

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da Tese
defendida por Harley Paiva Martins Filho e Aprovado pela
Comissão Julgadora

05/10/89



Prof. Dr. Roy Edward Bruns
Presidente da Comissão Julgadora

Estudo das propriedades vibracionais de
hidrocarbonetos através de tensores
polares e modelos de eletronegatividade

TESE DE MESTRADO

Harley Paiva Martins Filho

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

CAMPINAS

1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

_ Ao prof. Bruns, que confiou em mim quando eu podia oferecer apenas pouco mais que a vontade de trabalhar.

_ A Benicio de Barros Neto, que praticamente dividiu o trabalho da orientação com o prof. Bruns.

_ A Bete, pela valiosa ajuda nos testes do meu Programa TENSPO.

_ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal para o Ensino Superior (CAPES) pelas bolsas concedidas.

ÍNDICE

	página
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Capítulo I_ Introdução.....	1
Capítulo II_ Teoria Básica e Aplicações.....	4
2.1_ Tensores Polares.....	4
2.1.1_ Definições básicas.....	4
2.1.2_ Relação com intensidades vibracionais.....	7
2.1.3_ Propriedades.....	11
2.1.4_ O modelo CCFO para análise de tensores.....	12
2.2_ Eletronegatividades.....	16
2.3_ Exemplos de aplicações.....	19
2.4_ Objetivos.....	28
Capítulo III_ Cálculos.....	30
3.1_ Introdução.....	30
3.2_ Cálculo de tensores e invariantes.....	36
3.2.1_ Tensores e invariantes experimentais.....	36
3.2.2_ Cálculo teórico de tensores, contribuições e invariantes.....	38
3.3_ Cálculo de eletronegatividades.....	41

Capítulo IV_ Análise da exatidão dos cálculos teóricos.....	42
4.1_ Cálculo de invariantes.....	42
4.2_ Cálculo de somas de intensidades.....	53
4.3_ Conclusões.....	57
Capítulo V_ Análise do comportamento dos invariantes.....	59
5.1_ Correlações entre invariantes.....	59
5.2_ Relações com eletronegatividades.....	71
Capítulo VI _ Conclusões.....	75
Anexo 1: Programa TENSPO para cálculo de tensores e invariantes.....	77
Anexo 2: Configuração do arquivo ENTRADAS para uso do programa TENSPO.....	82
Anexo 3: Arquivo de saída do programa TENSPO para cálculo 4-31G da acetonitrila.....	86
Anexo 4: Cálculo de cargas parciais no propino.....	91
Referências.....	92

RESUMO

TÍTULO: "Estudo das propriedades vibracionais de hidrocarbonetos através de tensores polares e modelos de eletronegatividade"

AUTOR: Harley Paiva Martins Filho

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUIÇÃO: Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Caixa Postal 6154 - CEP 13081 - Campinas - SP

As intensidades vibracionais de 13 moléculas orgânicas, na maioria hidrocarbonetos, foram analisadas em termos dos tensores polares e invariantes tensoriais de seus átomos com o objetivo de encontrar regularidades no comportamento destes tensores que possibilitassem interpretação e previsão das intensidades. Para isto foram utilizados tensores experimentais fornecidos pela literatura e calculados teoricamente através do método de orbitais moleculares *ab initio* com funções de base STO-3G e 4-31G, possibilitando também a análise da capacidade destas duas funções para reprodução das intensidades experimentais. Calculou-se também as contribuições teóricas dos tensores segundo o modelo mecânico - quântico CCFO de análise de tensores (carga - fluxo de carga - "overlap") e as cargas parciais dos átomos segundo o princípio de equalização de eletronegatividades. As funções 4-31G fornecem resultados mais próximos aos experimentais mas existem algumas ressalvas, principalmente para átomos de hidrogênio e moléculas contendo ligações triplas. Foram encontradas correlações lineares entre todos os invariantes nas contribuições de fluxo de carga e "overlap" calculadas com funções de base 4-31G que parecem explicar comportamentos já notados para os invariantes de tensores experimentais. As cargas parciais revelaram-se sem utilidade para interpretação dos tensores das moléculas estudadas aqui, o que parece se dever a falha na formulação usada aqui para a equalização das eletronegatividades. A este respeito, notou-se a completa desvinculação entre as cargas parciais e as cargas de Mulliken calculadas com funções de base 4-31G.

ABSTRACT

Title: "Polar Tensor and electronegativity model interpretations of vibrational intensities".

Author: Harley Paiva Martins Filho

Thesis advisor: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Institution: Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - CEP 13081 - Campinas - SP

Vibrational intensities of 13 organic molecules, most of which are hydrocarbons, were analysed by means of their atomic polar tensors and tensor invariants with the aim of finding regularities in their behavior, making possible the interpretation and prediction of the vibrational intensities of these molecules. Analyses of basis function accuracies in reproducing the experimental intensities were carried out using experimental tensors found in the chemical literature and calculated by means of molecular orbitals SCF *ab initio* methods with STO-3G and 4-31G basis set functions. The theoretical tensor contributions of the CCFO (charge - charge flux - overlap) quantum-mechanical model of tensor analysis and atomic partial charges from the electronegativity equalization principle were calculated. 4-31G basis functions yield results in better agreement with the experimental values than the STO-3G functions but there are some exceptions, mainly for hydrogen atoms and triple bond-containing molecules. For both charge flux and overlap contributions linear correlations were found for the mean dipole moment, effective atomic charge and anisotropy. This seems to explain already known correlations for experimental tensor invariants. The partial charges showed little utility in interpreting the tensor behavior of the molecules studied here. These partial charges and Mulliken charges calculated using 4-31G basis functions are not correlated. This may be due to failure of the electronegativity equalization calculational method applied in this study.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Desde que se iniciaram as medidas experimentais de intensidades de bandas vibracionais, a interpretação destas quantidades tem sido feita através de sua relação com derivadas de momento dipolar molecular em relação às coordenadas normais ($\partial \vec{p} / \partial Q_i$, onde Q_i é a i -ésima coordenada normal da molécula). Esta relação é obtida pela teoria mecânico-quântica da interação da radiação eletromagnética com as cargas nucleares e atômicas da molécula¹, sendo as derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ parâmetros intrinsecamente moleculares. Com o tempo se desenvolveram teorias para a redução destes parâmetros a outros menos específicos das moléculas. Por exemplo, Eliashevich e Wolkenstein formularam a teoria dos parâmetros eletroópticos², onde a redução é feita para se obter parâmetros relacionados a comprimentos e ângulos de ligação. Com isto, as intensidades são interpretadas em termos de parâmetros relacionados a elementos comuns a todas as moléculas. A comparação de mudanças de momento dipolar em diferentes moléculas para estiramento de ligações ou deformação de ângulos, onde estas ligações e ângulos são comuns a todas estas moléculas, pode fornecer informações sobre suas estruturas eletrônicas. O conhecimento prévio da estrutura eletrônica de uma molécula, por sua vez, pode levar à previsão de suas intensidades.

A teoria dos tensores polares, desenvolvida por Biarge,

Herranz e Morcillo⁹, fornece a redução daquelas derivadas a parâmetros estritamente atômicos (no sentido matemático), os tensores. Embora no início tenha sido dada muito pouca atenção a esta teoria, ela teve grande impulso com os trabalhos de Person e Newton⁴⁻⁹. Desde então muitos dados experimentais de intensidades foram convertidos em tensores polares, tentando-se sempre interpretar as magnitudes e comportamento destes através da associação com parâmetros atômicos já bem estabelecidos. Com isto, as intensidades podem ser interpretadas através da estrutura eletrônica atômica, abrindo caminho para a previsão de intensidades através do simples conhecimento da composição atômica da molécula. Cálculos mecânico-quânticos de tensores com diversas funções de onda também foram feitos em grande número, auxiliando principalmente na escolha de sinais para as derivadas $\partial^2 p / \partial Q_i$.

O modelamento teórico dos tensores polares tem sido estudado por alguns pesquisadores. King e Mast¹⁰ criaram o modelo mecânico-quântico de carga - fluxo de carga - "overlap" (do inglês CCFO, charge - charge flux - overlap) para análise de tensores. Nele os tensores são desmenbrados em três contribuições com significado físico e químico diferente. Parâmetros de estrutura eletrônica podem ser atribuídos a estas contribuições, auxiliando assim a interpretação dos tensores.

Os trabalhos feitos até hoje permitem até a previsão de intensidades ou soma de intensidades para algumas moléculas através de transferência de tensores (direta⁴⁻⁹ ou por similaridade¹¹) ou modelos de eletronegatividade¹². No item 3 do capítulo 2, após a explanação da teoria básica, serão apresentados

alguns exemplos destes trabalhos mais detalhadamente. Os tensores polares mostram-se assim um campo promissor para a interpretação e determinação teórica de intensidades. A presente tese pretende dar contribuições a este campo através de um estudo dos tensores experimentais de várias moléculas orgânicas que também serão calculados teoricamente através de métodos *Ab initio* com funções de base STO-3G e 4-31G. A comparação entre resultados experimentais e teóricos permitirá a escolha da função de base mais conveniente para o cálculo. Além disso, procurar-se-á explicar os valores de tensores e quantidades definidas em função deles através de propriedades atômicas, sempre visando encontrar modelos que permitam determinações independentes de medidas experimentais. A eletronegatividade, principalmente em suas formulações mais recentes¹³⁻¹⁸, tem sido especialmente útil para esta finalidade^{4,12,19,20}. Também serão feitos cálculos das contribuições teóricas dos tensores segundo o modelo carga - fluxo de carga - "overlap", procurando-se usá-las como auxílio adicional para interpretação dos resultados obtidos.

Estes objetivos serão detalhados no próximo capítulo, após a explanação da teoria básica e apresentação de alguns exemplos de aplicações com os quais se poderá ter uma boa idéia deste ramo de pesquisa.

CAPÍTULO II

TEORIA BÁSICA E APLICAÇÕES

2.1_ Tensores Polares

2.1.1_ Definições básicas

Exponemos aqui definições básicas retiradas em sua maior parte dos trabalhos de Person e Newton^{4,5}, cujas notações e formulações estão mais próximas da notação espectroscópica convencional do que a formulação original de Biarge, Herranz e Morcillo³.

Matematicamente, o tensor polar de um átomo α em uma molécula qualquer é definido como a transposta do gradiente do vetor momento dipolar da molécula em relação ao deslocamento do átomo :

$$P_x^{(\alpha)} = (\hat{\nabla}_\alpha \vec{p})^t \quad (1)$$

O conjunto dos tensores de todos os átomos de uma molécula possibilita assim o cálculo da mudança no momento dipolar molecular quando os núcleos atômicos sofrem pequenos deslocamentos

\vec{r}_α :

$$\Delta \vec{p} = \sum_{\alpha=1}^N P_x^{(\alpha)} \vec{r}_\alpha \quad (2)$$

Estando os vetores deslocamento \vec{r}_α na forma $\vec{r}_\alpha = \Delta x_\alpha \vec{i} + \Delta y_\alpha \vec{j} + \Delta z_\alpha \vec{k}$, o tensor polar para o átomo α tem a seguinte forma:

$$P_x^{(\infty)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{pmatrix} \quad (3)$$

onde p_x , p_y e p_z são as componentes do momento dipolar molecular.

O estudo dos tensores assim definidos deve levar em consideração que a magnitude dos elementos tensoriais ($\partial p_{x,y}$ ou $z / \partial x,y$ ou z_α) depende claramente da definição dos eixos cartesianos onde se coloca a molécula. Para efeito de comparação entre tensores de várias moléculas, porém, é conveniente definir quantidades que não dependam da definição dos eixos. Estas quantidades são os *invariantes tensoriais*, havendo três de importância especial que são utilizados na presente tese (A prova da invariância destas quantidades envolve matemática simples, limitando-se a demonstrar invariância sobre *rotação* da molécula em um sistema definido de eixos, já que os próprios elementos tensoriais são invariantes sobre *translação* da molécula neste sistema) e são assim definidos:

O *momento dipolar médio*, \bar{P} , de um tensor é definido como a média de seus elementos diagonais:

$$\bar{P}_\alpha = (1/3) \text{Tr} P_x^{(\infty)} = (1/3) [(\partial p_x / \partial x_\alpha) + (\partial p_y / \partial y_\alpha) + (\partial p_z / \partial z_\alpha)] \quad (4)$$

A *carga atômica efetiva*, χ , é um invariante diretamente relacionado às intensidades vibracionais, como será mostrado adiante, definido pela equação

$$\chi_\alpha^2 = (1/3) \text{Tr} [P_x^{(\infty)} P_x^{(\infty)}] \quad (5)$$

A anisotropia, β^2 , é um invariante definido em termos dos anteriores:

$$\chi_\alpha^2 = (\bar{P}_\alpha)^2 + (2/9)\beta_\alpha^2 \quad (6)$$

Sua utilidade mais evidente é a avaliação da magnitude dos elementos tensoriais fora da diagonal, pois à medida em que estes se aproximam de zero, o valor de χ se aproxima de \bar{P} , diminuindo assim o valor de β . Como as diferenças entre os elementos diagonais também colaboram para a diferença entre χ e \bar{P} , a anisotropia dá uma medida do afastamento do tensor polar de uma matriz diagonal constante.

