

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Este exemplar corresponde a redação final da  
tese defendida por Sr. Paulo Henrique  
Guadagnini e aprovada pela Comissão Julgadora.

09/03/1994



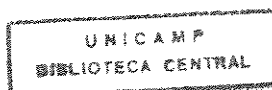
**Estudos teóricos de modelos de eletronegatividade  
para intensidades vibracionais**

**Dissertação de Mestrado**

**Paulo Henrique Guadagnini 93**

**Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns †**

Campinas  
1994



## **Agradecimentos**

- **Ao amigo Prof. R.E. Bruns pela orientação do trabalho.**
- **A todos os amigos e funcionários do Instituto de Química pelo ótimo ambiente de trabalho.**
- **A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.**

## Índice

Simbologia.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Prefácio.....	vii
Organização da tese.....	ix
<b>Capítulo 1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Intensidades Vibracionais.....	1
1.2. O formalismo dos tensores polares.....	3
1.2.1. O tensor polar.....	3
1.2.2. Propriedades do tensor polar.....	6
1.2.3. As invariantes tensoriais.....	7
1.3. A Análise CCFO de tensores polares.....	9
1.4. Modelos de eletronegatividade.....	11
1.4.1. Os conceitos de Pauling e Mulliken.....	11
1.4.2. A eletronegatividade como uma propriedade variante.....	12
1.4.3. Cálculo de cargas atômicas a partir de eletronegatividades.....	13
1.4.3.1. O modelo da equalização de eletronegatividades.....	13
1.4.3.2. O método da equilibração de cargas.....	14
1.5. Correlações entre eletronegatividades atômicas e intensidades vibracionais.....	17
1.6. Objetivos.....	19
<b>Capítulo 2. Cargas atômicas em halometanos.....</b>	<b>20</b>
<b>Capítulo 3. Cálculos <i>ab initio</i> de tensores polares atômicos de halometanos.....</b>	<b>24</b>

<b>Capítulo 4. A derivada dipolar média.....</b>	<b>30</b>
4.1. Correlações com cargas atômicas obtidas a partir de eletronegatividades.....	30
4.2. Análises CCFO de tensores polares do carbono em halometanos.....	37
4.3. A derivada dipolar média como uma medida da carga atômica.....	44
<b>Capítulo 5. A carga efetiva.....</b>	<b>46</b>
5.1. Correlações com eletronegatividades atômicas.....	46
5.2. Um modelo para previsão de somas de intensidades.....	53
5.3. Contribuições atômicas para intensidades vibracionais.....	58
<b>Capítulo 6. Aplicação do método da equalibração de cargas no cálculo de tensores     polares atômicos.....</b>	<b>61</b>
<b>Capítulo 7. Conclusões.....</b>	<b>68</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>71</b>
<b>Apêndice1.....</b>	<b>75</b>
<b>Apêndice2.....</b>	<b>76</b>

## Simbologia

- $\alpha$ ..... $\alpha^{\text{ésimo}}$  átomo numa molécula contendo  $N$  átomos.
- $Q_i$ .....Coordenada normal associada à  $i^{\text{ésima}}$  banda fundamental.
- $A_i$ .....Intensidade de  $i^{\text{ésima}}$  banda fundamental.
- $\bar{\mu}$ .....Momento dipolar molecular.
- $\mu$ .....Potencial químico eletrônico (escalar).
- $P_Q^\alpha, P_R^\alpha, P_X^\alpha$ .....Tensor polar atômico expresso em termos de coordenadas normais, internas e cartesianas, respectivamente.
- $\bar{P}_\alpha$ .....Derivada dipolar média.
- $\chi_\alpha$ .....Carga efetiva.
- $\beta_\alpha$ .....Anisotropia.
- $\Omega$ .....Correção rotacional.
- $EA$ .....Energia de afinidade eletrônica.
- $IP$ .....Potencial de ionização.
- $\chi_\alpha^P$ .....Eletronegatividade de Pauling.
- $\chi_\alpha^M$ .....Eletronegatividade de Mulliken.
- $\chi_\alpha^{MJ}$ .....Eletronegatividade de Mulliken-Jaffé.
- $\chi_\alpha^{eq}$ .....Eletronegatividade calculada segundo o método da equalização de cargas.
- $\eta_\alpha$ .....Dureza.
- $q_\alpha$ .....Carga atômica de Mulliken.
- $\delta_\alpha$ .....Carga atômica calculada segundo o método de Sanderson da equalização de eletronegatividades.
- $Q_{eq\alpha}$ .....Carga atômica calculada segundo o método da equalização de cargas de Rappé-Goddard.
- RMS.....Desvio médio quadrático.
- RRMS.....Desvio médio quadrático relativo.
- $\bar{A}_\alpha$ .....Contribuição do átomo  $\alpha$  para a soma de intensidades (carga efetiva quadrada ponderada pela massa).
- $E_\alpha$ .....Eletronegatividade de Mulliken de um átomo substituinte.
- $\bar{E}_\alpha$ .....Média das eletronegatividades de Mulliken dos átomos terminais.
- $m_\alpha$ .....Massa atômica.

## RESUMO

Título: Estudos teóricos de modelos de eletronegatividade para intensidades vibracionais

Autor: Paulo Henrique Guadagnini

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Instituição: Universidade Estadual de Campinas, CEP 13081-970, CP 6154

Foram realizados cálculos *ab initio* de tensores polares para um conjunto de 12 halometanos com e sem a inclusão de correção para correlação eletrônica a nível MP2, utilizando os conjuntos de base 6-31G(d,p) e 6-311++G(3d,3p). Foi determinado que a inclusão de correção para correlação eletrônica é um fator importante para a exatidão dos resultados. As derivadas dipolares médias para este grupo de moléculas (experimentais e calculadas com funções de onda *ab initio*) mostram uma elevada correlação linear com as cargas atômicas calculadas através do método da equilibração de cargas. As análises dos tensores polares dos átomos de carbono em halometanos através do método CCFO (Charge-Charge Flux-Overlap) indicam que no caso dos fluorometanos (incluindo CH<sub>4</sub>) esta correlação é determinada pela componente de carga. Para os clorometanos a componente de fluxo de carga é que determina este comportamento. A utilização do método CCFO de partição do tensor polar para efetuar interpretações referentes a modificações na estrutura eletrônica devido a vibrações moleculares deve ser realizada cuidadosamente, devido à forte dependência em relação ao conjunto de base para as componentes de carga, fluxo de carga e *overlap*. A interpretação da derivada dipolar média como uma medida de carga pontual está correta considerando que esta invariante, em geral, apresenta uma correlação elevada com cargas atômicas derivadas de eletronegatividades atômicas, sendo portanto consistentes com a intuição química. As cargas efetivas e derivadas dipolares médias para os átomos terminais nos halometanos, calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p), são altamente transferíveis e diretamente correlacionadas com as eletronegatividades destes átomos. Para os átomos de carbono foi observada uma excelente correlação linear entre suas cargas efetivas calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p) e as médias das eletronegatividades dos átomos terminais. Estes últimos resultados foram utilizados no teste de um modelo para previsão semi-quantitativa de intensidades a partir de eletronegatividades atômicas. O método da equilibração de cargas foi utilizado para o cálculo de cargas atômicas e tensores polares para um conjunto de halometanos e moléculas diatômicas. Para a grande maioria das moléculas estudadas os sinais das derivadas dipolares calculadas segundo este método concordam com os sinais derivados de dados experimentais. A tendência das cargas efetivas e derivadas dipolares médias para os átomos de carbono nos halometanos estão de acordo com as calculadas com funções de onda *ab initio*. Foi determinado que o método da equilibração de cargas é mais satisfatório do que o método da equalização de eletronegatividades de Sanderson para o cálculo de cargas para os átomos terminais em halometanos.

## ABSTRACT

Title: Theoretical studies of electronegativity models for infrared intensities.

Author: Paulo Henrique Guadagnini

Thesis advisor: Prof. Dr. Roy E. Bruns

Institution: Universidade Estadual de Campinas, CEP 13081-970, CP 6154

The atomic polar tensors of a set of 12 halomethanes were calculated using *ab initio* wave functions with and without inclusion of electron correlation at the MP2 level with 6-31G(d,p) and 6-311++G(3d,3p) basis sets. The inclusion of electron correlation at the MP2 level is an important factor for determining the accuracy of the atomic polar tensors. The *ab initio* calculated mean dipole derivatives for the halomethanes molecules are highly correlated with partial atomic charges calculated by the charge equilibration method. The charge-charge flux-overlap analysis of the atomic polar tensors for the carbon atoms in fluoromethanes and chloromethanes (including CH<sub>4</sub>) show that this correlation is determined by charge and charge flux components, respectively. The CCFO components show a strong basis set dependency, specially for the chloromethane molecules. As such the reliability of the CCFO procedure is compromised by basis set dependency, and careful use of the CCFO procedure for infrared intensities interpretation is recommended. The interpretation of mean dipole derivative as a measure of atomic charge is appropriate considering the good correlation between this invariant and atomic charges derived from atomic electronegativities. The effective charges and mean dipole derivatives for terminal atoms in the halomethanes, calculated with MP2/6-311++G(3d,3p) are highly transferable and directly related to their atomic electronegativities. For carbon atoms there is an excellent linear correlation of effective charges calculated with MP2/6-311++G(3d,3p) and the terminal atom mean electronegativities. These results were used to test a previously formulated model for semiquantitative prevision of intensities sums from atomic electronegativities. The charge equilibration method was used for the calculation of atomic charges and atomic polar tensors for a set of halomethanes and diatomic molecules. Most of the dipole derivative signs match with the experimentally derived ones. The mean dipole derivative and effective charges calculated by the charge equilibration method for the carbon in halomethanes are linearly correlated with respective experimental values. The calculated atomic charges for terminal atoms in the halomethanes using the charge equilibration method show better agreement with experimentally derived values than the charges calculated by Sanderson's electronegativity equalization procedure.

## Prefácio

O estudo de intensidades vibracionais desperta interesse em consequência da possibilidade de seus resultados serem utilizados na elucidação de vários detalhes referentes à estrutura eletrônica molecular.

Vários pesquisadores têm procurado nas últimas décadas formular procedimentos para a redução dos dados de intensidades vibracionais a parâmetros característicos dos átomos constituintes da molécula. Na verdade, parâmetros atômicos são utilizados na química sempre quando possível, devido à simplicidade e facilidade de interpretação que eles proporcionam. O formalismo de maior sucesso para redução de dados de intensidades vibracionais é o dos tensores polares atômicos, desenvolvido por Biarge, Herranz e Morcillo.<sup>1</sup> A interpretação quântica do tensor polar pode ser realizada através de sua partição em componentes que podem ser relacionadas à estrutura eletrônica da molécula\*, o que proporciona a ligação entre intensidades vibracionais e estrutura eletrônica molecular. As técnicas da química quântica, especialmente os cálculos de funções de onda *ab initio*, são bastante relevantes na execução destes estudos, especialmente nos últimos anos onde os custos computacionais destes cálculos têm caído gradativamente.

Um dos parâmetros atômicos mais largamente utilizados na química é a eletronegatividade. Desde sua proposição por Pauling,<sup>2</sup> este conceito vem sendo aperfeiçoado, e vem sendo confirmado em vários trabalhos recentes que a eletronegatividade é um conceito químico fundamental.<sup>3,4</sup> O ambiente químico de um átomo em uma molécula é diretamente relacionado com a distribuição de cargas neste átomo e nos outros átomos na molécula. Os métodos que se baseiam em eletronegatividades atômicas para o cálculo de cargas atômicas permitem a racionalização deste ambiente químico com base somente em parâmetros atômicos (eletronegatividades). A maioria das propriedades medidas experimentalmente são correlacionadas com a distribuição de cargas na molécula. As intensidades vibracionais são reconhecidamente especialmente sensíveis a esta distribuição de cargas. Isto sugere a possibilidade de se

---

\*Dentro das aproximações MO SCF LCAO



utilizar eletronegatividades atômicas para realizar a interpretação e previsão das intensidades vibracionais em termos de parâmetros atômicos. Este tipo de estudo é importante devido à simplicidade envolvida e a possibilidade de ser efetuada a ligação entre intensidades vibracionais e distribuição de cargas na molécula.

A presente tese pretende dar uma contribuição a este tópico através de um estudo envolvendo um conjunto de moléculas de metanos substituídos. Foram investigadas, mais especificamente, as relações de eletronegatividades atômicas e cargas atômicas obtidas a partir de eletronegatividades com as invariantes tensoriais mais importantes no formalismo dos tensores polares, a derivada dipolar média e a carga efetiva, esta última sendo especialmente interessante no sentido de estar relacionada com a soma das intensidades vibracionais de todas as bandas fundamentais.

## Organização da Tese

Este trabalho é organizado em 6 capítulos. No capítulo 1 são abordados brevemente os fundamentos teóricos necessários para a discussão, bem como os objetivos básicos do trabalho. No capítulo 2 são analisados dois modelos para o cálculo de cargas atômicas baseados em eletronegatividades, o modelo de Sanderson e o método da equilibração de cargas. No capítulo 3 são mostrados os resultados e verificadas as exatidões de alguns resultados de cálculos *ab initio* que são utilizados no trabalho, incluindo um estudo do efeito do conjunto de base e correlação eletrônica. No capítulo 4 são mostrados os resultados relativos a um estudo das correlações envolvendo a derivada dipolar média e cargas derivadas de eletronegatividades. Uma tentativa de interpretação destes resultados foi realizada utilizando-se o método CCFO de análise de tensores. É também discutido neste capítulo a utilização da derivada dipolar média como base para uma análise populacional. No capítulo 5 é estudada a invariante tensorial carga efetiva e um modelo para previsão de somas de intensidades baseado em eletronegatividades atômicas. No capítulo 6 são mostrados os resultados de um estudo sobre a viabilidade da utilização do método da equilibração de cargas para o cálculo de tensores polares de halometanos e um conjunto de moléculas diatômicas. Finalmente no capítulo 7 são mostradas as conclusões obtidas.

## Capítulo 1

### Introdução

#### 1.1) Intensidades Vibracionais

A absorvância integrada, ou intensidade da  $i^{\text{ésima}}$  banda vibracional fundamental  $A_i$ , é obtida experimentalmente utilizando a expressão<sup>5</sup>

$$A_i = \frac{1}{100 C l} \int_{\text{banda } i} \ln \frac{I_0}{I} d\nu \quad (1.1)$$

onde  $l$  (cm) é o comprimento do caminho ótico percorrido pela radiação,  $C$  (mol.l<sup>-1</sup>) é a concentração da substância absorvente,  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente de número de onda  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>), e  $I$  é a intensidade da radiação transmitida. Este coeficiente de absorção integrado molar,  $A_i$  (km.mol<sup>-1</sup>), é relacionado com o quadrado do momento de transição,  $\mu_{01}(i)$ , segundo

$$A_i = \frac{8\pi^3 N_A \nu_i}{(4\pi\epsilon_0) 3000h} |\mu_{01}(i)|^2 \quad (1.2)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\nu_i$  é o número de onda da  $i^{\text{ésima}}$  banda fundamental e  $h$  é a constante de Planck.

Supondo que a vibração molecular é harmônica e a função do momento dipolar ( $\vec{\mu}$ ) com respeito a geometria molecular é linear para distorções pequenas em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade  $A_i$  está relacionada com a derivada do momento dipolar com respeito à  $i^{\text{ésima}}$  coordenada normal  $Q_i$ , por

$$A_i = \frac{N_A \pi}{(4\pi\epsilon_0) 3000c^2} \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (1.3)$$

onde  $c$  a velocidade da luz. Reescrevendo a equação acima se obtém

$$\left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial Q_i} \right) (e.amu^{-1/2}) = 0.032 \sqrt{A_i} (km.mol^{-1}). \quad (1.4)$$

Note que a partir do valor experimental de  $A_i$  não é possível se obter  $\partial \bar{\mu} / \partial Q_i$ , mas sim somente o módulo de seu valor. A determinação do conjunto de sinais corretos para  $\partial \bar{\mu} / \partial Q_i$  representa um sério problema no estudo de intensidades vibracionais. Os métodos mais utilizados na elucidação da ambigüidade de sinais envolvem o uso de invariância isotópica e cálculos *ab initio* das derivadas do momento dipolar.<sup>6,7</sup>

Uma molécula no seu estado vibracional fundamental se encontra vibrando acerca de sua geometria de equilíbrio. Quando a molécula absorve radiação na região do infravermelho com um número de onda adequado, ela é promovida a um nível vibracional superior. Neste caso, as distorções das posições dos átomos em relação à estrutura de equilíbrio possuem uma maior amplitude. A diferença na estrutura eletrônica nos dois estados vibracionais pode ser interpretada em termos de uma redistribuição de cargas eletrônicas na molécula, a qual está relacionada às intensidades de absorção no infravermelho. Deste modo, o estudo de intensidades vibracionais se mostra útil na análise da estrutura eletrônica de moléculas.

## 1.2) O formalismo dos tensores polares

### 1.2.1) O tensor polar

A interpretação de intensidades vibracionais usando os parâmetros moleculares  $\partial\bar{\mu}/\partial Q_i$  sofre de vários inconvenientes. A forma da coordenada normal  $Q_i$ , varia de molécula para molécula, dificultando o uso de  $\partial\bar{\mu}/\partial Q_i$  para estudar as redistribuições eletrônicas comparativamente para diferentes moléculas. Além disso,  $Q_i$  e  $\partial\bar{\mu}/\partial Q_i$  mudam com substituição isotópica. Por exemplo, moléculas que diferem somente pela substituição de hidrogênio por deutério têm valores diferentes de  $Q_i$  e  $\partial\bar{\mu}/\partial Q_i$ . Seria conveniente realizar análises de estrutura eletrônica utilizando um sistema de coordenadas que não dependa da molécula estudada ou de substituições isotópicas na mesma. As coordenadas internas e coordenadas de simetria, que são combinações lineares de coordenadas internas, também não satisfazem em geral esta condição. Por isso, nos últimos quinze anos quase todos os estudos envolvendo a interpretação de intensidades vibracionais têm sido baseados em coordenadas cartesianas atômicas. Estas coordenadas permitem o tratamento de dados de intensidades vibracionais para a comparação de mudanças nas distribuições eletrônicas entre diferentes vibrações em diferentes moléculas. Além disso, as derivadas do momento dipolar expressas em termos das coordenadas cartesianas atômicas são invariantes em relação à substituição isotópica, que é esperado dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

O estudo de intensidades vibracionais em termos de derivadas do momento dipolar com respeito de coordenadas cartesianas atômicas é convenientemente feito usando o formalismo dos tensores polares proposto por Biarge, Herranz e Morcillo<sup>1</sup> e revisado por Person e Newton.<sup>8</sup> Neste formalismo, cada átomo da molécula estudada é descrito por um tensor polar atômico  $P_X^\alpha$ , definido como a transposta do gradiente do vetor momento dipolar da molécula em relação ao deslocamento deste átomo<sup>6</sup>

$$P_X^\alpha = (\nabla_\alpha \bar{\mu})' \quad (1.5)$$

Em coordenadas cartesianas fixas no espaço o tensor polar é escrito como

$$P_X^\alpha = \begin{pmatrix} \partial\mu_x/\partial x & \partial\mu_x/\partial y & \partial\mu_x/\partial z \\ \partial\mu_y/\partial x & \partial\mu_y/\partial y & \partial\mu_y/\partial z \\ \partial\mu_z/\partial x & \partial\mu_z/\partial y & \partial\mu_z/\partial z \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

onde  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  e  $\mu_z$  são as componentes cartesianas do momento dipolar total. O conhecimento do tensor polar do átomo  $\alpha$  permite o cálculo da variação no momento dipolar molecular em consequência de um pequeno deslocamento do átomo  $\alpha$  em relação à sua posição de equilíbrio,  $\vec{r}_\alpha$

$$\Delta\vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N P_X^\alpha \vec{r}_\alpha \quad (1.7)$$

Por exemplo, a primeira coluna do tensor polar atômico  $P_X^\alpha$  fornece a mudança no momento dipolar total da molécula quando o átomo  $\alpha$  é deslocado da sua posição de equilíbrio  $x_\alpha$  para  $x_\alpha + dx_\alpha$ .

O tensor polar molecular é definido como a justaposição dos  $N$  tensores polares atômicos, sendo  $N$  o número total de átomos na molécula

$$P_X = (P_X^1 | P_X^2 | \dots | P_X^N) \quad (1.8)$$

O tensor polar molecular em termos de coordenadas normais é definido como

$$P_Q = \begin{pmatrix} \delta_{x1} |\partial\mu_x/\partial Q_1| & \delta_{x2} |\partial\mu_x/\partial Q_2| & \dots & \delta_{xN} |\partial\mu_x/\partial Q_N| \\ \delta_{y1} |\partial\mu_y/\partial Q_1| & \delta_{y2} |\partial\mu_y/\partial Q_2| & \dots & \delta_{yN} |\partial\mu_y/\partial Q_N| \\ \delta_{z1} |\partial\mu_z/\partial Q_1| & \delta_{z2} |\partial\mu_z/\partial Q_2| & \dots & \delta_{zN} |\partial\mu_z/\partial Q_N| \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

onde  $\delta_{ij} = +1$  ou  $\delta_{ij} = -1$ ,  $i = x, y, z$  e  $j = 1, 2 \dots N$ .

O tensor polar em termos de coordenadas internas é calculado segundo

$$P_R = P_Q L^{-1} \quad (1.10)$$

onde  $L$  é a matriz de transformação de coordenadas normais para coordenadas internas

$$R = LQ \quad \text{ou} \quad Q = L^{-1}R \quad (1.11)$$

O tensor polar  $P_Q$  pode portanto ser obtido a partir de  $P_R$  segundo

$$P_Q = P_R L \quad (1.12)$$

onde o elemento  $ij$  de  $P_R$  é dado por

$$(P_R)_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial R_j} \quad (1.13)$$

O tensor polar  $P_Q$  pode ser calculado a partir de  $P_X$  segundo

$$P_Q = P_X A L \quad (1.14)$$

onde  $A$  é a matriz que transforma as coordenadas internas em coordenadas cartesianas

$$X = A R \quad (1.15)$$

Desde que seja realizada uma análise de coordenadas normais, é possível se obter o tensor polar  $P_X$  a partir de  $P_Q$  segundo

$$\begin{aligned} P_X &= P_Q L^{-1} B + P_\rho \beta \\ R &= B X \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde  $\beta$  realiza a transformação entre coordenadas cartesianas e os 6 movimentos correspondentes à rotação e translação puros ( $\rho$ ) segundo  $\rho = \beta.X$  (condições de Eckart) e  $P_\rho$  é o tensor polar de rotação mais translação, cujos elementos para uma molécula neutra são proporcionais a  $\mu/I^{1/2}$  (onde  $I$  = momento de inércia)\*.

Deste modo, o conhecimento das intensidades experimentais, o momento dipolar  $\mu$  e as matrizes de transformação, torna possível a determinação dos tensores polares atômicos em termos de coordenadas cartesianas ( $P_X^\alpha$ ). Por outro lado, com o tensor polar atômico  $P_X^\alpha$  calculado, por exemplo, utilizando-se funções de onda *ab initio*, pode-se obter o tensor  $P_Q$  e conseqüentemente os valores das intensidades vibracionais  $A_i$ .

---

\*Veja por exemplo ref. 6, cap. 3 e 4 para mais detalhes sobre a relação 1.16 e as formas das matrizes  $\beta$  e  $P_\rho$ .

### 1.2.2) Propriedades do tensor polar

Os tensores polares atômicos possuem algumas propriedades características que podem auxiliar na análise de intensidades vibracionais. Em seguida estas propriedades são brevemente discutidas.

