções ao longo do eixo y. Dos quatro possíveis conjuntos de valores para as $\partial p / \partial S_j$, dois são invariantes isotopicamente. Os sinais teóricos para estas derivadas para as coordenadas de simetria fora do plano sugerem que $\partial p_y / \partial S_1$ e $\partial p_y / \partial S_2$ tem valores experimentais de -1,36 e -1,87 D/rad. É desanimador entretanto que o valor absoluto calculado por CNDO para $\partial p_y / \partial S_2$ seja tão pequeno enquanto o valor experimental é bem grande. A distorção usada para S_2 envolve o movimento na direção y negativa para os átomos de fluor e hidrogênio. Como o fluor, sem dúvida, é associado a uma grande carga negativa, o sinal positivo para $\partial p_y / \partial S_2$ deve ser correto.

CAPÍTULO VI

COMPARAÇÃO DOS VALORES DAS CARGAS EFETIVAS CALCULADOS
ATRAVÉS DA REGRA G COM OS OBTIDOS A PARTIR DO TENSOR POLAR.

No Capítulo II, valores para os quadrados das cargas efetivas do hidrogênio em vic- e cis- $C_2H_2F_2$, calculados através da regra G de soma de intensidades, foram apresentados. Como foi indicado naquele capítulo, podemos ter muita confiança nestes valores, porque eles foram obtidos sem qualquer suposição sobre as coordenadas normais destas moléculas. Por outro lado, as faixas de erros para estes valores são bem grandes, devido aos erros experimentais nas somas das intensidades. Como o ângulo de interseção entre as linhas de regra G para $C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$ seja para vic como para cis é 18° , este erro é mais amplificado para ξ_H^2 do que para a soma $\xi_C^2/m_C + \xi_F^2/m_F$.

Também no Capítulo II foi indicado que as cargas efetivas atômicas podem ser calculadas a partir de tensor polar. A obtenção do tensor polar é feita usando a Eq. (2.9) e com conhecimento dos valores individuais das intensidades fundamentais e das coordenadas normais da molécula. Como Kagel¹⁶ forneceu e usou os valores para estas intensidades e coordenadas normais na sua tese, podemos também aproveitar estes dados para o cálculo dos tensores polares e das cargas efetivas. Mais do que isto, esperamos que os valores para as cargas efetivas calculados usando os sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ correspondentes aos conjuntos experimentais de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ preferidos no Capítulo V sejam consistentes com os valores das cargas efetivas calculados pela regra G. Certamente, se estes valores não forem consistentes poderemos, em primeira hipótese, suspeitar de nossa escolha de sinais para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Se estes valo-

res forem consistentes, não teremos certeza de que nossa escolha de sinais foi realmente correta, porque várias diferentes escolhas para estes sinais podem produzir valores para as cargas efetivas consistentes com aqueles calculados pela regra G.

Bassi^{20a} mostrou a dependência das cargas efetivas em relação aos sinais escolhidos para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Os pontos representando os quadrados destes valores caem sobre a linha para a regra G e se não existissem erros experimentais o ponto correspondente aos sinais corretos para as $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ cairia diretamente sobre a interseção das linhas de regra G para $C_2H_2F_2$ e $C_2D_2F_2$. Para os conjuntos de sinais errados os pontos vão se afastando desta interseção. Em outras palavras, para haver consistência entre os valores das cargas efetivas calculadas a partir do tensor polar e aqueles obtidos a partir da regra G é suficiente mas não é necessário que o conjunto de sinais usado seja correto.

Na Tabela 6.1 valores para os quadrados das cargas efetivas calculados pela Regra G e a partir dos tensores polares são listados para os difluoroetilenos. Os valores calculados via tensor polar por Bassi⁷² foram obtidos usando os conjuntos de sinais escolhidos no Capítulo V para vic e cis- $C_2H_2F_2$. Especificamente, foram usados conjuntos (1), (4) e (10) de vic- $C_2H_2F_2$ e conjuntos (1), (5) e (10) de cis- $C_2H_2F_2$. Pela inspeção dos valores para ξ_H^2 nesta tabela, é fácil ver que os valores de ξ_H^2 calculados por tensores polares são consistentes com aqueles resultantes da regra G, dentro do erro experimental destes últimos. Assim, a informação transmitida pela regra G dá apoio para a escolha de sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ para vic e cis- $C_2H_2F_2$ feita no Capítulo V.

Os valores de ξ_H^2 para cis e vic- $C_2H_2F_2$ são bem diferentes, o valor para vic sendo 3 a 5 vezes maior do que o valor para cis-

Tabela 6.1. Os quadrados das cargas efetivas dos difluoroetilenos.^a

	ξ_C^2 ^b	ξ_F^2 ^b	ξ_H^2 ^b	$(\xi_H^2)_G$ ^c
vic C ₂ H ₂ F ₂	0,294 3,588	0,946	0,100	0,092 ± 0,030
cis C ₂ H ₂ F ₂	0,970	0,945	0,022	0,034 ± 0,017
trans C ₂ H ₂ F ₂	-	-	-	0,030 ± 0,015

a. Unidades de e^2 .

b. Calculado com os tensores polares determinados por Bassi⁷².

c. Calculado usando a regra G, veja figuras 2.2, 2.3 e 2.4.

$C_2H_2F_2$. O valor para o isômero cis é bem similar aos valores de ξ_H^2 dos hidrocarbonetos, CH_3F e H_2CO mencionados no Capítulo II. O valor para o isômero vic é bem maior do que estes últimos valores e é um pouco menor do que os valores de ξ_H^2 para C_2H_2 e HCN (0,123 e 0,137 e^2 , respectivamente).

Estes resultados para estes difluoroetilenos são importantes porque mostram que o valor para a carga efetiva do hidrogênio pode ter grandes variações em grupos de moléculas que são quimicamente bem similares. King et. al. tinha²⁵ sugerido que talvez ξ_H fosse invariante, logo transferível, dentro do erro experimental, para todas as moléculas salvo HCN e H_2C_2 . Fica agora claro que esta sugestão não será muito útil nas futuras aplicações das cargas efetivas nos estudos das intensidades vibracionais.

Ao contrário da carga efetiva do hidrogênio, que não pode ser transferida de um isômero para outro, os valores para ξ_F^2 em vic e cis- $C_2H_2F_2$ na Tabela 6.1 são idênticas. É possível que este resultado seja fortuito, mas ξ_F^2 em F_2CO e F_2CS também tem valores quase idênticos (1,10 e 1,12 e^2). Por outro lado, o valor de ξ_F^2 para PF_3 é quase o dobro deste valor para NF_3 .

É interessante especular sobre os valores das cargas efetivas para trans- $C_2H_2F_2$. O valor de ξ_H^2 para este isômero é quase igual a este valor para cis- $C_2H_2F_2$ e é semelhante aos valores para os hidrocarbonetos. Suponhamos que o valor para ξ_F^2 de trans- $C_2H_2F_2$ seja igual àquele encontrado para os outros dois isômeros. Usando o valor 0,030 e^2 para ξ_H^2 , podemos então tentar calcular o valor de ξ_C^2 para trans- $C_2H_2F_2$, usando a informação contida na Fig. 2.4. O intervalo dos valores possíveis para $2(\xi_C^2/m_C + \xi_F^2/m_F)$ é de 0,238 até 0,282 $e^2 u^{-1}$ definido por uma das áreas sombreadas nesta figura. Então, o valor de ξ_C^2 deve cair dentro do intervalo

de 0,832 até 1,096 e^2 . A média destes valores limites é 0,964 e^2 , que é quase igual o valor de ξ_C^2 para cis-C₂H₂F₂ na Tabela 6.1.

Estes resultados para as cargas efetivas de trans-C₂H₂F₂ devem ser considerados muito especulativos. Somente existem duas justificações para apresentar estes valores. Primeiro, as cargas efetivas individuais dificilmente serão calculadas (veja Capítulo VIII para a discussão sobre os obstáculos nesta determinação). Segundo, os gráficos de regra G são quase idênticos para cis e trans-C₂H₂F₂. Por isto, as somas ($\xi_C^2/m_C + \xi_F^2/m_F$) para estes isômeros são praticamente iguais. Mesmo que dois valores de ξ_F^2 e ξ_H^2 diferentes do que aqueles dados no parágrafo anterior para trans-C₂H₂F₂ possam resultar neste mesmo valor para esta soma, valores das cargas efetivas atômicas para trans-C₂H₂F₂ que sejam iguais àqueles para cis-C₂H₂F₂ continuam como uma possibilidade atraente.

CAPÍTULO VII

INTERPRETAÇÃO DAS INTENSIDADES EM TERMOS
DA ESTRUTURA ELETRÔNICA MOLECULAR

Moléculas em geral. Uma vantagem dos métodos aproximados de química quântica sobre as teorias mais exatas é a facilidade com que seus resultados podem ser explicados em termos da teoria de valência química. A equação do momento dipolar concordante com as teorias em que se baseiam o CNDO e o MINDO pode ser representada como¹¹

$$\vec{p} = \vec{p}_q + \vec{p}_{pol} \quad (7.1)$$

onde $\vec{p}_q$ tem sua origem nas integrais do tipo $\langle \chi_\mu | x | \chi_\mu \rangle$ e corresponde à contribuição ao momento dipolar das cargas líquidas nos diferentes átomos. Integrais do tipo $\langle \chi_\mu | x | \chi_\nu \rangle$, onde χ_μ e χ_ν são orbitais atômicos s e p ou p e d de mesmo centro, representam polarizações sp ou pd e são dadas pelo símbolo $\vec{p}_{pol}$. Estas últimas integrais calculam a contribuição ao momento dipolar devida às assimetrias nas densidades da carga eletrônica em torno dos núcleos e poderiam ser consideradas como correções sobre $\vec{p}_q$, embora $|\vec{p}_{pol}| > |\vec{p}_q|$ em muitos casos. A componente x do momento dipolar pode ser expressa por

$$p_x = \sum_A q_A x_A + p_{pol} \quad (7.2)$$

onde q_A representa a carga atômica líquida do a-ésimo átomo, posicionada em x_A . Deve ser notado aqui que as Eqs. (7.1) e (7.2) são equivalentes à Eq. (3.4).

A derivada desta expressão com respeito a uma coordenada cartesiana atômica, x_B , produz um elemento do tensor polar sob a for

ma da soma de três termos

$$\partial p_x / \partial x_B = q_B + \sum_A (\partial q_A / \partial x_B) x_A + \partial p_{pol} / \partial x_B, \quad (7.3)$$

cada um deles sendo interpretável fisicamente. O primeiro representa contribuições devidas ao movimento, a partir da posição de equilíbrio, da carga líquida de equilíbrio no átomo B. O segundo termo indica a contribuição proveniente da transferência intramolecular de carga, i.e., as mudanças por unidade de deslocamento x_B nas cargas líquidas em todos os átomos, multiplicadas pelas respectivas coordenadas cartesianas atômicas x_A . O último termo relaciona-se às mudanças nas polarizações sp e pd para todos os átomos, produzidas pelas mudanças em x_B . Expressões análogas podem ser escritas para derivadas com respeito às coordenadas internas ou de simetria.