O fato do tensor polar ser uma propriedade direcional implica em que pode ser feito uso de simetria em seu cálculo. Se existem dois átomos dentro de uma molécula que possam ser transformados um no outro através de uma operação de simetria executada na molécula, seus tensores polares obedecerão à seguinte relação:

$$P_x^{(2)} = A P_x^{(1)} A^t \quad (7)$$

onde A é a matriz que transforma as coordenadas do átomo 1 nas do átomo 2, representando a operação de simetria usada. Uma consequência direta deste fato é que dois ou mais átomos equivalentes numa molécula terão os mesmos invariantes, já que estes independem da posição da molécula no sistema de eixos escolhido. Para a caracterização de um grupo de átomos equivalentes só é necessário portanto o cálculo direto do tensor de apenas um deles.

Considerações de simetria permitem também determinar quais

elementos de um tensor polar serão diferentes de zero antes de seu cálculo direto²¹. Tendo sido determinado o grupo de simetria ao qual pertence a molécula, determina-se o subgrupo X que tem elementos de simetria cuja operação na molécula deixa o átomo em questão inalterado. O elemento de tensor $\partial p_t / \partial l_\alpha$ (onde $t = x, y, z$ e $l_\alpha = x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$) será diferente de zero se p_t e l_α pertencerem à mesma espécie de simetria dentro do subgrupo X. Aplicando-se esta regra a moléculas simétricas descobre-se que a maior parte dos elementos de quase todos os seus tensores devem ser zero, excetuando sempre os elementos da diagonal. Com esta informação pode-se ter uma idéia do erro introduzido pelo método de cálculo de tensores através dos valores que este atribui aos elementos que devem ser zero. Nos cálculos *ab initio* realizados aqui, por exemplo, vários destes elementos tinham valores que atingiam a terceira casa decimal.

2.1.2. Relação com quantidades experimentais

Os tensores polares são relacionados às intensidades vibracionais experimentais através das coordenadas normais associadas a estas intensidades e das relações matemáticas que transformam estas coordenadas normais em coordenadas cartesianas fixas no espaço. É necessária portanto uma análise completa de coordenadas normais da moléculas para obtenção experimental dos tensores de seus átomos. A relação entre a derivada do momento dipolar molecular em relação à *i*-ésima coordenada normal Q_i e a intensidade vibracional a ela associada é dada pela equação

$$A_i \approx \Gamma_i \nu_i = (N \pi d_i / 3c^2) \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right|^2 \quad (8)$$

onde A_i (ou Γ_i) é o coeficiente de absorção molar integrado, N é o número de Avogadro, d_i é a degenerescência da banda, c a velocidade da luz e ν_i o número de onda da banda.

Para cada coordenada normal i constrói-se a matriz

$$P_{\alpha_i} = \begin{pmatrix} \xi_i \left| \frac{\partial p_x}{\partial Q_i} \right| \\ \xi_i \left| \frac{\partial p_y}{\partial Q_i} \right| \\ \xi_i \left| \frac{\partial p_z}{\partial Q_i} \right| \end{pmatrix} \quad (9)$$

onde apenas um dos elementos é diferente de zero para moléculas com simetria razoável e ξ_i é um sinal que representa o sentido da mudança do momento dipolar em relação à variação da coordenada i . Este sinal depende da definição da coordenada normal, introduzindo assim no tensor os problemas sempre presentes em cálculos de intensidades para atribuições de sinais que definem as coordenadas normais. Geralmente estes sinais são obtidos através da comparação de intensidades para moléculas isotopicamente substituídas ou através de cálculos quânticos. Justapondo-se as matrizes para todas as coordenadas normais obtemos a matriz

$$P_{\alpha} = (P_{\alpha_1} \mid P_{\alpha_2} \mid \dots \mid P_{\alpha_i} \mid \dots \mid P_{\alpha_{3N-6}}) \quad (10)$$

As coordenadas normais estão relacionadas às $3N - 6$ coordenadas de simetria S_j por²²

$$S = L Q \quad (11)$$

onde S e Q são os vetores coluna das coordenadas S_j e Q_i ,

respectivamente e L é a matriz de transformação $(3N - 6) \times (3N - 6)$ de coordenadas normais para coordenadas de simetria. Pode-se obter assim a matriz $3 \times (3N - 6)$ de derivadas de dipolo em relação a coordenadas de simetria P_s^{29} :

$$P_s = P_\alpha L^{-1} \quad (12)$$

Da mesma maneira podemos obter uma matriz análoga para coordenadas internas (estiramentos e deformações da molécula) através das relações matemáticas entre estas e as coordenadas simétricas:

$$S = U R \quad \Rightarrow \quad P_R = P_S U \quad (13) \text{ e } (14)$$

Desejamos agora fazer a passagem de coordenadas internas para coordenadas cartesianas ponderadas ($q_i = \sqrt{m_i} \cdot t_i$, onde $t = x, y, z$). A passagem de um sistema de coordenadas fixo na molécula para um sistema fixo no espaço deve levar em consideração explicitamente as "condições de Eckart" referentes a translações e rotações da molécula²², o que é feito expressando-se estes movimentos da molécula como coordenadas ρ adicionais às coordenadas internas. Temos portanto que

$$\begin{pmatrix} R \\ \dots \\ \rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D \\ \dots \\ \delta \end{pmatrix} q \quad (15)$$

onde D é uma matriz de transformação $(3N - 6) \times 3N$ cujos elementos são definidos por $D_{ij} = \partial R_i / \partial q_j$ e δ é a matriz correspondente $6 \times 3N$ relacionando as "coordenadas" ρ às coordenadas q . Podemos obter então o tensor polar total expresso

em coordenadas cartesianas ponderadas P_q :

$$P_q = P_R D + P_\rho \delta \quad (16)$$

Foi definido aqui um novo tensor P_ρ com elementos $\partial p_i / \partial \rho_i$ determinados de maneira direta através das equações gerais para translação e rotação de moléculas.

Finalmente através da relação entre coordenadas cartesianas ponderadas e coordenadas cartesianas simples obtemos o tensor polar como definido na eq. 1 (Na verdade obtemos o tensor molecular, que é a justaposição dos tensores de cada átomo da molécula. É necessário ainda para que ocorra a justaposição que na eq. 15 o vetor q tenha as coordenadas q_i relativas a cada átomo i juntas e dispostas na ordem $\sqrt{m_i} x_i, \sqrt{m_i} y_i$ e $\sqrt{m_i} z_i$):

$$X = M^{-1/2} q \quad \Rightarrow \quad P_X = P_q M^{1/2} \quad (17) \text{ e } (18)$$

onde M é a matriz diagonal das massas de cada átomo. Usando as equações anteriores podemos obter a relação direta entre os dados experimentais como expressos em P_α e o tensor total P_X :

$$P_X = P_\alpha L^{-1} U D M^{1/2} + P_\rho \delta M^{1/2} \quad (19)$$

O primeiro termo na soma dá o tensor polar vibracional em coordenadas cartesianas fixas na molécula e o segundo termo dá uma contribuição rotacional ao tensor polar.

É possível também executar o caminho inverso, obtendo-se P_α através dos tensores individuais $P_X^{(\alpha)}$. Estes podem ser calculados teoricamente a partir de qualquer método teórico que dê momentos dipolares de moléculas a partir de sua geometria. Calcula-se o

momento dipolar da molécula em sua geometria de equilíbrio e também após um pequeno deslocamento em uma coordenada qualquer do átomo α (Em um sistema cartesiano fixo no espaço bem definido). Aproxima-se então, por exemplo, o elemento de tensor $\partial p_x / \partial x_\alpha$ pela razão de diferenças finitas $\Delta p_x / \Delta x_\alpha$. O procedimento foi usado na presente tese e é descrito em detalhes no capítulo 3 (Cálculos).

2.1.3_ Propriedades

A utilidade da análise de espectros vibracionais por tensores polares fica mais evidente quando se conhece algumas propriedades básicas destes. Apresentamos algumas a seguir:

A soma de todos os tensores em uma molécula deve resultar na matriz nula 3×3 :

$$\sum_{\alpha=1}^N P_x^{(\alpha)} = 0 \quad (20)$$

Existe uma relação entre o tensor polar (ou somas envolvendo os tensores) em qualquer sistema de coordenadas e a soma de intensidades da molécula. Por exemplo, para coordenadas normais

$$\text{Tr} [P_\alpha P_\alpha^t] = (1/K) \sum_i^{3N-6} A_i \quad (21)$$

Com a transformação para coordenadas de simetria obtemos uma equação similar que é exatamente a "regra da soma G" como estabelecida por Crawford²⁴:

$$\begin{aligned} \text{Tr}[P_\alpha P_\alpha^t] &= \text{Tr}[P_S L L^t P_S^t] = \\ \text{Tr}[P_S G P_S^t] &= (1/K) \sum_i^{3N-6} A_i \end{aligned} \quad (22)$$

Com a transformação para coordenadas cartesianas fixas no espaço através das equações 12 a 18, temos a "regra da soma G" para tensores polares atômicos:

$$\sum_\alpha^N (1/m_\alpha) \text{Tr}[P_x^{(\alpha)} P_x^{(\alpha)t}] = (1/K) \sum_i^{3N-6} A_i + \Omega \quad (23)$$

onde Ω é uma correção rotacional relacionada ao tensor P_ρ .

2.1.4_ Análise de tensores em contribuições

O modelo CCFO (charge - charge flux - overlap) para análise de tensores foi primeiramente introduzido por King e Mast¹⁰ e reformulado mais tarde por King²⁵. Este último tratamento foi ligeiramente modificado por Zilles²⁶, resultando na forma do modelo usada na presente tese.

Neste modelo as contribuições em que se divide o tensor polar aparecem quando se aplica a definição básica de tensor polar à equação mecânico-quântica para cálculo do momento dipolar. Esta última tem a seguinte forma:

$$\vec{p} = \sum_A q_A \vec{R}_A + \sum_{A,B} \vec{F}(A,B) \quad (24)$$

$$\text{onde } \vec{F}(A,B) = - \sum_{\mu_A, \lambda_B} D_{\mu_A \lambda_B} \langle \mu_A | \vec{r}_A | \lambda_B \rangle \quad (25)$$

q_A é a carga atômica de Mulliken no átomo A, localizado pelo vetor

posição \vec{R}_A . D_{μ_A, λ_B} é o elemento de matriz de densidade dos orbitais atômicos μ_A (no átomo A) e λ_B (no átomo B) e r_A é o vetor posição de um elétron genérico em relação ao núcleo A de maneira que a integral $\langle \quad \rangle$ representa o elemento de matriz do vetor posição do elétron.