○ A soma dos tensores polares atômicos de todos os átomos numa molécula neutra deve resultar em um tensor nulo<sup>6</sup>

$$\sum_{\alpha=1}^N P_X^{\alpha} = 0 \quad (1.17)$$

Deste modo, é suficiente conhecer somente  $N-1$  tensores polares numa molécula contendo  $N$  átomos. Outra aplicação importante desta propriedade é a verificação da estabilidade numérica dos resultados obtidos de métodos aproximados para cálculos de tensores polares.

○ Os tensores polares atômicos refletem a simetria da molécula. Portanto, se dois átomos A e B numa molécula puderem ser convertidos um no outro através de uma operação de simetria, seus tensores polares serão relacionados por

$$P_X^B = T P_X^A T' \quad (1.18)$$

onde  $T$  é uma matriz de transformação que depende da operação de simetria realizada e  $T'$  denota a transposta da matriz  $T$ . Por exemplo, para a caracterização dos átomos na molécula de  $\text{CH}_3\text{F}$ , é necessário o conhecimento dos tensores polares dos átomos de C, F e somente um dos átomos de H, uma vez que os outros 2 tensores polares podem ser obtidos a partir da equação 1.18.

○ Uma propriedade dos tensores polares de grande interesse é aquela relacionada à regra G de soma de intensidades derivada por Crawford<sup>9,10</sup>.

$$\text{Tr}[P_{\rho} P_{\rho}'] = \frac{1}{K} \sum_i^{3N-6} A_i \quad (1.19)$$

A equação acima relaciona os tensores polares atômicos (em termos de coordenadas normais) com a soma de intensidades vibracionais.



### 1.2.3) As invariantes tensoriais

Apesar das conveniências dos tensores polares atômicos para expressar dados de intensidades vibracionais, os valores de seus elementos dependem da orientação molecular relativa ao sistema de coordenadas cartesianas utilizadas no estudo. Torna-se assim conveniente a definição de parâmetros relacionados aos tensores polares e que independam da definição dos eixos. Estes parâmetros são invariantes a quaisquer transformações unitárias e são conhecidos como invariantes tensoriais, sendo as mais importantes<sup>6</sup>

- A derivada dipolar média, definida como a média dos elementos diagonais do tensor polar atômico

$$\bar{P}_\alpha = \frac{1}{3} \text{Tr}(P_X^\alpha) = \frac{1}{3} (\partial p_x / \partial x_\alpha + \partial p_y / \partial y_\alpha + \partial p_z / \partial z_\alpha) \quad (1.20)$$

- A anisotropia, a qual pode ser calculada utilizando uma equação análoga àquela usada para calcular a anisotropia molecular em estudos de espectroscopia Raman

$$\beta_\alpha^2 = \frac{1}{2} [(P_{xx} - P_{yy})^2 + (P_{yy} - P_{zz})^2 + (P_{zz} - P_{xx})^2 + 3(P_{xy}^2 + P_{yz}^2 + P_{zx}^2 + P_{xx}^2 + P_{yy}^2 + P_{zz}^2)] \quad (1.21)$$

onde  $P_{xx}$ , por exemplo, refere-se a  $\partial p_x / \partial z_\alpha$ , etc. Esta invariante mede o afastamento do tensor polar atômico de uma matriz diagonal constante.

- A carga atômica efetiva, definida como

$$\chi_\alpha^2 = \frac{1}{3} \text{Tr}(P_X^{\alpha'} P_X^\alpha) \quad (1.22)$$

A anisotropia e a derivada dipolar média são relacionadas com a carga efetiva por

$$\chi_\alpha^2 = (\bar{P}_\alpha)^2 + \frac{2}{9} \beta_\alpha^2 \quad (1.23)$$

A importância desta invariante se deve ao fato desta estar diretamente relacionada à soma de intensidades das bandas fundamentais no infravermelho através da regra da soma

de intensidades<sup>9,10</sup>

$$\sum_i^{3N-6} A_i + \Omega = 974.9 \sum_{\alpha}^N 3 \frac{\chi_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} \quad (1.24)$$

onde  $\Omega$  ( $\text{km mol}^{-1}$ ) é uma correção rotacional,  $\chi_{\alpha}(e)$  é a carga efetiva para o átomo  $\alpha$ ,  $m_{\alpha}$ (a.m.u.) é a massa atômica de  $\alpha$ ,  $A_i$ ( $\text{km mol}^{-1}$ ) é a intensidade vibracional da i-ésima banda fundamental e  $974.9=(1/0.032)^2$  (equação 1.4).<sup>\*</sup> A correção rotacional,  $\Omega$ , é definida, para uma molécula neutra, em termos das componentes do momento dipolar em relação aos eixos cartesianos principais  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  (eÅ) e dos momentos de inércia em relação a estes eixos,  $I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}$  ( $\text{Å}^2$ )

$$\Omega = 974.9 \left( \frac{\mu_x^2 + \mu_y^2}{I_{zz}} + \frac{\mu_y^2 + \mu_z^2}{I_{xx}} + \frac{\mu_x^2 + \mu_z^2}{I_{yy}} \right) \quad (1.25)$$

Esta quantidade fornece a contribuição à soma de intensidades devido aos graus de liberdade rotacionais da molécula. King<sup>6</sup> observou que a carga efetiva é uma propriedade correlacionada com propriedades das ligações químicas. Uma discussão detalhada sobre a interpretação destas invariantes e suas correlações com o tipo de átomo e ambiente químico deste na molécula é encontrada nos capítulos 4 e 5.

---

<sup>\*</sup>A equação 1.24 pode ser deduzida a partir da equação 1.19. Veja por exemplo capítulo 6 da ref. 6.

### 1.3) A análise CCFO de tensores polares

A interpretação dos tensores polares atômicos é realizada em termos de cálculos de orbitais moleculares através de um modelo mecânico quântico conhecido como CCFO (*Charge-Charge flux-Overlap*), desenvolvido por King e Mast<sup>11,12</sup> e reformulado por Ferreira.<sup>13</sup> Neste modelo, os tensores polares atômicos são particionados em contribuições, de modo que parâmetros de estrutura eletrônica podem ser atribuídos a estas.

Este modelo pode ser deduzido considerando a expressão para o valor esperado da componente  $x$  do momento dipolar  $\mu_x$ , considerando as aproximações MO-SCF-LCAO\*\*

$$\langle \mu_x \rangle = \sum_{A=1}^N Z_A X_A - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \phi_{\mu} | x | \phi_{\nu} \rangle \quad (1.26)$$

onde  $P_{\mu\nu}$  é um elemento da matriz densidade dado por

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (1.27)$$

onde  $x$  e  $X_A$  são as coordenadas  $x$  do elétron e do núcleo de carga atômica  $Z_A$ , respectivamente. Um desenvolvimento posterior da equação acima efetuada por Ferreira<sup>13</sup> leva à partição do momento dipolar segundo

$$\begin{aligned} \langle \mu_x \rangle &= \sum_{A=1}^N q_A X_A - \sum_{A=1}^N \sum_{\mu < \nu} 2P_{\mu\nu} \bar{x}_{\mu\nu}^A - \sum_{A < B} \sum_{\mu} \sum_{\nu}^A \sum_{\nu}^B 2P_{\mu\nu} \bar{x}_{\mu\nu}^{AB} \\ \bar{x}_{\mu\nu}^A &= \langle \phi_{\mu} | x - X_A | \phi_{\nu} \rangle \\ \bar{x}_{\mu\nu}^{AB} &= \langle \phi_{\mu} | x - \frac{X_A + X_B}{2} | \phi_{\nu} \rangle \end{aligned} \quad (1.28)$$

onde  $q_A$  é a carga líquida de Mulliken sobre o átomo A.

O primeiro, segundo e terceiro termos na expressão acima são identificados como contribuições para o momento dipolar total de carga atômica líquida, dipolo atômico e dipolo homopolar, respectivamente.

Aplicando-se o gradiente na equação 1.28 e generalizando para 3 dimensões, a

---

\*\*  $(\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu})$

partição do tensor polar atômico resulta em

$$\begin{aligned} \nabla_{\alpha} \vec{\mu} = & q_{\alpha} \mathbf{E} + \sum_{A=1}^N (\nabla_{\alpha} q_A) \mathbf{R}_A - \sum_A \sum_{\mu < \nu} \nabla_{\alpha} (2P_{\mu\nu} \bar{\mathbf{R}}_{\mu\nu}^A) \\ & - \sum_{A < B} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B \nabla_{\alpha} (2P_{\mu\nu} \bar{\mathbf{R}}_{\mu\nu}^{AB}) \end{aligned} \quad (1.29)$$

onde  $\mathbf{E}$  é uma matriz identidade  $3 \times 3$  e  $\mathbf{R}_A$  é a posição de equilíbrio do átomo A.

Os termos na equação acima são identificados, respectivamente, como contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo atômico e fluxo de dipolo homopolar. A componente de carga pode ser interpretada como uma contribuição às derivadas do tensor polar total devido ao movimento de carga de equilíbrio. O termo referente ao fluxo de carga é uma contribuição devido aos efeitos de transferência de carga intramolecular, que ocorre quando o átomo  $\alpha$  muda sua posição no espaço. A soma dos dois últimos termos na equação 1.29 correspondem ao termo de *overlap* na formulação de King e Mast.<sup>11</sup> A contribuição de *overlap* inclui mudanças nos dipolos atômicos devido a deslocamentos de pares isolados e mudanças nos elétrons de ligações. Note que na equação 1.29 as somas são sobre todos os átomos, o que implica que uma deformação na densidade eletrônica da molécula, ocasionada por um deslocamento do átomo  $\alpha$  em relação à sua posição de equilíbrio, deve envolver todos os outros átomos da molécula.

A equação 1.29 pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} P_X^{\alpha} (total) = & P_X^{\alpha} (carga) + P_X^{\alpha} (fluxo de carga) + P_X^{\alpha} (overlap) = \\ & q_{\alpha} \mathbf{E} + \sum_{A=1}^N \begin{pmatrix} x_A \partial q_A / \partial x_{\alpha} & x_A \partial q_A / \partial y_{\alpha} & x_A \partial q_A / \partial z_{\alpha} \\ y_A \partial q_A / \partial x_{\alpha} & y_A \partial q_A / \partial y_{\alpha} & y_A \partial q_A / \partial z_{\alpha} \\ z_A \partial q_A / \partial x_{\alpha} & z_A \partial q_A / \partial y_{\alpha} & z_A \partial q_A / \partial z_{\alpha} \end{pmatrix} + P_X^{\alpha} (overlap) \end{aligned} \quad (1.30)$$

Este modelo foi aplicado na interpretação dos tensores polares em termos da estrutura eletrônica de moléculas principalmente por Person et al.,<sup>12</sup> Gussoni et al.<sup>14</sup> e Zilles et al.<sup>15,16</sup>

## 1.4) Modelos de eletronegatividade

### 1.4.1) Os conceitos de Pauling e Mulliken

A eletronegatividade foi definida originalmente como uma propriedade atômica invariante. Pauling<sup>2</sup> definiu a eletronegatividade como "a capacidade de um átomo em uma molécula para atrair elétrons para si mesmo". Sua escala de eletronegatividade foi baseada em dados termoquímicos de energias de ligações. Pauling concluiu que a energia de uma ligação covalente entre dois átomos diferentes (A-B) deveria ser sempre maior ou igual à energia da ligação covalente entre dois destes átomos (A-A ou B-B). Isto é interpretado, no contexto da teoria de ligação de valência, como consequência de uma energia de ressonância iônica adicional que a ligação A-B possui, devido à contribuição das espécies  $A^+B^-$  e  $A^-B^+$  quando comparado com uma ligação entre átomos iguais. Pauling postulou que a energia de uma ligação 100% covalente entre 2 átomos A e B é igual à média geométrica entre as energias de ligação de A-A e B-B ( $\sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$ ). Em consequência disso, uma quantidade definida como

$$\Delta = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}} \quad (1.31)$$

deve ser sempre maior ou igual a zero. Pauling verificou esta relação com sucesso para um grande número de casos, notando que aumentava continuamente a medida que os átomos A e B tornavam-se mais e mais diferentes com respeito a uma propriedade que ele definiu como eletronegatividade.

Logo após Pauling ter proposto seu método, Mulliken<sup>17</sup> propôs um novo modelo para a eletronegatividade, segundo a definição

$$\chi^M = \frac{EA + IP}{2} \quad (1.32)$$

Segundo o conceito de Mulliken, a atração de um átomo por seus elétrons é relacionada à média entre a afinidade eletrônica (EA) e o potencial de ionização (IP) deste átomo.

### 1.4.2) A eletronegatividade como uma propriedade variante

As definições originais de Pauling e Mulliken para a eletronegatividade supõe que esta última seja uma propriedade de um átomo isolado. Contudo, uma definição mais moderna de eletronegatividade deve considerar os átomos dentro de ambientes moleculares. A eletronegatividade de um átomo deve ser desta forma considerada como dependente de seu estado de valência e do ambiente em que este átomo se encontra na molécula. Mulliken sofisticou sua definição original para incluir o efeito da hibridação sobre a eletronegatividade. Para isso foram utilizadas energias de afinidade eletrônica ( $EA_v$ ) e potencial de ionização ( $IP_v$ ) para o estado de valência do átomo.<sup>18</sup>

Durante a década de 60, Jaffé et al.<sup>19</sup> propuseram uma definição de eletronegatividade que levava em conta o efeito da carga atômica, além da hibridação. Considerando que a energia total de um átomo é função do número de elétrons no sistema ( $N$ ), pode-se expandir esta energia, em relação ao átomo neutro ( $E_0$ ), segundo a série de Taylor<sup>20,21</sup>

$$E = E_0 + \left( \frac{dE}{dN} \right)_0 \Delta N + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2E}{dN^2} \right)_0 (\Delta N)^2 + \dots \quad (1.33)$$

Segundo a teoria do funcional de densidade de Hohenberg e Kohn,<sup>22</sup> os coeficientes  $dE/dN$  e  $d^2E/dN^2$  são identificados, respectivamente, como sendo o potencial químico ( $\mu$ ) e a dureza ( $\eta$ ), sendo esta última relacionada à deformabilidade da nuvem eletrônica. O potencial químico é por sua vez igual ao negativo da eletronegatividade  $\mu = -\chi^M$ . A eletronegatividade e a dureza são calculados utilizando as aproximações de diferenças finitas

$$\begin{aligned} - \left( \frac{dE}{dN} \right)_0 &\approx \frac{IP_v + EA_v}{2} = \chi^M \\ \left( \frac{d^2E}{dN^2} \right)_0 &\approx IP_v - EA_v = \eta \end{aligned} \quad (1.34)$$

onde a eletronegatividade é agora identificada com a definição de Mulliken.

Considerando  $E_0 = 0$  e desconsiderando termos de maior ordem

$$E_A = -\chi_A^M \Delta N_A + (\eta_A/2)(\Delta N_A)^2 \quad (1.35)$$

A eletronegatividade de Mulliken-Jaffé é definida como

$$\chi_A^{MJ} = \frac{dE}{dN_A} = \chi_A^M + \eta_A \Delta N_A \quad (1.36)$$

sendo portanto função linear da carga atômica parcial  $\Delta N_A$ .

### 1.4.3) Cálculo de cargas atômicas a partir de eletronegatividades

Cargas atômicas são de interesse dos químicos por serem úteis na interpretação de propriedades e reatividades químicas. Métodos baseados na química quântica são os mais utilizados para efetuar estes estudos. Contudo, devido aos altos custos computacionais envolvidos no estudo de sistemas de muitos elétrons, a utilização de métodos que fazem uso de regras empíricas baseadas em eletronegatividades para o cálculo de cargas atômicas vem recebendo atenção crescente nos últimos anos.<sup>23-29</sup> A grande maioria dos métodos que se baseiam em eletronegatividades atômicas para o cálculo de cargas utilizam o princípio da equalização de eletronegatividades de Sanderson proposto na década de 50.<sup>30</sup>

#### 1.4.3.1) O modelo da equalização de eletronegatividades

Sanderson<sup>30,31</sup> propôs que as eletronegatividades dos átomos constituintes de uma molécula são equalizadas quando da formação de uma ligação química. Neste caso, deve ocorrer um fluxo de carga entre os átomos durante a formação da ligação, que causa o aparecimento de cargas parciais sobre os mesmos, igualando as eletronegatividades dos átomos na molécula, permanecendo estas num valor comum intermediário. O postulado de Sanderson sobre a equalização de eletronegatividades permaneceu sem uma prova teórica rigorosa até recentemente, onde a teoria do funcional de densidade forneceu uma justificativa consolidada tanto para o postulado de Sanderson quanto para a própria eletronegatividade.<sup>20</sup>

Uma importante utilidade desta idéia de Sanderson é o cálculo de cargas atômicas em moléculas. Huheey<sup>32</sup> apresentou um método de cálculo de cargas segundo o princípio da equalização de eletronegatividades baseado nas equações

$$\begin{aligned} \chi_1^M + \eta_1 \delta_1 &= \chi_2^M + \eta_2 \delta_2 = \dots = \chi_N^M + \eta_N \delta_N \quad (\text{equalização de eletronegatividades}) \\ \delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_N &= q \quad (\text{conservação de cargas, carga total} = q) \end{aligned}$$

(1.37)

Uma limitação do método de equalização de eletronegatividades de Sanderson é a atribuição de cargas idênticas a átomos de mesmo tipo numa molécula. Por exemplo, a todos átomos de H na molécula de  $\text{CH}_3\text{OH}$  é atribuída a mesma carga, mesmo que estes átomos de H não sejam quimicamente equivalentes. Esta limitação é consequência do método de Sanderson não considerar a dependência da geometria molecular e conectividade dos átomos. Várias modificações no método original de Sanderson e novos métodos baseados na idéia de equalização de eletronegatividades foram propostos com o intuito de suprir estas dependências.<sup>24-29,33</sup>

#### 1.4.3.2) O método da equilibração de cargas

O método de equilibração de cargas<sup>34</sup> é um método proposto recentemente para o cálculo de cargas atômicas parciais. Este método é baseado nas idéias originais de equalização de eletronegatividades de Sanderson<sup>30,31</sup>, apresentando contudo modificações para tornar as cargas calculadas dependentes da geometria molecular. O método da equilibração de cargas encontra aplicações em estudos de mecânica molecular e dinâmica molecular.<sup>35,36</sup>

Nesta abordagem, a energia total eletrostática ( $E$ ), numa molécula com  $N$  átomos com cargas  $Qeq_1, Qeq_2, \dots, Qeq_N$ , é expressa como

$$E(Qeq_1, Qeq_2, \dots, Qeq_N) = \sum_{A=1}^N (E_A^0 + \chi_A^M Qeq_A + \frac{1}{2} Qeq_A^2 \eta_A) + \sum_{A<B} Qeq_A Qeq_B J_{AB} \quad (1.38)$$

onde o primeiro termo representa a soma das energias atômicas e o segundo termo é a energia eletrostática interatômica, onde  $J_{AB}$  é a forma do potencial entre as cargas nos centros  $A$  e  $B$  (por exemplo se  $A$  e  $B$  são separados por distâncias grandes,  $J_{AB} = 1/R_{AB}$ ).

Na equação 1.38  $\chi_A^M$  e  $\eta_A$  se referem à eletronegatividade de Mulliken<sup>17</sup> e dureza de Parr<sup>21</sup> do átomo neutro isolado  $A$ , respectivamente. Derivando-se a equação 1.38 com relação a  $Qeq_A$  se obtém a eletronegatividade do átomo  $A$  dentro do ambiente molecular. Segundo este modelo de eletronegatividade, a eletronegatividade de um átomo  $A$  numa



$$\chi_A^{eq}(Qeq_1, Qeq_2, \dots, Qeq_N) = \chi_A^M + \eta_A Qeq_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} Qeq_B \quad (1.39)$$

molécula depende diretamente não somente da carga de A ( $Qeq_A$ ) mas também das cargas de todos os outros átomos na molécula. Este efeito é introduzido no modelo pelo último termo da equação 1.39. Note que o modelo de equalização de eletronegatividades de Sanderson utiliza somente os 2 primeiros termos desta equação.

As cargas atômicas  $Qeq_1, Qeq_2, \dots, Qeq_N$  podem ser obtidas de maneira análoga ao procedimento de Huheey,<sup>32</sup> considerando as condições de carga total ( $Qeq_{tot}$ )

$$Qeq_{tot} = \sum_{i=1}^N Qeq_i \quad (1.40)$$

e de equalização de eletronegatividades

$$\chi_1^{eq} = \chi_2^{eq} = \dots = \chi_N^{eq} \quad (1.41)$$

Deve-se especificar a forma do potencial entre as densidades de cargas centradas nos átomos A e B ( $J_{AB}$ ) para que seja possível a resolução das equações 1.40 e 1.41. Uma alternativa possível é utilizar

$$J_{AB}(R) = \frac{1}{R} \quad (1.42)$$

entretanto, para valores de  $R$  da ordem de comprimentos de ligações usuais, isto é, para distâncias onde as distribuições de carga nos centros A e B se sobrepõe, a lei de Coulomb (Equação 1.42) não é válida. Uma alternativa proposta por Rappé e Goddard<sup>34</sup> é utilizar uma integral de Coulomb do tipo

$$J_{AB}(R) = \langle \phi_{ns}(\xi_A) \phi_{ns}(\xi_A) | \phi_{ns}(\xi_B) \phi_{ns}(\xi_B) \rangle \quad (1.43)$$

onde  $\phi_{ns}(\xi_A)$  é uma função tipo Slater ns normalizada e centrada no átomo A que possui o orbital de valência mais externo sendo ns, np ou nd.

$$\phi_{ns}(\xi_A) = N_n r^{n-1} e^{-\xi_A r} \quad (1.44)$$

Note que as cargas calculadas utilizando as equações 1.39-1.41 e 1.43 são funções da geometria molecular. Isto elimina uma das maiores limitações do método de equalização de eletronegatividades de Sanderson, o qual atribui cargas idênticas a átomos de mesmo

tipo na molécula, independentes de suas posições relativas.

O método de equilibração de cargas foi parametrizado para reproduzir o momento dipolar molecular de um conjunto de 20 haletos metálicos, utilizando-se o expoente  $\xi$  da equação 1.44.

A eletronegatividade de Mulliken para o hidrogênio\* apresenta uma inconsistência com a definição de eletronegatividade de Pauling<sup>2</sup>. Isto pode ser verificado na tabela 1.1, onde o hidrogênio é mais eletronegativo que o carbono na escala de Mulliken e menos eletronegativo na escala de Pauling.

	$\chi^M$ (eV)	$\chi^P$ (escala de Pauling <sup>2</sup> )
H(s)	7.17	2.2
C(p)	5.80	2.55

Tabela 1.1) Eletronegatividades da Ref. 18.

Como discutido por Rappé e Goddard,<sup>34</sup> este efeito se deve ao fato que o valor efetivo de  $EA$  para o H numa molécula ser muito menor do que o valor atômico, usado para computar os dados na tabela acima, porque o orbital do H envolvido numa ligação química não pode ser expandido tanto quanto ocorre no íon  $H^-$ . Uma solução adotada no método de equilibração de cargas é permitir  $EA_H$  ser variável. Isto é feito permitindo que  $\xi_H$  seja variável

$$\xi_H(Qeq_H) = \xi_H^0 + Qeq_H \quad (1.45)$$

Deste modo, resolve-se as equações 1.40 e 1.41 usando a equação 1.45 com um valor estimado de  $Qeq_H$  (geralmente  $Qeq_H = 0$ ) e se itera até que todas as  $Qeq_H$  da molécula sejam autoconsistentes.