Como foi notado anteriormente,²⁸ a confiança no sinal calculado para a derivada é alta quando todas as contribuições para $\partial p_x / \partial x_B$ têm o mesmo sinal. Isto foi calculado para todas as distorções de estiramento em muitas das moléculas estudadas até agora. Em muitos casos pelo menos duas destas contribuições têm o mesmo sinal e facilmente sobrepujam a contribuição do terceiro.

Os cálculos semi-empíricos sugerem que, com exceção das distorções CH em C_2H_2 e HCN, todos os movimentos de estiramento resultam em modificações de carga produzindo mudanças no momento di



polar no sentido onde C representa o átomo central da ligação CX estirada¹⁰. A contribuição devida à transferência intramolecular

de carga (segundo termo da eq. (5.3)) é sempre calculado pelo CNDO como sendo na direção mostrada acima, mesmo para os estiramentos CH de HCN e C_2H_2 . Para $X = H$ isto pode ser compreendido considerando-se a série dos hidrocarbonetos C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 . A acidez ou "carater positivo" do hidrogênio aumenta com a insaturação, enquanto que o comprimento da ligação CH diminue. Pode-se então concluir que crescente carater negativo do proton terminal pode ser correlacionado com crescentes comprimentos desta ligação. Por isto não é surpreendente que os cálculos CNDO predigam contribuições neste sentido para o segundo termo na Eq. (5.3).

Também, para os estiramentos CH podemos esperar pequenas contribuições do movimento das cargas de equilíbrio, porque o hidrogênio tem eletronegatividade semelhante à do carbono. Isto é confirmado pelos cálculos CNDO. Finalmente, a contribuição da polarização à derivada do momento dipolar para os estiramentos CH é normalmente menor do que a contribuição de transferência intramolecular de carga. Isto acontece porque as polarizações sp no átomo de hidrogênio não são possíveis devido ao uso do conjunto de base mínimo utilizado no processo CNDO. Assim, o sentido da mudança no momento dipolar calculado para quase todos os estiramentos CH é predominantemente determinado pelas contribuições de transferência intramolecular de carga à derivada do momento dipolar.

Para moléculas que não têm o átomo de hidrogênio e nas quais intensidades na fase gasosa têm sido medidas, o átomo terminal é usualmente mais eletronegativo do que o átomo central. Portanto a contribuição de transferência intramolecular de carga para as distorções estiradas é fortemente reforçada pela contribuição devida ao movimento das cargas de equilíbrio. Por isto as deriva

das correspondentes a estiramentos CX onde $X \neq H$ apresentam módulos maiores e mesmo sentido daquelas com $X = H$.

Somente os sinais calculados para os estiramentos CH e CN de HCN e C_2H_2 indicam polaridades diferentes do que $C-X^+$.^{33,50,51} Os sinais experimentais opostos para $\partial \vec{p} / \partial r_{CH}$ e $\partial \vec{p} / \partial r_{CN}$ de HCN sugerem modificações de carga com sentidos



ou



O caso A parece mais razoável sob o ponto de vista intuitivo e é consistente com as mudanças na carga eletrônica determinadas para todos os estiramentos das moléculas para que dados completos das intensidades vibracionais na fase gasosa são conhecidos, salvo o análogo isoeletrônico do HCN, C_2H_2 .

Para acetileno, a coordenada para o estiramento antissimétrico CH é a única coordenada de simetria pertencente à espécie Σ_{μ}^{+} . Portanto, o sinal experimental da derivada correspondente não pode ser determinado relativamente às outras $\partial \vec{p} / \partial S_j$ desta molécula. Resultados de CNDO e cálculos ab-initio indicam que o sentido do momento dipolar criado com esta distorção antissimétrica é



A teoria CNDO indica que esta polaridade é determinada pela combinação construtiva do movimento das cargas positivas de equilíbrio nos átomos de hidrogênio e pelas mudanças na polarização sp nos átomos de carbono. Estes efeitos superam a transferência intramolecular de carga que é de sinal oposto.

Voltando a HCN, uma discrepância entre os sinais experimentais e teóricos tem sido notada desde 1970³³. Resultados CNDO e ab initio calculados usando as funções de onda de McLean e Yoshimine⁴⁷ mostram sentidos para as derivadas que podem ser representadas como



em clara discordância com ambas as alternativas experimentais. Bassi⁵⁰ tem mostrado que os valores de $\partial \vec{p} / \partial r_{\text{CH}}$ e $\partial \vec{p} / \partial r_{\text{CN}}$ obtidos usando funções de onda da mesma qualidade de McLean e Yoshimine são insensíveis às possíveis modificações nos conjuntos de base dos orbitais atômicos. Hornig⁵¹ por outro lado mostrou que os sinais experimentais dificilmente seriam mudados, mesmo que os erros experimentais fossem muito grandes.

Esta discrepância foi nitidamente resolvida pelos cálculos independentes de Liu⁵⁰ et. al. e Gready et. al.⁵¹ Os dois grupos calcularam valores de $\partial \vec{p} / \partial r_{\text{CH}}$ e $\partial \vec{p} / \partial r_{\text{CN}}$ utilizando funções de onda que foram obtidas por cálculos envolvendo interações de configurações. Embora não é fácil explicar porque as distorções de estiramento CN diminuem o valor de equilíbrio do momento dipolar (com polaridade HCN^+), o sentido para a mudança no valor do momento dipolar para o estiramento CH é consistente com aquele calculado para C_2H_2 . Na aproximação CNDO, o sinal da derivada em rela-

ção à coordenada de simetria CH é predominantemente determinado pelas mudanças nas polarizações sp nos átomos de carbono e nitrogênio. Com a resolução da única discrepância importante entre teoria e experiência, as tentativas de interpretação das intensidades vibracionais em termos da química quântica parecem ser justificadas.

As derivadas com respeito às coordenadas de distorção angular também podem ser interpretadas em termos das três contribuições na Eq. (7.3). O sentido das mudanças do momento dipolar para uma dada distorção angular varia não somente com a natureza dos átomos centrais e terminais mas também com os diferentes tipos da simetria desta distorção na molécula. H_2CO ^{46d}, Cl_2CO ⁶⁰ e Cl_2CS ⁵⁹ são bons exemplos deste fenômeno. As distorções angulares simétricas e assimétricas dentro dos planos moleculares de equilíbrio correspondem a derivadas cujos sinais indicam que os átomos de hidrogênio e cloro ficam mais negativos com a distorção. Por outro lado, as distorções angulares em movimentos para fora do plano mostram o sentido oposto. As contribuições devidas às mudanças nas polarizações das nuvens eletrônicas dos átomos são as principais responsáveis pela variação nos sinais destas derivadas envolvendo distorções angulares.

Em resumo, todas as derivadas envolvendo estiramentos CX parece ter uma polaridade do sentido $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{X}}$ com exceção das moléculas HCN e C_2H_2 . A contribuição de transferência intramolecular de carga, junto com a proveniente de movimentos de átomos relativamente eletronegativos, podem ser interpretadas como sendo as origens desta polaridade, segundo cálculos aproximados dos orbitais moleculares. Os valores teóricos para derivadas associadas com deformações angulares geralmente contêm contribuições importantes dos

três termos da Eq. (7.3). Em alguns casos, a contribuição devida à polarização sp ou pd é a mais importante na determinação do sentido da mudança no momento dipolar.

Os difluoroetilenos. No restante deste capítulo, os sentidos das polaridades para as derivadas de *vic*- e *cis*- $C_2H_2F_2$, conforme determinadas no Capítulo V, são discutidos e comparados com resultados para outras moléculas. Também as contribuições aos valores teóricos de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ dos difluoroetilenos são relatadas. Estes resultados nos ajudam a compreender porque distorções parecidas podem produzir, às vezes, diferentes sentidos para as derivadas. Como CNDO e MINDO são teorias aproximadas, deve-se evitar superestimar a interpretação destes resultados. Por outro lado, o uso de funções de onda mais precisas e complexas no cálculo das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ não permite uma interpretação em termos dos conceitos simples da valência química.

Nas Figs. 7.1, 2, 3, 4, 5 e 6 os sentidos para as mudanças no momento dipolar para distorções representando as coordenadas de simetria dos difluoroetilenos são dados. Estes sentidos são determinados pelos sinais dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ preferidos no Capítulo V.

Para todos os estiramentos (CH ou CF, simétrico ou assimétrico) o momento dipolar de equilíbrio torna-se mais negativo na direção do átomo terminal da ligação estirada (veja Figs. 7.1 e 7.2). Estes resultados são consistentes com aqueles obtidos para todas as moléculas testadas até hoje, com exceção dos estiramentos em HCN e C_2H_2 .

As deformações angulares dentro do plano molecular envolvendo as ligações CF para *vic*- e *cis*- $C_2H_2F_2$ (veja Figs. 7.3 e 7.4)