Aplica-se então a esta equação o gradiente em relação ao deslocamento de um átomo α , segundo a definição de tensor polar:

$$P_{\alpha}^{(\alpha)} = (\hat{\nabla}_{\alpha} \vec{p})^t = \sum_A [\hat{\nabla}_{\alpha} (q_A \vec{R}_A)]^t + \sum_{A,B} [\hat{\nabla}_{\alpha} \vec{P}(A,B)]^t \quad (26)$$

Explicitando os vetores, temos

$$P_{\alpha}^{(\alpha)} = \sum_A \left[\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \partial / \partial x_{\alpha} \\ \partial / \partial y_{\alpha} \\ \partial / \partial z_{\alpha} \end{array} \right] (Q_A) (x_A, y_A, z_A) \\ \sum_{A,B} \sum_{\mu_A, \lambda_B} \left[\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \partial / \partial x_{\alpha} \\ \partial / \partial y_{\alpha} \\ \partial / \partial z_{\alpha} \end{array} \right] (D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | x_A | \lambda_B \rangle \quad D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | y_A | \lambda_B \rangle \\ D_{\mu_A, \lambda_B} \langle \mu_A | z_A | \lambda_B \rangle) \end{array} \right] \end{array} \right]^t$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_A \left[\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} \partial Q_A / \partial x_\alpha \\ \partial Q_A / \partial y_\alpha \\ \partial Q_A / \partial z_\alpha \end{array} \right) (x_A \ y_A \ z_A) + \\ \\ \left(\begin{array}{ccc} \partial x_A / \partial x_\alpha & \partial y_A / \partial x_\alpha & \partial z_A / \partial x_\alpha \\ \partial x_A / \partial y_\alpha & \partial y_A / \partial y_\alpha & \partial z_A / \partial y_\alpha \\ \partial x_A / \partial z_\alpha & \partial y_A / \partial z_\alpha & \partial z_A / \partial z_\alpha \end{array} \right) \end{array} \right]^t + \left[\text{OVERLAP} \right] \quad (27)
 \end{aligned}$$

Os elementos da segunda parcela do somatório acima só serão diferentes de zero quando $A = \alpha$ e a única matriz que corresponde a esta condição só tem diferentes de zero seus elementos diagonais, que são por sua vez iguais a um. A expressão para a contribuição de "overlap" é bastante complexa, não sendo mostrada aqui por não ter sido diretamente usada nos cálculos executados na presente tese. A expressão final para as contribuições é então:

$$\begin{aligned}
 P_x^{(\infty)} &= \left[\begin{array}{ccc} Q_\alpha & & \\ & Q_\alpha & \\ & & Q_\alpha \end{array} \right] + \sum_A \left[\begin{array}{ccc} x_A (\partial Q_A / \partial x_\alpha) & x_A (\partial Q_A / \partial y_\alpha) & x_A (\partial Q_A / \partial z_\alpha) \\ y_A (\partial Q_A / \partial x_\alpha) & y_A (\partial Q_A / \partial y_\alpha) & y_A (\partial Q_A / \partial z_\alpha) \\ z_A (\partial Q_A / \partial x_\alpha) & z_A (\partial Q_A / \partial y_\alpha) & z_A (\partial Q_A / \partial z_\alpha) \end{array} \right] \\
 &\quad \text{CARGA} \qquad \qquad \qquad \text{FLUXO DE CARGA} \\
 &+ \left[\text{OVERLAP} \right] \qquad \qquad \qquad (28)
 \end{aligned}$$

Aparecem assim as três contribuições, tendo cada uma um significado físico claro. A contribuição de carga é a contribuição às derivadas do tensor polar total devido ao movimento da carga fixa de equilíbrio. A contribuição de fluxo de carga é a

contribuição devida aos efeitos de transferência de carga intramolecular quando o átomo α se move. A contribuição de overlap é devida às mudanças nas posições dos centróides de carga eletrônica quando o átomo α se move, incluindo portanto mudanças em dipolo atômico devido aos pares isolados e mudanças nos centróides de elétrons participantes de ligações.

O cálculo destas contribuições também pode ser feito teoricamente através de diferenças finitas, a exemplo do tensor polar total. Assim foi feito na presente tese, estando os detalhes do cálculo no capítulo 4 (Cálculos).

2.2_ Eletronegatividades

O conceito de eletronegatividade usado aqui se encaixa no tratamento relativamente recente desta propriedade de um átomo como sendo variável de acordo com o meio onde se encontra o átomo¹³⁻¹⁸. Em 1954 Sanderson introduziu a idéia de equalização de eletronegatividades, postulando que durante a formação de uma molécula as densidades eletrônicas atômicas mudariam até que as eletronegatividades dos átomos se igualassem. Para isto, deve haver um fluxo de carga entre os átomos que provoca o aparecimento de cargas parciais. Iczkowski e Margrave¹⁶ e Jaffé¹⁷ sugeriram que as eletronegatividades se equalizariam de modo a minimizar as energias de potencial de ionização e afinidade eletrônica. O desenvolvimento matemático desta idéia foi ligeiramente reformulado por Huheey¹⁸ sem diferir significativamente do original mas permitindo cálculos mais simples. Este modelo é utilizado na presente tese. De acordo com sua formulação matemática, assume-se que a energia de um átomo é função de sua carga parcial. Expandindo esta energia como uma série de Taylor em torno do átomo neutro temos

$$E = E_0 + (dE/d\delta)_E d\delta + (1/2)(d^2E/d\delta^2)_E d\delta^2 + \dots \quad (29)$$

Calculando os coeficientes $dE/d\delta$ e $(1/2)d^2E/d\delta^2$ por diferenças finitas obtemos

$$dE/d\delta \approx (I + A)/2 = a \quad e \quad (30)$$

$$d^2E/d\delta^2 \approx (I - A) = b \quad , \quad (31)$$

onde I é o potencial de ionização e A a afinidade eletrônica do átomo. Tomando a energia do átomo neutro como zero e considerando apenas os dois primeiros termos da expansão obtemos

$$E = a \delta + (b/2) \delta^2 \quad (32)$$

A eletronegatividade é então definida como a derivada da energia do átomo em relação à sua carga sendo ela própria função da carga:

$$\zeta = dE/d\delta = a + b \delta \quad (33)$$

onde a é chamado "eletronegatividade inerente" e corresponde à eletronegatividade fixa como definida por Mulliken²⁷, e b pode ser chamado coeficiente de carga.

De acordo com esta definição, a formação de uma molécula estável envolve a equalização das eletronegatividades de todos os átomos através de uma transferência eletrônica. Quando as derivadas $dE/d\delta$ são iguais, qualquer fluxo de carga adicional provoca um aumento de energia em certos átomos exatamente contrabalançado pela diminuição de energia dos outros átomos, conforme a direção do fluxo. Temos então uma situação estável, com minimização da soma das energias atômicas. Para se determinar a eletronegatividade equalizada resolve-se o sistema de equações composto pelas equações de eletronegatividade de cada átomo e pelo balanço de cargas da molécula:

$$a_1 + b_1 \delta_1 = a_2 + b_2 \delta_2 = \dots \quad (34)$$

$$\delta_1 + \delta_2 + \dots = C \quad (35)$$

onde C é a carga total da molécula.

Como o potencial de ionização e a afinidade eletrônica de um átomo se referem a orbitais bem definidos do átomo, o cálculo de equalização de eletronegatividades deveria ser feito para cada tipo de ligação em átomos com ligações múltiplas. Por exemplo, para dois átomos A e B ligados por ligações σ e π ,

$$\zeta_{A\sigma} = a_{A\sigma} + b_{A\sigma} \delta_{A\sigma} = \zeta_{B\sigma} = a_{B\sigma} + b_{B\sigma} \delta_{B\sigma} \quad (36)$$

$$\zeta_{A\pi} = a_{A\pi} + b_{A\pi} \delta_{A\pi} = \zeta_{B\pi} = a_{B\pi} + b_{B\pi} \delta_{B\pi} \quad (37)$$

Como as cargas δ definidas por Huheey são cargas líquidas para os átomos, não pode haver cargas separadas para cada tipo de orbital. Temos então que $\delta_{A\sigma} = \delta_{A\pi}$ e nestas condições as equações resultam sem solução possível para os valores existentes de a e b, o que revela uma falha na teoria já percebida por Huheey^{2B}. No seu trabalho seguinte sobre o assunto^{2B}, foi criado um método que apenas contorna o problema consistindo essencialmente na determinação de uma média das eletronegatividades obtidas para cada tipo de ligação.

Além desta falha existem outras já indicadas por Huheey como o fato do método atribuir cargas iguais aos átomos de moléculas isômeras e mesmo atribuir cargas iguais a átomos do mesmo tipo numa mesma molécula, qualquer que seja a situação dos átomos dentro da molécula. Apesar destas limitações, o método foi usado aqui pelos bons resultados que apresenta para trabalhos feitos com algumas moléculas simples sobre correlações com invariantes tensoriais²⁰.

2.3_ Exemplos de Aplicações

Com a teoria do tensor polar temos um método de transformação de dados espectroscópicos (intensidades vibracionais) de moléculas em parâmetros característicos dos átomos que compõem estas moléculas. A forma destes parâmetros é a de uma matriz contendo derivadas do momento dipolar molecular em relação a deslocamentos do átomo. A partir daí, o interesse óbvio dos pesquisadores da área é o de determinar estes parâmetros *independentemente* da molécula na qual estão os átomos. Com esta determinação seria possível a previsão de intensidades de qualquer molécula a partir do simples conhecimento de sua composição e estrutura. Para químicos seria interessante, além disso, associar estes parâmetros a outros tradicionalmente tidos como "químicos" e característicos de átomos como eletronegatividade, polarizabilidade, presença ou ausência de pares eletrônicos isolados etc. de modo a se obter uma compreensão mais profunda do que são os tensores polares. Muitos trabalhos já foram feitos com estes objetivos. Apresentamos agora um resumo de alguns deles com o objetivo de expor os diversos métodos de determinação de tensores, para melhor compreensão dos objetivos da presente tese.

_ Transferibilidade de tensores ou invariantes

Uma das primeiras e principais idéias surgidas foi a de que o tensor de um átomo em uma molécula seria semelhante ao tensor do mesmo átomo em outra molécula análoga, levando em consideração sua

posição no sistema de eixos definido. Isto significa na prática realizar cálculos de tensores para uma molécula simples ou grupo de moléculas simples e transferi-los para moléculas análogas mais complexas, calculando-se suas intensidades, como é feito nos trabalhos que utilizam esta idéia. Morcillo et al., nos seus trabalhos iniciais^{3,29}, já notavam similaridades entre tensores de moléculas quimicamente relacionadas. King, Mast e Blanchette³⁰ descobriram que o invariante carga efetiva de tensores de átomos de hidrogênio parecia ter o mesmo valor para uma grande variedade de moléculas. Newton, Person e Levine investigaram a transferibilidade de tensores de hidrogênio e flúor em moléculas de halometanos em uma série de trabalhos⁴⁻⁹. Para serem comparados, os tensores foram colocados em um sistema de eixos tal que a ligação carbono - átomo de interesse coincidisse com o eixo z:

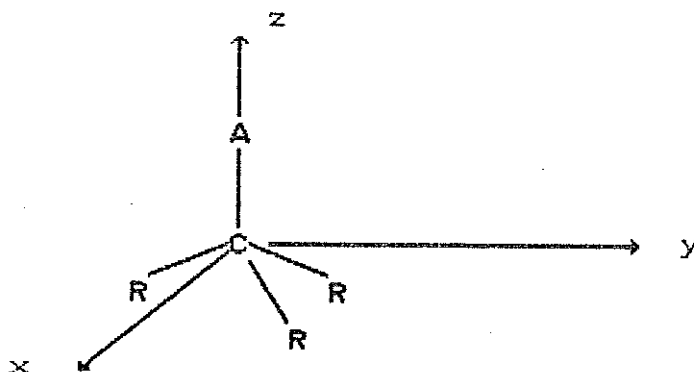


Figura 1.

Além disso, foi usada uma "hipótese de momento de ligação modificada" (similar à hipótese usada na teoria dos parâmetros eletroóticos, ref. 2) cuja idéia principal é a de que o momento dipolar molecular é o vetor soma de "dipolos de ligação":

$$\vec{p} = \sum_{\text{Ligação } i} \vec{\mu}_i$$

onde $\vec{\mu}_i$ é o momento dipolar de ligação dirigido ao longo da ligação i . Segundo esta hipótese, o tensor do átomo A na figura 1 tomaria a seguinte forma:

$$P_x^{(A)} = \begin{pmatrix} \mu_{AC}/d_{AC} & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AC}/d_{AC} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{AC} \end{pmatrix}$$

onde μ_{AC} é o momento dipolar efetivo da ligação AC ($\mu_{AC}/d_{AC} \approx q_A$, a carga efetiva de equilíbrio) e ϵ_{AC} é a derivada efetiva de momento dipolar de ligação ($\epsilon_{AC} = \partial\mu_{AC}/\partial r_{AC}$). Para que estes tensores de um átomo A nas moléculas do tipo mostrado na figura 1 fossem transferíveis os autores postularam que o "ambiente químico" provocado pelos radicais R deveria ser o mesmo em todas as moléculas. Para verificar esta condição utilizaram como critério quatro parâmetros relacionados a estes radicais: interações de ressonância, efeito indutivo, polarizabilidade e dipolo atômico devido a pares eletrônicos isolados. Utilizando como molécula base o CH_3F calcularam o tensor do flúor e do hidrogênio, utilizando-os então em tentativas de transferência. Assim, com estes tensores e as relações matemáticas do item 1.2 deste capítulo previram, por exemplo, as intensidades das duas bandas vibracionais do CF_4 com sucesso (2% de diferença em ν_3 e 20% em ν_4). Calculando os mesmos tensores para o CH_2F_2 e CHF_3 notaram grande semelhança com os do CH_3F , tentando em seguida prever as intensidades das duas moléculas com os últimos. Os

resultados foram bastante bons para o CH_2F_2 mas não tão bons para o CF_3H . Finalmente previram com os mesmos critérios a não - transferibilidade para moléculas como CF_3Cl , F_2CO e F_2CS comprovando-a com os tensores calculados com os dados experimentais destas moléculas.