---

\*considerando o átomo neutro isolado

### 1.5) Correlações entre eletronegatividades atômicas e intensidades vibracionais

Vários pesquisadores têm procurado nas últimas décadas encontrar relações entre parâmetros derivados de intensidades vibracionais e outros parâmetros químicos mais tradicionais. Boas correlações foram encontradas com constantes de força,<sup>37</sup> comprimentos de ligações,<sup>37</sup> graus de acidez,<sup>38</sup> caráter iônico de ligações,<sup>39,40</sup> habilidade para formar complexos moleculares<sup>38</sup>, reatividade química<sup>41</sup> e eletronegatividades atômicas.<sup>43-45</sup>

Num menor ou maior grau, todas propriedades químicas são correlacionadas com a distribuição de densidade de carga nas moléculas. As propriedades citadas acima são reconhecidamente bem correlacionadas com distribuições de cargas. Em consequência disto, estas correlações são esperadas, pois a intensidade vibracional é uma propriedade particularmente sensível a esta distribuição de cargas. Isto pode ser verificado na equação abaixo, onde o operador de momento de dipolo  $\hat{\mu}$ , envolvido no cálculo do momento de transição  $\mu_{01}(i)$ , é diretamente relacionado à carga pontual  $q_j$  localizada na molécula na posição dada pelo vetor posição  $\vec{x}_j$  de coordenada atômica<sup>5</sup>

$$A_i = K |\mu_{01}(i)|^2 = K |\langle \psi_0 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle|^2 = K |\langle \psi_0 | \sum_j q_j \vec{x}_j | \psi_1 \rangle|^2 \quad (1.46)$$

$$K = \frac{8\pi^3 N_A}{3000h(4\pi\epsilon_0)} \nu_i$$

Aqui  $A_i$  é a intensidade da  $i^{\text{ésima}}$  banda fundamental,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu_i$  é o número de onda do centro da banda.

Dentre as propriedades relacionadas com a distribuição de cargas em moléculas, a eletronegatividade é talvez a mais importante delas. A eletronegatividade apresenta ainda a vantagem de ser um parâmetro atômico bastante tradicional e parte integrante da intuição química. Neto et al.<sup>42</sup> realizaram um estudo estatístico envolvendo a técnica de decomposição em componentes principais de um conjunto de 157 tensores polares atômicos experimentais em 50 moléculas diferentes. Este estudo revelou que a maior parte da variância nos dados relativos aos tensores polares é relacionada às eletronegatividades de Mulliken dos átomos envolvidos.

Dentre os poucos grupos de moléculas onde dados experimentais de intensidades experimentais na fase gasosa são disponíveis, os metanos substituídos são privilegiados no sentido de ter-se, em geral, sucesso na procura de regularidades em parâmetros derivados de intensidades vibracionais. Newton et al.<sup>6,43</sup> e Neto et al.<sup>42,44,45</sup> têm observado boas correlações entre eletronegatividades atômicas e parâmetros relacionados com intensidades vibracionais para este grupo de moléculas. Os parâmetros derivados de intensidades vibracionais mais comumente usados são, dentro do formalismo dos tensores polares, as invariantes tensoriais.

Neto et al.<sup>44</sup> verificaram uma excelente correlação linear entre a derivada dipolar média experimental dos átomos de carbono ( $\bar{P}_C$ ) para um conjunto de halometanos, e sua carga parcial calculada a partir do princípio da equalização de eletronegatividades de Sanderson ( $\delta_C$ ).

Em um trabalho relativamente recente, Neto e Bruns<sup>45</sup> estudaram correlações envolvendo cargas efetivas experimentais de halometanos e eletronegatividades atômicas de Mulliken. Neste trabalho, eles verificaram que a carga efetiva de um átomo terminal é aproximadamente transferível entre as moléculas de halometanos e que a carga efetiva do carbono é relacionada linearmente à eletronegatividade média dos substituintes (átomos terminais).

Neto et. al.<sup>42</sup> realizaram uma extensa análise de tensores polares experimentais de halometanos, observando uma correlação altamente significativa entre a derivada dipolar média dos átomos de carbono e um parâmetro  $\Sigma$  definido como

$$\Sigma = \sum_{\alpha} (\chi_{\alpha}^M - \chi_C^M) \quad (1.47)$$

onde  $\chi_{\alpha}^M$  é a eletronegatividade do  $\alpha^{\text{ésimo}}$  átomo ligado ao carbono central.

## 1.6) Objetivos

Resumidamente, os principais objetivos desta dissertação são

o Estudar o comportamento das cargas atômicas pontuais derivadas de eletronegatividades para a seguinte série de metanos substituídos

CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> e CF<sub>3</sub>Cl.

São utilizados neste estudo os modelos da equalização de eletronegatividades de Sanderson<sup>32</sup> e o método da equalização de cargas de Rappé e Goddard.<sup>34</sup>

o Efetuar cálculos *ab initio* de somas de intensidades e tensores polares para as moléculas de halometanos citadas acima. São utilizados dois conjuntos de base diferentes com e sem a inclusão de correção para correlação eletrônica a nível MP2 (as funções de onda correlacionadas foram utilizadas nos cálculos das propriedades de interesse). Efetuar uma avaliação da exatidão de cada cálculo através da comparação com dados experimentais (quando disponíveis).

o Com base nos resultados deste cálculos, realizar análises CCFO para a série de moléculas acima, efetuando-se também um estudo do efeito do conjunto de base nestes resultados para avaliar a confiabilidade destas análises.

o Analisar as correlações entre a derivada dipolar média para os átomos de carbono e sua carga calculada segundo o método da equalização de cargas para o conjunto de halometanos. Tentar realizar uma interpretação destas correlações com base nos resultados das análises CCFO.

o Estudar a viabilidade da utilização de  $\bar{P}_\alpha$  como base para uma análise populacional, considerando as correlações entre  $\bar{P}_\alpha$  e as cargas derivadas de eletronegatividades.

o Analisar as correlações entre as cargas efetivas para os átomos de carbono,  $\chi_C$ , e eletronegatividades de Mulliken, aplicando-as na formulação de um modelo para previsão de somas de intensidades.

o Efetuar um estudo para avaliar a viabilidade da utilização do método da equalização de cargas para o cálculo de tensores polares para um conjunto de moléculas diatômicas e de halometanos.

## Capítulo 2

### Cargas atômicas em halometanos

O particionamento da densidade eletrônica total da molécula em contribuições atômicas sempre envolve um certa arbitrariedade. Não existe também um padrão para a avaliação da exatidão de cargas atômicas calculadas, já que estas não podem ser obtidas experimentalmente de uma maneira única. Deste modo, a comparação de cargas atômicas calculadas segundo diferentes metodologias torna-se problemática. Contudo, alguns critérios mínimos devem ser satisfeitos para que um conjunto de cargas atômicas sejam razoáveis. Um critério fundamental é que as cargas devem refletir a intuição química. Isto implica, por exemplo, que a separação de cargas entre dois átomos numa molécula deve ser consistente com a diferença das eletronegatividades dos dois átomos, por exemplo no caso de uma molécula AB

$$\begin{aligned} \text{momento dipolar} &\propto \chi(A) - \chi(B) \\ \text{e se } \chi(A) < \chi(B), &A^+B^- \end{aligned} \quad (2.1)$$

Apesar de serem conhecidas algumas exceções a esta regra, ela é válida na grande maioria dos casos.<sup>46</sup> Os métodos que utilizam o princípio da equalização de eletronegatividades possuem a vantagem de resultarem em cargas que, muito provavelmente, satisfazem este requisito.

Foram calculadas as cargas atômicas para todas as moléculas de halometanos estudadas (veja tabela 2.1) segundo o método da equalização de eletronegatividades de Sanderson (equação 1.37) utilizando os parâmetros  $\chi^M$  e  $\eta$  fornecidos por Huheey<sup>32</sup> e segundo o método de equalização de cargas (equações 1.39-1.41) utilizando geometrias experimentais<sup>47</sup> e parâmetros fornecidos por Rappé e Goddard.<sup>34</sup> \*

Nota-se que o valor absoluto das cargas calculadas segundo o método da equalização de eletronegatividades de Sanderson são, em geral, numericamente muito inferiores aos

---

\*Foi implementado um programa computacional para o cálculo de cargas segundo o método da equalização de cargas. Veja apêndice 1 para detalhes sobre a utilização deste programa.

calculados segundo o método de equalização de cargas. Isto se deve possivelmente à inclusão do termo referente ao potencial de interação entre as cargas nos átomos na equação 1.39, além da parametrização do método através do expoente da função de Slater na equação 1.44. Este resultado mostra que este termo adicional, não presente na formulação original de Sanderson, está exercendo uma grande influência nos valores absolutos das cargas calculadas. Além disso, este termo adicional também afeta o comportamento destas cargas, especialmente no caso dos átomos terminais. No caso dos átomos de carbono, uma correlação elevada é observada entre  $Q_{eq_C}$  e  $\delta_C$ . No caso dos átomos de F e Cl esta correlação é menos efetiva, com uma maior dispersão dos pontos (gráfico 2.1). É interessante notar que as moléculas de  $CFCl_3$  e  $CF_3Cl$  mostram nestes três casos um desvio considerável, com as cargas  $Q_{eq_a}$  para os átomos na molécula de  $CFCl_3$  sempre mais positivas do que aquelas correspondentes para o  $CF_3Cl$ . Para os átomos de H, a diferença de comportamento das cargas calculadas segundo os dois modelos é bastante significativa. O método da equalização de eletronegatividades de Sanderson mostra uma grande variação em  $\delta_H$ , já os valores de  $Q_{eq_H}$  se apresentam praticamente invariáveis. Segundo os resultados de Wiberg e Rablen,<sup>48,49</sup> as cargas de átomos terminais de um mesmo tipo nos halometanos são praticamente invariáveis, quando consideradas várias metodologias diferentes para o cálculo destas cargas. Isto sugere que a alta variabilidade das cargas para os átomos terminais calculadas segundo o método da equalização de eletronegatividades apresenta problemas, especialmente para os átomos de hidrogênio. Por exemplo, a carga no átomo de H na molécula de  $CH_2F_2$  é cerca de duas vezes maior que aquela na molécula de  $CH_3F$ . As cargas calculadas segundo o método da equalização de cargas parecem contornar este problema para esta categoria de moléculas, fornecendo valores praticamente constantes de  $Q_{eq_H}$  e uma pequena variação em  $Q_{eq_F}$  e  $Q_{eq_{Cl}}$ . A razão para isso pode se encontrar na consideração do terceiro termo da equação 1.36 e no procedimento autoconsistente de cálculo de  $Q_{eq_H}$ .

Deve-se salientar que os métodos da equalização de eletronegatividades e da equalização de cargas fornecem valores aproximados para o potencial químico molecular. Recentemente vários estudos foram efetuados com a finalidade de calcular potenciais químicos mais exatamente,<sup>3,50,51</sup> utilizando-se funções de onda *ab initio* ou a teoria do

funcional de densidade, envolvendo portanto um alto custo computacional. Os métodos estudados neste capítulo são relevantes no sentido de serem computacionalmente baratos e fornecerem cargas atômicas que refletem de maneira satisfatória a distribuição de densidade eletrônica na molécula. O interesse do cálculo destas cargas atômicas neste trabalho é de obter parâmetros que sejam diretamente relacionados às eletronegatividades atômicas e que reflitam o ambiente químico que o átomo em estudo se encontra na molécula, de modo que estes parâmetros possam ser utilizados no estudo de correlações envolvendo parâmetros derivados de intensidades vibracionais.

Molécula	$\delta_C$	$Q_C$	$\delta_H$	$Q_H$	$\delta_F$	$Q_F$	$\delta_{Cl}$	$Q_{Cl}$
CH <sub>4</sub>	-0.05	-0.54	0.01	0.13				
CH <sub>3</sub> F	0.01	0.092	0.07	0.15	-0.23	-0.55		
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.08	0.65	0.14	0.16	-0.18	-0.49		
CHF <sub>3</sub>	0.15	1.15	0.22	0.16	-0.13	-0.44		
CF <sub>4</sub>	0.24	1.59			-0.06	-0.40		
CH <sub>3</sub> Cl	-0.01	-0.048	0.05	0.16			-0.14	-0.43
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.02	0.31	0.09	0.16			-0.10	-0.32
CHCl <sub>3</sub>	0.06	0.59	0.12	0.16			-0.06	-0.25
CCl <sub>4</sub>	0.09	0.81					-0.02	-0.20
CH <sub>2</sub> CIF	0.05	0.48	0.11	0.16	-0.21	-0.49	-0.07	-0.31
CHCl <sub>2</sub> F	0.08	0.77	0.15	0.16	-0.18	-0.46	-0.03	-0.23
CHCIF <sub>2</sub>	0.12	0.95	0.18	0.16	-0.15	-0.45	0.01	-0.21
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.15	1.17			-0.13	-0.43	0.05	-0.16
CF <sub>3</sub> Cl	0.19	0.99			-0.10	-0.45	0.19	-0.18
CFCl <sub>3</sub>	0.12	1.35			-0.15	-0.41	0.01	-0.12

Tabela 2.1) Cargas atômicas calculadas segundo o princípio da equalização de eletronegatividades de Sanderson,  $\delta_w$ , e segundo o método de equalização de cargas,  $Q_{eq}$ . Em unidades de elétrons, e.



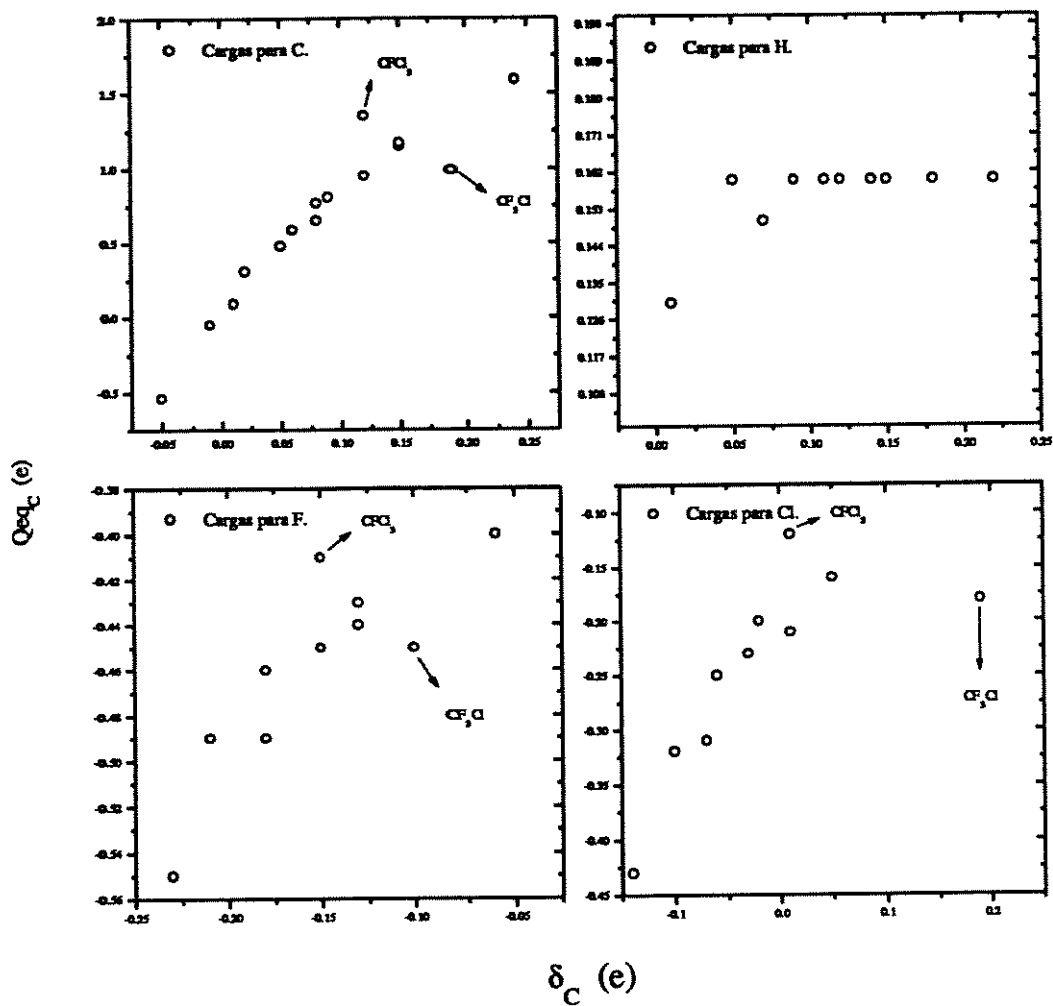


Gráfico 2.1) Correlação entre cargas atômicas para o carbono calculadas segundo os métodos de Sanderson ( $\delta_C$ ) e de equilíbrio de cargas de Rappé e Goddard ( $Q_{eq_C}$ ).

## Capítulo 3

### Cálculos *ab initio* de tensores polares atômicos de halometanos

Realizou-se uma série de cálculos *ab initio* de tensores polares para as seguintes moléculas de halometanos utilizando o programa Gaussian 92<sup>52</sup>

CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl. Foram utilizados dois conjuntos de base diferentes, 6-31G(d,p) e 6-311++G(3d,3p), desenvolvidos por Pople e colaboradores.<sup>53</sup> A razão da escolha destes dois conjuntos de base diferentes foi de tornar possível a comparação dos resultados obtidos com um cálculo utilizando o conjunto de base de tamanho médio e bastante popular 6-31G(d,p) com os obtidos com o conjunto de base relativamente extenso 6-311++G(3d,3p).

Foi analisado também o efeito da inclusão de correção para correlação eletrônica através da teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2).<sup>54</sup> Com esta finalidade foram executados mais dois cálculos MP2/6-31G(d,p) e MP2/6-311++G(3d,3p). O método para tratamento de correlação eletrônica MP2 foi utilizado por apresentar um menor custo computacional comparativamente, por exemplo, ao método de interação de configurações (CI).<sup>71</sup> As otimizações de geometria e os cálculos das propriedades envolvidas neste trabalho a nível MP2 foram efetuadas utilizando funções de onda correlacionadas.

Foi realizado, para cada molécula, um cálculo para obtenção da geometria otimizada, e em seguida 3N cálculos (onde N=número de átomos) para a geometria distorcida nas direções dos eixos x, y e z (em relação à otimizada), para obtenção de tensores polares, intensidades totais e análise CCFO pelo método de diferenças finitas (Veja item 4.2). Segundo este método, as derivadas da componente *i* do momento dipolar molecular em relação à componente cartesiana *t* do átomo  $\alpha$  é aproximada segundo

$$\frac{\partial p_i}{\partial t_\alpha} \approx \frac{\Delta p_i}{\Delta t_\alpha} \quad (3.1)$$

Os tensores polares (equação 1.6) foram calculados desta maneira. Idealmente se deve utilizar  $\Delta t_\alpha$  tendendo a zero, contudo devido à limitação na precisão numérica dos valores

de  $p_i$  calculados, isto não é possível. Deste modo, procurou-se utilizar o menor valor possível de  $\Delta t_{\alpha}$ . O critério utilizado para verificar a confiabilidade da aproximação acima foi baseado na propriedade do tensor polar que estabelece que a soma dos tensores polares de todos os átomos numa molécula deve resultar numa matriz nula 3x3 (equação 1.17). Foi determinado que um valor de  $\Delta t_{\alpha}=0.005\text{\AA}$  se apresentava satisfatório segundo o critério acima para todas as moléculas onde se efetuaram cálculos MP2/6-31G(d,p) e MP2/6-311++G(3d,3p). Nestes casos os elementos da matriz nula nunca foram superiores a 0.01e. Nos casos onde se efetuaram cálculos HF/6-31G(d,p) e HF/6-311++G(3d,3p), observou-se valores elevados para determinados "elementos da matriz nula". Este problema foi contornado elevando o valor de  $\Delta t_{\alpha}$  para 0.025 $\text{\AA}$  para estes casos.

Foram escolhidas para a avaliação da exatidão dos cálculos duas propriedades derivadas de resultados experimentais que foram usadas neste trabalho. Estas são

- $\sum A_i + \Omega$  (soma de intensidades vibracionais + correção rotacional\*  
calculado segundo as equações 1.22 e 1.24)
- $\bar{P}_C$  (derivada dipolar média para o carbono  
calculado segundo a equação 1.20)

Foram utilizadas duas medidas diferentes para avaliar a capacidade dos cálculos *ab initio* para reproduzir os dados experimentais destas propriedades. São elas

- O desvio médio quadrático (*RMS*), definido como

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_{calc_i} - x_{exp_i})^2}{n}} \quad (3.2)$$

onde  $n$  é o número de moléculas com dados experimentais disponíveis. Esta medida estatística está relacionada com diferenças absolutas entre os valores calculados e

---

\*A correção rotacional para as moléculas de halometanos estudadas aqui são na maioria pequenas comparadas à soma de intensidades.

experimentais das propriedades estudadas.

o O desvio médio quadrático relativo (*RRMS*), definida como

$$RRMS = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_{calc_i} - x_{exp_i})^2}{\sum_i^n x_{exp_i}^2}} \quad (3.3)$$

Este parâmetro é usado para computar o desvio relativo entre as variáveis  $x_{exp}$  e  $x_{calc}$ , como sugerido por Orozco e Luque<sup>80</sup>.

Os resultados obtidos são mostrados nas tabelas 3.1 e 3.2.

Para a maioria das moléculas estudadas se observa uma tendência nítida de superestimação dos valores das duas propriedades calculadas. Esta tendência é muito menos pronunciada no caso onde se utiliza correção para correlação eletrônica MP2. Contudo, não é possível generalizar este comportamento para os casos individuais, como se verifica nas tabelas 3.1 e 3.2. Comparando os dois conjuntos de base diferentes utilizados, nota-se uma melhoria significativa nas duas propriedades quando se utiliza o conjunto de base mais extenso 6-311++G(3d,3p), tanto a nível HF quanto a nível MP2. Isto se reflete nos parâmetros RMS e RRMS. Este comportamento está possivelmente relacionado com a presença de funções difusas no conjunto de base 6-311++G(3d,3p), sendo este fator reconhecidamente importante para a exatidão dos cálculos de momentos dipolares<sup>55-57</sup> e intensidades vibracionais.<sup>58</sup> A presença de funções de polarização, especialmente nos átomos pesados, é também um fator importante no cálculo de intensidades vibracionais, contudo, a adição de mais de 1 conjunto de funções de polarização geralmente exerce uma influência decrescente.<sup>58</sup> A extensão do conjunto de base de double  $\zeta$  para triple  $\zeta$  também geralmente não exerce um efeito grande no cálculo de intensidades vibracionais e tensores polares, segundo estudos efetuados por Miller et al.<sup>58</sup> Estes comportamentos são concordantes com aqueles verificados por Sosa e Schlegel<sup>59</sup> para o fluorometano e por Fox e Schlegel<sup>60</sup> para o difluorometano.<sup>29</sup>

O cálculo MP2/6-311++G(3d,3p) apresentou em média o melhor desempenho tanto

no cálculo de somas de intensidades (RRMS=12.5%) quanto no cálculo de  $\bar{P}_c$  (RRMS=8.2%). O cálculo HF/6-311++G(3d,3p) resulta em desvios RRMS para as duas propriedades similares aos resultantes do cálculo MP2/6-31G(d,p), sendo este último computacionalmente mais barato que o primeiro.\* Neste caso, a extensão do conjunto de base não compensa, sendo que os erros introduzidos pela não consideração da correlação eletrônica são possivelmente maiores do que os erros introduzidos pela truncagem do conjunto de base. Os erros envolvidos em medidas experimentais de intensidades de bandas individuais na fase gasosa usualmente variam entre 5% e 30%, dependendo da molécula e do grau de separação das bandas.<sup>61</sup> No caso das somas de intensidades, espera-se que estes desvios sejam bem menores, pois neste caso não há problema de separação de bandas e existe a possibilidade de compensação de erros. Um desvio RRMS de cerca de 13% para somas de intensidades calculadas utilizando MP2/6-311++G(3d,3p) pode ser considerando bastante satisfatório. Deve-se salientar contudo que o custo computacional deste último cálculo é extremamente elevado. Note que para o cálculo HF/6-31G(d,p) os desvios RRMS para as duas propriedades são relativamente elevados (cerca de 25%).