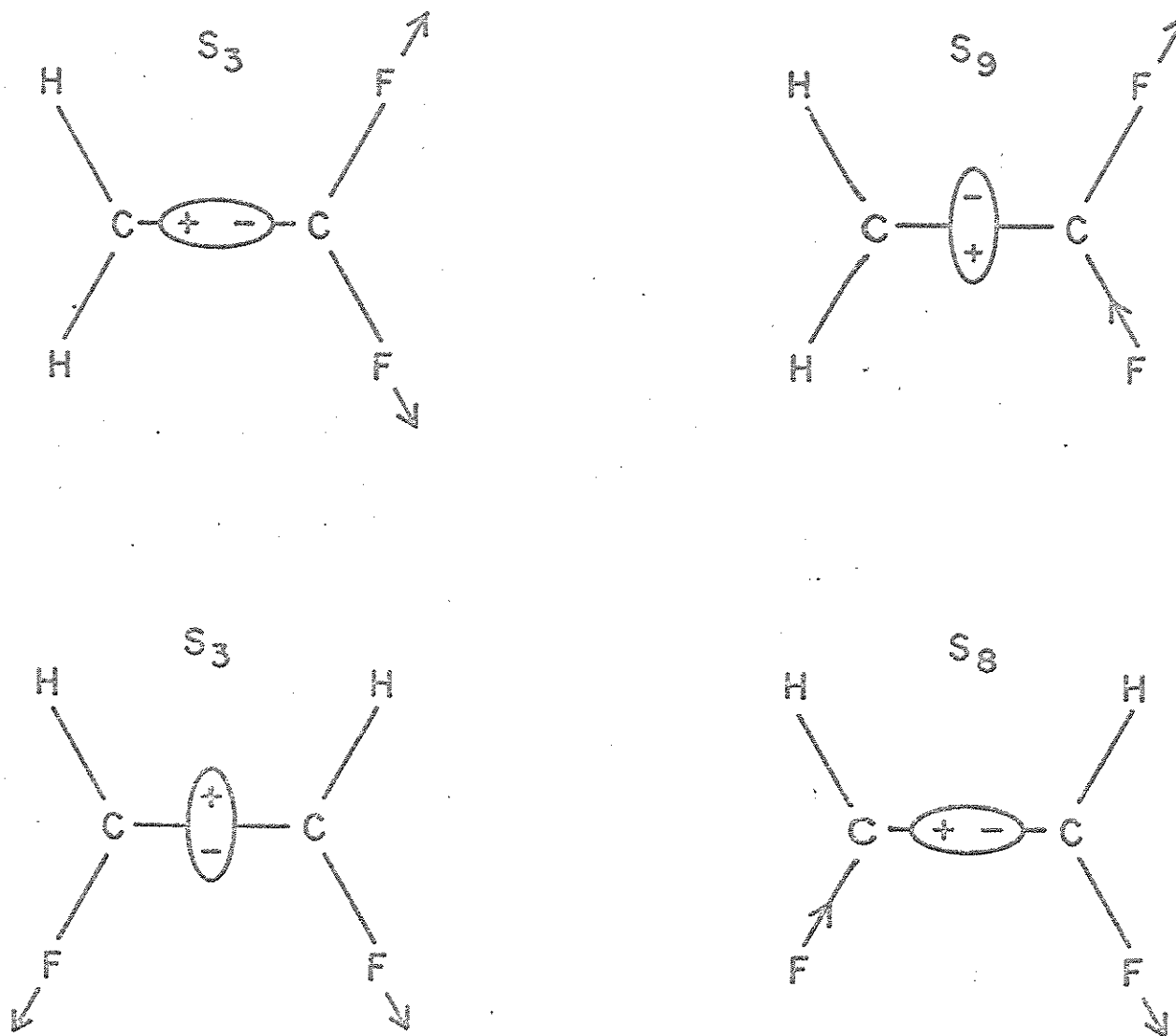


Fig. 7.1. Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de simetria com estiramentos CF.

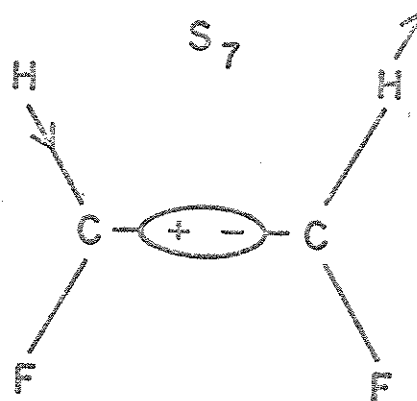
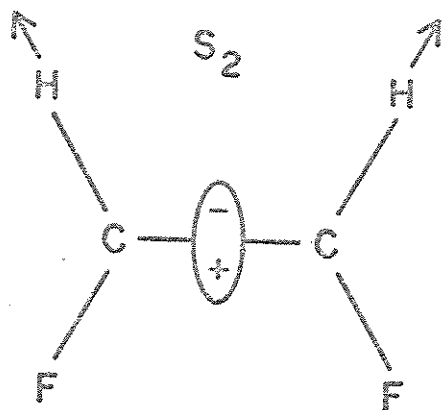
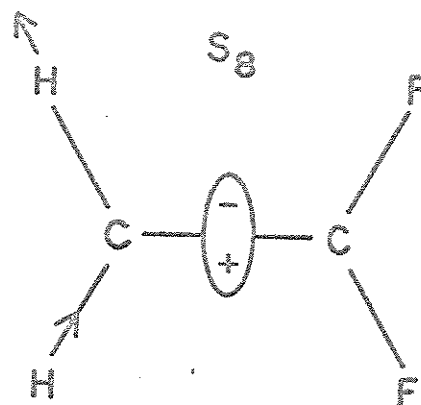
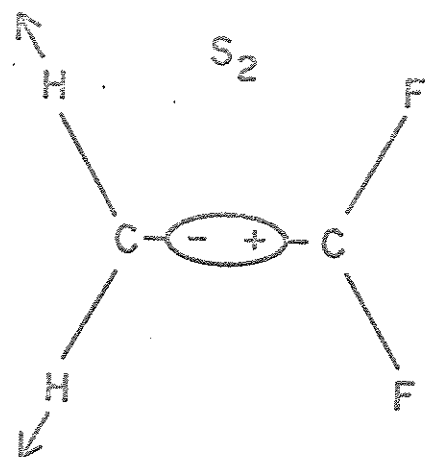


Fig. 7.2. Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de simetria com estiramentos CH.

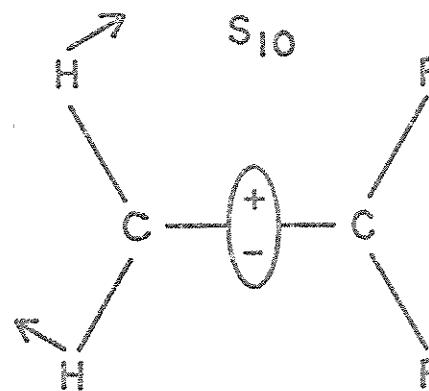
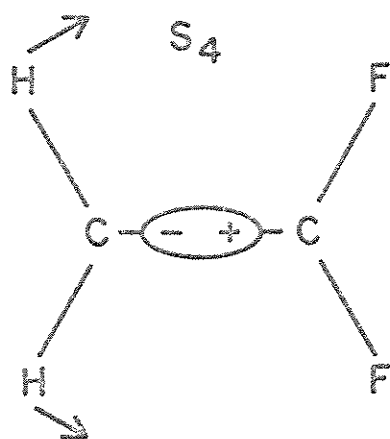
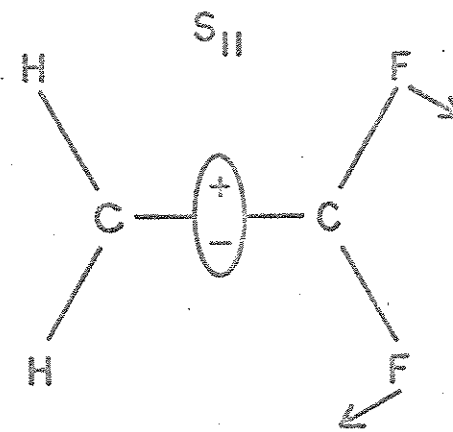
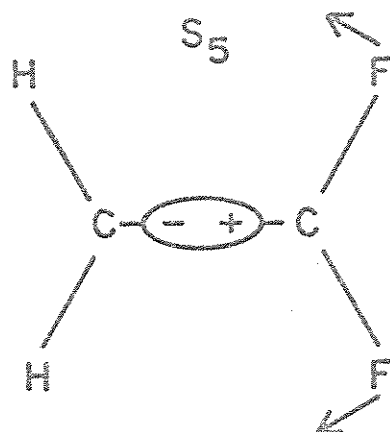


Fig. 7.3. Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de simetria com distorções angulares HCH e FCF para vic-C₂H₂F₂.

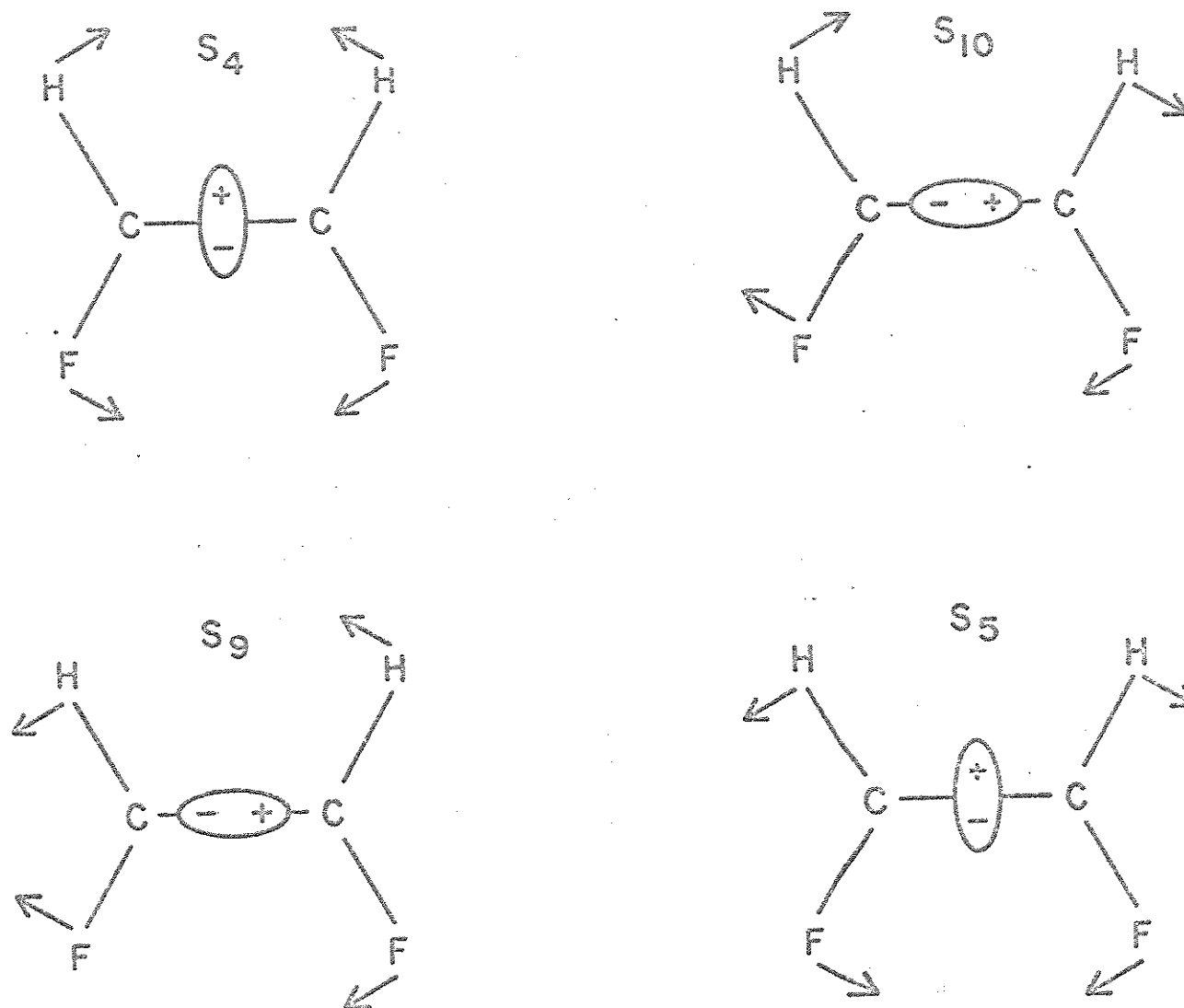


Fig. 7.4. Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de simetria com distorções angulares para cis-C₂H₂F₂.