Em um trabalho relativamente recente¹¹, Neto et al. usaram análise de componente principal em modelos de similaridade para transferência de tensores. A idéia principal é a de que os tensores não são simplesmente transferíveis, mas existem grupos de átomos similares em moléculas análogas cujos tensores tem uma variação que pode ser tratada estatisticamente. Assim os elementos do tensor de um átomo presente em várias moléculas análogas são expressos como

$$p_{\alpha, \sigma\nu} = \bar{p}_{\sigma\nu} + t_{\alpha} b_{\sigma\nu} + e_{\alpha, \sigma\nu}$$

onde $p_{\alpha, \sigma\nu}$ é o elemento de tensor $\partial p_{\sigma} / \partial \nu_{\alpha}$ do átomo α , $\bar{p}_{\sigma\nu}$ é o valor médio deste elemento para todos os átomos do grupo, $b_{\sigma\nu}$ é um parâmetro estatístico característico do grupo definido de maneira que, quando multiplicado pelo parâmetro t característico do átomo, seja minimizado o residual característico do átomo $e_{\alpha, \sigma\nu}$ (b e t são portanto parâmetros de ajuste, podendo haver vários deles, dependendo do nível da análise). Com um conjunto base de moléculas, calculam-se as médias \bar{p} e os valores de b e t para os grupos de átomos definidos. É possível então "montar" moléculas diferentes a partir dos grupos definidos, prevendo-se os tensores de seus átomos com as mesmas equações. O parâmetro t é estimado através de um modelamento análogo com cálculos teóricos onde os

tensores são previamente disponíveis. Como exemplo, os autores utilizaram os valores experimentais e calculados com funções de base STO-3G e 4-31G dos tensores do conjunto de moléculas HCN, C_2H_2 , CH_3CN , C_4H_2 , CH_3CCH e C_2N_2 para construir modelos de similaridade que possibilitaram estimativas dos tensores experimentais do cianoacetileno com erro padrão 50% menor que o dos valores obtidos diretamente do cálculo teórico com funções de base STO-3G e 4-31G.

Correlações de tensores e invariantes com outras propriedades

Como se verificou em muitos trabalhos que os tensores nunca eram simplesmente transferíveis, procurou-se então associar as variações dos tensores às variações em outras propriedades características dos átomos, notadamente a eletronegatividade. Newton e Person⁵ obtiveram correlações entre alguns elementos de tensor polar e eletronegatividade do átomo. Neto et al.¹⁹, em uma análise exploratória extensa de tensores experimentais descobriram em uma série de halometanos uma ótima correlação entre o momento dipolar médio de átomos de carbono e uma quantidade "sigma" assim definida:

$$\Sigma = \sum_i (\zeta_i - \zeta_c)$$

onde ζ_i é a eletronegatividade do i-ésimo átomo ligado ao carbono central (na concepção de Mulliken²⁷) e ζ_c é a eletronegatividade deste último. A equação de regressão é

$$\bar{P}_C = 0,486 + 0,267 \Sigma$$

e tem um ótimo coeficiente de correlação de 0,998. Neto et al.²⁰, trabalhando com conceitos mais recentes de eletronegatividade, descobriram, também para uma série de halometanos, outra correlação envolvendo o momento dipolar médio dos átomos de carbono, desta vez com a sua própria carga parcial determinada pelo método de equalização de eletronegatividades exposto no item anterior deste capítulo. A equação de regressão encontrada é

$$\bar{P}_C = 0,429 + 7,218 \delta_C$$

com coeficiente de correlação de 0,999. Calculando a carga parcial do carbono nas moléculas de CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 e CHBr_3 e utilizando esta equação, os autores tentaram prever os valores correspondentes de \bar{P} , sendo muito bem sucedidos no da primeira molécula mas com resultado apenas razoável nos das últimas. A aplicação inversa também foi utilizada, tendo os autores obtido o momento dipolar médio do carbono no etano através de dados experimentais, fazendo então a previsão de sua carga parcial através da equação acima. Com este valor obtiveram a eletronegatividade do átomo de carbono que segundo o princípio de equalização de eletronegatividades é igual a do grupo metil no etano (considerado como CH_3Me). Calcularam então este mesmo valor através do cálculo direto, encontrando um valor que diferia do previsto apenas em 1,2%.

Em um trabalho recente¹²⁵, Neto e Bruns utilizaram uma correlação envolvendo cargas efetivas e eletronegatividades para previsão de somas de intensidades. Para isto, postularam um modelo

de eletronegatividade para cargas efetivas nos halometanos baseado em duas assunções: a carga efetiva de um substituinte é linearmente relacionada à sua eletronegatividade (aqui na concepção de Mulliken) e a carga efetiva do átomo de carbono em uma dada molécula é linearmente relacionada à eletronegatividade média dos substituintes. Para obter expressões matemáticas correspondentes a estes postulados os autores usaram o mesmo grupo de halometanos do último trabalho citado acima como conjunto de referência. A regressão obtida correspondente à primeira assunção é

$$x_i = -0,674 + 0,105 \zeta_i$$

onde x_i e ζ_i são a carga efetiva e a eletronegatividade do substituinte, respectivamente. O coeficiente de correlação é excelente (0,992). Para os átomos de carbono a equação de regressão é

$$x_c = -2,652 + 0,390 \bar{\zeta}_i$$

onde $\bar{\zeta}_i = (1/4) \sum_i \zeta_i$ é a média das eletronegatividades dos substituintes. O coeficiente de correlação também é excelente (0,994). Através da equação 23, que relaciona cargas efetivas de uma molécula à sua soma de intensidades e das equações derivadas acima, os autores chegaram a uma relação simples entre soma de intensidades e eletronegatividades (A contribuição rotacional Ω é numericamente desprezível nestes casos):

$$\sum A_s = 2924,7 ((-2,652 + 0,390 \bar{\zeta}_i)^2 / m_c +$$

$$\sum_i (-0,674 + 0,105 \zeta_i)^2 / m_i$$

Usando esta equação os autores calcularam as somas de intensidades para as moléculas do conjunto de referência e as de um extenso conjunto de teste, obtendo resultados muito bons para a maior parte das moléculas, com um desvio médio absoluto em relação às somas experimentais de $31,7 \text{ km mol}^{-1}$ para o primeiro conjunto e $57,3 \text{ km mol}^{-1}$ para o segundo. Houve discrepâncias sérias para quatro moléculas, explicadas pelos autores como devidas a falha do modelo ou erros experimentais nas referências utilizadas, que no caso eram antigas.

Existem outros tipos de correlações pesquisadas que embora não tratem diretamente da determinação de tensores ou invariantes ajudam a entender o seu comportamento. Por exemplo, um trabalho citado acima de Neto et al.¹⁰ reporta uma correlação entre carga efetiva e momento dipolar médio dos tensores de todos os tipos de átomos de 50 moléculas. A correlação é positiva para valores positivos de \bar{P} e negativa para valores negativos de \bar{P} , sugerindo que a determinação (arbitrária) de um sinal para χ deve seguir a do correspondente \bar{P} (deste modo, a correlação citada seria perfeitamente linear e positiva). Há também um gráfico de $\beta \times \bar{P}$ para átomos de hidrogénio que não mostra correlação mas sim agrupamento dos pontos correspondentes aos átomos ligados a átomos de carbono sp em uma área do gráfico, separando-os em uma classe. Existe no mesmo gráfico uma separação mais difusa entre pontos correspondentes aos átomos ligados a carbono sp^2 e ligados a

carbono sp^3 . Os autores mencionam a possibilidade de se usar este fato em modelos de similaridade para transferência de tensores.

Também tem sido usada para explicar comportamento de tensores o modelo de análise CCFO. Por exemplo, no trabalho citado acima sobre correlação de \bar{P} com cargas parciais²⁰ os autores fizeram cálculos com funções de base STO-3G e 4-31G dos componentes carga, fluxo de carga e "overlap" de \bar{P} dos átomos de carbono, descobrindo que praticamente só a parte de carga variava de uma molécula para outra, ficando constante a soma $\bar{P}_{\text{fluxo de carga}} + \bar{P}_{\text{overlap}}$. Obtiveram assim uma equação relacionando $\bar{P}_{\text{experimental}}$ e \bar{P}_{carga} ,

$$\bar{P}_{\text{exp.}} = 0,554 + 1,002 \bar{P}_{\text{carga}},$$

com um coeficiente de correlação de 0,993.

Todos estes exemplos acima demonstram a importância e o sucesso da teoria de tensores polares no tratamento de intensidades. Apresentamos no próximo item nossos objetivos, que incluem investigação do cálculo quântico para reprodução de invariantes experimentais e interpretação "química" destes últimos, como feita nos últimos exemplos acima.

2.4_ Objetivos

Tendo em vista o que foi exposto acima sobre os campos de pesquisa em tensor polar definimos agora os objetivos da presente tese. Pretendemos realizar um estudo sobre todos os tensores representativos (conforme definições do capítulo 2) de 13 moléculas orgânicas, em sua maioria hidrocarbonetos. Serão feitos cálculos teóricos *ab initio* dos tensores e suas contribuições no modelo CCFO com funções de base STO-3G e 4-31G. Os tensores experimentais serão retirados da literatura. Com estes dados pretendemos atingir dois objetivos distintos:

_ Pretendemos investigar sistematicamente o poder do cálculo teórico para a previsão de intensidades, no caso cálculos *ab initio* com funções de base STO-3G e 4-31G. Os resultados obtidos com estas duas funções serão comparados com os resultados experimentais através de parâmetros estatísticos a fim de se determinar qual tipo de função de base é a mais conveniente para reprodução dos resultados experimentais ou em que situações uma delas é mais conveniente que a outra (em quais moléculas, para que tipo de átomo etc.).

_ Serão investigadas as possíveis correlações entre invariantes tensoriais e outros invariantes ou propriedades à disposição (cargas parciais, tipo de ligação envolvida, presença de pares eletrônicos isolados etc.), relações estas que podem possibilitar a determinação dos invariantes a partir destas

propriedades químicas mais simples com aplicações muito úteis. O uso dos invariantes se deve a que só faz sentido comparar elementos tensoriais em moléculas de um mesmo tipo, como uma série de halometanos, por exemplo. Com a mudança da estrutura básica da molécula fica difícil fazer considerações sobre um mesmo elemento tensorial de um átomo presente nas duas moléculas diferentes, mesmo se a origem do sistema cartesiano é colocada no átomo. A existência de ligações e ângulos de ligação diferentes modifica a "natureza" de um mesmo elemento tensorial para uma molécula diferente. O uso dos invariantes é assim uma maneira de abstrair a molécula à qual o átomo está ligado, permitindo a análise sobre este átomo em todos os tipos de moléculas. Também serão investigadas possíveis correlações envolvendo invariantes das contribuições fornecidas pelo modelo CCFO, que talvez possibilitem a interpretação das outras correlações em termos mecânico-quânticos.

CAPÍTULO III

CÁLCULOS

3.1_ Introdução

Foram escolhidas para estudo 13 moléculas, predominantemente hidrocarbonetos, sendo-o estudo centrado nos átomos de carbono e hidrogênio destas moléculas. São elas metano, etano, etileno, acetileno, benzeno, aleno, formaldeído, epoxietano, ácido cianídrico, propino, propinonitrila, ciclopropano e acetonitrila. Nestas moléculas encontram-se átomos de carbono nas suas três hibridações básicas e ligados de maneira diversa a outros átomos, o que permite supor uma grande faixa de variação na sua carga parcial e eletronegatividade. O mesmo ocorre para os átomos de hidrogênio, que estão ligados aos átomos de carbono. Supõe-se portanto que estas moléculas provêm boas condições para um estudo que pretende relacionar tensores polares e suas contribuições a cargas parciais ou eletronegatividades.