Uma comparação entre os valores calculados e experimentais de intensidades totais pode ser melhor visualizada no gráfico 3.1

---

\*Os tempos aproximados de computação para cálculos *single point* utilizando um computador IBM RS/6000 560 são

	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
HF/6-31G(d,p)	0.5 min.	0.5 min.
HF/6-311++G(3d,3p)	11 min.	15 min.
MP2/6-31G(d,p)	1 min.	3 min.
MP2/6-311++G(3d,3p)	70 min.	150 min.

	HF 6-31G(d,p)	HF 6-311++G(3d,3p)	MP2 6-31G(d,p)	MP2 6-311++G(3d,3p)	Exp.
CH <sub>4</sub>	137.6	136.3	98.5	84.9	104.0(a)
CH <sub>3</sub> F	293.0	289.5	213.4	209.9	207.5
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	617.2	567.7	498.8	463.9	433.5(b)
CHF <sub>3</sub>	988.0	932.3	831.3	813.9	756.3(c)
CF <sub>4</sub>	1435.5	1373.4	1211.8	1225.6	1342.8
CH <sub>3</sub> Cl	150.6	132.7	93.8	85.7	81.5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	255.0	233.0	207.8	187.7	143.1
CHCl <sub>3</sub>	405.0	344.5	363.1	317.6	253.9(d)
CCl <sub>4</sub>	495.9	410.1	495.1	404.9	322.2
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1122.4	958.4	963.5	852.6	819.4
CFCl <sub>3</sub>	817.6	667.0	736.9	622.6	535.7
CF <sub>3</sub> Cl	1308.4	1202.0	1128.1	1061.4	1271.2
RMS	170.2	102.3	113.6	83.6	
RRMS	0.254	0.153	0.170	0.125	

Tabela 3.1) Intensidades vibracionais totais calculadas com diferentes funções de onda. As unidades são km mol<sup>-1</sup>. Dados experimentais da referência 61, exceto quando indicado, a) Ref. 62, b) Ref. 63, c) Ref. 64, d) Ref. 65.

	HF 6-31G(d,p)	HF 6-311++G(3d,3p)	MP2 6-31G(d,p)	MP2 6-311++G(3d,3p)	Exp.
CH <sub>4</sub>	0.055	0.063	0.003	-0.005	0.013
CH <sub>3</sub> F	0.704	0.658	0.596	0.546	0.539
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.295	1.216	1.151	1.088	0.889
CHF <sub>3</sub>	0.944	1.710	1.619	1.581	1.518(a)
CF <sub>4</sub>	2.226	2.171	2.037	2.040	2.123
CH <sub>3</sub> Cl	0.405	0.367	0.304	0.271	0.331(b)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.719	0.671	0.647	0.578	0.527(c)
CHCl <sub>3</sub>	1.057	0.947	1.000	0.891	0.831
CCl <sub>4</sub>	1.343	1.208	1.334	1.194	
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.938	1.774	1.795	1.666	
CFCl <sub>3</sub>	1.678	1.489	1.589	1.441	
CF <sub>3</sub> Cl	2.090	1.990	1.939	1.860	
RMS	0.280	0.157	0.129	0.087	
RRMS	0.264	0.149	0.122	0.082	

Tabela 3.2) Derivadas dipolares médias para o átomo de carbono calculadas utilizando diferentes funções de onda. As unidades são elétrons.e. Para fonte dos dados experimentais veja citações na ref. 42, exceto quando indicado. (a) Ref. 66, (b) Ref. 67, (c) Ref. 68.

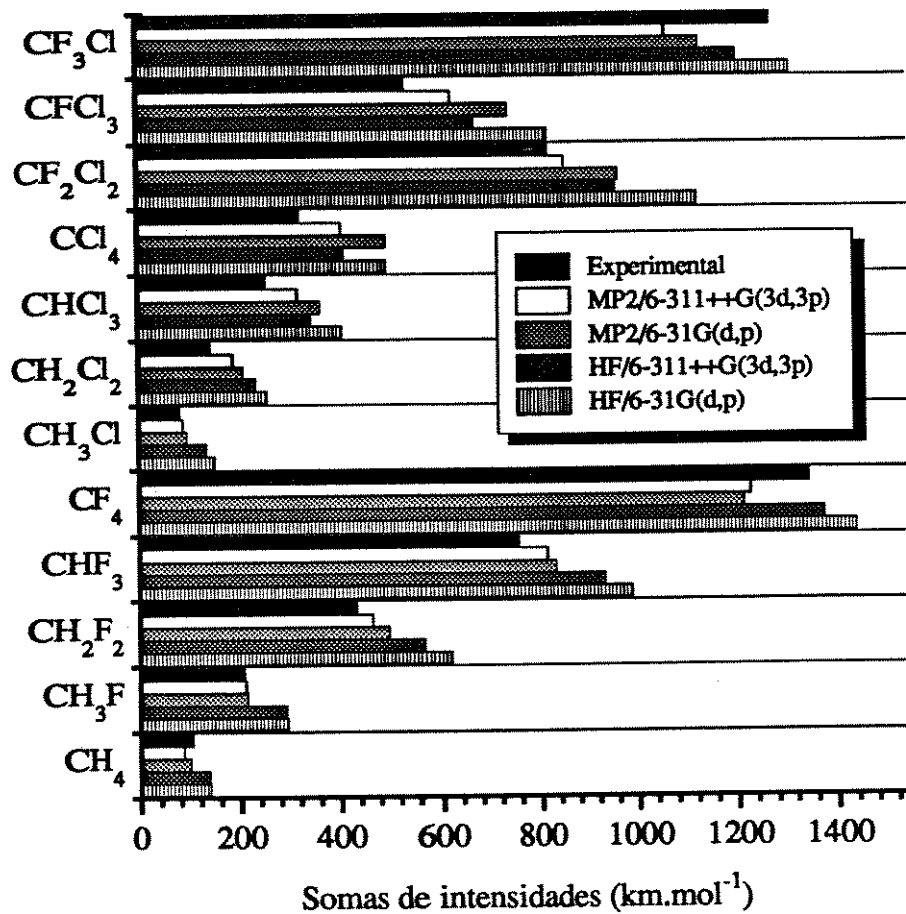


Gráfico 3.1) Intensidades vibracionais totais calculadas com funções de onda *ab initio* em relação aos dados experimentais (veja tabela 3.1).

## Capítulo 4

### A derivada dipolar média

#### 4.1) Correlações com cargas atômicas obtidas a partir de eletronegatividades

Neste etapa do trabalho foi investigada a correlação entre a derivada dipolar média e cargas atômicas derivadas de eletronegatividades atômicas calculadas segundo o método da equalização de cargas.<sup>34</sup> Apesar do método da equalização de eletronegatividades de Sanderson ser conceitualmente mais simples, escolheu-se para efetuar estes estudos as cargas obtidas a partir do método da equalização de cargas, pois a grandeza destas se encontram em maior concordância com os valores de derivadas dipolares médias (veja tabelas 2.1 e 3.2)\*. Além disso, o comportamento das cargas dos átomos terminais obtidas pelo método de equalização de cargas se encontram mais consistentes, como foi discutido no capítulo 2.

O conjunto de moléculas de treinamento é composto pelos 12 halometanos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$  e  $\text{CF}_3\text{Cl}$

Os dados de derivadas dipolares médias utilizadas para efetuar estes estudos foram obtidos de cálculos *ab initio*. Neste caso, o uso de resultados derivados de cálculos *ab initio* possuem as vantagens de

- permitir o uso de um maior número de moléculas no conjunto de teste, contornando o problema de escassez de dados experimentais (veja tabela 3.2).
- unificar os dados a serem utilizados para analisar as correlações das cargas parciais ( $Q_{eqC}$ ) com  $\bar{P}_\alpha$ ,  $\bar{P}_{\alpha (carga)}$ ,  $\bar{P}_{\alpha (fluxo\ de\ carga)}$  e  $\bar{P}_{\alpha (overlap)}$ . Utilizando dados experimentais é possível somente analisar correlações entre  $Q_{eqC}$  e  $\bar{P}_\alpha$ .

---

\*Uma exceção é a molécula de metano, onde  $Q_{eqC} = -0.54e$  e  $\bar{P}_{C\ exp} = 0.01e$



Optou-se pela utilização de dois cálculos diferentes: MP2/6-31G(d,p) e MP2/6-311++G(3d,3p), os quais foram os dois cálculos que resultaram em derivadas dipolares médias em melhor concordância com os dados experimentais (menores RMS e RRMS na tabela 3.2). O uso de dois conjuntos de base diferentes proporciona a oportunidade de estudar o efeito do conjunto de base na partição da derivada dipolar média (análise CCFO), o que é importante pois esta partição não pode ser checada experimentalmente (veja item 4.2).

O gráfico 4.1 mostra a correlação entre as cargas para os átomos de carbono e átomos terminais ( $Q_{eq_c}$ ) e as derivadas dipolares médias correspondentes ( $\bar{P}_c$ ) para um conjunto de moléculas onde existem dados experimentais disponíveis. A regressão linear destes dados fornece a equação de reta

$$\bar{P}_c = 0.998 Q_{eq_c} + 0.388 \quad (r=0.988) \quad \text{Experimental} \quad (4.1)$$

Os gráficos 4.2 e 4.3 mostram as correlações entre as derivadas dipolares médias e as cargas parciais para os átomos de carbono, calculadas utilizando MP2/6-31G(d,p) e MP2/6-311++G(3d,3p), respectivamente. A regressão linear destes dados fornece

$$\bar{P}_c = 1.048 Q_{eq_c} + 0.459 \quad (r=0.991) \quad \text{MP2/6-31G(d,p)} \quad (4.2)$$

$$\bar{P}_c = 1.027 Q_{eq_c} + 0.402 \quad (r=0.992) \quad \text{MP2/6-311++G(3d,3p)} \quad (4.3)$$

Nos dois últimos casos a correlação é também excelente, sendo levemente melhor no caso onde se utilizou  $\bar{P}_c$  calculados com MP2/6-311++G(3d,3p).

Estes resultados indicam claramente que a derivada dipolar média para o átomo de carbono neste grupo de moléculas está fortemente correlacionada com sua carga parcial, e conseqüentemente com a eletronegatividade\* deste átomo nas diferentes moléculas. As equações 4.1, 4.2 e 4.3 mostram que  $\bar{P}_c$  pode ser previsto simplesmente somando um valor constante em  $Q_{eq_c}$ , aproximadamente igual a 0.4e.

Utilizando-se a equação 4.3, os valores de  $\bar{P}_c$  para um conjunto de moléculas teste

---

\*Definida segundo a equação 1.39.

podem ser previstos. Foram escolhidas para compor este conjunto de teste três moléculas onde se efetuou cálculos *ab initio* MP2/6-311++G(3d,3p) e que não possuem dados experimentais  $\bar{P}_C$  disponíveis. Os resultados são mostrados na tabela 4.1. A concordância com  $\bar{P}_C$  (*ab initio*) é excelente, comprovando a validade da equação de reta 4.3 para este grupo de moléculas. Não é esperado contudo que este modelo para previsão de derivadas dipolares médias possa ser extrapolado para moléculas que difiram significativamente daquelas do conjunto de treinamento.

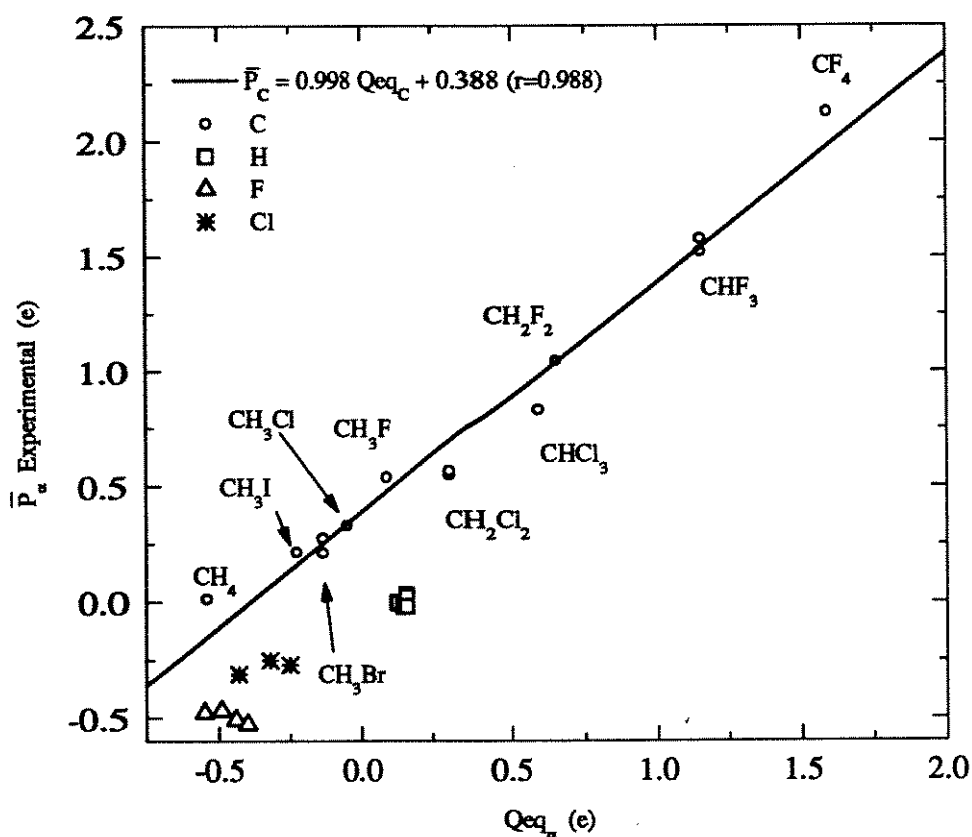


Gráfico 4.1) Regressão das derivadas dipolares médias experimentais em relação às cargas parciais para os átomos de carbono e átomos terminais. Os dados constam das tabelas 2.1, 3.2 e 4.2.

	$Q_{eq_C}$	$\bar{P}_C^a$ <i>(calc)</i>	$\bar{P}_C^b$ <i>(ab início)</i>	$\Delta^c$
CH <sub>2</sub> ClF	0.482	0.897	0.841	0.07
CHCl <sub>2</sub> F	0.766	1.189	1.146	0.04
CHClF <sub>2</sub>	0.152	1.380	1.378	0.001

Tabela 4.1) Derivadas dipolares médias previstas. a) Calculado segundo a equação 4.3.

b) MP2/6-311++G(3d,3p). c)  $\Delta = [\bar{P}_{C (calc)} - \bar{P}_{C (ab início)}] / \bar{P}_{C (ab início)}$ . Em unidades de elétrons, e.

Os gráficos 4.2 e 4.3 mostram uma elevada similaridade no comportamento das derivadas dipolares médias calculadas, o que indica uma baixa dependência em relação ao conjunto de base. Isto é também confirmado pela elevada concordância dos coeficientes angular e linear nas equações 4.2 e 4.3 (para o caso de  $\bar{P}_C$ ). O comportamento de  $\bar{P}_{\alpha (ab início)}$  mostra uma concordância satisfatória com o comportamento de  $\bar{P}_{\alpha (exp)}$ , como se verifica nos gráficos 4.1-4.3 e nos coeficientes angular e linear nas equações 4.1-4.3 (Para o caso do átomo de carbono).

O comportamento de  $\bar{P}_\alpha$  para os átomos terminais ( $\alpha=H,F$  e Cl) nas moléculas de halometanos se mostra completamente distinto do comportamento de  $\bar{P}_C$ . Os valores de  $\bar{P}_\alpha$  são estatisticamente constantes dentro da série de moléculas estudadas. Isto é mostrado pelo pequeno desvio padrão de  $\bar{P}_\alpha$  em relação a  $\bar{P}_{\alpha (médio)}$  mostrado na tabela 4.2. No caso de  $\bar{P}_H$  o desvio padrão apresenta um valor da ordem de  $\bar{P}_{H (médio)}$ , contudo  $\bar{P}_H = 0.0e$ , como mostra  $\bar{P}_{H (exp)}$  e  $\bar{P}_{H (MP2/6-311++G(3d,3p))}$  para todos os casos individuais. Este resultado indica que  $\bar{P}_X$  deva ser transferível entre as moléculas de halometanos. Isto é consistente com os resultados de Kim e Park<sup>69</sup> para  $\bar{P}_H$  e  $\bar{P}_F$  em fluorometanos. Contudo, se deve considerar que este resultado não implica na transferibilidade do tensor polar  $P_X^\alpha$  ( $\alpha=H,F,Cl$ ) dentro deste conjunto de moléculas, como foi mostrado por Newton e Person.<sup>6,43</sup>

Considerando que  $Q_{eq_\alpha}$  reflete o ambiente químico do átomo na molécula, os resultados nos gráficos 4.1-4.3 mostram que a invariância de  $\bar{P}_\alpha$  ( $\alpha=H,F,Cl$ ) é consistente

com uma invariância no ambiente químico do átomo  $\alpha$  nestas moléculas, especialmente no caso dos átomos de H e F. No caso dos átomos de Cl,  $Q_{eqCl}$  apresenta um suave aumento na série



resultante do aumento na média das eletronegatividades dos outros átomos terminais. Contudo, esta variação em  $Q_{eqCl}$  é bastante pequena, quando comparada com a variação em  $Q_{eqC}$  para este mesmo conjunto de moléculas.

	$\bar{P}_H (a)$	$\bar{P}_H (b)$	$\bar{P}_H (exp.)$	$\bar{P}_F (a)$	$\bar{P}_F (b)$	$\bar{P}_F (exp.)$	$\bar{P}_{Cl} (a)$	$\bar{P}_{Cl} (b)$	$\bar{P}_{Cl} (exp.)$
CH <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00						
CH <sub>3</sub> F	-0.05	-0.01	-0.02	-0.46	-0.50	-0.48			
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-0.07	-0.02	0.03	-0.50	-0.52	-0.47			
CHF <sub>3</sub>	-0.06	-0.01	0.00(c)	-0.52	-0.52	-0.51			
CF <sub>4</sub>				-0.51	-0.51	-0.53			
CH <sub>3</sub> Cl	-0.01	0.00	0.02(d)				-0.27	-0.27	-0.31
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.03	-0.01	-0.02(e)				-0.29	-0.28	-0.25
CHCl <sub>3</sub>	-0.06	-0.03	-0.02				-0.31	-0.29	-0.27
CCl <sub>4</sub>							-0.33	-0.30	
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				-0.57	-0.55		-0.33	-0.28	
CFCI <sub>3</sub>				-0.57	-0.56		-0.34	-0.29	
CF <sub>3</sub> Cl				-0.55	-0.54		-0.30	-0.24	
Média	-0.04	-0.01	0.00	-0.53	-0.53	-0.50	-0.31	-0.28	-0.28
Desvio padrão	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03

**Tabela 4.2) Derivadas dipolares médias experimentais e calculadas com funções de onda *ab initio* para os átomos terminais. a) Calc. MP2/6-31G(d,p); b) Calc. MP2/6-311++G(3d,3p); Veja ref. 42 para citações sobre os dados experimentais, exceto quando indicado. c) Ref. 66, d) Ref. 67, e) Ref. 68. Em unidades de elétrons, e.**

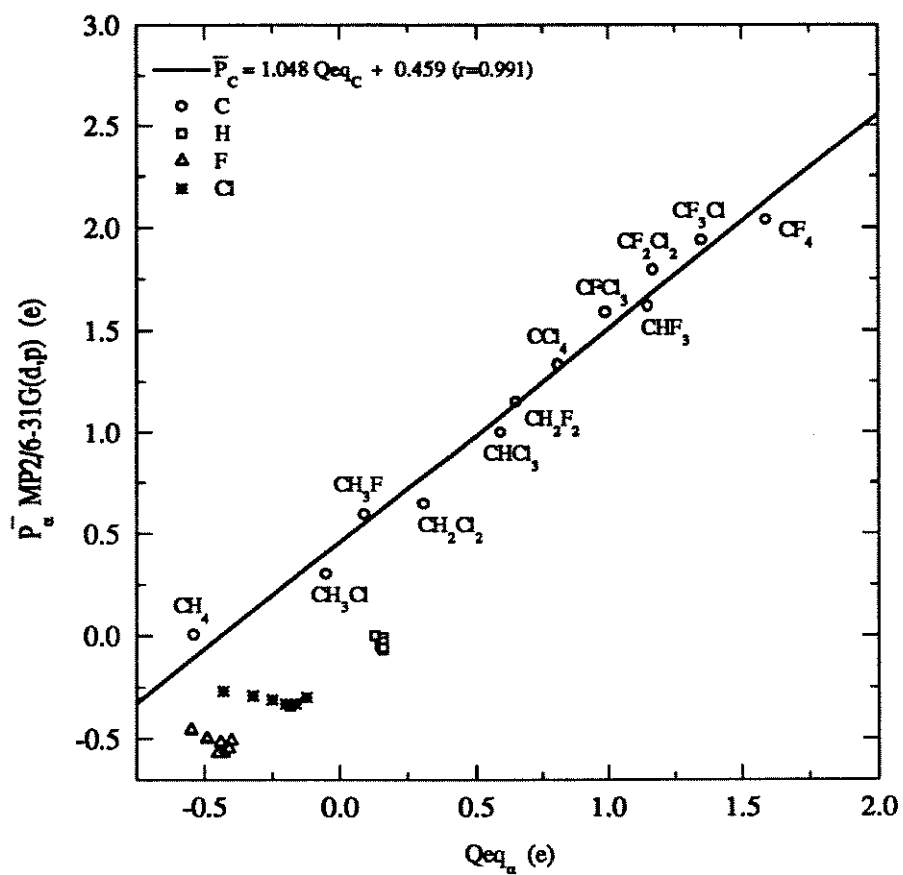


Gráfico 4.2) Correlação das derivadas dipolares médias calculadas utilizando MP2/6-31G(d,p) em relação às cargas parciais para os átomos de carbono e átomos terminais.