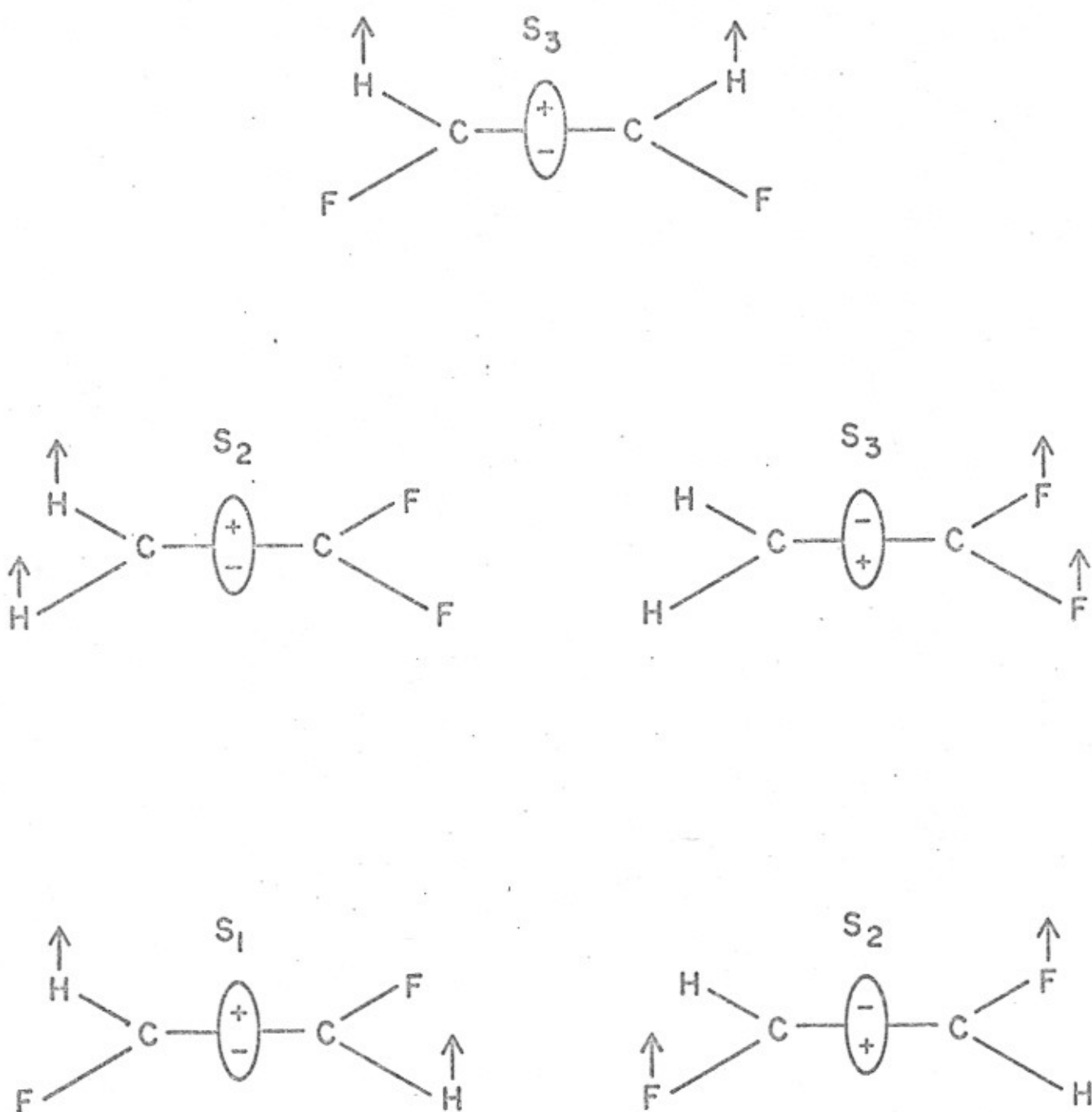


Fig. 7.5. Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de simetria com distorções angulares para fora dos planos moleculares dos difluoroetilenos.

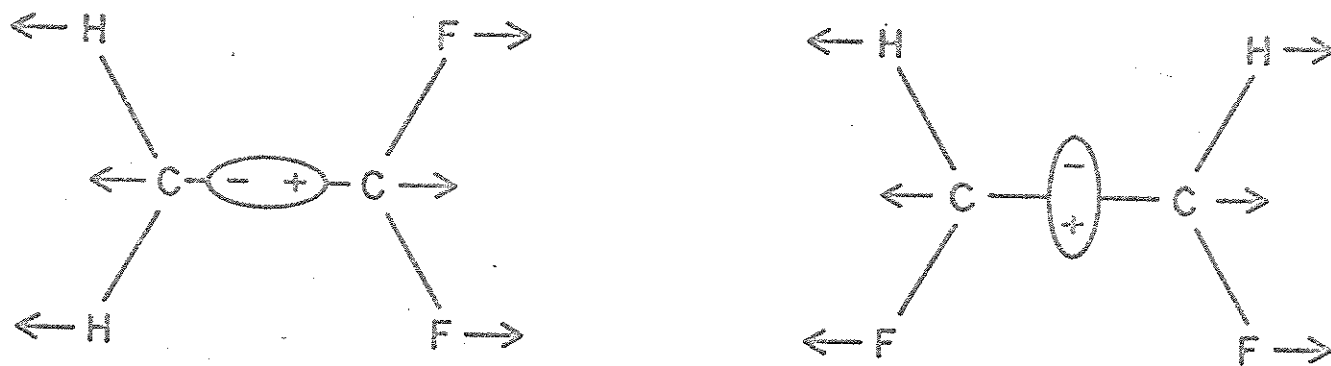


Fig. 7.6. Os sentidos das mudanças do momento dipolar para as distorções relativas às coordenadas de simetria com estiramentos CC.

também mostram polaridades tais que o polo do momento dipolar na direção dos átomos de fluor deslocados torna-se mais negativo. O mesmo sentido é exibido para as deformações angulares CF para fora do plano molecular, para todos os difluoroetilenos (veja Fig. 7.5). Por outro lado, as deformações angulares no plano molecular envolvendo as ligações CH para vic-C₂H₂F₂ e as deformações angulares para fora do plano envolvendo estas ligações para as moléculas vic, cis e trans são associados com um sentido oposto, i.e., quando os átomos de hidrogênio são deslocados numa direção especificada, o polo do momento dipolar naquela direção fica mais positivo.

Para as distorções angulares no plano de equilíbrio para cis-C₂H₂F₂ tem-se deslocamentos simultâneos dos átomos de fluor e hidrogênio. As polaridades representadas na Fig. 7.4 correspondem ao esperado em distorções angulares envolvendo somente ligações CF. Como os módulos dos valores experimentais das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ para as distorções angulares FCF no vic-difluoroetileno são bem maiores do que os módulos correspondentes às distorções HCH, isto não é surpreendente.

Nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3, as contribuições teóricas aos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ calculadas pelos CNDO e MINDO são apresentadas. Vários aspectos gerais merecem ser ressaltados. Os valores de $\Delta \vec{p}_{q_2} / \Delta S_2$ (contribuição da transferência intramolecular de carga) são relativamente grandes para os estiramentos CH e CF (salvo para $\Delta \vec{p}_{q_2} / \Delta S_2$ em vic-C₂H₂F₂) e são muito importantes nas determinações dos sinais das derivadas. Mudanças nas polarizações são de pouca importância nas determinações destes sinais. Para os estiramentos CH a contribuição devida ao movimento da carga de equilíbrio, como indicado pelos valores de $\Delta \vec{p}_{q_1} / \Delta S_j$, são pequenos por

Tabela 7.1. As contribuições teóricas para as derivadas em relação às coordenadas de simetria dentro do plano molecular para vic-C₂H₂F₂.^a

		$\Delta p_{q_1}/\Delta S_i$ ^b	$\Delta p_{q_2}/\Delta S_i$ ^c	$\Delta p_{sp}/\Delta S_i$ ^d
A ₁				
S ₁	CNDO	+2,736	-0,677	+0,642
	MINDO	+1,066	+2,368	+0,534
S ₂	CNDO	-0,2185	+0,118	+0,070
	MINDO	-0,391	+0,259	+0,099
S ₃	CNDO	-0,764	-3,590	-0,460
	MINDO	-1,713	-1,929	-0,387
S ₄	CNDO	+0,245	-0,349	+0,421
	MINDO	+0,390	-0,571	+0,306
S ₅	CNDO	+0,827	+0,300	+0,544
	MINDO	+1,284	-0,390	+0,059
B ₁				
S ₈	CNDO	+0,391	-0,432	-0,249
	MINDO	+0,614	-0,813	-0,287
S ₉	CNDO	-1,072	-2,644	-0,280
	MINDO	-1,668	-1,618	-0,349
S ₁₀	CNDO	+0,233	-0,111	+0,412
	MINDO	+0,427	-0,415	+0,383
S ₁₁	CNDO	+1,015	+0,154	+0,339
	MINDO	+2,264	+0,241	-0,026

- a. Unidades de $D/\text{\AA}$ e D/rad . $1 D/\text{\AA} = 0,2082 \text{ e}$.
- b. A contribuição devida ao movimento da carga líquida de equilíbrio produzida pelas distorções que representam as coordenadas de simetria, i.e., o primeiro termo da Eq. 7.3.
- c. A contribuição da transferência intramolecular de carga, i.e., o segundo termo da Eq. 7.3.
- d. A contribuição das mudanças nas polarizações sp dos orbitais atômicos, i.e., o terceiro termo da Eq. 7.3.

Tabela 7.2. As contribuições teóricas para as derivadas em relação às coordenadas de simetria dentro do plano molecular para cis-C₂H₂F₂.^a

		$\Delta p_{q_1}/\Delta S_j$ ^b	$\Delta p_{q_2}/\Delta S_j$ ^c	$\Delta p_{sp}/\Delta S_j$ ^d
A ₁				
S ₁	CNDO	0,000	-0,148	-0,455
	MINDO	0,000	-0,711	-0,335
S ₂	CNDO	0,129	-0,532	-0,321
	MINDO	0,011	-1,360	-0,268
S ₃	CNDO	+0,958	+2,170	+0,161
	MINDO	+1,431	+0,981	+0,152
S ₄	CNDO	+0,360	-0,093	+0,319
	MINDO	+0,558	-0,590	+0,244
S ₅	CNDO	+0,484	+0,165	-0,088
	MINDO	+0,963	+0,384	-0,264
B ₁				
S ₇	CNDO	+0,086	-0,268	+0,004
	MINDO	+0,007	-0,783	+0,076
S ₈	CNDO	-0,601	-3,735	-0,687
	MINDO	-1,036	-2,175	-0,290
S ₉	CNDO	+0,579	+0,250	+0,044
	MINDO	+0,814	+0,282	+0,015
S ₁₀	CNDO	+1,002	-0,040	+0,428
	MINDO	+1,424	-0,593	+0,070

- a. Veja nota a, Tabela 7.1.
- b. Veja nota b, Tabela 7.1.
- c. Veja nota c, Tabela 7.1.
- d. Veja nota d, Tabela 7.1.