Para cada molécula procurou-se extrair o máximo de informação, calculando-se os tensores, contribuições e cargas parciais para cada átomo representativo de um grupo simétrico dentro da molécula, de acordo com as considerações do capítulo 2 sobre efeito da simetria nos tensores. No total, há 19 átomos de carbono representativos, 14 de hidrogênio, 3 de nitrogênio e 2 de oxigênio.

Para a análise dos dados de cada átomo é importante considerar em que molécula o átomo está, sua posição na molécula e as ligações em que está envolvido. Estabeleceu-se então aqui uma escala de numeração para cada tipo de átomo com fim de identificá-lo em comentários e tabelas. Nas próximas figuras (2 a 14) serão mostradas as moléculas na sua orientação padrão em relação aos eixos cartesianos, orientação em que foram calculados os tensores. Cada átomo representativo é indicado com seu número (há numerações independentes para os 4 tipos de átomo).

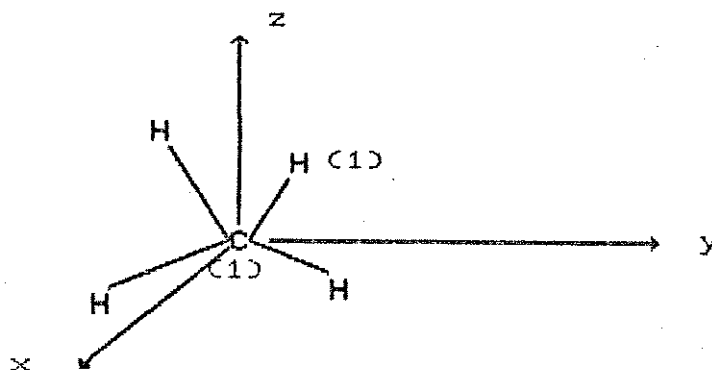


Figura 2. Metano

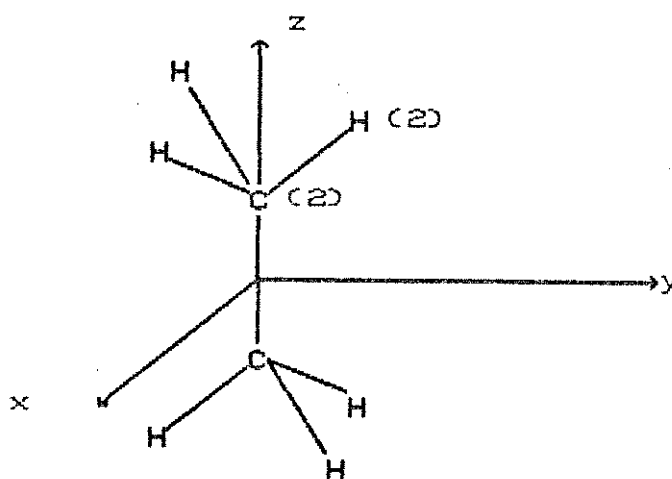


Figura 3. Etano

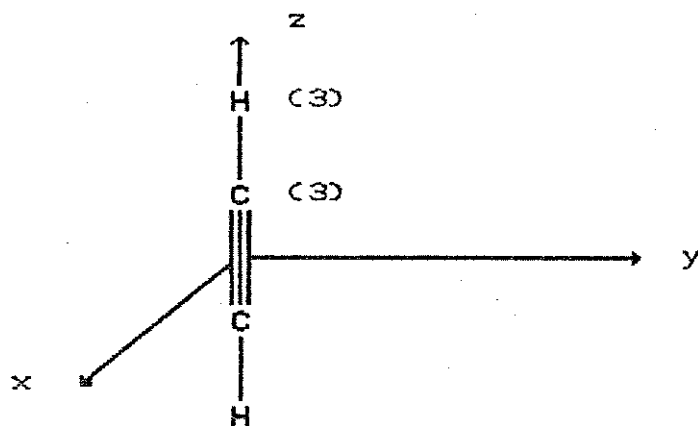


Figura 4. Acetileno

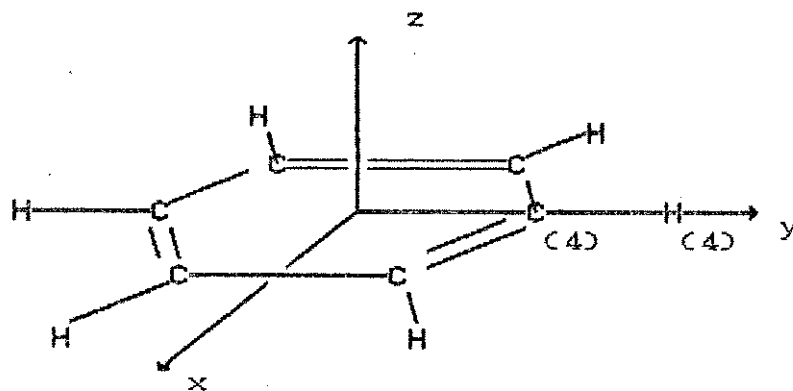


Figura 5. Benzeno

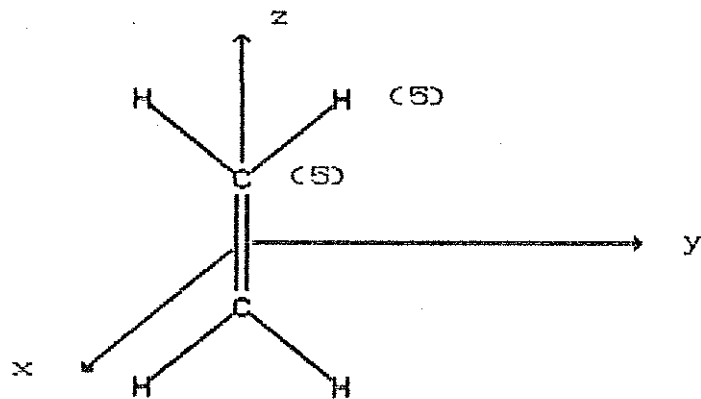


Figura 6. Etileno

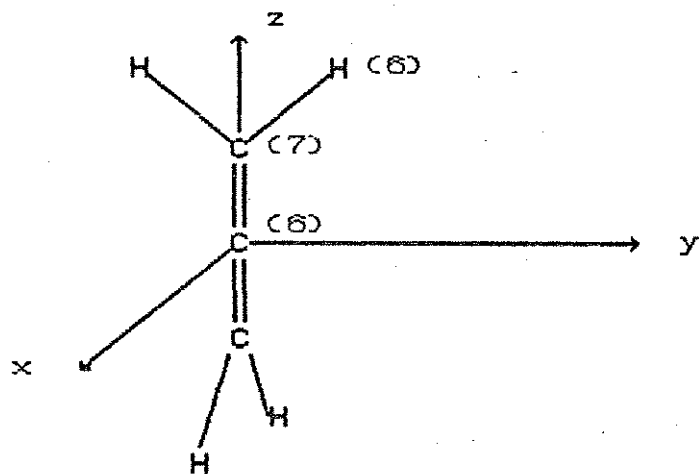


Figura 7. Aleno

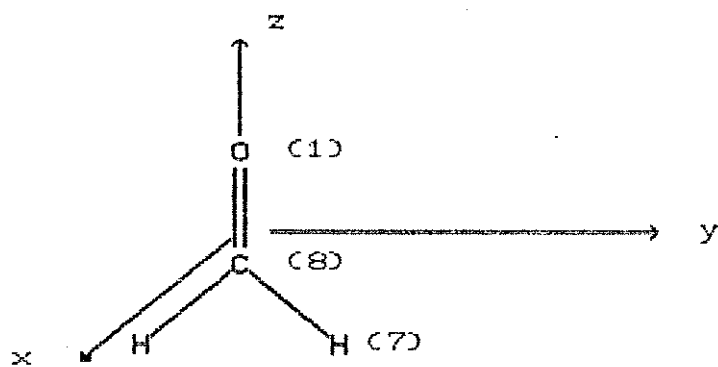


Figura 8. Formaldeído

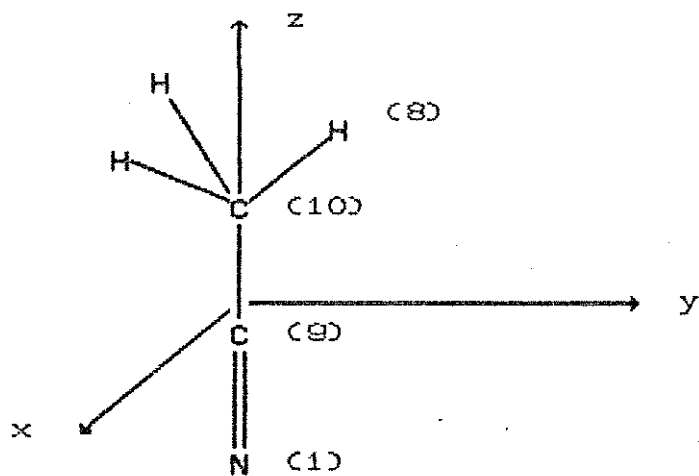


Figura 9. Acetonitrila

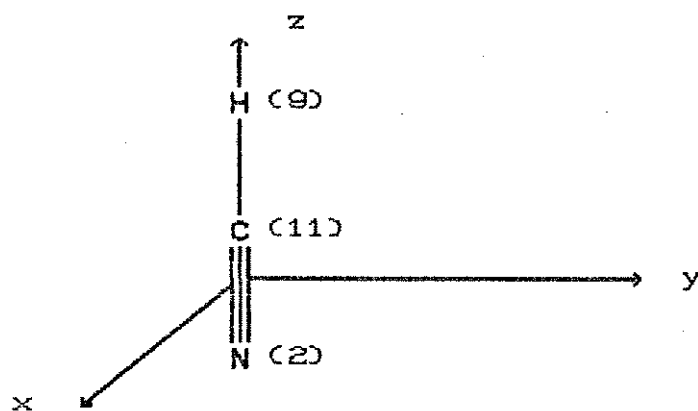


Figura 10. Acido cianídrico

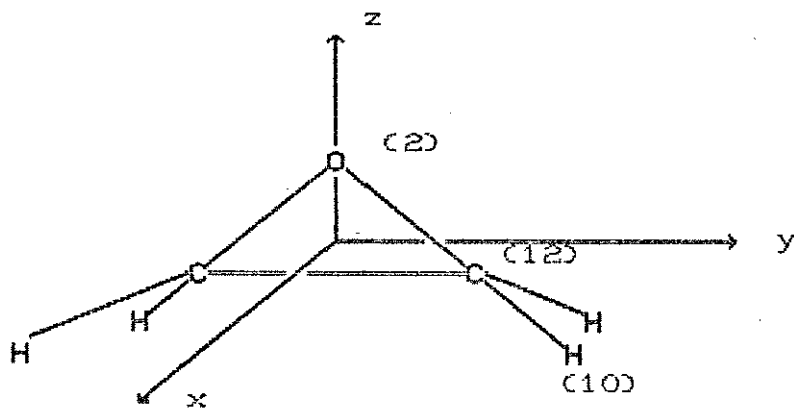


Figura 11. Epoxietano

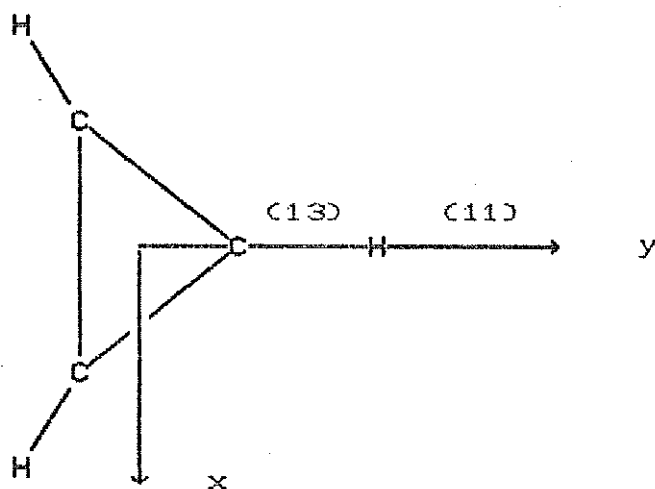


Figura 12. Ciclopropano

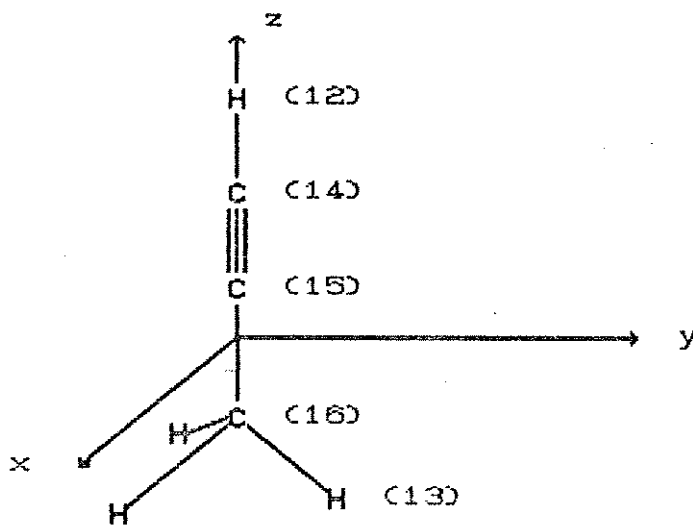


Figura 13. Propino

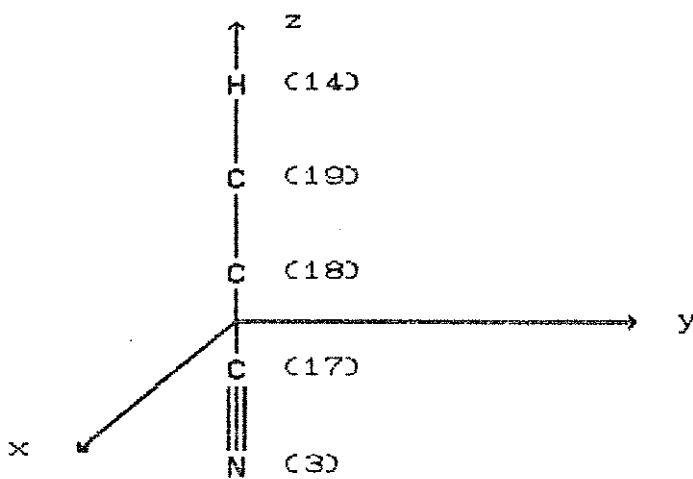


Figura 14. Propino nitrila

3.2_ Cálculo de tensores e invariantes

3.2.1_ Tensores e invariantes experimentais

A partir de dados experimentais só é possível obter tensores polares totais. A literatura da área fornece estes tensores calculados a partir de intensidades I V através da teoria descrita no capítulo 2. A partir destes tensores só foi necessário na presente tese o cálculo dos invariantes, geralmente não fornecidos nos mesmos trabalhos, de acordo com as equações 4, 5 e 6. A seguir apresentam-se as referências de cálculos experimentais utilizadas para cada molécula.

Metano: cálculo de tensores de Levin e Pearce³¹, baseado em dados experimentais de Heicklen³².

Etano: Medidas experimentais e cálculos de tensores de Kondo e Saeki³³.

Etileno: há quatro cálculos principais disponíveis na literatura: Levin e Pearce³¹, Person e Newton⁴, Nakanaga et al.³⁴ e Castiglioni et al.³⁵, os dois primeiros baseados em dados experimentais de Golike et al.³⁶, o terceiro em medidas próprias e o último em dados experimentais de Van Lerberghe et al.³⁷. Os invariantes calculados a partir dos resultados dos quatro trabalhos apresentam diferenças muito pequenas entre si e então utilizamos uma média dos invariantes calculados a partir das quatro referências por não haver um motivo essencial para a escolha de uma delas.

Acetileno: medidas experimentais e cálculo de tensores de

Smit et al.³⁸.

Benzeno: cálculo de tensores de Neto et al.³⁹, baseado em dados experimentais de Overend e Youngquist⁴⁰.

Aleno: há dois cálculos principais disponíveis na literatura: Ramos et al.⁴¹ e Youngquist et al.⁴². Decidimos utilizar o primeiro, baseado em dados experimentais de Koga et al.⁴³ pelas razões explicitadas na referência (medidas experimentais mais recentes e com melhores técnicas).

Formaldeído: há dois cálculos principais disponíveis na literatura: Castiglioni et al.³⁵ e Person e Newton⁴. Decidimos utilizar o primeiro, baseado em dados experimentais de Nakanaga et al.⁴⁴ pelas razões discutidas neste último (utilização de uma técnica superior, a espectroscopia FTIR).

Ácido cianídrico: medidas experimentais e cálculo de tensores de Kim e King⁴⁵.

Acetonitrila: medidas experimentais e cálculo de tensores de Koga et al.⁴⁶.

Ciclopropano: medidas experimentais e cálculo de tensores de Levin e Pearce³¹.

Epoxietano: cálculo de tensores de Polavarapu et al.⁴⁷, baseado em dados experimentais de Nakanaga⁴⁸.

Propino: cálculo de tensores de Jona et al.⁴⁹, baseado em dados experimentais de Kondo e Koga⁵⁰.

Propino nitrila: cálculo de tensores de Neto et al.⁵¹, baseado em dados experimentais de Uyemura et al.⁵².

3.2.2_ Cálculo teórico de tensores, contribuições e invariantes

O cálculo do tensor polar total de um átomo consiste essencialmente na determinação das derivadas de dipolo molecular em relação às coordenadas cartesianas deste átomo. Para o cálculo teórico destas derivadas utilizou-se aqui o método de aproximação por diferenças finitas, particularmente adequado ao sistema de entradas dos programas padrão de cálculo quântico como o GAUSSIAN 86⁵³, utilizado no presente trabalho. O mesmo se aplica à determinação das contribuições de carga e fluxo de carga, onde são necessárias cargas de Mulliken e derivadas destas cargas em relação a coordenadas atômicas cartesianas. O cálculo do tensor polar total e contribuições para um átomo seguiu os seguintes passos:

1_ Realiza-se uma otimização da estrutura da molécula com o fim de se obter o momento dipolar, coordenadas cartesianas atômicas e cargas de Mulliken na estrutura de equilíbrio da molécula (As geometrias experimentais usadas como dados de entrada para a otimização foram obtidas no trabalho de Harmony et al.⁵⁴). A otimização não é absolutamente necessária, podendo-se usar dados experimentais de geometria e momento dipolar, mas mesmo assim foi usada aqui para que os tensores fossem considerados puramente teóricos.

2_ Realiza-se três cálculos simples SCF com a mesma estrutura obtida no passo 1 com exceção das coordenadas cartesianas do átomo em questão, que são acrescidas, uma em cada cálculo, de 0,01 Å. Obtém-se valores de momento dipolar e cargas de Mulliken para