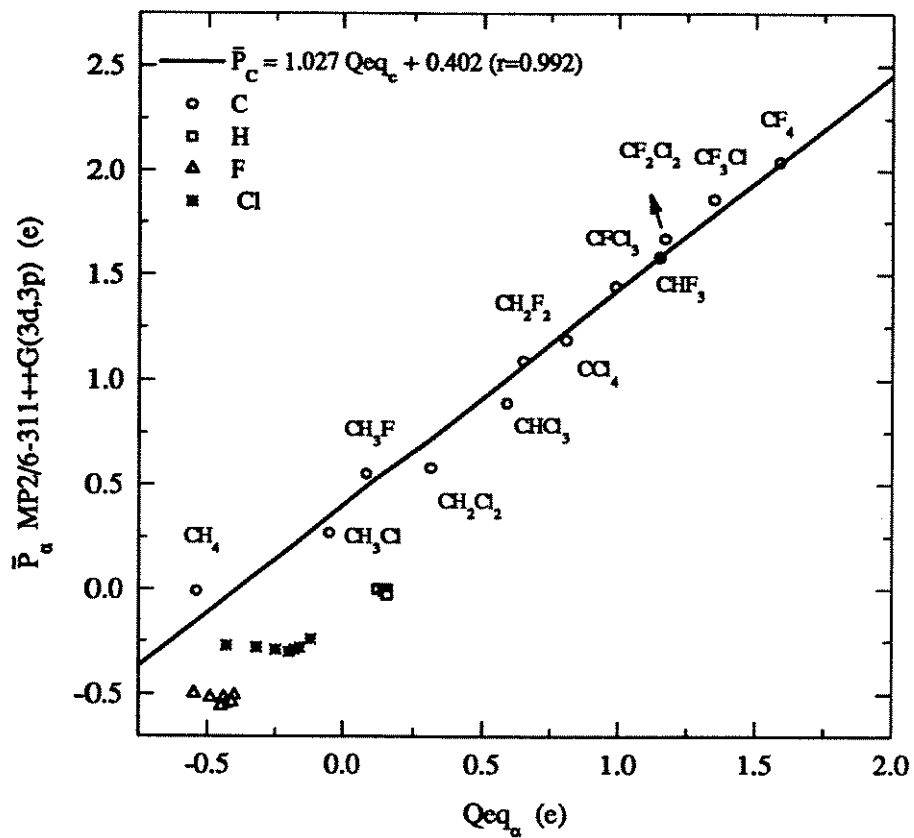


Gráfico 4.3) Correlação das derivadas dipolares médias calculadas MP2/6-311++G(3d,3p) em relação às cargas parciais para os átomos de carbono e átomos terminais.

## 4.2) Análises CCFO de tensores polares do carbono em halometanos

Os procedimentos mais comumente utilizados para interpretar quanticamente as intensidades vibracionais e tensores polares envolvem o uso da partição do tensor polar total.<sup>12,14</sup> Com a finalidade de interpretar as correlações discutidas no item anterior, realizou-se uma análise CCFO para cada molécula estudada, utilizando-se os resultados obtidos dos cálculos *ab initio* realizados.

As derivadas nas equações 1.6 e 1.30 foram calculadas numericamente através do método de diferenças finitas, como foi descrito no capítulo 3. Para o cálculo da contribuição de fluxo de carga do tensor polar se utilizou a aproximação

$$\frac{\partial q_A}{\partial t_\alpha} \approx \frac{\Delta q_A}{\Delta t_\alpha} \quad (4.4)$$

onde  $q_A$  = carga de Mulliken para o átomo  $A$  e  $t_\alpha = x_\alpha, y_\alpha$  ou  $z_\alpha$  (componente cartesiana referente ao átomo  $\alpha$ )\*.

Os resultados são mostrados na tabela 4.3 e nos gráficos 4.4 e 4.5. Foi verificado um comportamento distinto para os fluorometanos, clorometanos e fluoroclorometanos. Para maior clareza se separou a análise para cada uma destas categorias.

O gráfico 4.4 mostra os resultados para a partição da derivada dipolar média para o carbono calculada utilizando MP2/6-31G(d,p). Este gráfico mostra que para a série de moléculas de fluorometanos  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  e  $\text{CF}_4$ , observa-se uma compensação entre as componentes  $\bar{P}_{C(\text{fluxo de carga})}$  e  $\bar{P}_{C(\text{overlap})}$ , mantendo-se a soma  $\bar{P}_{C(\text{fluxo de carga})} + \bar{P}_{C(\text{overlap})}$  aproximadamente constante. Por outro lado, a curva traçada pelos pontos correspondentes a  $\bar{P}_{C(\text{carga})}$  possui uma grande inclinação positiva. Estes últimos resultados se encontram satisfatoriamente concordantes com aqueles obtidos por Neto e Bruns,<sup>45</sup> onde as análises CCFO foram realizadas utilizando cálculos HF/4-31G. Estes resultados para os fluorometanos mostram que a correlação linear observada entre  $\bar{P}_C$

---

\*As análises CCFO foram automatizadas computacionalmente. Veja apêndice 2 para detalhes sobre a utilização dos programas.

e  $Q_{eqC}$  é devida principalmente ao termo de carga  $\bar{P}_{C(carga)}$ , isto é, esta correlação reflete a variação da carga de Mulliken<sup>70</sup> do carbono. No gráfico 4.5 se observa uma tendência similar com relação aos valores de  $\bar{P}_{C(carga)}$ . O comportamento para as curvas referentes a  $\bar{P}_{C(fluxo\ de\ carga)}$  e  $\bar{P}_{C(overlap)}$  são contudo diferentes, mostrando neste caso uma curvatura oposta àquela observada no gráfico 4.4. Aqui também ocorre uma compensação bastante eficiente entre  $\bar{P}_{C(fluxo\ de\ carga)}$  e  $\bar{P}_{C(overlap)}$ , mantendo-se a soma  $\bar{P}_{C(fluxo\ de\ carga)} + \bar{P}_{C(overlap)}$  praticamente nula.

Para a série de moléculas de clorometanos  $CH_4$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  e  $CCl_4$  os resultados são significativamente diferentes dos obtidos para os fluorometanos. No caso do gráfico 4.4 a curva traçada pelos pontos referentes a  $\bar{P}_{C(fluxo\ de\ carga)}$  apresenta uma grande inclinação positiva, a qual praticamente domina a correlação entre  $\bar{P}_{C(total)}$  e  $Q_{eqC}$ . Esta observação é também válida no caso do gráfico 4.5.

Para os clorometanos, a componente  $\bar{P}_{C(carga)}$  no gráfico 4.4 possui valor negativo e apresenta um leve aumento a medida que o número de átomos de cloro na molécula aumenta, como é esperado considerando as eletronegatividades dos átomos terminais. Neste último caso, a componente  $\bar{P}_{C(overlap)}$  apresenta uma variação muito pequena ao longo da série de clorometanos. No caso do gráfico 4.5 as componentes  $\bar{P}_{C(carga)}$  e  $\bar{P}_{C(overlap)}$  apresentam um comportamento muito diferente daquele anteriormente discutido para o gráfico 4.4. Neste caso, a contribuição de carga do C na molécula de  $CCl_4$  é extremamente elevada e de sinal oposto aos dos outros átomos de clorometanos. Entretanto, as componentes  $\bar{P}_{C(carga)}$  e  $\bar{P}_{C(overlap)}$  se anulam mutuamente, não prejudicando a correlação entre  $\bar{P}_{C(total)}$  e  $Q_{eqC}$ . Note que no gráfico 4.5 a carga de Mulliken para o carbono na molécula de  $CH_2Cl_2$  é mais negativa que o da molécula de  $CH_3Cl$ , o que não é consistente com a intuição química. Para a série de moléculas de clorometanos, a componente de fluxo de carga é que predomina para a determinação da correlação entre  $\bar{P}_{C(total)}$  e  $Q_{eqC}$ . Note também que existe um desvio maior da linearidade na correlação entre  $\bar{P}_{C(total)}$  e  $Q_{eqC}$  para os clorometanos, relativamente aos fluorometanos.

Para o grupo de moléculas de fluorclorometanos  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$  e  $CF_3Cl$  os



resultados nos gráficos 4.4 e 4.5 indicam um aumento na carga de Mulliken do carbono, a qual é parcialmente compensada por uma diminuição na componente de *overlap*. A componente de fluxo de carga permanece aproximadamente constante para esta série de moléculas, com exceção da molécula de CF<sub>3</sub>Cl no gráfico 4.5, onde ocorre uma pequena diminuição em seu valor. Nota-se deste modo que as cargas de Mulliken se apresentam altamente dependentes do conjunto de base, notadamente no caso das moléculas de clorometanos, sendo um caso extremo o da molécula de CCl<sub>4</sub>. Os fluxos de carga calculados também mostram esta forte dependência do conjunto de base, contudo em menor grau (veja tabela 4.3). As cargas de Mulliken calculadas utilizando MP2/6-311++G(3d,3p) são mais positivas do que as calculadas com MP2/6-31G(d,p) (uma exceção é a molécula de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Os fluxos de carga calculados com MP2/6-311++G(3d,3p) são em geral menores do que aqueles calculados com MP2/6-31G(d,p). Observe também que a soma das componentes de fluxo de carga e *overlap* calculadas com MP2/6-31G(d,p) aumenta na série de moléculas de fluorometanos (CH<sub>4</sub> até o CF<sub>4</sub>). Contudo, um comportamento oposto é observado quando a análise é realizada utilizando MP2/6-311++G(3d,3p). A razão para estas anomalias é possivelmente relacionada com limitações da própria definição das cargas de Mulliken<sup>70,71</sup>

$$q_A = \sum_i n_i \left[ \sum_m \left( c_{im}^2 + \sum_{B,n} c_{im} c_{in} S_{mn} \right) \right] \quad (4.5)$$

onde  $q_A$  é a carga sobre o átomo  $A$ ,  $n_i$  é o número de elétrons no orbital molecular  $i$ ,  $c_{im}$  e  $c_{in}$  são os coeficientes dos orbitais atômicos  $m$  e  $n$  sobre os átomos  $A$  e  $B$ , respectivamente, no orbital molecular  $i$  e  $S_{mn}$  é a integral de *overlap* entre os orbitais  $m$  e  $n$ . A definição das cargas de Mulliken apresenta uma séria arbitrariedade em sua definição que é relacionada à igual divisão da população de *overlap* entre os átomos envolvidos numa ligação química. Na literatura<sup>48,72</sup> há muitos exemplos que mostram que as cargas de Mulliken são extremamente dependentes do conjunto de base, em especial nos casos em que conjuntos de base bastante estendidos são utilizados. A razão da alta variabilidade das cargas de Mulliken, e possivelmente dos fluxos de carga, está possivelmente relacionada com a presença de funções difusas no conjunto de base

6-311++G(3d,3p), ausentes em 6-31G(d,p). Este efeito foi também observado por Wiberg et al.<sup>48</sup> para o isobuteno. As cargas de Mulliken são, em geral, caracterizadas por refletir mais as características do conjunto de base utilizado no cálculo do que o ambiente químico do átomo na molécula em estudo. Apesar de sua grande popularidade, a análise populacional de Mulliken possui portanto a limitação de ser obtida para um dado conjunto de base, tornando de certo modo ambígua a comparação de resultados empregando diferentes conjuntos de base. Não podemos portanto decidir qual dos dois conjuntos de base utilizados fornecem resultados que estão representando corretamente as componentes da análise CCFO das moléculas de halometanos.

Estes resultados mostram que a utilização das análises CCFO para efetuar interpretações de intensidades vibracionais e tensores polares é satisfatória para verificar tendências em alguns casos, contudo os resultados obtidos destas análises têm sua confiabilidade comprometida, devido à variabilidade elevada com relação ao conjunto de base.

Acreditamos que uma possível solução para estas limitações seria a formulação de um novo método para partição do tensor polar que não envolvesse o uso de cargas atômicas definidas em termos de populações orbitais.

	$Q_{eqc}$	$\bar{P}_C$ (total)	$\bar{P}_C$ (carga)	$\bar{P}_C$ (fluxo de carga)	$\bar{P}_C$ (overlap)	$\bar{P}_C$ (f.c.+ov.)
CH <sub>4</sub>	-0.54	0.00	-0.47	0.35	0.12	0.47
		-0.01	-0.25	0.24	0.00	0.24
CH <sub>3</sub> F	0.09	0.60	0.03	0.54	0.02	0.56
		0.55	0.45	0.54	-0.44	0.10
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0.65	1.15	0.44	0.88	-0.17	0.71
		1.09	1.02	0.90	-0.83	0.07
CHF <sub>3</sub>	1.15	1.62	0.76	1.28	-0.42	0.86
		1.58	1.51	1.15	-1.08	0.07
CF <sub>4</sub>	1.59	2.04	1.06	1.66	-0.69	0.97
		2.04	2.09	1.17	-1.22	-0.05
CH <sub>3</sub> Cl	-0.05	0.30	-0.40	0.54	0.16	0.70
		0.27	-0.33	0.25	0.36	0.61
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.31	0.65	-0.36	0.84	0.17	1.01
		0.58	-0.46	0.48	0.56	1.04
CHCl <sub>3</sub>	0.59	1.00	-0.35	1.21	0.14	1.35
		0.89	-0.27	0.82	0.34	1.16
CCl <sub>4</sub>	0.81	1.33	-0.35	1.62	0.07	1.69
		1.19	1.28	1.41	-1.49	-0.08
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.17	1.80	0.40	1.68	-0.28	1.4
		1.67	0.78	1.54	-0.66	0.88
CFCl <sub>3</sub>	0.99	1.59	0.04	1.64	-0.09	1.55
		1.44	0.43	1.48	-0.47	1.01
CF <sub>3</sub> Cl	1.35	1.94	0.73	1.68	-0.47	1.21
		1.86	1.41	1.41	-0.96	0.45

Tabela 4.3) Tensor polar total e componentes de sua partição em carga, fluxo de carga e overlap, calculados com funções de onda *ab initio*. Nos pares de dados desta tabela os superiores correspondem a cálculos MP2/6-31G(d,p) e os inferiores MP2/6-311++G(3d,3p). Em unidades de elétrons, e.

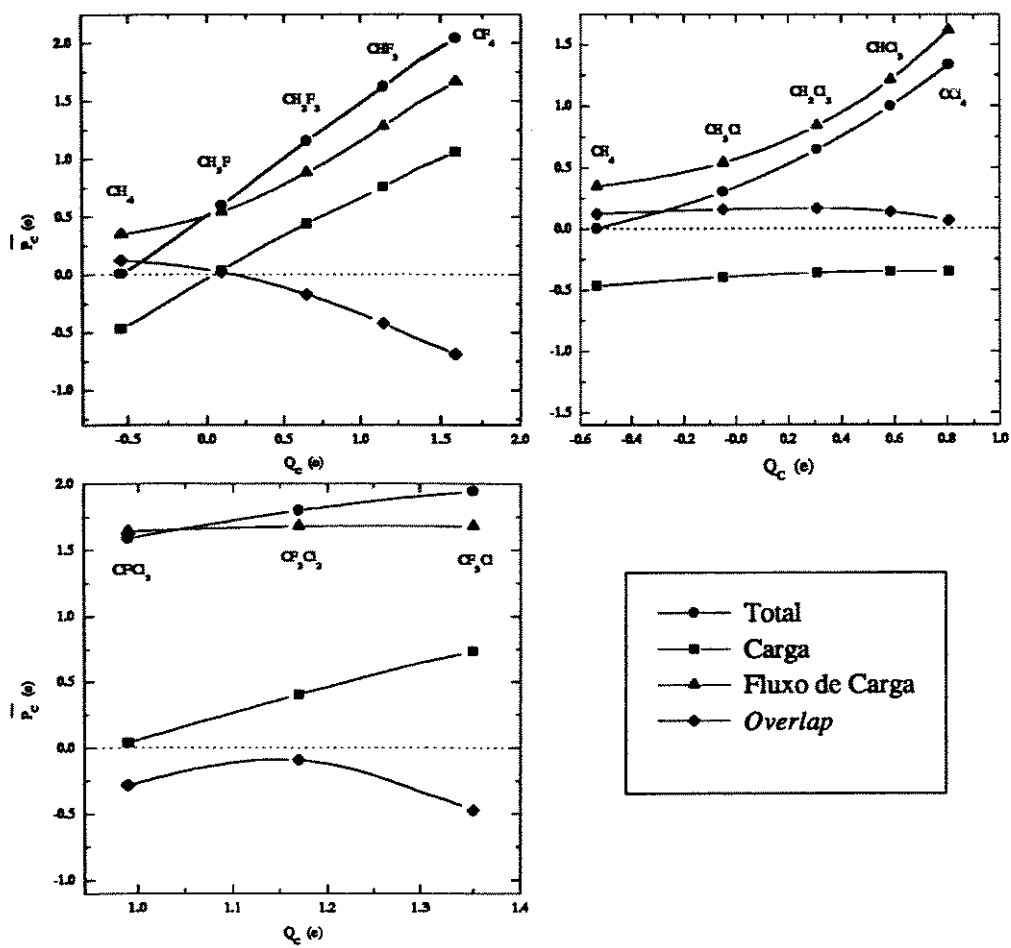


Gráfico 4.4) Análise CCFO de halometanos utilizando MP2/6-31G(d,p).

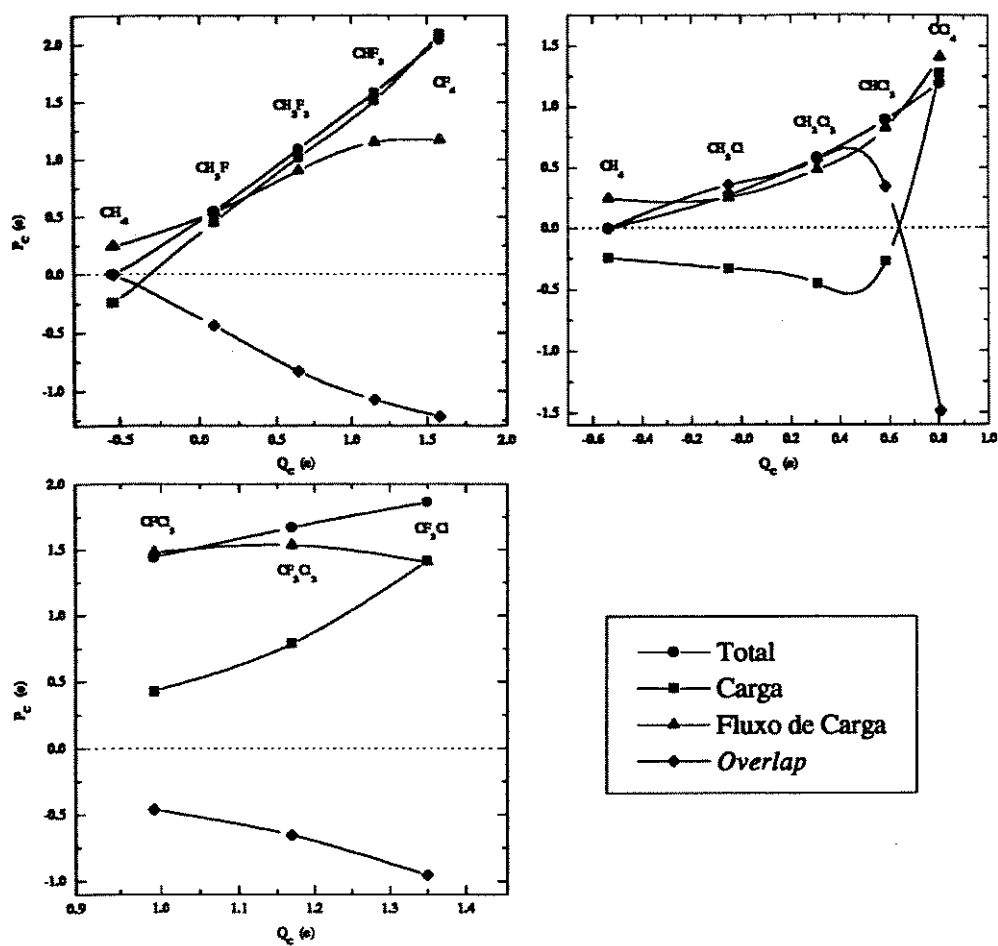


Gráfico 4.5) Análise CCFO de halometanos utilizando MP2/6-311++G(3d,3p).

### 4.3) A derivada dipolar média como uma medida de carga atômica

Recentemente, Cioslowski<sup>73-75</sup> propôs uma nova análise populacional chamada *análise populacional GAPT (Generalized Atomic Polar Tensor)* onde considera  $\bar{P}_\alpha$  como uma medida de carga pontual do átomo  $\alpha$ . Seu estudo mostrou que os valores de  $\bar{P}_\alpha$  possuem uma série de requisitos básicos necessários para representar corretamente cargas atômicas

- A grandeza  $\bar{P}_\alpha$  é medida em unidades de elétrons, o que significa que  $\bar{P}_\alpha$  possui a mesma unidade de carga elétrica.
- As cargas são invariantes com respeito à rotação e translação da molécula, o que é uma propriedade de todas invariantes tensoriais.
- A soma de todas as cargas atômicas resulta na carga total da molécula. Note que a carga efetiva não possui esta propriedade, apesar dela também ser medida em elétrons.
- Estas cargas refletem a simetria da molécula, como consequência também das propriedades das invariantes tensoriais.

Uma vantagem importante observada por Cioslowski das cargas definidas como  $\bar{P}_\alpha$  é a invariabilidade elevada em relação ao conjunto de base e inclusão ou não de correção para correlação eletrônica, quando comparado, por exemplo, com as cargas de Mulliken. Isto é também confirmado nos estudos efetuados no presente trabalho com as moléculas de halometanos (tabela 3.2). Outra vantagem de  $\bar{P}_\alpha$  verificada por Cioslowski é sua convergência para um valor bem definido quando o conjunto de base tende à completeza. Esta característica não é compartilhada, em geral, por análises populacionais como a de Mulliken.

Como foi mostrado no item 4.1,  $\bar{P}_\alpha$  possui a propriedade de se correlacionar bem com as cargas calculadas utilizando eletronegatividades atômicas, pelo menos para o grupo de moléculas estudado. Deste modo, a interpretação de  $\bar{P}_\alpha$  como uma medida de carga é

razoável dentro da intuição química. Contudo, considerando-se o modelo de partição do tensor polar discutido em 1.3, rigorosamente  $\bar{P}_\alpha$  não representa exatamente a carga do átomo  $\alpha$ , pois se tem componentes de fluxos de carga incluídos em  $\bar{P}_{\alpha (total)}$ . Estas componentes se encontram presentes nos termos de carga e *overlap* do modelo CCFO e portanto não podem ser identificadas como cargas atômicas.

$$\bar{P}_{\alpha (total)} = \bar{P}_{\alpha (carga)} + (\bar{P}_{\alpha (fluxo\ de\ carga)} + \bar{P}_{\alpha (overlap)}) \quad (4.6)$$

Caso o segundo termo na equação acima for aproximadamente constante dentro de uma ampla gama de moléculas, poderíamos interpretar  $\bar{P}_\alpha$  como uma carga de Mulliken corrigida. Note na tabela 4.3 que de maneira geral isso não ocorre, uma vez que a contribuição  $\bar{P}_{\alpha (fluxo\ de\ carga)} + \bar{P}_{\alpha (overlap)}$  não assume um valor constante. Não existe portanto garantia que as componentes de fluxo de carga presentes em  $\bar{P}_{\alpha (total)}$  permaneçam constantes para uma molécula genérica, de modo que a interpretação da derivada dipolar média como uma medida de carga atômica carece de uma justificativa teórica no contexto do modelo CCFO. Deve-se salientar que o valor esperado do momento dipolar também é uma soma de contribuições de carga, dipolo atômico e dipolo homopolar.

Uma inconveniência relacionada à análise populacional *GAPT* é o fato das cargas calculadas a nível HF com conjuntos de base modestos geralmente serem consideravelmente diferentes dos valores experimentais das derivadas dipolares médias.<sup>76,77</sup>

## Capítulo 5

### A Carga efetiva

#### 5.1) Correlações com eletronegatividades atômicas

Nesta etapa do trabalho investigamos as correlações envolvendo cargas efetivas e eletronegatividades atômicas de Mulliken para um conjunto de moléculas de halometanos se utilizando resultados de cálculos *ab initio* MP2/6-311++G(3d,3p).

Como foi discutido no item 4.1,  $\bar{P}_C$  se apresenta linearmente correlacionado com cargas calculadas com base em eletronegatividades atômicas. De acordo com a equação 1.23 as variáveis  $(\bar{P}_C)^2$  e  $\chi_C^2$  estão vinculadas através do quadrado da anisotropia  $\beta_C^2$ . É esperado que o último termo na equação 1.23 seja pequeno relativamente aos outros. Se esta consideração for válida,  $\chi_C$  também deve apresentar uma correlação linear satisfatória com  $\bar{P}_C$ ,  $Q_{eqC}$  e eletronegatividades atômicas. Isto é confirmado pelos resultados mostrados nos gráficos 5.1 e 5.2, para o caso de  $\bar{P}_C$  e  $Q_{eqC}$ , respectivamente.