Tabela 7.3. As contribuições teóricas para as derivadas em relação às coordenadas de simetria para fora do plano molecular para os difluoroetilenos.^a

		$\Delta p_{q_1}/\Delta S_j$ ^b	$\Delta p_{q_2}/\Delta S_j$ ^c	$\Delta p_{sp}/\Delta S_j$ ^d
vic-C ₂ H ₂ F ₂				
S ₁₁	CNDO	-0,482	0,000	-0,911
	MINDO	-0,796	0,000	-0,712
S ₁₂	CNDO	+0,710	0,000	-0,108
	MINDO	+1,084	0,000	-0,379
cis-C ₂ H ₂ F ₂				
S ₁₂	CNDO	-0,169	0,000	-0,425
	MINDO	-0,012	0,000	-0,142
trans-C ₂ H ₂ F ₂				
S ₆	CNDO	-0,585	0,000	-1,0717
	MINDO	-0,209	0,000	-0,544
S ₇	CNDO	+0,614	0,000	-0,446
	MINDO	+1,678	0,000	-0,243

a. Veja nota a, Tabela 7.1.

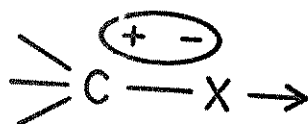
b. Veja nota b, Tabela 7.1.

c. Veja nota c, Tabela 7.1.

d. Veja nota d, Tabela 7.1.

razão das pequenas cargas de equilíbrio calculadas pelos CNDO (vic, $q_H^O = +0,066 \text{ e}$; cis, $q_H^O = +0,023 \text{ e}$) e MINDO (vic, $q_H^O = +0,11 \text{ e}$; cis, $q_H^O = 0,00 \text{ e}$). Para os estiramentos CF, estas cargas são calculadas grandes (CNDO: vic, $q_F^O = -0,19 \text{ e}$; cis, $q_F^O = -0,17 \text{ e}$; MINDO: vic, $q_F^O = -0,35$, cis, $q_F^O = -0,26 \text{ e}$). Por isto, as contribuições $\Delta \vec{p}_{q_1} / \Delta S_j$ são relativamente grandes nestes casos.

Estes resultados são muito parecidos àqueles obtidos para as derivadas de estiramentos em outras moléculas, i.e., as contribuições de transferência intramolecular de carga são relativamente grandes e produzem mudanças de polaridade no sentido



Mesmo para as moléculas HCN e C_2H_2 , onde a mudança global na polaridade é oposta àquela dada no esquema acima, estas contribuições calculadas pelo CNDO são razoavelmente grandes e neste sentido. Os valores de $\Delta \vec{p}_{q_1} / \Delta S_j$ tornam-se crescentemente mais importantes a medida que as eletronegatividades dos átomos terminais aumentam. As teorias semi-empíricas são razoavelmente felizes em refletir esta propriedade ao atribuir maiores cargas líquidas negativas aos átomos mais eletronegativos. Finalmente, as contribuições devidas às mudanças nas polarizações sp representam um papel muito menor na determinação do sinal das derivadas de estiramento do que as outras contribuições.

A Tabela 7.1 pode ser útil à análise das falhas aparentes das teorias CNDO e MINDO nos cálculos dos sinais corretos para $\partial \vec{p} / \partial S_2$ em vic- $C_2H_2F_2$. (Valor experimental preferido, $+1,40 \text{ D/\AA}^O$; valores teóricos $-0,03 \text{ D/\AA}^O$, veja Tabela 5.2). A contribuição devida ao movimento da carga líquida de equilíbrio para o hidrogênio é de si-

nal negativo e tem módulo quase igual à soma dos módulos de $\Delta \vec{p}_{q_2}/\Delta S_2$ e $\Delta \vec{p}_{sp}/\Delta S_2$. Como as últimas contribuições são positivas, elas quase totalmente cancelam o valor de $\Delta \vec{p}_{q_1}/\Delta S_2$, resultando um valor global muito pequeno para $\Delta \vec{p}/\Delta S_2$. Como foi notado antes, este tipo de cancelamento resulta em predições de sinais para as $\partial \vec{p}/\partial S_j$ em que pouca confiança pode ser depositada.

Para as derivadas de deformação angular, ambas as teorias indicam que todas as contribuições às $\partial \vec{p}/\partial S_j$ são importantes. Somente para as deformações angulares envolvendo as ligações CF ocorre uma contribuição predominante, $\Delta \vec{p}_{q_1}/\Delta S_j$. Como ao átomo de fluor é atribuída uma carga líquida de equilíbrio muito grande, antecipam-se contribuições grandes às derivadas relativas a movimentos destes átomos a partir da posição de equilíbrio. Como foi escrito na primeira parte deste capítulo, investigações nas contribuições teóricas para as derivadas relativas a deformações angulares para outras moléculas levam a esta mesma conclusão geral.

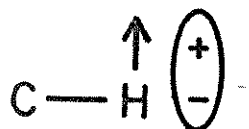
Uma comparação entre os valores correspondentes de CNDO e MINDO para as várias contribuições às derivadas do momento dipolar é muito interessante. Em alguns casos as teorias produzem valores muito diferentes. Para $\partial \vec{p}/\partial S_3$ em $\text{vic-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ as teorias CNDO e MINDO conduzem a valores (-4,81 e -4,03 D/Å respectivamente) que não são muito diferentes. Entretanto, um exame dos valores da Tabela 7.1 permite duas interpretações diferentes sobre a origem destes valores globais para $\partial \vec{p}/\partial S_3$. A teoria CNDO indica que o valor -4,83 D/Å provém principalmente da grande contribuição da transferência intramolecular de carga ($\Delta p_{q_2}/\Delta S_3 = -3,59 \text{ D/Å}$). A teoria MINDO sugere que o valor de -4,08 D/Å resulta das contribuições quase iguais do movimento das cargas líquidas de equilíbrio nos átomos fluor ($\Delta p_{q_1}/\Delta S_3 = -1,71 \text{ D/Å}$) e da transferência

da carga ($\Delta p_{q_2}/\Delta S_3 = -1,93 \text{ D/\AA}^0$). Portanto é aconselhável cautela ao tentar compreender as origens dos valores das derivadas do momento dipolar em termos de valência química, através de teorias aproximadas de orbitais moleculares.

Outros exemplos de discrepâncias nas contribuições às derivadas calculadas pelo CNDO e MINDO merecem serem notados. Para todas as derivadas referentes às distorções angulares do vic- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, o método CNDO calcula que $|\Delta \vec{p}_{sp}/\Delta S_j| > |\Delta \vec{p}_{q_2}/\Delta S_j|$ enquanto que a ordem oposta é achada se os resultados do MINDO são examinados. Também, em alguns casos, CNDO e MINDO levam a contribuições cujos sinais são opostos (por exemplo $\Delta \vec{p}_{q_2}/\Delta S_5$ e $\Delta \vec{p}_{sp}/\Delta S_{11}$ para vic- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$). Felizmente, estas contribuições não são importantes na determinação dos sinais de $\partial \vec{p}/\partial S_5$ e $\partial \vec{p}/\partial S_{11}$ para esta molécula.

Apesar destas discrepâncias entre os resultados destas teorias, várias generalizações parecem serem válidas, pelo menos para teorias aproximadas de orbitais moleculares tão estreitamente relacionadas como o são CNDO e MINDO. Primeiro, mudanças nas polarizações sp produzem contribuições de pouca importância para as derivadas relativas a estiramentos. Portanto, os orbitais atômicos não sofrem grandes deformações quando distorções moleculares acontecem ao longo das direções das ligações em equilíbrio. Segundo, as contribuições de transferência intramolecular de carga às $\partial \vec{p}/\partial S_j$ para as distorções de estiramento, que são muito importantes nas determinações dos valores destas derivadas, produzem mudanças na polaridade tais que o polo do momento dipolar na direção do átomo terminal estirado torna-se mais negativo. Terceiro, os valores das $\partial \vec{p}/\partial S_j$ para as derivadas de distorções angulares são o resultante de contribuições significativas de todas as três fontes. Isto é provavelmente importante ao se explicar porque de

derivadas pertencentes a espécies de simetria diferentes da mesma molécula podem conduzir a mudanças nas polaridades diferentes, relativamente às direções dos átomos deslocados. Embora os difluoroetilenos exibam mudanças nas polaridades no sentido



para todas as derivadas de distorções angulares CH, independente da espécie de simetria à qual a coordenada de simetria pertence, este comportamento não é geralmente observado.

CAPÍTULO VIII

PROPRIEDADES DIRECIONAIS DAS DERIVADAS PARA MOVIMENTOS

DENTRO DO PLANO MOLECULAR DE TRANS-C₂H₂F₂

Como foi discutido nos Capítulos II e V, a interpretação das intensidades vibracionais de trans-C₂H₂F₂ é mais difícil do que para vic- e cis-C₂H₂F₂. Devido a sua simetria C_{2h}, as derivadas do momento dipolar para movimentos dentro do plano molecular ($\partial \vec{p} / \partial Q_i$ ou $\partial \vec{p} / \partial S_j$) não são restritas a ter direções ao longo de qualquer dos eixos principais de simetria. Por isto a interpretação de suas intensidades requer cálculo não somente dos sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, mas também suas direções. Nenhuma técnica experimental aplicada às moléculas em fase gasosa tem sido desenvolvida para fornecer esta informação. Logo, uma outra aplicação dos métodos da química quântica é sugerida.