estas estruturas.

3_ Com os dados obtidos nos passos 2 e 3 obtém-se as diferenças nas propriedades provocadas pelo movimento do átomo em questão. Usa-se então as aproximações

$$\frac{\partial p_i}{\partial t_\alpha} \approx \frac{\Delta p_i}{\Delta t_\alpha} = \frac{\Delta p_i}{0,01} \quad (\text{ para tensor polar total }) \quad (38)$$

$$\frac{\partial q_a}{\partial t_\alpha} \approx \frac{\Delta q_a}{\Delta t_\alpha} = \frac{\Delta q_a}{0,01} \quad (\text{ para contribuição de fluxo de carga }) \quad (39)$$

onde p_i = componente do dipolo molecular na direção i ; $t_\alpha = x_\alpha, y_\alpha$ ou z_α , α = átomo em questão e q_a = carga de Mulliken do átomo a . Como se pode ver na equação 28, os cálculos envolvem grande quantidade de manipulações simples. Desenvolveu-se então um programa simples em FORTRAN 77 para sua execução, com opção para cálculo de tensores de átomos simétricos um a partir do outro. O programa, apresentado no anexo 1, chama-se TENSPO e necessita de um arquivo de dados denominado ENTRADAS contendo os dados obtidos nos passos 1 e 2. No anexo 2, apresenta-se o arquivo ENTRADAS para o cálculo com funções 4-316 dos tensores dos átomos em acetonitrila e no anexo 3 o seu arquivo de saída.

Matematicamente, as aproximações resultariam tanto melhores quanto menores fossem as variações nas coordenadas atômicas. A escolha da variação de 0,01 é devida a dois fatores: variações menores provocam variações de momento pequenas demais para serem registradas pelo GAUSSIAN 86 (onde os valores de momento são escritos com 4 casas decimais) e os tensores obtidos com esta variação estão em boa concordância com os tensores obtidos

diretamente pelo GAUSSIAN 86 (opção FREQ, com cálculo analítico das derivadas), com diferenças geralmente na terceira casa decimal. A opção FREQ do GAUSSIAN 86 não foi utilizada porque não fornece as contribuições CCFO dos tensores nem informações necessárias para seu cálculo.

A contribuição de ovelap não é calculada diretamente porque as integrais que a compõem (ver equação 27) não fazem parte da saída do GAUSSIAN 86. Achemos suficiente no presente trabalho o seu cálculo pela diferença entre tensores totais e contribuições de carga e fluxo de carga (ver equação 28), como normalmente tem sido feito até o momento.

3.3_ Cálculo de eletronegatividades

Como já foi descrito antes, o modelo de eletronegatividade usado aqui atribui valores de eletronegatividade (e portanto carga parcial) iguais para átomos do mesmo tipo e no mesmo estado de hibridação dentro de uma determinada molécula. Calculou-se então as cargas parciais de cada tipo de átomo em cada tipo de hibridação para todas as moléculas. As cargas parciais são suficientes para o propósito de correlacionar eletronegatividades de um tipo de átomo a seus tensores, já que têm relação linear com a eletronegatividade. Mesmo existindo a sugestão de Huheey para cálculo aproximado em sistemas com ligações múltiplas²⁸, utilizamos o cálculo que considera apenas o sistema de ligações σ das moléculas. Concluímos sobre a validade deste após realizar vários cálculos com o método aproximado para múltiplas ligações e constatar que os valores de carga parcial assim obtidos eram muito próximos aos obtidos considerando apenas o sistema σ de ligações. Além disso o cálculo por este método requer a existência de determinados radicais nas tabelas fornecidas por Huheey²⁸, correspondendo às moléculas em estudo e para algumas das nossas moléculas estes radicais não eram fornecidos nas tabelas. No anexo 4 encontra-se como exemplo o cálculo de cargas parciais para os átomos do propino.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DA EXATIDÃO DOS RESULTADOS TEÓRICOS

4.1_ Cálculo de invariantes

Os cálculos executados fornecem valores das derivadas de momento dipolar molecular com relação a coordenadas atômicas que compõem o tensor polar e de invariantes tensoriais relacionados a estas derivadas através das equações 4, 5 e 6. Para fins de comparação entre as acuracidades das funções de base STO-3G e 4-31G para o cálculo destas propriedades só podem ser considerados os tensores polares totais, já que suas contribuições (carga, fluxo de carga e "overlap") não podem ser medidas experimentalmente. A comparação de elementos tensoriais exigiria que os tensores experimentais e teóricos fossem calculados com as mesmas definições de eixos cartesianos ou que se executassem as devidas rotações nas moléculas, para com o uso da equação 7 obter tensores que se pudesse comparar. Consideramos suficiente utilizar como base para comparação os invariantes tensoriais, que podem ser comparados em qualquer definição de eixos e contém a informação dos elementos tensoriais, formando ainda um conjunto suficientemente numeroso para estudo (19 valores de cada invariante para átomos de carbono e 14 para átomos de hidrogênio). O uso dos três invariantes envolverá redundância, já que existe uma expressão matemática relacionando-os (equação 6), mas mesmo

assim usamos os três já que cada um é utilizado de maneira diferente na interpretação de tensores.

A comparação entre invariantes calculados teórica e experimentalmente foi feita em termos de quatro parâmetros:

1_ O erro padrão. Este parâmetro dá uma idéia do desvio médio dos resultados individuais de um método de cálculo teórico em relação aos resultados individuais experimentais. Nas tabelas 1, 2 e 3 encontram-se os valores de \bar{P} , χ e β do tensor polar total para todos os átomos de carbono (valores experimentais, cálculos STO-3G e 4-31G) assim como o erro padrão para os dois tipos de cálculo. Nas tabelas 4, 5 e 6 estão os mesmos dados para os átomos de hidrogênio. Calculou-se também as diferenças entre o erro para cálculos 4-31G e o erro para cálculos STO-3G, apresentadas nas mesmas tabelas.