As correlações entre os parâmetros  $\chi_\alpha$  (carga efetiva para o átomo terminal) e  $E_\alpha$  (eletronegatividade do átomo terminal) e entre os parâmetros  $\chi_C$  (carga efetiva para o carbono calculada com MP2/6-311++G(3d,3p)) e  $\bar{E}_\alpha$  (eletronegatividade média dos átomos terminais), para as moléculas do conjunto de treinamento, são mostradas nos gráficos 5.3 e 5.4, respectivamente.

O gráfico 5.3 e tabela 5.1 mostram uma dispersão pequena para os valores de  $\chi_H$ ,  $\chi_F$  e  $\chi_{Cl}$  para as diferentes moléculas estudadas, o que é refletido no pequeno valor do desvio padrão destas quantidades em relação aos valores médios.

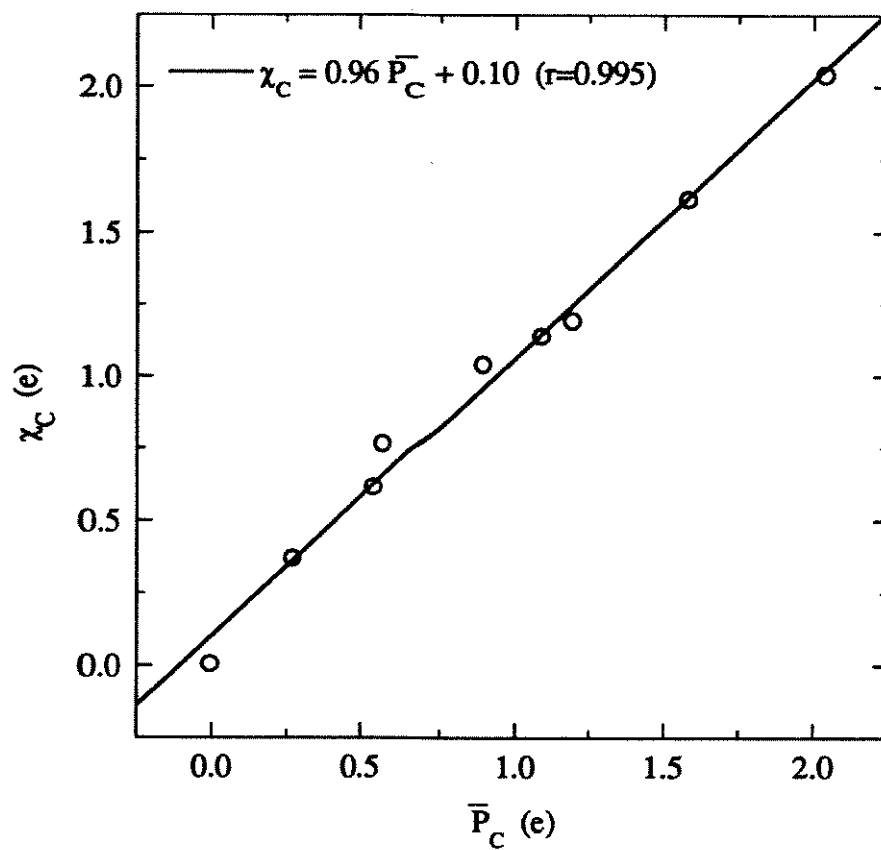
Este último resultado indica que as cargas efetivas para os substituintes são aproximadamente constantes para as moléculas do conjunto de treinamento, isto é, a carga efetiva nestes átomos não dependem significativamente do ambiente em que este átomo se encontra na molécula, mas sim de sua própria eletronegatividade. Este resultado é



consistente com a alta transferibilidade das derivadas dipolares médias dos átomos terminais nestas moléculas (item 4.1). Ao contrário de  $\chi_{\alpha}$ ,  $\chi_C$  varia significativamente de uma molécula para outra, como se verifica no gráfico 5.4, o qual mostra uma boa correlação linear entre a eletronegatividade média dos átomos terminais e a carga efetiva para o carbono ( $r = 0.984$ ). Deste modo, conclui-se que no caso dos átomos de carbono, as cargas efetivas dependem fortemente do ambiente no qual este átomo se encontra na molécula. Person e KuBulat<sup>78</sup> também encontraram estas regularidades estudando uma variedade de moléculas orgânicas, notando que a carga efetiva para o átomo de hidrogênio ligado a um átomo X é bastante transferível entre as ligações H-X nas várias moléculas. Estes autores verificaram também que as cargas efetivas para os átomos centrais variam com a natureza dos grupos ligados a ele. Recentemente, Cioslowski e Nanayakkara<sup>79</sup> propuseram uma metodologia que faz uso da densidade eletrônica para o cálculo de similaridade molecular. Um estudo efetuado por estes autores com as moléculas de fluorometanos (incluindo CH<sub>4</sub>) indicam índices de similaridade maiores que 0.95 para os hidrogênios e 0.99 para os átomos de flúor\*. Para os átomos de carbono foi encontrada uma baixa similaridade. Estes resultados são portanto concordantes com os comportamentos das invariantes tensoriais estudados aqui. Estas observações sugerem que a carga efetiva é um invariante sensível ao tipo de átomo e ao ambiente químico deste na molécula, o qual pode ser racionalizado através das eletronegatividades atômicas.

---

\*Um índice de 1.00 corresponde a 100% de similaridade.



**Gráfico 5.1) Correlação entre as invariantes derivada dipolar média e carga atômica efetiva para os átomos de carbono calculadas utilizando MP2/6-311++G(3d,3p).**

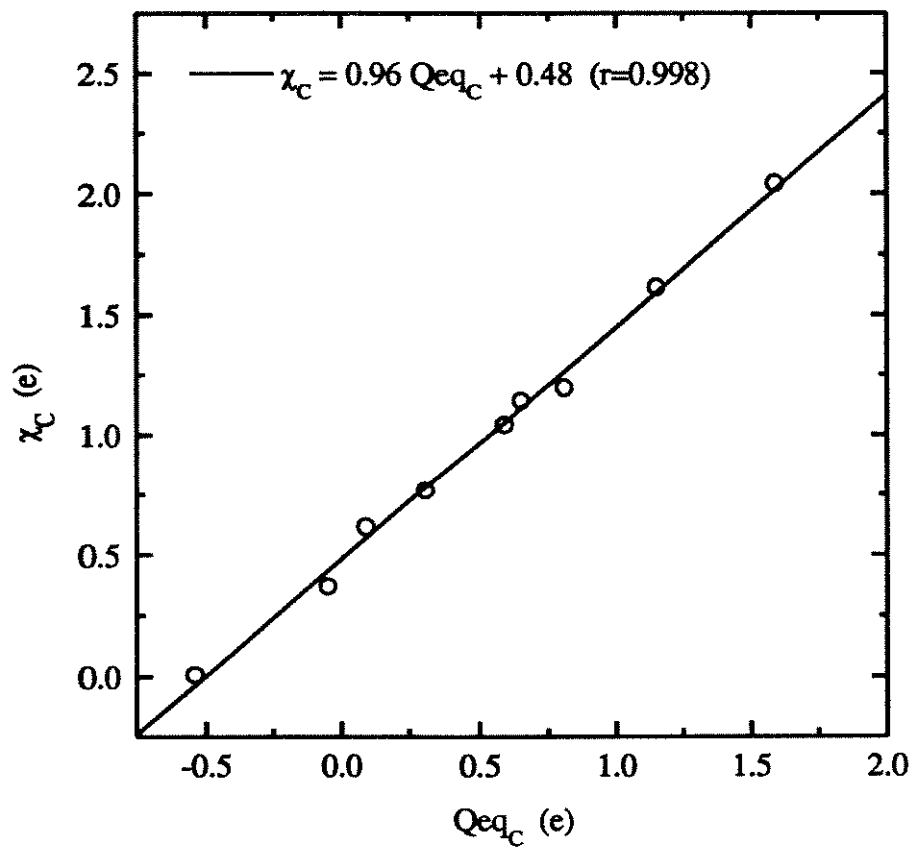


Gráfico 5.2) Correlação entre cargas para os átomos de carbono calculadas segundo o método da equilibrção de cargas e as cargas efetivas obtidas de cálculos MP2/6-311++G(3d,3p).

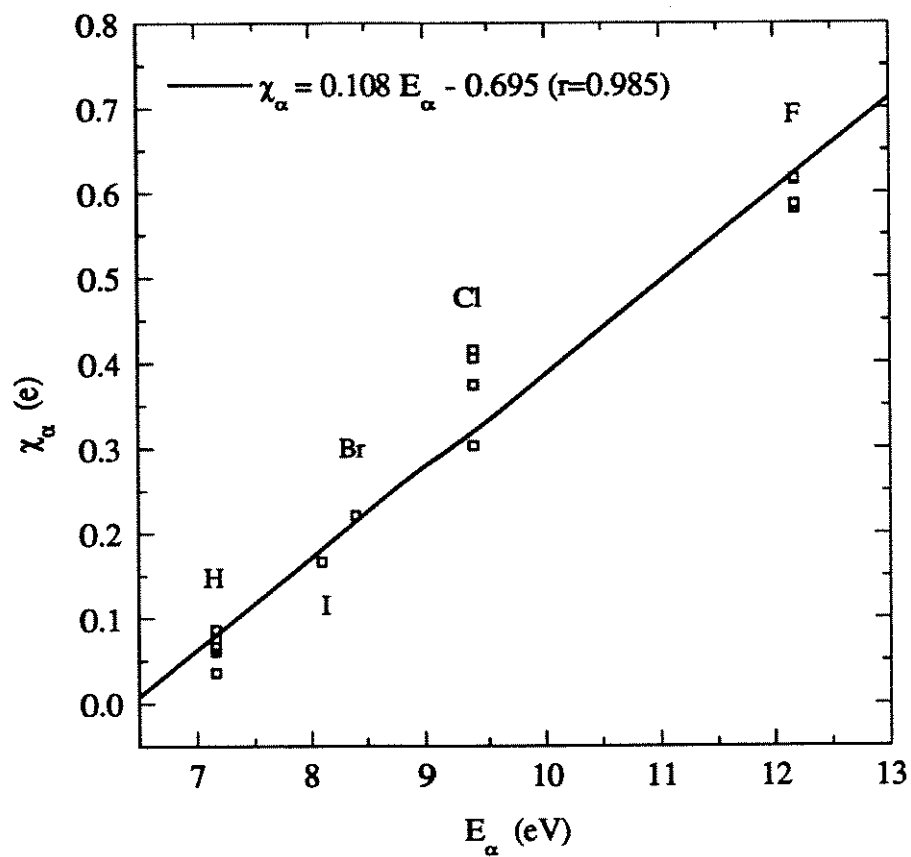


Gráfico 5.3) Cargas efetivas dos átomos terminais calc. com MP2/6-311++G(3d,3p) em relação à eletronegatividade do átomo terminal. Para  $\text{CH}_3\text{I}$  e  $\text{CH}_3\text{Br}$  foram usados dados exp.<sup>67</sup>

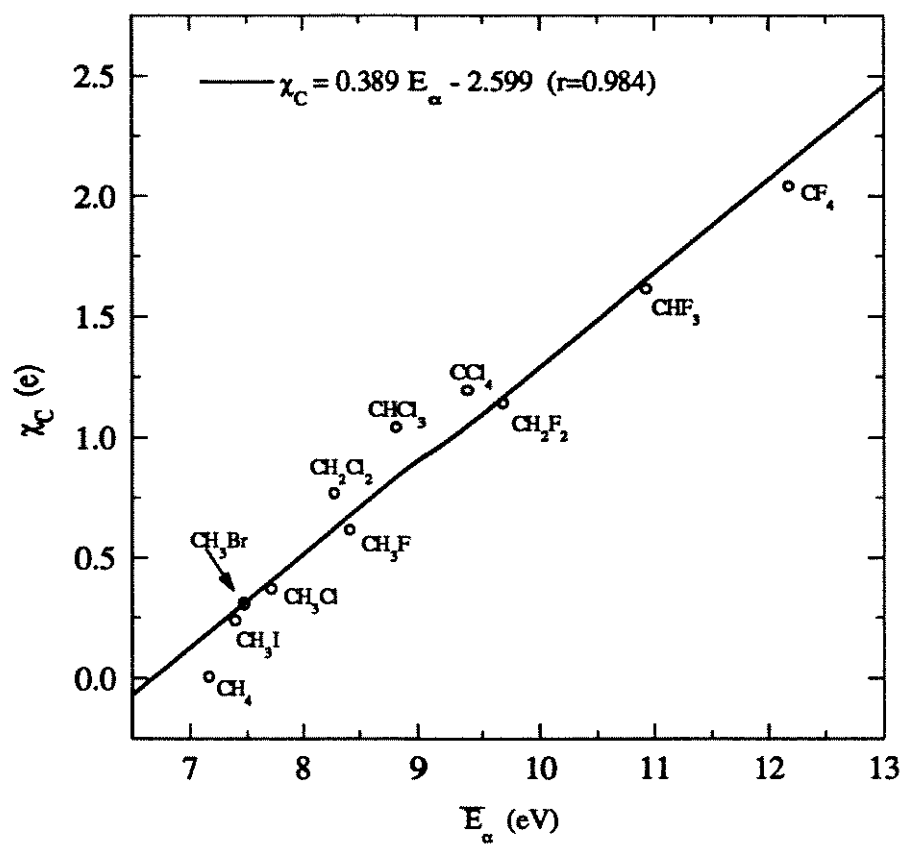


Gráfico 5.4) Cargas efetivas do carbono calc. com MP2/6-311++G(3d,3p) em relação às eletronegatividades médias dos átomos terminais. Para  $\text{CH}_3\text{I}$  e  $\text{CH}_3\text{Br}$  foram usados dados exp.<sup>67</sup>

	$\chi_C$	$\chi_H$	$\chi_F$	$\chi_{Cl}$	$\chi_{Br}$	$\chi_I$
CH <sub>4</sub>	0.005	0.086				
CH <sub>3</sub> F	0.615	0.087	0.580			
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.141	0.072	0.614			
CHF <sub>3</sub>	1.614	0.036	0.616			
CF <sub>4</sub>	2.040		0.586			
CH <sub>3</sub> Cl	0.370	0.072		0.303		
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.766	0.061		0.374		
CHCl <sub>3</sub>	1.041	0.0648		0.405		
CCl <sub>4</sub>	1.194			0.415		
CH <sub>3</sub> I	0.239	0.071			0.221	
CH <sub>3</sub> Br	0.304	0.076				0.167
Média		0.072	0.599	0.374		
Desvio padrão		0.009	0.019	0.051		

**Tabela 5.1) Cargas efetivas calculadas utilizando MP2/6-311++G(3d,3p). Em unidades de elétrons, e. Para as moléculas de CH<sub>3</sub>I e CH<sub>3</sub>Br se utilizou dados experimentais da ref. 67.**

## 5.2) Um modelo para previsão de somas de intensidades

As equações de reta obtidas por regressão linear dos dados relativos às correlações envolvendo cargas efetivas e eletronegatividades discutidas em 5.1

$$\chi_{\alpha} = 0.108 E_{\alpha} - 0.695 \quad (5.1)$$

$$\chi_{C} = 0.389 \bar{E}_{\alpha} - 2.599 \quad (5.2)$$

mais a regra da soma de intensidades (equação 1.24) foram utilizadas para estabelecer um modelo para previsão de somas de intensidades vibracionais +  $\Omega$ . Este modelo, originalmente proposto por Neto et al.<sup>45</sup>, foi testado no presente trabalho com a utilização de um maior número de moléculas nos conjuntos de treinamento e teste do que as tratadas por estes últimos autores. Isso foi possível devido à utilização de cálculos *ab initio* para previsão de somas de intensidades. O modelo foi calibrado se utilizando um total de 11 moléculas (conjunto de treinamento) e testado num conjunto de 29 moléculas (conjunto de teste) que possuem dados de cargas efetivas experimentais e/ou calculados se utilizando funções de onda *ab initio*. Os resultados são mostrados nas tabelas 5.2, 5.3 e 5.4.

Para a grande maioria das moléculas a concordância entre os resultados obtidos por este modelo e os experimentais é bastante satisfatória. Para o conjunto de treinamento, o desvio médio quadrático (RMS) e o desvio médio quadrático relativo (RRMS) para a soma de intensidades calculadas pelo modelo apresentam valores inferiores àqueles que são obtidos pelos cálculos *ab initio* MP2/6-311++G(3d,3p). Os resultados de RMS e RRMS para as moléculas do conjunto de teste são cerca de duas vezes maiores do que os desvios correspondentes para as somas de intensidades calculadas pelo modelo no conjunto de treinamento. Contudo, o valor de RRMS para o conjunto de teste não difere significativamente daquele para as somas de intensidades obtidas de cálculos *ab initio* no conjunto de treinamento. O gráfico 5.5 mostra os resultados constantes das tabelas 5.2 e 5.3, onde se pode visualizar um espalhamento bastante uniforme dos pontos com relação à reta correspondente a valores idênticos às duas coordenadas. Isto indica que este modelo para previsão de somas de intensidades não possui nenhuma tendência nítida de superestimação ou subestimação dos valores calculados, como ocorre geralmente com as somas de intensidades calculadas utilizando funções de onda *ab initio*, onde ocorre

geralmente uma superestimação sistemática nos valores calculados (veja gráfico 3.1).

Note que para algumas moléculas como CHFCIBr os desvios são significativamente elevados. Uma das possíveis razões para estes desvios elevados é a falha do modelo para estas moléculas. Contudo, deve-se considerar também que possíveis desvios nas medidas experimentais de intensidades podem contribuir para uma maior discordância no caso destas moléculas.

Foram realizados cálculos *ab initio* MP2/6-311++G(3d,3p) para o seguinte conjunto de três moléculas de halometanos ainda não estudadas e que não possuem dados completos de intensidades vibracionais: CH<sub>2</sub>ClF, CHCl<sub>2</sub>F e CHClF<sub>2</sub>. Os resultados destes últimos cálculos foram usados para verificar o poder de previsão do modelo para estas moléculas. As intensidades integradas calculadas pelo modelo para estas 3 moléculas se encontram em excelente concordância com os resultados de cálculos *ab initio*, o que sugere a validade do modelo para estes halometanos. Isto é de certo modo esperado, considerando que a estrutura destas moléculas é bastante semelhante às dos halometanos do conjunto de treinamento.

Neste trabalho, foi também avaliada a viabilidade da extensão do modelo para previsão de eletronegatividades para algumas moléculas de etanos substituídos. Para isso foi utilizado o conceito de eletronegatividade de grupo de Huheey.<sup>32</sup> De acordo com este conceito, a eletronegatividade de um grupo de átomos, por exemplo CH<sub>3</sub>, não é a eletronegatividade do carbono sp<sup>3</sup> não ligado, mas sim a eletronegatividade deste átomo ajustada ao ambiente dos 3 átomos de hidrogênio.\* As eletronegatividades dos grupos CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> e CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foram calculadas segundo o procedimento de Huheey, obtendo-se os valores constantes da tabela 5.4. Estes dados foram utilizados para calcular as cargas efetivas correspondentes utilizando a equação 5.1. O cálculo de intensidades integradas através do modelo para os etanos substituídos CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>ClCF<sub>2</sub>Cl e CFCl<sub>2</sub>CFCl<sub>2</sub> fornecem valores satisfatórios. Apesar do sucesso verificado no caso destas últimas moléculas, acreditamos que a aplicabilidade deste modelo para o cálculo de somas de intensidades deve ser restringida às moléculas estruturalmente similares às do conjunto de treinamento.

---

\*Para detalhes sobre o cálculo de eletronegatividades de grupos veja ref. 32.



Grupo $\alpha$	$E_{\alpha}$ (eV)	$\chi_{\alpha}$ (e)	$\bar{A}_{\alpha}$ (km.mol <sup>-1</sup> )
H	7.17	0.0794	18.3
D	7.17	0.0794	9.22
F	12.18	0.620	59.2
Cl	9.38	0.318	8.34
Br	8.40	0.212	1.65
I	8.10	0.180	0.75
-CH <sub>3</sub>	7.37	0.101	1.98
-CF <sub>3</sub>	10.90	0.482	9.85
-CF <sub>2</sub> Cl	10.16	0.402	5.53

Tabela 5.4) Eletronegatividades de Mulliken, cargas efetivas e cargas efetivas quadradas ponderadas pela massa calculadas pelo modelo para os átomos terminais.

Molécula	$E_C$ (eV)	$\chi_C$ (e) Modelo	$\Sigma A_i + \Omega$ Modelo (km/mol)	$\Sigma A_i + \Omega$ Exp. (km/mol)	$\Sigma A_i + \Omega$ <i>ab initio</i> (km/mol)	$\Delta$ abs. (km/mol)	$\Delta\%$
CH <sub>4</sub>	7.17	0.190	82.0	97.3	84.9	15.3	15.7
CH <sub>3</sub> F	8.42	0.676	225.3	207.5	209.9	-17.8	-8.6
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9.68	1.167	486.5	433.5	463.9	-53.0	-12.2
CHF <sub>3</sub>	10.93	1.653	861.2	756.3	813.9	-104.9	-13.9
CF <sub>4</sub>	12.18	2.139	1350.8	1342.8	1225.6	-8.0	-0.6
CH <sub>3</sub> Cl	7.72	0.404	103.0	81.5	85.7	-21.5	-26.4
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.28	0.622	147.5	143.1	187.7	-4.4	-3.1
CHCl <sub>3</sub>	8.83	0.836	213.5	253.9	317.6	40.4	15.9
CCl <sub>4</sub>	9.38	1.050	301.8	322.2	404.9	20.4	6.3
CH <sub>3</sub> Br	7.48	0.311	80.1	73.6		-6.5	-8.8
CH <sub>3</sub> I	7.40	0.280	74.8	58.7		-16.1	-27.4
RMS <sup>(a)</sup>			39.6		58.7		
RRMS <sup>(b)</sup>			0.078		0.105		

Tabela 5.2) Conjunto de treinamento. Os desvios são dos resultados obtidos com o modelo em relação aos dados experimentais. Dados experimentais são da referência 61. (a) Eq. 3.2; (b) Eq. 3.3.