Não é provável que as teorias semi-empíricas de orbitais moleculares possam fornecer estimativas precisas destas direções, por várias razões. Os módulos teóricos das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ calculados pelas teorias aproximadas frequentemente mostram grandes desvios dos valores experimentais preferidos, mesmo que seus sinais sejam quase sempre de acordo com os sinais experimentais. As direções das modificações do vetor momento dipolar são resultantes das mudanças nas várias componentes deste vetor. Se os módulos das variações das componentes não são calculados precisamente, as direções preditas pela teoria serão totalmente erradas. Também, como foi visto no Capítulo VII, as várias contribuições às derivadas do momento dipolar, $\partial \vec{p}_{q_1} / \partial S_j$, $\partial \vec{p}_{q_2} / \partial S_j$ e $\partial \vec{p}_{sp} / \partial S_j$, calculadas pelos CNDO e MINDO, mostram grandes variações nos módulos para a mesma $\partial \vec{p} / \partial S_j$. Como as direções destas três contribuições em qual

quer derivada podem ser bem diferentes uma das outras e como seus módulos em vic- e cis- $C_2H_2F_2$ e nas derivadas para fora do plano molecular em trans- $C_2H_2F_2$ apresentam valores CNDO muito diferentes dos obtidos através do MINDO, podemos esperar predições bem diferentes para as direções de qualquer $\partial \vec{p} / \partial S_j$.

Neste capítulo, valores calculados pelos CNDO e MINDO para as direções das $\partial \vec{p} / \partial S_j$ referentes a movimentos dentro do plano molecular de trans- $C_2H_2F_2$ são relatados. Espera-se que uma indicação da sensibilidade às direções das derivadas para as diferentes funções de onda de MINDO e CNDO possa ser obtida. Isto forneceria uma idéia acerca da grande exatidão necessária em tentativas ab initio para cálculo preciso das direções destas derivadas. Cálculos de química quântica mais exatos nesta linha terão grande utilidade se puderem fornecer informações precisas que até agora não puderam ser obtidas experimentalmente.

Na Tabela 8.1 os sinais e módulos das componentes cartesianas das derivadas para movimentos dentro do plano molecular, $\partial p_x / \partial S_j$ e $\partial p_z / \partial S_j$, calculados pelos métodos MINDO e CNDO são apresentados (as definições das coordenadas de simetria e o sistema das coordenadas cartesianas podem ser encontrados nas Tabela 4.3 e Figura 4.1). Na penúltima coluna os ângulos, α , que os vetores das derivadas do momento dipolar total fazem com o eixo z são dados (veja Fig. 8.1 para definição de α). A última coluna contém os módulos dos vetores $\partial \vec{p} / \partial S_j$ calculados pelas duas teorias.

Uma conclusão geral surge ao se examinar a tabela. Os módulos calculados pelas duas teorias podem estar em boa concordância, mas os ângulos preditos são bem diferentes. Por exemplo, os valores MINDO e CNDO para $|\partial \vec{p} / \partial S_9|$ estão afastados de apenas 0,06 D/Å enquanto que os valores correspondentes de α diferem por quase

Tabela 8.1. Os componentes cartesianos, as direções e as grandezas das derivadas para movimentos dentro do plano molecular de trans-difluoroetileno.^a

		$\partial p_x / \partial S_j$	$\partial p_z / \partial S_j$	α^b	$ \partial \vec{p} / \partial S_j $
S_7	CNDO	-0,098	-0,883	186,4°	0,888
	MINDO	+0,929	-0,597	122,7°	1,104
S_8	CNDO	-3,542	-1,687	244,5°	3,923
	MINDO	-3,319	-3,299	225,2°	4,679
S_9	CNDO	+0,383	+1,058	19,9°	1,125
	MINDO	+0,014	+1,184	0,7°	1,184
S_{10}	CNDO	+0,861	+2,431	19,5°	2,579
	MINDO	+1,506	-0,963	122,6°	1,787

a. Unidades de $D/\text{\AA}$. $1 D/\text{\AA} = 0,2082 \text{ e}$.

b. Para a definição de α , veja fig. 8.1.

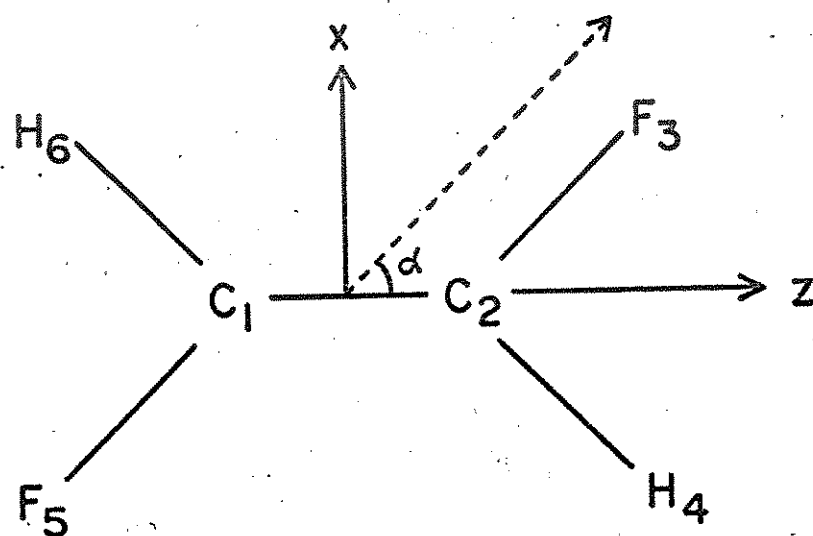


Fig. 8:1. As definições do sistema das coordenadas cartesianas e o ângulo α para $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$.

20°. Também os valores teóricos para $|\partial \vec{p} / \partial S_7|$ mostram uma diferença de somente 0,22 D/Å, mas os valores calculados para α são 186° e 123°. A discordância maior, $\approx 100^\circ$, acontece para $\partial \vec{p} / \partial S_{10}$, i.e., os vetores determinados pelas duas teorias são quase perpendiculares. A única aparente exceção a esta observação geral acontece para $\partial \vec{p} / \partial S_8$. Como S_8 representa uma distorção de estiramento CF assimétrica, $\partial \vec{p} / \partial S_8$ é quase completamente determinada por $\partial \vec{p}_{q1} / \partial S_8$ e $\partial \vec{p}_{q2} / \partial S_8$. Se as mesmas geometrias de equilíbrio tivessem sido supostas em ambos os cálculos CNDO e MINDO, a boa concordância nos valores calculados de α poderia ser aplicada pelos valores semelhantes calculados pelos CNDO e MINDO para cada uma destas contribuições. Como as geometrias de equilíbrio usadas nestes cálculos são bastante diferentes (veja Tabela 4.4), a concordância nos valores de α para $\partial \vec{p} / \partial S_8$ deve ser considerada fortuita.

Em resumo, parece que funções de onda de muito alta qualidade serão necessárias para o cálculo preciso das direções das derivadas do momento dipolar para movimentos dentro do plano molecular de trans-C₂H₂F₂. Pelo menos, tentativas ab initio para calcular estas direções deveriam incluir um estudo da variação destas direções com mudanças nos conjuntos de base dos orbitais atômicos utilizados.

CAPÍTULO IX

CÁLCULOS EMPÍRICOS DAS DERIVADAS PARA VIC-C₂H₂Cl₂

Uma das ênfases mais recentes no campo das intensidades vibracionais são os cálculos destas intensidades pelos meios empíricos. O método mais comum é a transferência de tensores polares atômicos conhecidos para a molécula sob estudo⁶⁴. Esta técnica usualmente dá uma precisão de ± 30 até $\pm 40\%$ para as intensidades fundamentais. Considerando que os tensores polares não são iguais para diferentes moléculas, este grau de precisão é surpreendentemente bom, visto que os valores das intensidades fundamentais podem variar sobre várias ordens de grandeza.

No Capítulo III foi indicado que uma relação empírica (Eq. 3.5) relaciona todas as derivadas para as moléculas X₂CY (X = F, Cl e Y = O, S). Em termos de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ esta equação pode ser representada por

$$(\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{Cl}_2\text{CS}} - (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{Cl}_2\text{CO}} = (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{F}_2\text{CS}} - (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{F}_2\text{CO}} \quad \text{Eq. (9.1)}$$

Usando as intensidades fundamentais de três moléculas e as transformações de coordenadas normais para as quatro, a intensidade da quarta molécula pode ser calculada usando a Eq. (9.1), dentro o erro experimental propagado ($\approx 10\%$).

Valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ foram calculados para Br₂CS pela Eq. (9.1) usando as derivadas conhecidas para Br₂CO e aquelas para F₂CS e F₂CO (ou Cl₂CS e Cl₂CO)^{64c}. Estes valores são bem semelhantes aos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ calculados pela transferência dos tensores polares de Cl₂CS e Br₂CO para a molécula Br₂CS.

Em resumo, as predições das intensidades vibracionais usando dados experimentais relativos a outras moléculas, pelo menos num sentido semi-quantitativo, parecem ser bem promissoras. Com os avanços tecnológicos no ramo da química quântica, precisamos considerar as possibilidades de predições teóricas destas intensidades como uma alternativa. Para as moléculas poliatômicas pequenas, CH_4 , NH_3 e C_2H_4 , por exemplo, a teoria pode superar os métodos em píricos, se funções de onda suficientemente precisas são utilizadas. Mas para moléculas como Cl_2CS , Br_2CO e grandes moléculas orgânicas ($> \text{C}_6\text{H}_6$), como aquelas estudadas por Katritsky e colaboradores³⁵, métodos empíricos darão resultados mais precisos por enquanto.

Neste capítulo a aplicação dum método empírico ao cálculo de vários valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ para $\text{vic-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ será investigado. Mesmo que todas as intensidades fundamentais na fase gasosa para *cis* e *trans*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ tenham sido medidas⁷⁴, resultados experimentais não foram encontrados para o isômero *vic* até agora.

No mesmo mês e ano em que a Eq. (9.1) foi publicada na literatura⁵⁹, foi publicado o valor experimental para o momento dipolar de F_2CS , determinado por Careless et. al.⁷³ Eles notaram que a equação

$$\vec{p}_{\text{Cl}_2\text{CS}} - \vec{p}_{\text{Cl}_2\text{CO}} = \vec{p}_{\text{F}_2\text{CS}} - \vec{p}_{\text{F}_2\text{CO}} \quad (9.2)$$

é válida dentro do erro experimental. Esta equação pode ser interpretada como evidência apoiadora da validade do postulado dos momentos de ligação. Mais realisticamente, entretanto, a equação pode ser válida mesmo se momentos de ligações idênticos variam nesta família de moléculas.