A característica mais evidente destas tabelas é que quase todos os valores de erro padrão para o cálculo com funções 4-31G são mais baixos do que para o cálculo com funções STO-3G. A única propriedade para a qual o erro padrão STO-3G é menor do que o erro 4-31G é \bar{P} para átomos de hidrogênio. Neste caso, porém, a diferença entre os erros é a menor da tabela (-0,0036 e). Os erros são maiores para átomos de carbono (aprox. quatro vezes maiores que os de hidrogênio), a única exceção sendo β para átomos de hidrogênio, cujo erro para cálculos STO-3G é o maior da tabela (0,1625 e).

Para se ter uma idéia melhor sobre a magnitude dos erros é interessante relacioná-los à magnitude média dos respectivos

Tabelas 1 e 2. Valores de \bar{P} e χ do tensor polar total de átomos de carbono para cálculos STO-3G, 4-31G e dados experimentais, erros padrão para os métodos teóricos de cálculo e diferenças entre os erros (número do átomo como definido no capítulo 4).

n ^o do átomo	\bar{P} (e)			χ (e)		
	EXP.	STO-3G	4-31G	EXP.	STO-3G	4-31G
1	0,0130	-0,0878	0,0049	0,0130	0,0878	0,0049
2	0,0633	0,0102	0,0996	0,1101	0,0346	0,1091
3	-0,2030	-0,1234	-0,2395	0,2031	0,1240	0,2401
4	-0,2023	-0,0583	-0,0308	0,3518	0,1058	0,1403
5	-0,0237	-0,1006	-0,0613	0,1790	0,1214	0,2160
6	0,0403	0,1215	0,2063	0,3844	0,1664	0,4587
7	-0,1163	-0,1951	-0,2027	0,2671	0,2225	0,3360
8	0,5930	0,2763	0,6795	0,6866	0,3595	0,7552
9	0,1017	-0,0216	0,0953	0,1133	0,1933	0,1252
10	0,0780	0,0594	0,1400	0,0795	0,1316	0,1401
11	0,3573	-0,1363	-0,0566	0,5264	0,2868	0,0743
12	0,2771	0,0674	0,2731	0,2868	0,1356	0,2916
13	0,0169	-0,0270	0,0178	0,1277	0,1283	0,1806
14	-0,3210	-0,2626	-0,3731	0,3368	0,2947	0,3817
15	-0,0210	-0,0603	-0,0489	0,1808	0,0871	0,1048
16	0,1120	0,0510	0,1688	0,1174	0,1674	0,1675
17	0,2007	0,0888	0,2982	0,2020	0,1439	0,3660
18	-0,1000	-0,1213	-0,0440	0,1156	0,2681	0,1678
19	-0,1727	-0,0933	-0,1752	0,1727	0,1025	0,1759
E. padrão (e) ^a		0,1609	0,1193		0,1393	0,1284
Diferença (e) ^b			0,0417			0,0109

$$^a \text{ Erro padrão} = \left[\frac{\sum_i (x_{\text{calc.},i} - x_{\text{exp.},i})^2}{N} \right]^{1/2}$$

onde $x_{\text{calc.},i}$ = propriedade X do átomo i calculada teoricamente,
 $x_{\text{exp.},i}$ = propriedade X do átomo i calculada com dados experimentais e N = número total de átomos.

^b Diferença = Erro(STO-3G) - Erro(4-31G).

invariantes experimentais. Na tabela 7, apresentada mais adiante, temos as médias dos valores experimentais dos invariantes. Podemos notar que os valores médios de χ e β para átomos de carbono são aproximadamente duas vezes maiores do que para átomos de hidrogênio. Para \bar{P} devemos substituir o valor médio da tabela 7 pelo valor médio do módulo de \bar{P} , já que o erro padrão a que vamos relacioná-lo é uma quantidade absoluta. O valor médio do módulo de \bar{P} é 0,1586 para átomos de carbono e 0,848 para os de hidrogênio,

Tabelas 3 e 4. Valores de β para átomos de carbono e de \bar{P} para átomos de hidrogênio (tensor polar total) para cálculos STO-3G, 4-31G e dados experimentais; erros padrão para os métodos teóricos de cálculo e diferenças entre os erros (Definição destes parâmetros nas tabelas 1 e 2).

n ^o do átomo	C A R B O N O			H I D R O G Ê N I O		
	β (e)			\bar{P} (e)		
	EXP.	STO-3G	4-31G	EXP.	STO-3G	4-31G
1	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0033	0,0214	-0,0022
2	0,1910	0,0701	0,0941	-0,0210	-0,0048	-0,0350
3	0,0100	0,0254	0,0359	0,2030	0,1929	0,2384
4	0,6105	0,1872	0,2903	0,0253	0,0543	0,0270
5	0,3705	0,1441	0,4394	0,0112	0,0493	0,0292
6	0,8110	0,2412	0,8691	0,0480	0,1215	0,2063
7	0,5101	0,2296	0,5686	-0,0403	0,0074	-0,0256
8	0,7341	0,4879	0,6991	0,0347	0,0492	0,0461
9	0,1060	0,4074	0,1723	0,2307	0,2672	0,3095
10	0,0326	0,2491	0,0096	-0,0178	0,0180	0,0027
11	0,8200	0,5351	0,1023	0,0085	0,0121	-0,0106
12	0,1575	0,2494	0,2169	0,2013	0,2011	0,2404
13	0,2685	0,2660	0,3812	0,0714	0,0212	0,0032
14	0,2160	0,2835	0,1704	0,2703	0,2407	0,2684
15	0,3810	0,1334	0,1966			
16	0,0750	0,3382	0,0502			
17	0,0490	0,2402	0,4501			
18	0,1230	0,4832	0,3435			
19	0,0000	0,0899	0,0342			
E. padrão (e)		0,2562	0,2187		0,0294	0,0331
Diferença (e)			0,0299			-0,0036

sendo o primeiro aproximadamente duas vezes maior que o segundo, como em χ e β . Podemos ver que os erros padrão são muito altos relativamente às magnitudes médias dos invariantes. Para átomos de carbono o erro padrão tem aproximadamente 70% da magnitude média para os três invariantes. Para átomos de hidrogênio esta relação é de mais ou menos 25% (considerando-se nos dois tipos de átomos os erros padrão 4-31G). Concluimos também que relativamente à magnitude média dos invariantes os erros são maiores para átomos de carbono, já que os erros são quatro vezes maiores que os de átomos de hidrogênio e as magnitudes médias apenas duas vezes maiores que as destes últimos (sempre excetuando o erro para cálculos STO-3G de β para átomos de hidrogênio).

Tabelas 5 e 6. Valores de χ e β do tensor polar total de átomos de hidrogênio para cálculos STO-3G, 4-31G e dados experimentais; erros padrões para os métodos teóricos de cálculo e diferenças entre os erros (parâmetros definidos como nas tabelas 1 e 2).

n ^o do átomo	χ (e)			β (e)		
	EXP.	STO-3G	4-31G	EXP.	STO-3G	4-31G
1	0,0967	0,0411	0,1243	0,2045	0,0745	0,2636
2	0,1074	0,0396	0,1311	0,2234	0,0834	0,2680
3	0,2031	0,2222	0,2391	0,0100	0,0234	0,0394
4	0,0972	0,0554	0,1238	0,1992	0,0227	0,2503
5	0,0981	0,0713	0,1267	0,2042	0,1094	0,2616
6	0,0970	0,0971	0,1226	0,1789	0,1505	0,2385
7	0,1459	0,0778	0,1287	0,2975	0,1643	0,2676
8	0,0683	0,0570	0,0881	0,1248	0,0611	0,1591
9	0,2308	0,2800	0,3097	0,0190	0,1773	0,0230
10	0,0883	0,0463	0,0850	0,1835	0,0905	0,1803
11	0,0807	0,0242	0,0997	0,1702	0,0445	0,2103
12	0,2019	0,2326	0,2417	0,0320	0,2480	0,0532
13	0,0826	0,0422	0,0985	0,0882	0,0772	0,2088
14	0,2704	0,2952	0,2694	0,0100	0,3624	0,0492
E. padrão (e)		0,0497	0,0340		0,1625	0,0507
Diferença (e)		0,0089			0,1118	

As diferenças entre os erros também são maiores para átomos de carbono, embora não haja uma relação constante com as diferenças para átomos de hidrogênio. A única exceção, como seria de se esperar, também é β para átomos de hidrogênio, cuja diferença é a maior da tabela (0,1118 e).

2_ A média. Com este parâmetro temos uma idéia da capacidade do método teórico em reproduzir a magnitude média dos invariantes experimentais. Calculou-se a média de cada invariante de átomos de carbono e hidrogênio (Usou-se os 19 átomos de carbono e os 14 de hidrogênio) para cada nível de resultados (Experimentais, cálculos STO-3G e cálculos 4-31G). Calculou-se também a diferença entre as médias dos cálculos teóricos e a média experimental e a diferença percentual. Os resultados são mostrados na tabela 7.

Para átomos de carbono os cálculos 4-31G dão as médias mais próximas das médias experimentais. Para átomos de hidrogênio, os cálculos 4-31G dão a média mais próxima de \bar{P} e os cálculos STO-3G as médias mais próximas de χ e β , em relação às médias experimentais. As diferenças percentuais para todos os três invariantes dos átomos de carbono com cálculos 4-31G são as menores encontradas na tabela, excetuando a de β para átomos de hidrogênio com cálculos STO-3G. A diferença mais significativa entre os resultados STO-3G e 4-31G que aparece na tabela é no valor médio de \bar{P} para átomos de carbono, onde os resultados 4-31G são muito melhores que os STO-3G. Estes últimos chegam a atribuir no caso um sinal para a média contrário ao da média experimental. Para as outras propriedades (e para todas dos átomos de

Tabela 7. Valores de média^a para invariantes do tensor polar total de átomos de carbono e hidrogênio para cálculos STO-3G, 4-31G e dados experimentais; diferenças^{b,c} entre resultados dos cálculos teóricos e experimentais.

Invariante (e)	C A R B O N O			H I D R O G Ê N I O			
	Média	Diferenças		Média	Diferenças		
		Abs.	%		Abs	%	
EXP.	0,0365			0,0730			
P	STO-3G	-0,0323	-0,0688	-188,4	0,0854	0,0124	17,05
	4-31G	0,0394	0,0029	7,920	0,0815	0,0085	11,59
EXP.	0,2344	-		0,1335			
χ	STO-3G	0,1659	-0,0685	-29,22	0,1130	-0,0205	-15,36
	4-31G	0,2358	0,0014	0,600	0,1563	0,0228	17,08
EXP.	0,2877			0,1390			
β	STO-3G	0,2452	-0,0425	-14,77	0,1357	-0,0033	-2,370
	4-31G	0,2697	-0,0180	-6,260	0,1766	0,0376	27,05

$$^a \text{ Média} = \frac{\sum_i x_i}{N} \quad \text{onde } x_i = \text{Valor da propriedade X no átomo } i$$

$$N = \text{Número total de átomos } i$$

$$^b \text{ Diferença absoluta} = \text{Média}_{\text{calc. teórico}} - \text{Média}_{\text{calc. exp.}}$$

$$^c \text{ Diferença (\%)} = \frac{\text{Diferença abs.}}{\text{Média}_{\text{calc. exp.}}}$$

hidrogênio) a diferença entre STO-3G e 4-31G é mais ou menos igualmente significativa, dentro de grandes variações. Quase todas as diferenças para cálculos STO-3G são negativas, indicando que estas funções de base tendem a subestimar a magnitude das médias dos resultados experimentais. Por outro lado, quase todas as

diferenças para cálculos 4-31G são positivas, indicando que estas funções, por sua vez, tendem a superestimar a magnitude média dos resultados experimentais.

3_ O desvio padrão. Calculou-se também o desvio padrão dos invariantes dos tensores atômicos. A comparação deste parâmetro para os três métodos de cálculo dá uma idéia sobre a capacidade do método teórico de cálculo para reproduzir a faixa de valores dada pelo método experimental. Os resultados estão na tabela 8, juntamente com diferenças absolutas e percentuais entre desvios de cálculos teóricos e desvio experimental.