Molécula	$E_c$ (eV)	$\chi_c$ (e) Modelo	$\Sigma A_i + \Omega$ Modelo (km/mol)	$\Sigma A_i + \Omega$ Exp. (km/mol)	$\Sigma A_i + \Omega$ <i>ab initio</i> (km/mol)	$\Delta$ abs. (km/mol)	$\Delta\%$
CFCI <sub>3</sub>	10.08	1.322	509.7	535.7	622.6	26.0	4.9
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.78	1.594	753.7	819.4	852.6	65.7	8.0
CF <sub>3</sub> Cl	11.48	1.867	1034.6	972.5	1061.4	-62.1	-6.4
CH <sub>2</sub> CIF	8.98	0.894	298.7		322.4	23.7	7.3
CHCl <sub>2</sub> F	9.53	1.108	393.1		496.2	103.1	20.8
CHCIF <sub>2</sub>	10.23	1.380	608.8		677.8	69.0	10.2
CF <sub>3</sub> Br	11.24	1.773	944.6	960.7		16.1	1.7
CF <sub>3</sub> I	11.16	1.742	927.2	1063.9		146.7	13.8
CHFCIBr	9.28	1.011	336.4	580.0		243.6	42.0
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	(7.22)	(0.210)	67.6	194.5		126.9	65.2
CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	(11.86)	(2.015)	1166.2	1298.2		132.0	10.2
CF <sub>2</sub> CICF <sub>2</sub> Cl	(10.98)	(1.672)	807.4	953.0		145.6	15.3
CFCl <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl	(10.28)	(1.400)	553.1	491.6		-61.5	-12.5
CD <sub>4</sub>	7.17	0.190	45.7	49.9		4.2	8.5
CH <sub>3</sub> D	7.17	0.190	72.9	86.7		13.8	15.9
CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	7.17	0.190	63.8	73.2		9.39	12.8
CHD <sub>3</sub>	7.17	0.190	54.7	42.6		-12.1	-28.5
CD <sub>3</sub> I	7.40	0.280	47.5	33.7		-13.8	-41.0
CD <sub>3</sub> Br	7.48	0.311	52.9	42.2		-10.7	-25.3
CH <sub>2</sub> DBr	7.48	0.311	71.0	67.6		-3.4	-5.0
CHD <sub>2</sub> Br	7.48	0.311	61.9	62.5		0.6	0.9
CD <sub>3</sub> Cl	7.72	0.404	75.7	57.6		-18.1	-31.5
CD <sub>3</sub> F	8.42	0.676	198.1	191.3		-6.8	-3.6
CDCl <sub>3</sub>	8.83	0.836	204.4	251.3		46.9	18.7
CDF <sub>3</sub>	10.93	1.653	852.1	753.2		-98.9	-13.1
CD <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9.68	1.167	468.4	371.9		-96.5	-26.0
CHDCl <sub>2</sub>	8.28	0.622	138.4	136.6		-1.8	-1.32
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.28	0.622	129.3	133.4		4.07	3.1
CD <sub>3</sub> CD <sub>3</sub>	7.22	0.210	40.4	103.9		63.5	61.1
RMS			81.1				
RRMS			0.147				

Tabela 5.3) Conjunto de teste. Os desvios são dos resultados obtidos com o modelo em relação aos dados experimentais. Dados experimentais da referência 61. Os valores entre parênteses correspondem aos grupos CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl e CFCI<sub>2</sub>.

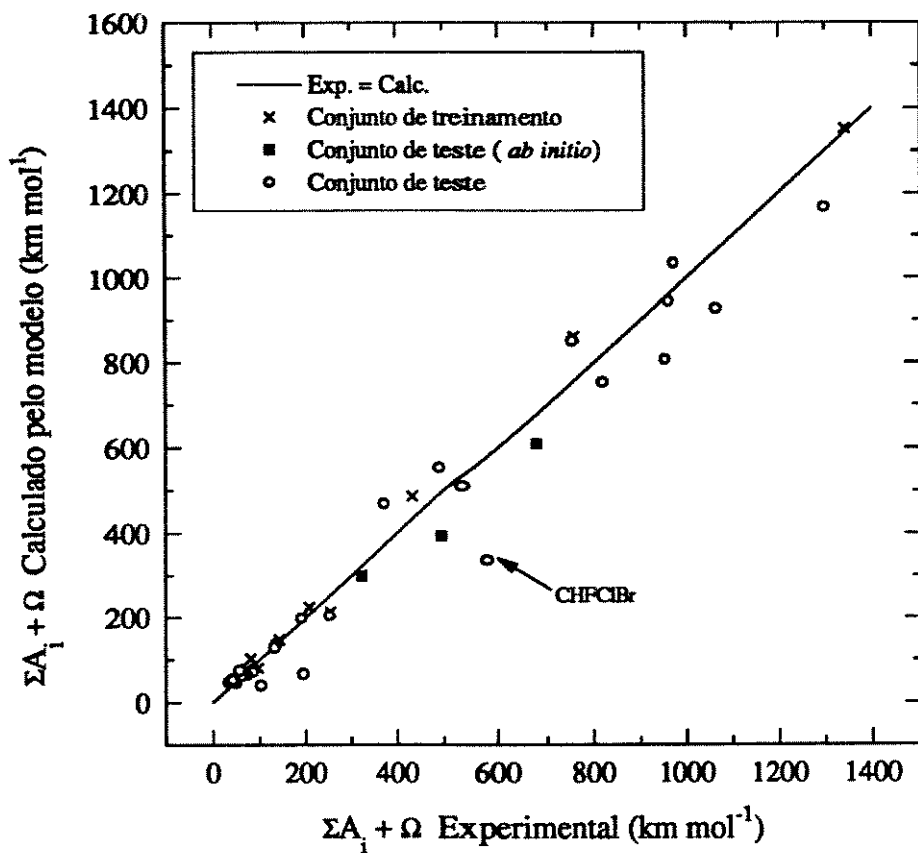


Gráfico 5.5) Somas de intensidades +  $\Omega$  calculadas pelo modelo para as moléculas dos conjuntos de treinamento e teste. A reta traçada corresponde a valores idênticos das duas coordenadas.

### 5.3) Contribuições atômicas para intensidades vibracionais

A partir da regra da soma de intensidades de Crawford (equação 1.24) se identifica a contribuição do  $\alpha^{\text{ésimo}}$  átomo para a intensidade total ( $\Sigma A_i + \Omega$ ) como sendo

$$\bar{A}_\alpha = 974.9 \times 3 \times \frac{\chi_\alpha^2}{m_\alpha} \quad (5.3)$$

onde  $\bar{A}_\alpha$  é conhecido como carga efetiva quadrada ponderada pela massa. Por ser um parâmetro atômico, esta grandeza se torna útil na interpretação de intensidades vibracionais.<sup>78</sup>

De acordo com os resultados discutidos no item 5.1, as cargas efetivas dos átomos terminais são transferíveis entre as moléculas de halometanos, e função somente de suas eletronegatividades. Deste modo, a contribuição dos átomos terminais para a intensidade total é proporcional à sua eletronegatividade e inversamente proporcional à sua massa (tabela 5.2). No caso dos átomos de carbono, espera-se uma contribuição crescente para a intensidade total com um aumento correspondente na média das eletronegatividades dos átomos terminais (tabela 5.5).

Note que na tabela 5.5 há moléculas onde  $\bar{A}_C$  é bastante elevado (>80%). Nestes casos, as eletronegatividades médias dos átomos terminais são sempre elevadas (~10eV), indicando que os átomos de carbono nestas moléculas se encontram em um ambiente onde as separações de carga são grandes. Nestes casos, o tensor polar atômico pode ser aproximado segundo um modelo de cargas pontuais como

$$P_X^\alpha = \begin{bmatrix} q_\alpha & & \\ & q_\alpha & \\ & & q_\alpha \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Esta aproximação pode ser checada considerando que a carga efetiva quadrada ponderada pela massa neste caso se reduz a

$$\bar{A}_\alpha = \frac{q_\alpha^2}{m_\alpha} \quad (5.5)$$

onde  $q_\alpha$  é a carga do átomo  $\alpha$ . No caso das moléculas de  $CX_4$  ( $X=F, Cl$ ) a condição de neutralidade requer que  $q_C = -4q_X$  e portanto  $q_X^2/m_X = q_C^2/16m_X$ . A fração da intensidade total devido ao carbono é então

$$\frac{\bar{A}_C}{\sum_{i=1}^4 \bar{A}_i} = \frac{q_C^2/m_C}{q_C^2/m_C + 4(q_C^2/16m_X)} = \frac{m_X}{m_X + m_C/4} \quad (5.6)$$

o que rende 86% para o  $CF_4$  e 92% para o  $CCl_4$ . Estes resultados estão em boa concordância com os resultados mostrados na tabela 5.5, 83% e 89%, respectivamente. Um argumento similar pode ser utilizado para as outras moléculas que possuem valores elevados de  $\bar{A}_C$ , das quais se destacam  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CF_3I$  e  $CF_3Br$ . Nestes casos, o tensor polar do átomo de carbono é dominado pela contribuição de carga, fazendo com que um modelo de cargas pontuais (equação 5.4) seja uma aproximação razoável.

	$\bar{E}_u$ (eV)	$\Sigma A_i + \Omega$ (km/mol)	$\bar{A}_C$ (km/mol)
CH <sub>4</sub>	7.17	82.0	8.8 (11%)
CH <sub>3</sub> F	8.42	225.3	111.3 (49%)
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9.68	486.5	331.6 (68%)
CHF <sub>3</sub>	10.93	861.2	665.4 (77%)
CF <sub>4</sub>	12.18	1350.8	1114.1 (83%)
CH <sub>3</sub> Cl	7.72	103.0	39.7 (39%)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.28	147.5	94.2 (64%)
CHCl <sub>3</sub>	8.83	213.5	170.2 (80%)
CCl <sub>4</sub>	9.38	301.8	268.5 (89%)
CH <sub>3</sub> Br	7.48	80.1	23.6 (30%)
CH <sub>3</sub> I	7.40	74.8	19.1 (26%)
CFCl <sub>3</sub>	10.08	509.7	425.6 (84%)
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10.78	753.7	618.7 (82%)
CF <sub>3</sub> Cl	11.48	1034.6	848.8 (82%)
CH <sub>2</sub> CIF	8.98	298.7	194.6 (65%)
CHCl <sub>2</sub> F	9.53	393.1	298.9 (76%)
CHCIF <sub>2</sub>	10.23	608.8	463.7 (76%)
CF <sub>3</sub> I	11.16	917.2	738.9 (81%)
CF <sub>3</sub> Br	11.24	944.6	765.5 (81%)

**Tabela 5.5) Contribuições atômicas dos átomos de carbono para a intensidade total. As porcentagens entre parênteses correspondem à fração da intensidade total devida ao carbono.**

## Capítulo 6

### Aplicação do método da equalização de cargas no cálculo de tensores polares atômicos

A principal diferença entre os métodos da equalização de eletronegatividades e da equalização de cargas é que as cargas atômicas calculadas segundo este último são dependentes da geometria molecular ( $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ ), como consequência da presença da integral de Coulomb no último termo da equação 1.39. Utilizando esta propriedade, os tensores polares podem ser calculados através do método das diferenças finitas descrito no capítulo 3, onde os momentos dipolares são calculados como

$$\vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{r}_{\alpha} Q_{\alpha} e q_{\alpha}. \quad (6.1)$$

Para uma dada geometria molecular, os tensores polares calculados segundo este método serão funções unicamente dos parâmetros atômicos eletronegatividades de Mulliken, durezas e os expoentes  $\zeta$  da equação 1.44. Nesta etapa do trabalho, foi avaliada a viabilidade da utilização deste procedimento para o cálculo de tensores polares para um grupo de moléculas diatômicas e halometanos. Os tensores polares foram calculados pelo método de diferenças finitas (equação 3.1) utilizando geometrias experimentais e um incremento em relação à geometria de equilíbrio de 0.01Å. Os resultados para as cargas atômicas e derivadas dipolares são mostrados na tabela 6.1 e gráfico 6.1. As cargas atômicas calculadas pelo método da equalização de cargas apresentam uma concordância relativamente pobre com as cargas calculadas de modo a reproduzir o momento de dipolo experimental, especialmente para as moléculas tipo HX (X=F,Cl,Br,I), além do CO e NO. Contudo, uma correlação satisfatória foi encontrada entre estes dois parâmetros (gráfico 6.1a). As únicas exceções são as moléculas de CO e NO, o que é esperado considerando que o modelo da equalização de cargas não foi formulado levando em consideração moléculas com ligações múltiplas. Para a maioria dos casos as derivadas dipolares calculadas com o método da equalização de cargas não são numericamente concordantes com aqueles calculados com MP2/6-311++G(3d,3p). Contudo, algumas regularidades interessantes são verificadas. Observe na tabela 6.1 que para os halometanos os valores de  $\Delta$  são aproximadamente constantes para os átomos de H ( $\sim -0.2e$ ) e F ( $\sim -0.7e$ ). O gráfico 6.1 mostra também uma excelente correlação entre as derivadas dipolares calculadas e os valores experimentais (quando disponíveis) ou calculados com

funções de onda *ab initio*. As únicas exceções novamente são as moléculas de NO e CO, o que pode ser explicado pelo mesmo argumento anteriormente usado no caso das cargas atômicas. Note também que os pontos correspondentes às moléculas de LiCl e NaF se encontram próximos da reta no gráfico 6.1b, ao contrário do que ocorre no gráfico 6.1a.

Os sinais das derivadas dipolares calculadas pelo método da equilibração de cargas apresentam, na maioria dos casos, concordância com aqueles obtidos experimentalmente ou de cálculos *ab initio*. No caso dos resultados de cálculos *ab initio*, os dois únicos casos de inversão de sinais são as moléculas de CH<sub>4</sub> e CHF<sub>3</sub> para o estiramento CH, onde os valores das derivadas dipolares calculadas com funções de onda *ab initio* são próximos de zero. No caso dos tensores polares obtidos experimentalmente estas derivadas são negativas para todos os halometanos onde os sinais de  $\partial\mu/\partial Q$  foram determinados, salvo a molécula de CHCl<sub>3</sub>.<sup>81</sup>

As derivadas dipolares médias para os átomos de carbono nos halometanos calculadas utilizando o método da equilibração de cargas mostram uma excelente correlação linear com os valores correspondentes calculados com MP2/6-311++G(3d,3p) (gráfico 6.2,  $r=0.992$ ). No caso das cargas efetivas (gráfico 6.3,  $r=0.991$ ) esta correlação é também bastante efetiva. A carga efetiva para o carbono na molécula de metano, calculada pelo método da equilibração de cargas, possui um valor positivo (+0.3e), apresentando uma grande discrepância em relação ao comportamento linear apresentado no gráfico 6.3. Considerando  $\chi_c$  com sinal negativo (-0.3e), esta discrepância desaparece. Esta inversão de sinal pode ser justificada considerando que a escolha de sinal para as cargas efetivas é arbitrário (equação 1.22). As derivadas dipolares médias e cargas efetivas para o carbono nos halometanos também não são numericamente concordantes com os valores correspondentes calculados com MP2/6-311++G(3d,3p), contudo existe para estas duas invariantes uma subestimação sistemática das cargas efetivas e derivadas dipolares médias calculadas com o método da equilibração de cargas.

Os comportamentos das derivadas dipolares médias e cargas efetivas para os átomos terminais calculadas pelo método da equilibração de cargas mostram deficiências significativas (gráficos 6.4 e 6.5, respectivamente). Como foi discutido nos capítulos 4 e 5, as derivadas dipolares médias e cargas efetivas para os átomos terminais em halometanos são aproximadamente constantes entre as moléculas estudadas, segundo dados experimentais e resultados de cálculos *ab initio*. Contudo, os resultados nos gráficos 6.4 e 6.5 mostram uma variação elevada para as duas invariantes calculadas pelo método da equilibração de cargas, especialmente no caso dos átomos de F e Cl. Esta variação possui contudo uma regularidade, sendo as derivadas dipolares médias e cargas efetivas aproximadamente proporcionais às cargas dos átomos terminais ( $Q_{eq\alpha}$ ).

Possivelmente, uma das razões para a falha do método da equilibração de cargas



em reproduzir as invariantes tensoriais e as derivadas dipolares está relacionada com o negligenciamento das contribuições de *overlap*, uma vez que os tensores polares calculados incluem somente as componentes de carga e fluxo de carga. Esta contribuição de *overlap* é reconhecidamente importante em sistemas como os halometanos contendo os átomos de F e Cl, como consequência da presença de pares de elétrons isolados nestes átomos.<sup>14</sup>

Foi observado que o método da equilibração de cargas, em geral, não resulta em cargas que reproduzem satisfatoriamente o momento dipolar experimental para as moléculas de halometanos, o que se deve possivelmente ao fato deste método ter sido originalmente parametrizado utilizando um conjunto de treinamento composto unicamente de haletos metálicos.<sup>34</sup> Foi efetuada uma tentativa de reparametrização do método da equilibração de cargas utilizando um conjunto de treinamento composto pelas moléculas de halometanos CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CFCI<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub>Cl. Com esta finalidade foi utilizado o procedimento simplex modificado para minimização das somas dos quadrados das diferenças entre os momentos dipolares experimentais e calculados pelo método da equilibração de cargas. Como a maioria das moléculas do conjunto de treinamento possuem átomos de H, foi necessário introduzir uma pequena modificação no método da equilibração de cargas se removendo o procedimento autoconsistente de cálculo de  $Q_{eq_H}$ . Quando esta reparametrização foi tentada através do expoente  $\zeta$  na equação 1.44, a maioria dos valores dos parâmetros resultantes assumiram valores inaceitavelmente elevados. Foi realizada uma segunda tentativa de reparametrização considerando uma modificação na expressão para o cálculo de eletronegatividades ajustada ao ambiente molecular (equação 1.39) onde se utilizou eletronegatividades e durezas corrigidas segundo a proposta de Mortier et al.<sup>29</sup>

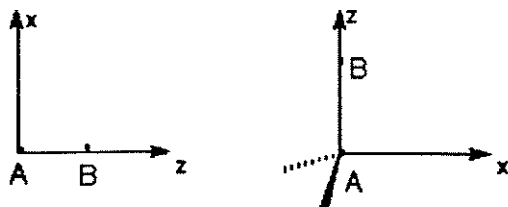
$$\begin{aligned}\chi_A^{corr} &= \chi_A^M + \Delta\chi_A \\ \eta_A^{corr} &= \eta_A + \Delta\eta_A\end{aligned}\quad (6.2)$$

Nesta segunda reparametrização foram otimizados os parâmetros  $\Delta\chi_A$  e  $\Delta\eta_A$ , mantendo-se os valores de  $\zeta$  constantes e iguais aos valores fornecidos por Rappé e Goddard<sup>34</sup>. As cargas obtidas após esta reparametrização reproduziram satisfatoriamente os momentos dipolares experimentais, contudo estas cargas se tornaram inaceitáveis.

O comportamento deficiente das cargas efetivas dos átomos terminais inviabiliza a formulação de um modelo para cálculo de somas de intensidades baseada no método da equilibração de cargas. Analogamente ao caso dos momentos dipolares, foi também tentado um ajuste para as somas de intensidades, obtendo-se resultados discordantes dos experimentais, tanto no caso do ajuste do expoente  $\zeta$  quanto no caso do ajuste dos parâmetros  $\Delta\chi_A$  e  $\Delta\eta_A$ .

	$Q_{eq}^{(a)}$	$q_{exp.}^{(b)}$	$(\partial\mu_f/\partial z)_{calc}^{(c)}$	$(\partial\mu_f/\partial z)_{exp}^{(d)}$	$(\partial\mu_f/\partial z)_{ab\ initio}^{(e)}$	$\Delta^{(f)}$
<u>Na</u> Cl	+0.766	+0.791	+0.645	+0.949	+0.877	+0.304
<u>Li</u> F	+0.791	+0.837	+0.666	+0.908	+0.895	+0.243
<u>Li</u> Cl	+0.939	+0.730	+0.560	+1.001		+0.441
<u>Na</u> F	+0.665	+0.878	+0.622	+0.910		+0.288
<u>K</u> Cl	+0.775	+0.799	+0.725	+1.074		+0.349
<u>CO</u>	+0.445	-0.022	+0.226	+0.729		+0.503
<u>NO</u>	+0.206	-0.029	+0.109	+0.512		+0.403
<u>H</u> F	+0.457	+0.415	+0.321	+0.317	+0.334	-0.004
<u>H</u> Cl	+0.314	+0.179	+0.251	+0.193	+0.223	-0.058
<u>H</u> Br	+0.253	+0.121	+0.218	+0.100		-0.118
<u>H</u> I	+0.183	+0.055	+0.165	-0.011		-0.176
<u>H</u> -CH <sub>3</sub>	+0.134		+0.088		-0.120	-0.21 (H)
<u>F</u> -CH <sub>3</sub>	-0.548		-0.260		-0.916	-0.66 (F)
<u>F</u> -CF <sub>3</sub>	-0.388		-0.178		-0.918	-0.74 (F)
<u>H</u> -CF <sub>3</sub>	+0.158		+0.153		-0.060	-0.21 (H)
<u>H</u> -CCl <sub>3</sub>	+0.164		+0.221		+0.053	-0.17 (H)
<u>Cl</u> -CCl <sub>3</sub>	-0.202		-0.225		-0.707	-0.48 (Cl)
<u>Cl</u> -CH <sub>3</sub>	-0.431		-0.169		-0.460	-0.29 (Cl)

Tabela 6.1) (a) Cargas atômicas e (c) derivadas dipolares calculadas pelo método da equibração de cargas. Unidades de elétrons, e. (b) Cargas para reproduzir o momento de dipolo experimental. (c)  $\partial\mu_f/\partial z = Qeq_B + (\partial Qeq_B/\partial r_{AB})r_{AB}$ . (d) Ref. 39. (e) MP2/6-311++G(3d,3p). (f)  $\Delta = exp. - calc.$  ou  $\Delta = exp. - ab\ initio$ .



O átomo B na figura acima se encontra ao longo do eixo z positivo e corresponde ao átomo sublinhado na tabela. O átomo A corresponde ao carbono nos halometanos e ao segundo átomo nas moléculas diatômicas.

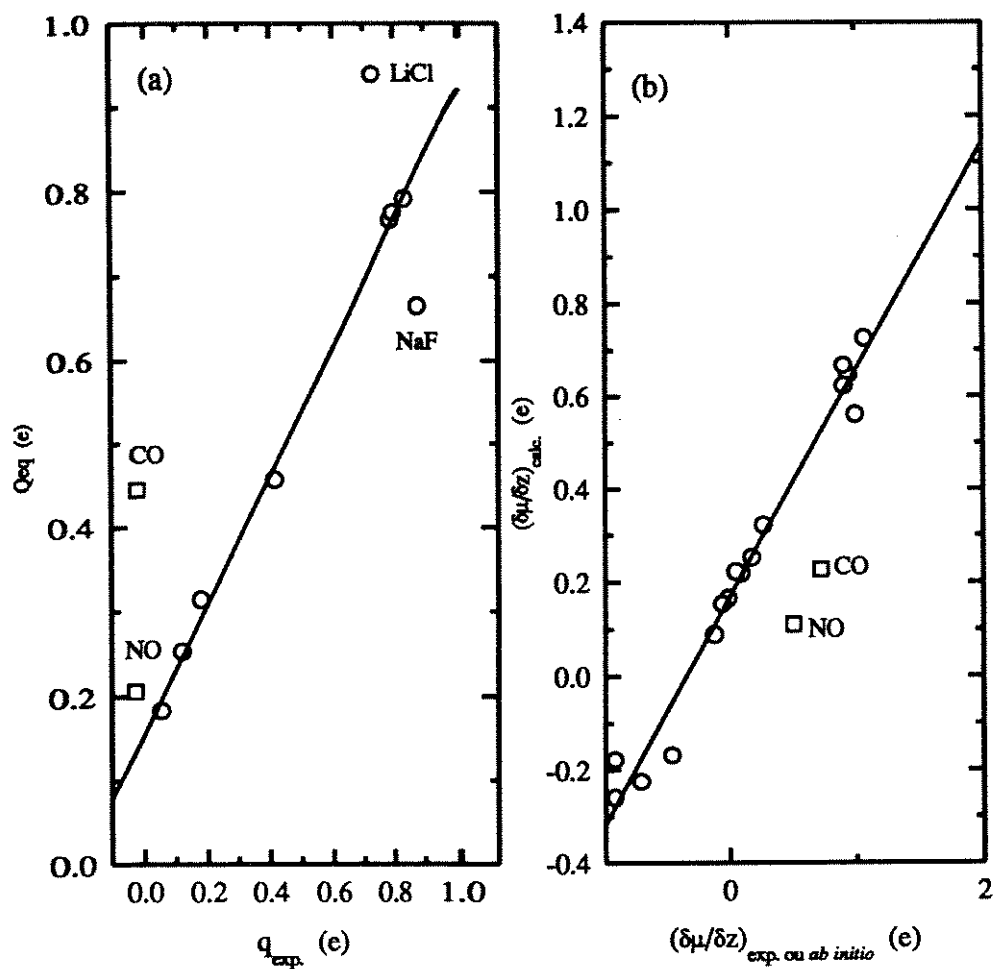


Gráfico 6.1) Correlação das cargas atômicas e derivadas dipolares calc. pelo método da equilibrção de cargas com os valores exp. ou calc com MP2/6-311++G(3d,3p). As moléculas de CO e NO não foram incluídas nos ajustes das retas.