F_2CO e Cl_2CO são isoeletrônicas com F_2CCH_2 e Cl_2CCH_2 . Supon

do que o grupo CH_2 tenha o mesmo comportamento do átomo de oxigênio para o momento dipolar permanente e para distorções envolvendo somente o movimento de ligações CF e CCl , pode-se suspeitar de que

$$\vec{p}_{\text{Cl}_2\text{CO}} - \vec{p}_{\text{F}_2\text{CO}} = \vec{p}_{\text{Cl}_2\text{CCH}_2} - \vec{p}_{\text{F}_2\text{CCH}_2} \quad (9.3)$$

e

$$\begin{aligned} (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{Cl}_2\text{CO}} - (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{F}_2\text{CO}} &= (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{Cl}_2\text{CCH}_2} - \\ &- (\partial \vec{p} / \partial S_j)_{\text{F}_2\text{CCH}_2} \end{aligned} \quad (9.4)$$

para os isômeros vic. Em outras palavras as diferenças entre os momentos dipolares ou entre suas derivadas para Cl_2CY e F_2CY seriam independentes do átomo ou grupo $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ e CH_2 . Substituindo os valores para os momentos dipolares medidos na fase gasosa⁶⁷ para F_2CO , +0,95 D, Cl_2CO , +1,18 D, e vic- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ um valor de -1,14 D é calculado para o momento dipolar de equilíbrio em vic- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. O valor do momento dipolar de equilíbrio na fase gasosa para esta última molécula não foi medido experimentalmente, no conhecimento do autor. Mas em soluções de benzeno e CCl_4 , o momento dipolar tem os valores de $\pm 1,30$ e $\pm 1,25$ D respectivamente, perto do valor predito pela Eq. (9.3). Na fase gasosa talvez este valor seja bem diferente. Mas parecem justificadas as tentativas de calcular valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ usando a Eq. (9.4). Enquanto a Eq. (9.1) é válida para todas as S_j , $j = 1, 2 \dots 6$, a Eq. (9.4) pode ser escrita somente para as coordenadas de simetria que não envolvem movimentos dos átomos do grupo CH_2 . Podemos então calcular valores estimativos para as $\partial \vec{p} / \partial S_j$, onde S_j pode ser uma das coordenadas de simetria para os estiramentos puros CX ($\text{X} = \text{F}$ e Cl) ou para as deformações angulares puras envolvendo estas ligações.

Na Tabela 9.1 podemos encontrar os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ para Cl_2CO , F_2CO e F_2CCH_2 usados para calcular os valores das derivadas em Cl_2CCH_2 . $S_{\text{sim,CX}}$ e $S_{\text{assim,CX}}$, nesta tabela, correspondem às derivadas de estiramento simétrica e assimétrica para as ligações CF e CCl. $S_{\text{sim,CX}_2}$ e $S_{\text{assim,CX}_2}$ representam as coordenadas para as distorções angulares FCF e ClCCl.

Os valores para as derivadas de estiramento tem sinais que são consistentes com o sentido achado para os estiramentos das outras moléculas, i.e., o dipolo fica mais negativo na direção do átomo terminal da ligação estirada. Também seus módulos são bem razoáveis. As derivadas correspondentes às deformações angulares têm sinais que indicam sentidos opostos para a mudança do momento dipolar. Para a deformação angular simétrica o sinal significaria um momento de ligação do sentido $\bar{\text{C}}-\text{Cl}^+$, se a hipótese de momento de ligação fosse válida. A polaridade é contrária para a deformação assimétrica. Os módulos de $\partial \vec{p} / \partial S_{\text{sim,CCl}_2}$ e $\partial \vec{p} / \partial S_{\text{assim,CCl}_2}$ são pequenos relativamente aos módulos para os estiramentos, como esperaríamos.

Tabela 9.1. Valores das derivadas calculadas empiricamente para vic-C₂H₂Cl₂.^a

	$(\partial \vec{p} / \partial S)^b_{Cl_2CO}$	$(\partial \vec{p} / \partial S)^c_{F_2CO}$	$(\partial \vec{p} / \partial S)^d_{C_2H_2F_2}$	$(\partial \vec{p} / \partial S)^e_{C_2H_2Cl_2}$
$S_{sim,CX}$	-2,40	-3,88	-5,00	-3,52
S_{sim,CX_2}	+0,69	+1,84	+0,74	-0,41
$S_{assim,CX}$	-5,19	-5,23	-5,22	-5,18
S_{assim,CX_2}	-1,49	-1,25	-0,63	-0,87

a. Unidades de D/Å e D/rad.

b. Valores tirados da Ref. 60.

c. Valores tirados da Ref. 57.

d. Valores tirados da Tabela 5.2.

e. Valores calculados por meio da Eq. 9.4.

CAPÍTULO X

PLANOS FUTUROS

Os resultados relatados nesta tese sugerem outras investigações que devem ser feitas. Como dados completos das intensidades vibracionais existem para cis e trans-C₂H₂Cl₂⁷⁴, um tratamento parecido àquele que foi feito para os difluoroetilenos seria interessante. Especificamente, a precisão experimental destas intensidades pode ser verificada usando as regras F e G. Cálculos aproximados de orbitais moleculares podem ser executados para determinar os sinais de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Também, tensores polares e cargas efetivas deduzidos usando estes sinais devem ser calculados. Os valores destas cargas efetivas, então, poderiam ser comparados com aqueles obtidos pela regra G.

Seria interessante transferir os tensores polares de cis-C₂H₂Cl₂ para vic-C₂H₂Cl₂, numa tentativa de estimar as intensidades vibracionais da última molécula. Estes resultados poderiam ser comparados com os valores das derivadas para vic-C₂H₂Cl₂, calculados no Capítulo IX usando a Eq. (9.4). Mesmo que os tensores polares e as cargas efetivas do átomo de hidrogênio fossem bem diferentes, como foi o caso para vic- e cis-C₂H₂F₂, os tensores polares dos átomos de cloro e carbono serão predominantes na determinação destas intensidades. Isto acontece porque os módulos dos elementos dos tensores polares para cloro e carbono são bem maiores do que aqueles para hidrogênio.

Como foi indicado no Capítulo VIII, cálculos ab initio devem ser feitos para trans-C₂H₂F₂, numa tentativa de determinar as direções das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Estas direções podem ser usadas para os cálculos

los dos tensores polares e das cargas efetivas para esta molécula. Os valores das cargas efetivas, então, poderiam ser comparados com os valores das cargas efetivas obtidas usando a regra G, que não necessita desta informação direcional. Se esta comparação for favorável, cálculos ab initio também poderiam ser efetuados para trans-C₂H₂Cl₂.

Ainda existem vários cálculos que devem ser feitos nos difluoroetilenos. Para todos os conjuntos de sinais nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 que não foram eliminados tendo em base os dados experimentais, tensores polares e cargas efetivas devem ser calculados. Sob comparações com os valores das cargas efetivas deduzidas pela regra G no Capítulo II, talvez vários conjuntos de sinais das $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ pudessem ser eliminados experimentalmente. Isto poderia servir de apoio a nossa escolha de sinais, baseada na teoria.

Num sentido mais geral, os efeitos das aproximações de harmonicidade (mecânica e elétrica) nas regras F e G devem ser investigados. Talvez, mais interessantes seriam aplicações destas regras para intensidades vibracionais no efeito Raman. Um formalismo matemático envolvendo derivadas dos elementos do tensor de polarizabilidade com respeito às coordenadas cartesianas atômicas, que seria análogo ao tratamento para o vetor momento dipolar, talvez levaria a aplicações úteis das regras F e G para estas intensidades.

APÊNDICE A

DERIVAÇÃO DAS CONTRIBUIÇÕES ROTACIONAIS PARA AS REGRAS F E G

Neste apêndice definimos as contribuições rotacionais Ω_{12} e Ω para as regras F e G de intensidades. A regra F (Eq. 2.8) fornece uma quantidade experimental que é invariante em relação à substituição isotópica se o momento dipolar permanente é igual a zero, i.e.

$$\Sigma (A_i/\omega_i^2)_2 = \Sigma (A_i/\omega_i^2)_1 = 4\pi^2 \text{TR} [\underline{P}_S \underline{\mathcal{F}}^{-1} \underline{P}_S'] \quad (\text{A.1})$$

Para moléculas com $\vec{p} \neq 0$, os somatórios para análogos isotópicos não são idênticos e é necessário calcular a relação entre eles.

Valores de $\partial p/\partial S_j$ que são invariantes em relação à substituição isotópica podem ser calculados usando a Eq. (4.2). A equação matricial correspondente é

$$\underline{P}_S = \underline{P}_S^0 + \underline{V}^0, \quad (\text{A.2})$$

onde $\underline{P}_S^0$ representa uma coluna de $\partial p/\partial S_j$'s que são invariantes, $\underline{V}^0$ uma coluna de valores para as correções rotacionais e $\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{\mathcal{L}}^{-1}$. A substituição de A.2 em A.1 dá

$$\begin{aligned} \Sigma (A/\omega_i)_1 &= 4\pi^2 \{ \text{TR} [\underline{P}_S^0 \underline{\mathcal{F}}^{-1} \underline{P}_S^{0'}] + 2\text{TR} [\underline{P}_S^0 \underline{\mathcal{F}}^{-1} \underline{V}_1^{0'}] \\ &\quad + \text{TR} [\underline{V}_1^0 \underline{\mathcal{F}}^{-1} \underline{V}_1^{0'}] \} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

onde $\underline{V}_1^0$ é a correção para a espécie isotópica (1). Uma expressão similar pode ser escrita para $\Sigma (A_i/\omega_i)_2$ com $\underline{V}_1^0$ substituída por $\underline{V}_2^0$. Como o primeiro termo no lado direito da Eq. A.3 é igual para ambos os análogos isotópicos

$$\sum (A_i/\omega_i^2)_2 - \sum (A_i/\omega_i^2)_1 = 4\pi^2 \{2\text{TR} [\underline{P}_S^O \underline{J}^{-1} (\underline{V}_2^O - \underline{V}_1^O)] + \text{TR} [(\underline{V}_2^O - \underline{V}_1^O) \underline{J}^{-1} (\underline{V}_2^O - \underline{V}_1^O)]\} \quad (\text{A.4})$$

O lado direito é igual ao Ω_{12} usado no Capítulo II.

Para calcular a contribuição rotacional para a regra G expressa em cargas efetivas atômicas considere-se a matriz da transformação $\underline{l}$ que relaciona as coordenadas normais às coordenadas Cartesianas atômicas referidas a um sistema fixo no espaço, i.e.

$$\underline{M}^{1/2} \underline{X} = \underline{l} \begin{pmatrix} \underline{Q} \\ \vdots \\ \underline{\rho} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.5})$$

Aqui $\underline{\rho}$ representa as coordenadas correspondendo às translações e rotações para o sistema fixo na molécula. Então

$$\underline{P}_X \underline{M}^{-1/2} = (\underline{P}_Q ; \underline{P}_\rho) \underline{l}' \quad (\text{A.6})$$

e

$$(\underline{P}_Q ; \underline{P}_\rho) = \underline{P}_X \underline{M}^{-1/2} \underline{l} \quad (\text{A.7})$$

como $\underline{l}$ é uma matriz ortogonal, $\underline{l} \underline{l}' = \underline{E}$.

Então

$$\begin{aligned} \text{TR} [(\underline{P}_Q ; \underline{P}_\rho) (\underline{P}_Q ; \underline{P}_\rho)'] &= \text{TR} [\underline{P}_X \underline{M}^{-1/2} \underline{l} \underline{l}' \underline{M}^{-1/2} \underline{P}_X'] \\ &= \text{TR} [\underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{P}_X'] \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Também

$$\text{TR} [(\underline{P}_Q ; \underline{P}_\rho) (\underline{P}_Q \quad \underline{P}_\rho)'] = \text{TR} [\underline{P}_Q \underline{P}_Q'] + \text{TR} [\underline{P}_\rho \underline{P}_\rho'] \quad (\text{A.9})$$

Pela Eq. 2.6

$$\text{TR} [\underline{P}_Q \underline{P}_Q'] = 1/K \sum A_i$$

e

$$1/K \sum A_i + \text{TR} [\underline{P}_\rho \underline{P}_\rho'] = \text{TR} [\underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{P}_X'] \quad (\text{A.10})$$

que é igual à Eq. 2.12 se $\text{TR} [\underline{P}_\rho \underline{P}_\rho'] = \Omega$. $\underline{P}_\rho$ é definido em vários lugares²⁴ e é fácil ver que

$$\Omega = \frac{(p_z^o)^2 + (p_x^o)^2}{I_y} + \frac{(p_z^o)^2 + (p_y^o)^2}{I_x} + \frac{(p_x^o)^2 + (p_y^o)^2}{I_z},$$

I_x , I_y e I_z sendo os momentos principais de inércia e p_x^o , p_y^o e p_z^o sendo as componentes do momento dipolar permanente.

BIBLIOGRAFIA

1. a) J. Overend em "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", M. Davies, edit. (Elsevier, Amsterdam, 1963). b) W.B. Person e D. Steele em "Molecular Spectroscopy", R.F. Barrow, D.A. Long e D.J. Millen, edits., (The Chemical Society, London, 1974).
2. E.B. Wilson e E.J. Wells, J. Chem. Phys. 14, 578 (1946).
3. S.S. Penner e D.T. Weber, J. Chem. Phys. 19, 807 (1951).
4. B.L. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 20, 977 (1952).
5. R.C. Golike, I.M. Mills, W.B. Person, e B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 25, 1266 (1956).
6. I.C. Nyquist, I.M. Mills, W.B. Person e B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys., 26, 552 (1957).
7. a) D.F. Eggers, I.C. Hisatsune e L. van Alten, J. Phys. Chem. 59, 1124 (1955); b) G.B. Mast e W.T. King, J. Phys. Chem. 80, 2004 (1976); c) W.M.A. Smit, A.J. van Straten, e T. Visser, J. Mol. Struct. 48, 177 (1978).
8. H. Spedding e D.H. Whiffen, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A238, 245 (1956).
9. G.E. Hyde e D.F. Hornig, J. Chem. Phys. 20, 647 (1952).
10. R.E. Bruns, NATO Advanced Studies Institute on Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy, Belgirate, Italia, 19 a 10 de set. de 1978.
11. J.A. Pople e D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory (Mc Graw-Hill, New York, 1970).
12. G. Klopman e R.C. Evans em Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Part A: Techniques, G.A. Segal, ed. (Plenum Press, New York, 1977).
13. Veja, por exemplo, P. Pulay e W. Meyer, J. Chem. Phys. 57, 3337 (1972).
14. R.E. Bruns e B. de Barros Neto, J. Chem. Phys. 68 847 (1978).
15. B. de Barros Neto e R.E. Bruns, J. Chem. Phys., 69, 4147 (1978).
16. a) R. Kagel, Ph.D. Dissertation, University of Minnesota, (1964); b) J. Overend, unpublished results.
17. A.D. Dickson, I.M. Mills e B.L. Crawford, Jr., J. Chem. Phys. 27 445 (1957).

18. A.J. van Straten e W.M.A. Smit, J. Mol. Spectrosc. 56, 484 (1975).
19. M. Gussoni e S. Abbate, J. Mol. Spectrosc. 62, 53 (1976).
20. a) A.B.M.S. Bassi, Doctorate Dissertation, Universidade Estadual de Campinas, (1975); b) A.B.M.S. Bassi, R.E. Bruns, J.H. Newton e W.B. Person, a ser publicado.
21. R.E. Bruns e B. de Barros Neto, J. Chem. Phys., 69, 3374 (1978).
22. A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, J. Chem. Phys., 68 5448 (1978).
23. A.J. van Straten e W.M.A. Smit, J. Chem. Phys., 67, 970 (1977).
24. a) W.B. Person e J.H. Newton, J. Chem. Phys., 61, 1040 (1974); b) J.F. Biarge, J. Herranz, e J. Morcillo, Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim. (Madrid), A57, 81 (1961).
25. W.T. King, G.B. Mast e P.P. Blanchette, J. Chem. Phys., 56, 4440 (1972).
26. J. Overend, comunicação particular.
27. J.H. Newton, R. Levine e W.B. Person, J. Chem. Phys., 67, 3282 (1977).
28. G.A. Segal e M.L. Klein, J. Chem. Phys., 47, 4236 (1967).
29. a) I.W. Levin, J. Chem. Phys., 52, 2783 (1970); b) I.W. Levin, J. Chem. Phys. 52, 1608 (1970).
30. P.O. Löwdin, J. Chem. Phys., 18, 365 (1950).
31. R.E. Bruns e W.B. Person, J. Chem. Phys., 61, 1779 (1974).
32. T. Miyazaki, M. Ikeda, e M. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan 48, 1138 (1975).
33. R.E. Bruns e W.B. Person, J. Chem. Phys., 53, 1413 (1970).
34. R. Hoffman, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
35. R.T.C. Brownlee, A.R. Katritzky, M.V. Sinnate e R.D. Topsom, Tetrah. Lett., 55, 5773 (1968).
36. Veja, por exemplo, J.N. Murrell e A.J. Harget "Semi-empirical Self Consistent Field Molecular Orbital Theory of Molecules (Wiley-Interscience, New York, 1972).
37. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
38. a) D.F. Eggers, I.C. Hisatune e L. van Alten, J. Phys. Chem. 59, 1124 (1955); b) G.B. Mast e W.T. King, J. Phys. Chem., 80, 2004 (1976); c) W.M.A. Smit, A.J. van Straten e T. Visser, J. Mol. Struct., 48, 177 (1978).

39. a) I.M. Mills, *Mol. Phys.*, 1, 107 (1958); b) H.L. Welsh, P.E. Pashler, e A.F. Dunn, *J. Chem. Phys.*, 19, 340 (1951); c) H.L. Welsh e P.J. Sandiford, *J. Chem. Phys.*, 20, 1646 (1952); d) S. Saeki, M. Mizuno e S. Kondo, *Spectrochim. Acta* 32A, 403 (1976); e) J. Heicklen, *Spectrochim. Acta* 17A, 201 (1961).
40. G. Jalsovsky e P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 26, 277 (1975).
41. J. Overend e M.J. Youngquist em Ref. 1, pag. 368.
42. D.A. Dows e A.L. Pratt, *Spectrochim. Acta*, 18A, 433 (1962).
43. R.E. Bruns e W.B. Person, *J. Chem. Phys.*, 57, 324 (1972).
44. D.C. McKean e P.N. Schatz, *J. Chem. Phys.*, 24, 316 (1956).
45. I.C. Hisatune e D.F. Eggers, *J. Chem. Phys.*, 23, 487 (1955).
46. a) W. Meyer e P. Pulay, *J. Chem. Phys.* 56, 2109 (1972); b) A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, *J. Phys. Chem.*, 80, 2768 (1976); c) P. Pulay e W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 57, 3337 (1972); d) R.E. Bruns e W.B. Person, *J. Chem. Phys.* 58, 2585 (1973).
47. A.D. McLean e M. Yoshimine, *IBM J. Res. Develop. supp.*, 12, (1968).
48. A.B.M.S. Bassi, *J. Chem. Phys.*, 68, 5667 (1978).
49. D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 68, 5669 (1978).
50. B. Liu, K.M. Sando, C.S. North, H.B. Friederich and D.M. Chipman, *J. Chem. Phys.*, 69, 1425 (1978).
51. J.E. Gready, G.B. Backsay e N.S. Hush, *Chem. Phys.*, 31 467 (1978)
52. J.H. Newton and W.B. Person, *J. Chem. Phys.*, 64, 3036 (1976).
53. J.W. Russell, C.D. Needham and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 45, 3383 (1966).
54. A.J. van Straten and W.M.A. Smit, *J. Mol. Spectrosc.*, 65, 202 (1977).
55. D. Steele e W. Wheatley, *J. Mol. Spectrosc.* 32, 265 (1969).
56. I.W. Levin, *J. Chem. Phys.*, 55, 5393 (1971).
57. D.C. McKean, R.E. Bruns, W.B. Person e G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 55, 2890 (1971).
58. G.A. Segal, R.E. Bruns e W.B. Person, *J. Chem. Phys.* 50, 3811 (1969).
59. R.E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 58, 1855 (1973).
60. R.E. Bruns e R.K. Nair, *J. Chem. Phys.*, 58, 1849 (1973).
61. R.E. Bruns e W.B. Person, *J. Chem. Phys.*, 55, 5401 (1971).
62. R.E. Bruns e P.M. Kuznesof, *J. Chem. Phys.*, 59, 4362 (1973).
63. A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, *J. Chem. Phys.*, 62, 3235 (1975).

64. a) W.B. Person e J. Overend, J. Chem. Phys., 66, 1443 (1977);
b) B.J. Krohn, W.B. Person, e J. Overend, J. Chem. Phys. 65,
969 (1976); c) R.E. Bruns, J. Phys. Chem. 82, 1908 (1978).
65. C. Ekart, Phys. Rev., 47, 552 (1935).
66. V.W. Laurie, J. Chem. Phys., 34, 291 (1961); V.W. Laurie e
D.T. Pence, J. Chem. Phys., 38, 2693 (1963).
67. A.L. McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments"
(Freeman, San Francisco, 1963).
68. R.E. Bruns e A.B.M.S. Bassi, J. Chem. Phys., 64 3053 (1976).
69. R.E. Bruns, Quantum Chemistry Program Exchange Vol. X, no.
240.
70. P. Dobosch, Quantum Chemistry Program Exchange Vol. X, no.
141.
71. M.J.S. Dewar, H. Metiu, P.J. Student, A. Brown, R.C. Bingham,
D.H. Lo, C.A. Ramsden, H. Kollmar, P. Weiner, P.K. Bischof,
Quantum Chemistry Program Exchange, Vol. X, no. 279.
72. A.B.M.S. Bassi, comunicação particular.
73. A.J. Careless, H.W. Kroto e B.M. Lansborg, Chem. Phys. 1,
371 (1973).
74. M.J. Hopper, Ph.D. Dissertation, University of Minnesota
(1967).