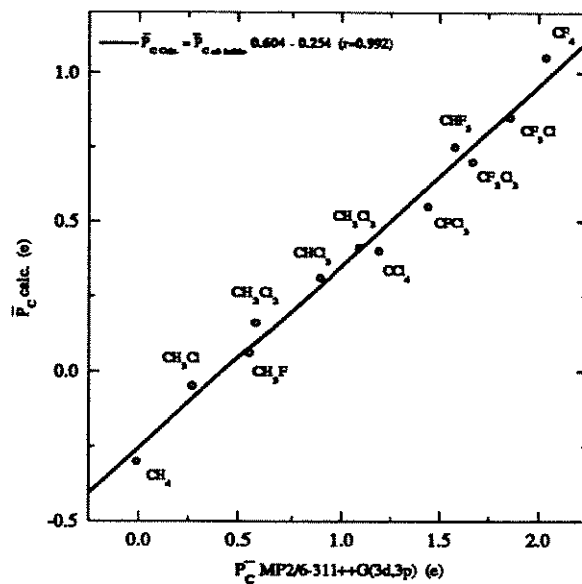


Gráfico 6.2) Correlação entre as derivadas dipolares médias para os átomos de C calc. pelo método da equilibração de cargas e os valores correspondentes calc. com MP2/6-311++G(3d,3p).

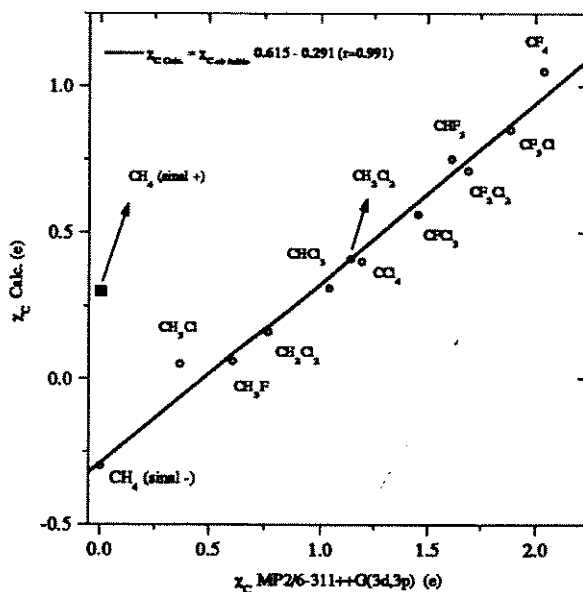


Gráfico 6.3) Correlação entre as cargas efetivas para os átomos de C calc. pelo método da equilibração de cargas e os valores correspondentes calc. com MP2/6-311++G(3d,3p).

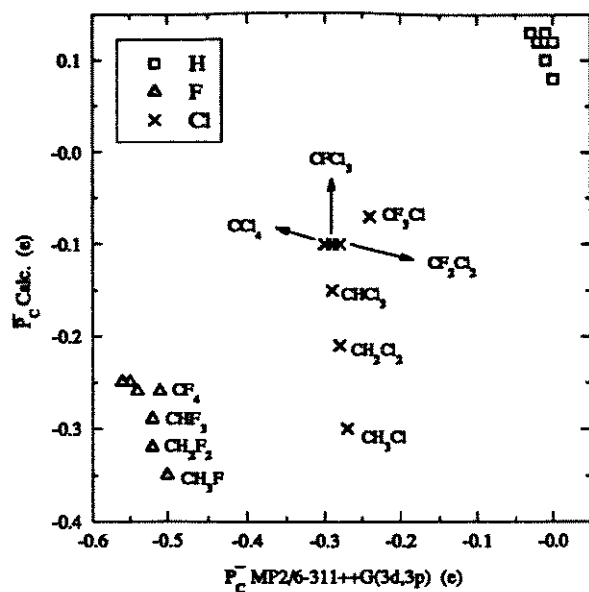


Gráfico 6.4) Correlação entre as derivadas dipolares médias dos átomos terminais calc. com o método da eq. de cargas e os valores calc. com MP2/6-311++G(3d,3p).

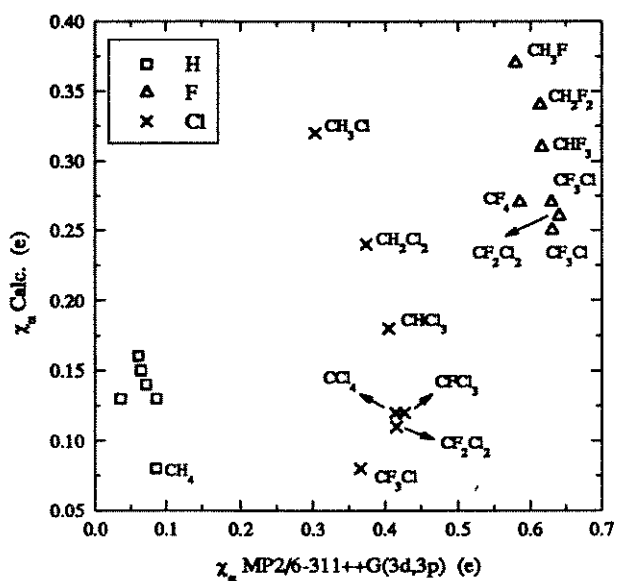


Gráfico 6.5) Correlação entre as cargas efetivas dos átomos terminais calc. com o método da eq. de cargas e os valores calc. com MP2/6-311++G(3d,3p).

## Capítulo 7

### Conclusões

A análise comparativa dos métodos da equalização de eletronegatividades e da equalização de cargas para o cálculo de cargas atômicas em halometanos mostra que este último é mais adequado para o cálculo de cargas para os átomos terminais. Para os átomos de carbono, os dois métodos possuem um comportamento equivalente. Conclui-se que o termo correspondente ao potencial de interação entre cargas na equação 1.39, não presente na formulação original de Sanderson, é relevante no cálculo de cargas para os átomos terminais em halometanos.

Os resultados de cálculos *ab initio* de tensores polares atômicos em halometanos mostram uma alta dependência do conjunto de base e inclusão de correção para correlação eletrônica. Conclui-se que a utilização de um conjunto de base extenso e inclusão de correção para correlação eletrônica são fatores essenciais para a reprodução de tensores polares e somas de intensidades com uma exatidão elevada.

É observada uma correlação linear entre as derivadas dipolares médias calculadas teoricamente para os átomos de carbono em halometanos e as cargas parciais calculadas utilizando o método de equalização de cargas. Análises CCFO indicam que no caso dos fluorometanos (incluindo  $\text{CH}_4$ ) esta correlação é determinada pela componente de carga. Para os clorometanos a componente de fluxo de carga é que determina o comportamento linear. Para os fluorclorometanos um compromisso entre as componentes de carga, fluxo de carga e *overlap* é que determina esta correlação linear. Estes comportamentos estão de acordo com aqueles obtidos por Neto et al.<sup>44</sup>, onde foram utilizadas derivadas dipolares médias experimentais e cargas calculadas segundo o método da equalização de eletronegatividades. As derivadas dipolares médias obtidas de cálculos *ab initio* para os átomos terminais em halometanos (H, F e Cl) são aproximadamente transferíveis entre as moléculas estudadas e concordantes com os comportamentos das cargas atômicas calculadas com o método da equalização de cargas.

A utilização do procedimento CCFO para efetuar interpretações de tensores polares

e intensidades vibracionais apresenta utilidade no estudo de tendências, contudo a alta variabilidade das componentes da partição do tensor polar em relação ao conjunto de base compromete a confiabilidade destas interpretações. Recomendamos portanto uma utilização cuidadosa do procedimento CCFO e a realização de uma avaliação do efeito do conjunto de base em estudos envolvendo este tipo de análise.

A interpretação de  $\bar{P}_\alpha$  como uma medida de carga no átomo  $\alpha$  está correta no sentido que  $\bar{P}_\alpha$  se correlaciona bem com cargas derivadas de eletronegatividades atômicas, estando portanto consistente com a intuição química. Contudo, esta interpretação não é compatível com o formalismo da partição do tensor polar, pois  $\bar{P}_\alpha$  possui componentes relacionadas a fluxos de carga, que não podem ser identificados como cargas.

Para o conjunto de moléculas de halometanos estudadas foi observada uma excelente correlação linear entre as cargas efetivas do carbono, obtidas de cálculos MP2/6-311++G(3d,3p), e as médias das eletronegatividades dos átomos terminais. Também foi observada uma alta transferibilidade das cargas efetivas dos átomos terminais previstas por cálculos *ab initio*. Estas correlações envolvendo cargas efetivas calculadas com funções de onda *ab initio* foram utilizadas com sucesso na confirmação de um modelo para previsão semi-quantitativa de somas de intensidades a partir de eletronegatividades atômicas de Mulliken, proposto por Neto et al.<sup>45</sup>. Estes resultados se mostram concordantes com aqueles previamente relatados por Neto et al.<sup>44,45</sup> onde foram utilizados somente os dados experimentais disponíveis para um grupo mais restrito de halometanos do que o estudado no presente trabalho. Conclui-se que a derivada dipolar média e a carga efetiva são propriedades sensíveis à distribuição de cargas do átomo na molécula, a qual pode ser satisfatoriamente racionalizada utilizando os parâmetros atômicos eletronegatividades e durezas, as quais são relacionadas à energia de afinidade eletrônica e ao potencial de ionização do átomo em estudo.

As derivadas dipolares e cargas efetivas para os átomos de carbono em halometanos calculadas através do método da equilibração de cargas são altamente correlacionadas com os valores correspondentes calculados com funções de onda *ab initio*. Conclui-se que a utilização deste método para o cálculo de cargas efetivas é viável para o caso dos átomos

de carbono em halometanos, contudo a deficiência na reprodução das cargas efetivas dos átomos terminais nos halometanos sugere que o método da equalização de cargas, na sua forma atual, é excessivamente simplificado para reproduzir tensores polares aceitavelmente para qualquer átomo em qualquer molécula. Existem várias possibilidades para a sofisticação deste modelo de modo que este resulte em tensores polares atômicos em maior concordância com aqueles obtidos experimentalmente. Uma destas possibilidades envolve a estimação da contribuição de *overlap* através de uma correção no tensor polar total devido à presença de pares isolados. A utilização de procedimentos alternativos de cálculo de cargas atômicas baseados no princípio da equalização de eletronegatividades também devem ser considerados. Estes procedimentos devem envolver o cálculo do potencial químico molecular de uma maneira mais exata do que a tratada na atual formulação do método da equalização de cargas. Isto é possível, por exemplo, através da utilização de conceitos de eletronegatividade baseados no formalismo LCAO-MO, como proposto por Reed.<sup>3,25</sup>



## Bibliografia

- 1) J.F.Biarge, J.Herranz e J.Morcillo, *An.R.Soc.Esp.Fis.Quim.* A57, 81 (1961).
- 2) L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", 3<sup>th</sup> edition, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
- 3) J.L.Reed, *J.Phys.Chem.* 95, 6866 (1991).
- 4) L.C.Allen, *J.Am.Chem.Soc.* 111, 9003 (1989).
- 5) G.M.Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, 1962.
- 6) W.B.Person, G.Zerbi (Ed.), *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy - studies in physical and theoretical chemistry* 20, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.
- 7) M.Davies (Ed), "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", Elsevier, Amsterdam, 1963.
- 8) W.B.Person e J.H.Newton, *J.Chem.Phys.* 61, 1040 (1974).
- 9) W.T.King, G.B.Mast e P.P.Blanchette, *J.Chem.Phys.* 56, 4440 (1972).
- 10) B.L.Crawford Jr, *J.Chem.Phys.* 20, 977 (1952).
- 11) W.T.King e G.B.Mast, *J.Phys.Chem.* 80, 22 (1976).
- 12) W.B.Person, B.Zilles, J.D.Rogers e R.G.A.Maia, *J.Mol.Struct.* 80, 297 (1982).
- 13) M.M.C.Ferreira, *J.Phys.Chem.* 94, 3220 (1990).
- 14) M.Gussoni, C.Castiglioni, M.N.Ramos, M.Rui e G.Zerbi, *J.Mol.Struct.* 224, 445 (1990).
- 15) B.A.Zilles e W.B.Person, *J.Chem.Phys.* 79, 65 (1983).
- 16) B.A.Zilles, Ph.D. Dissertation, University of Florida, 1980.
- 17) R.S.Mulliken, *J.Chem.Phys.* 2, 782 (1934).
- 18) J.E.Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", Second Edition, Harper & Row, 1978.
- 19) J.Hinze e H.H.Jaffé, *J.Am.Chem.Soc.* 84, 540 (1962).
- 20) R.G.Parr, R.A.Donnelly, M.Levy e W.E.Palke, *J.Chem.Phys.* 68, 3801 (1978).
- 21) R.G.Parr e R.G.Pearson, *J.Am.Chem.Soc.* 105, 7512 (1983).

- 22) P.Hohenberg e W.Kohn, *Phys.Rev. Sec.B136*, 864 (1964).
- 23) S.L.Dixon e P.C.Jurs, *J.Comp.Chem.* 14(12), 1460 (1993).
- 24) J.M.Park, K.T.No, M.S.Jhon e H.A.Scheraga, *J.Comp.Chem.* 14(12), 1482 (1993).
- 25) J.L.Reed, *J.Chem.Educ.* 69, 785 (1992).
- 26) T.K.Ghanty e S.K.Ghosh, *J.Mol.Struct. (THEOCHEM)* 276, 83 (1992).
- 27) W.J.Mortier, K.V.Genechten e J.Gasteiger, *J.Am.Chem.Soc.* 107, 829 (1985).
- 28) J.Mullay, *J.Am.Chem.Soc.* 108, 1770 (1986).
- 29) W.J.Mortier, S.K.Ghosh e S.Shankar, *J.Am.Chem.Soc.* 108, 4315 (1986).
- 30) R.T.Sanderson, *J.Chem.Ed.* 31, 2 (1954).
- 31) R.T.Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
- 32) J.E.Huheey, *J.Phys.Chem.* 69, 3284 (1965).
- 33) S.K.Ghosh e R.G.Parr, *Theor.Chim.Acta* 72, 379 (1987).
- 34) A.K.Rappé e W.A.Goddard III, *J.Phys.Chem.* 95, 3358 (1991).
- 35) A.K.Rappé, C.J.Casewit, K.S.Colwell, W.A.Goddard III e W.M.Skiff, *J.Am.Chem.Soc.* 114, 10024 (1992).
- 36) J.A.Wendel e W.A.Goddard III, *J.Chem.Phys.* 97(7), 5048 (1992).
- 37) M.Gussoni, P.Jona e G.Zerbi, *J.Chem.Phys.* 73, 6802 (1983).
- 38) M.Gussoni, C.Castiglioni e G.Zerbi, *J.Chem.Phys.* 80, 1377 (1984).
- 39) R.E.Bruns e R.E.Brown, *J.Chem.Phys.* 68, 880 (1978).
- 40) K.Kim e W.T.King, *J.Chem.Phys.* 80, 983 (1984).
- 41) W.Langenaeker, M.DeDecker e P.Geerlings, *J.Mol.Struct. (THEOCHEM)* 207, 115 (1990).
- 42) B.B.Neto, M.M.C.Ferreira, I.S.Scarminio e R.E.Bruns, *J.Phys.Chem.* 93, 1728 (1989).
- 43) J.H.Newton e W.B.Person, *J.Chem.Phys.* 64, 3036 (1976).
- 44) B.B.Neto, I.S.Scarminio e R.E.Bruns, *J.Chem.Phys.* 89, 1887 (1988).
- 45) B.B.Neto e R.E.Bruns, *J.Phys.Chem* 94, 1764 (1990).
- 46) S.Huzinaga, E.Miyoshi e M.Sekiya, *J.Comp.Chem.* 14(12), 1440 (1993).
- 47) M.D.Harmony, V.W.Laurie, R.L.Luczowski, R.H.Schwendeman e D.A.Ramsay, *J.Phys.Chem.Ref.Data* 8(3), 619 (1979).

- 48) K.B.Wiberg e P.R.Rablen, *J.Comp.Chem.* 14(12), 1505 (1993).
- 49) K.B.Wiberg e P.R.Rablen, *J.Am.Chem.Soc.* 115, 614 (1993).
- 50) K.Ohwada, *J.Phys.Chem.* 97, 1832 (1993).
- 51) L.Komorowski, J.Lipiński e M.J.Pyka, *J.Phys.Chem.* 97, 3166 (1993).
- 52) Gaussian 92 (Revision C), M.J. Frisch, J.S. Binkley, H.B. Shlegel, K. Raghavachari, C.F. Melius, R.L. Martin, J.J.P. Stewart, F.W. Bobrowicz, C.M. Rohlffing, L.R. Kahn, D.J. Defrees, R.Seeger, R.A. Whiteside, D.J. Fox, E.M.Fleuder e J.A. Pople, Gaussin,Inc., Pittsburgh, 1992.
- 53) W.J.Hehre, L.Radom, P.R.Schleyer e J.A.Pople, "Ab initio Molecular Orbital Theory", Wiley-Interscience, New York, 1986.
- 54) C.Moller, M.S.Plesset, *Phys.Rev.* 46, 618 (1934).
- 55) H.Werner, *J.Chem.Phys.* 88, 3187 (1988).
- 56) H.Sekino e R.J.Bartlett, *J.Chem.Phys.* 84, 2726 (1986).
- 57) P.A.Christiansen e E.A.McCullough, *Chem.Phys.Lett.* 51, 468 (1977).
- 58) M.D.Miller, F.Jensen, O.L.Chapman e K.U.Houk, *J.Phys.Chem.* 93, 4495 (1989).
- 59) C.Sosa e H.B.Schlegel, *J.Chem.Phys.* 86, 6937 (1987).
- 60) G.L.Fox e H.B.Schlegel, *J.Chem.Phys.* 92, 4351 (1990).
- 61) D.M.Bishop e L.M.Cheung, *J.Phys.Chem.Ref.Data* 11, 119 (1982).
- 62) S.Saeki, M.Mizuno e S.Kondo, *Spectrochim. Acta Part A* 32A, 403 (1976).
- 63) S.Kondo, T.Nakanaga e S.Saeki, *J.Chem.Phys.* 73, 5409 (1980).
- 64) K.Kim e W.T.King, *J.Chem.Phys.* 73, 5591 (1980).
- 65) K.Kim e W.T.King, *J.Chem.Phys.* 80, 978 (1984).
- 66) D.I.Brown e R.E.Bruns, *J.Chem.Phys.* 76, 821 (1982).
- 67) H.P.Martins e R.E.Bruns, *J.Phys.Chem.* 97, 4354 (1993).
- 68) H.P.Martins, J.B.L.Oliveira e R.E.Bruns, a ser publicado em *J.Mol.Struct.*
- 69) K.Kim e C.W.Park, *J.Mol.Struct.* 161, 297 (1987).
- 70) R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955); 36, 3428 (1962).
- 71) A.Szabo, N.S.Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", First Edition, McGraw-Hill, 1989.

- 72) C.W.Kern, M.Karplus, *J.Chem.Phys.* 40, 1374 (1964).
- 73) J.Cioslowski, *Phys.Rev.Lett.* 62, 1469 (1989).
- 74) J.Cioslowski, *J.Am.Chem.Soc.* 111, 8333 (1989).
- 75) J.Cioslowski, T.Hamilton, G.Scuseria, B.A.Hess Jr, J.Hu, L.J.Schaad e M.Dupuis, *J.Am.Chem.Soc.* 112, 4183 (1990).
- 76) K.B.Wiberg, R.E.Rosenberg e S.T.Waddell, *J.Phys.Chem.* 96, 8293 (1992).
- 77) K.B.Wiberg e R.E.Rosenberg, *J.Phys.Chem.* 96, 8282 (1992).
- 78) W.B.Person e K.KuBulat, *J.Mol.Struct.* 173, 357 (1988).
- 79) J.Cioslowski e A.Nanayakkara, *J.Am.Chem.Soc.* 115, 11213 (1993).
- 80) M.Orozco e F.J.Luque, *J.Comp.Chem.* 11(8), 909 (1990).
- 81) E.Suto, M.M.C.Ferreira e R.E.Bruns, *J.Comp.Chem.* 12(7), 885 (1991).

## Apêndice 1

### Instruções para utilização do programa QEQ para o cálculo de cargas atômicas e tensores polares pelo método da equilibração de cargas

Foi escrito um programa em linguagem C chamado QEQ que implementa o método da equilibração de cargas descrito por Rappé e Goddard.<sup>34</sup> Este programa aceita como entrada o número total de átomos,  $N$  (inteiro), os números atômicos,  $n_1, n_2 \dots n_N$  (inteiros), e as coordenadas cartesianas  $x, y$  e  $z$  (ponto flutuante) para cada átomo segundo o formato

```

N
Linha de comentário
n1  x1  y1  z1
n2  x2  y2  z2
.    .    .    .
.    .    .    .
.    .    .    .
nN  xN  yN  zN

```

As coordenadas cartesianas devem estar em unidades de Å. Os resultados são auto-explicativos e são enviados para a saída padrão, sendo possível o redirecionamento para um arquivo. Os formatos dos campos numéricos do arquivo de entrada são livres. Para modificação de parâmetros e do algoritmo modifique o código fonte.

## Apêndice 2

### Instruções para utilização dos programas para automatização de análises CCFO

As análises CCFO realizadas segundo o método das diferenças finitas exigem grandes quantidades de manipulações numéricas simples, o que aumenta a possibilidade de erros no caso dos dados necessários para efetuar estas análises serem tratados manualmente. Para automatizar as análises CCFO foram escritos dois programas em linguagem FORTRAN 77. O primeiro deles, chamado GENINP lê a saída de um cálculo de otimização de geometria produzido pelo Gaussian 92 e produz um arquivo de entrada para o Gaussian 92 contendo  $3N+1$  entradas, sendo 1 para a molécula em sua geometria otimizada e  $3N$  para a molécula deslocada em relação à sua geometria otimizada nas direções dos eixos x, y e z. Este arquivo gerado é utilizado como entrada para a realização de  $3N+1$  cálculos no Gaussian 92. O segundo programa, chamado READG, lê a saída deste último cálculo e processa os dados realizando N análises CCFO segundo a equação 1.30. Siga o seguinte procedimento

- a) Execute a otimização de geometria com o Gaussian 92, obtendo um arquivo de saída chamado, por exemplo, **saida.log**.
- b) Gere o arquivo de entrada para a execução das análises CCFO utilizando o programa GENINP. Responda as questões entrando o nome dos arquivos contendo a geometria otimizada (**saida.log**) e que irá conter as entradas para a próxima etapa (chamado, por exemplo, **ccfo.com**).
- c) Execute os cálculos contidos no arquivo de entrada **ccfo.com** com o Gaussian 92, obtendo um arquivo de saída **ccfo.log**.
- d) Utilize o programa READG para extrair os dados do arquivo **ccfo.log** e realizar os cálculos do tensor polar total e suas componentes segundo  
**READG < ccfo.log > ccfo.dat**  
onde o arquivo **ccfo.dat** conterà os resultados desejados.