Para átomos de carbono todos os desvios com cálculo 4-31G estão mais próximos dos desvios experimentais do que os desvios com cálculo STO-3G. A diferença entre estes últimos e os desvios experimentais é geralmente muito grande ($\approx 45\%$ do valor experimental) e negativa, indicando no caso uma grande tendência a subestimar a faixa de valores dos invariantes experimentais. Já para átomos de hidrogênio, os cálculos 4-31G fornecem desvio padrão de χ mais próximo ao experimental e os cálculos STO-3G fornecem desvios padrão de \bar{P} e β mais próximos aos experimentais. Para \bar{P} e β , contudo, a diferença entre desvio com 4-31G e desvio experimental é pequena (16.65 e 2.75 %, respectivamente) e próxima à diferença com STO-3G. Para χ a diferença com STO-3G volta a ser grande como nos átomos de carbono (50.01 %). Para átomos de carbono as diferenças entre resultados STO-3G e 4-31G são muito mais significativas que para átomos de hidrogênio, como se pode ver pelas diferenças percentuais. As diferenças

Tabela 8. Valores de desvio padrão^a para invariantes do tensor polar total de átomos de carbono e hidrogênio para cálculos STO-3G, 4-31G e dados experimentais; diferenças^{b,c} entre resultados dos cálculos teóricos e resultados experimentais.

Invariante (e)	CARBONO				HIDROGÊNIO		
	Desvio Padrão	Diferenças		Desvio Padrão	Diferenças		
		Abs.	%		Abs.	%	
EXP.	0,2168			0,1057			
\bar{P} STO-3G	0,1240	-0,0928	-42,80	0,0954	-0,0103	-9,71	
4-31G	0,2340	0,0172	7,930	0,1233	0,0176	16,65	
EXP.	0,1657			0,0653			
χ STO-3G	0,0837	-0,0820	-49,49	0,0980	0,0327	50,01	
4-31G	0,1686	0,0029	1,75	0,0745	0,0092	14,08	
EXP.	0,2816			0,0923			
β STO-3G	0,1539	-0,1277	-45,35	0,0943	0,0020	2,16	
4-31G	0,2469	-0,0347	-12,32	0,0949	0,0025	2,75	

$$^a \text{Desvio Padrão} = \left[\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{N-1} \right]^{1/2}$$

onde x_i = valor da propriedade X no átomo i

\bar{x} = média dos valores de X para todos os átomos

N = Número total de átomos

^b Diferença absoluta = D. P. calc. teórico - D. P. calc. exp.

$$^c \text{Diferença (\%)} = \frac{\text{Diferença abs.}}{\text{D. P. calc. exp.}}$$

percentuais para átomos de carbono com cálculos 4-31G estão entre as menores da tabela. Quase todas as diferenças para átomos de

Tabela 9. Coeficientes de correlação entre mesmos invariantes calculados teoricamente e calculados experimentalmente ; diferenças^a entre coeficientes para STO-3G e 4-31G.

C A R B O N O						
	\bar{P} (e)	Dif.	χ (e)	Dif.	β (e)	Dif.
STO-3G	0,7430		0,6830		0,4110	
4-31G	0,8550	0,1120	0,6870	0,0040	0,6480	0,2370
H I D R O G Ê N I O						
	\bar{P} (e)	Dif.	χ (e)	Dif.	β (e)	Dif.
STO-3G	0,9670		0,963		-0,6320	
4-31G	0,9700	0,0030	0,957	-0,0060	0,9290	1,5610

^a Diferença = coeficiente (4-31G) - coeficiente (STO-3G).

hidrogênio são positivas, indicando tendência dos dois métodos teóricos a superestimar as variações nos valores experimentais.

4_ O coeficiente de correlação. Obteve-se os coeficientes de correlação de invariantes calculados teoricamente com invariantes experimentais, estando os resultados na tabela 9, juntamente com diferenças entre os coeficientes para STO-3G e 4-31G.

Como se pode ver, quase todos os coeficientes para cálculos 4-31G são maiores que para cálculos STO-3G, a exceção sendo para χ de átomos de hidrogênio. Neste último caso, porém, a diferença entre os coeficientes para STO-3G e 4-31G está entre as menores encontradas na tabela (-0,006). Os coeficientes para átomos de hidrogênio são quase sempre bem maiores do que para

átomos de carbono, a maioria tendo valores ótimos, acima de 0,92. A única exceção é o coeficiente STO-3G para β de átomos de hidrogênio, que é um dos valores mais baixos da tabela e tem sinal negativo, indicando grande desvinculação com o comportamento dos valores experimentais.

4.2_ Cálculo de somas de intensidades

No item 1 deste capítulo discutiu-se a capacidade de cálculos *ab-initio* com funções STO-3G e 4-31G para prever invariantes tensoriais através da comparação dos resultados com os valores experimentais. Estes últimos, contudo, têm o inconveniente de serem calculados através de transformações de coordenadas normais, sujeitas a diversas incertezas nos campos de força e serem prejudicados por erros na separação de bandas fundamentais sobrepostas, um dos problemas mais difíceis de resolver nas determinações experimentais. O uso da soma de intensidades como parâmetro de comparação evita estes inconvenientes, já que é uma quantidade medida diretamente. É significativo, portanto, o estudo sobre esta quantidade, que aqui é feito através da equação 23 do capítulo 2, que relaciona a soma de intensidades de uma molécula à soma de cargas efetivas ponderadas de seus átomos. Para intensidades em Km mol^{-1} e cargas efetivas e massas atômicas em unidades atômicas (elétrons e u.m.a., respectivamente) a equação é

$$\sum_i^{3N-6} A_i = 2924,7 \sum_i^N x_i^2 / m_i - 974,9 \Omega \quad (42)$$

$$\text{onde } \Omega = \frac{(p_z^o)^2 + (p_x^o)^2}{I_y} + \frac{(p_z^o)^2 + (p_y^o)^2}{I_x} + \frac{(p_x^o)^2 + (p_y^o)^2}{I_z} \quad (43)$$

p_t^o é a componente t (x , y ou z) do momento dipolar molecular na estrutura de equilíbrio ($e \cdot \text{Å}$) e I_t é o momento de inércia da molécula em torno do eixo t (x , y ou z), que passa pelo seu centro de massa ($\text{a.m.u.} \cdot \text{Å}^2$). Ω é a contribuição rotacional, nula para a maioria das moléculas tratadas aqui (já que no caso $\vec{p}^o = \vec{0}$

), geralmente desprezível quando existe mas importante para algumas moléculas pequenas e polares como o ácido cianídrico e o formaldeído.

Calculou-se aqui as somas de intensidades experimentais de todas as moléculas usando-se os dados fornecidos nas mesmas referências discutidas no item 2.1 do capítulo 4 e as somas previstas pelas cargas efetivas STO-3G e 4-31G através da equação 42, usando-se \bar{p}^o e geometria otimizada obtidos teoricamente para cálculo da contribuição rotacional (equação 43). O resultado é mostrado na tabela 11, juntamente com diferenças percentuais entre os valores teóricos e os experimentais.

A conclusão imediata sobre a comparação das somas experimentais com as previstas teoricamente é que as últimas fornecem resultados muito pobres, tanto as funções STO-3G quanto as 4-31G, com uma diferença média em relação aos valores experimentais de mais ou menos 60 %. As funções 4-31G superestimam sistematicamente os valores experimentais enquanto as funções STO-3G dão valores variáveis em torno dos experimentais com forte tendência a subestimá-los. Embora os erros padrão mostrados na tabela 11 favoreçam as funções 4-31G, a diferença para as funções STO-3G é muito pouca e as menores diferenças percentuais encontradas na tabela são relativas a cálculos STO-3G (-2,79 % para propino e -1,17 % para acetonitrila). Se juntarmos a estas duas moléculas o acetileno e o ácido cianídrico, notaremos que os cálculos STO-3G fornecem somas de intensidades mais próximas às experimentais para moléculas com ligação tripla, a única exceção sendo a propinonitrila. Neto et al., no seu trabalho sobre

Tabela 11. Somas de intensidades experimentais e suas previsões através da equação 42^a (Km mol⁻¹). Diferenças percentuais entre previsões e valores experimentais e erros padrão para resultados STO-3G e 4-31G (Km mol⁻¹).

Molécula	$\Sigma(\text{Exp.})$	$\Sigma(\text{STO-3G})$	Diferença ^b	$\Sigma(4-31G)$	Diferença ^b
HCN	109,66	212,27	93,27	215,06	96,06
C ₂ H ₂	247,50	294,05	18,81	359,91	45,42
H ₂ CO	205,25	69,98	-65,90	262,01	27,65
CH ₄	97,30	21,49	-77,91	179,35	84,33
C ₂ H ₄	149,72	66,19	-55,79	209,08	39,65
CH ₃ CCH	207,80	201,99	-2,79	298,32	43,65
C ₃ H ₄	180,10	140,32	-22,09	280,79	55,91
C ₂ H ₆	194,51	27,89	-85,66	305,06	56,83
C ₃ H ₆	127,09	22,23	-82,51	196,92	54,94
C ₆ H ₆	170,20	69,81	-58,98	295,65	73,71
CH ₃ CN	39,45	38,79	-1,17	79,57	101,70
H ₂ COCH ₂	178,45	36,96	-79,29	159,21	-10,78
HC ₃ N	148,89	282,10	89,46	270,90	81,95
Erro Padrão ^c		100,74		89,98	

^a massas atômicas obtidas em Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, Pure & Appl. Chem. 56, 695 (1984).

$$^b \text{diferença percentual} = \frac{\Sigma(\text{teórica}) - \Sigma(\text{experimental})}{\Sigma(\text{experimental})} \times 100$$

$$^c \text{Erro padrão} = \left[\frac{\Sigma (\Sigma(\text{teórico})_i - \Sigma(\text{experimental})_i)^2}{N} \right]^{1/2}$$

transferência de tensores por similaridade¹¹, usaram estas funções de base para construir seus modelos de similaridade, que só envolviam moléculas com ligações triplas. A justificativa para esta escolha foi baseada nos resultados de cálculos anteriores, que indicavam os resultados STO-3G como os mais próximos aos experimentais neste tipo de molécula.

4.3_ Conclusões

Com base nas comparações dos itens anteriores, decidiu-se escolher um dos conjuntos de funções de base para o trabalho posterior sobre a análise CCFO dos tensores e relações com eletronegatividades, dado que não podemos comparar as contribuições CCFO com quantidades experimentais. Os dados dos itens anteriores, além disso, são suficientes para uma certa segurança na escolha, como se verá.

A análise com base nos invariantes indicou uma clara preferência pelas funções de base 4-31G, principalmente em se tratando de átomos de carbono. Para todos os parâmetros, os melhores resultados eram de cálculos 4-31G, as exceções sendo as seguintes: Para o erro padrão, \bar{P} para átomos de hidrogênio. Para a média, χ e β para átomos de hidrogênio. Para o desvio padrão, \bar{P} e β para átomos de hidrogênio. Para o coeficiente de correlação, χ também para átomos de hidrogênio. Nestas exceções, porém, sempre a diferença para o resultado de cálculos 4-31G foi muito pequena, dificultando o julgamento sobre a qualidade nestes casos. Estes últimos, como se viu, ocorreram exclusivamente para átomos de hidrogênio.

A análise de somas de intensidades, que é importante por levar em consideração quantidades experimentais mais confiáveis, demonstrou através dos erros padrão apenas uma leve preferência pelos cálculos 4-31G. Julgamos necessário, contudo, fazer uma consideração sobre este resultado. Como visto acima, as funções de base STO-3G fornecem um melhor valor médio de χ para átomos de

hidrogênio e uma melhor correlação de χ calculados teoricamente com os experimentais, além de outros resultados melhores para para os outros parâmetros estatísticos. Na maioria das moléculas tratadas aqui, o átomo mais numeroso é o de hidrogênio. Como na aplicação da equação 42 somamos χ^2 para todos os átomos da molécula divididos por seus pesos atômicos, concluímos que os átomos de hidrogênio têm um grande peso no resultado, já que são os mais numerosos e têm um peso atômico bem menor que os outros átomos. Isto deve fazer com que as funções de base STO-3G forneçam resultados razoáveis e até muito bons em certos casos.

Podemos escolher portanto as funções de base 4-31G como as mais confiáveis para o desenvolvimento do restante do trabalho, tendo sempre em mente, porém, as limitações demonstradas acima para átomos de hidrogênio e moléculas com ligações triplas.

CAPÍTULO V

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS INVARIANTES TENSORIAIS

5.1_ Correlações entre invariantes

Os valores teóricos calculados com funções de base 4-31G para os invariantes das contribuições de fluxo de carga e overlap forneceram alguns resultados bastante interessantes, tanto para átomos de carbono como para os de hidrogênio. Estes resultados são fortes correlações entre os invariantes, mostradas nas figuras 15 a 20. Nestas figuras os valores de χ e β , obtidos das equações quadráticas 5 e 6, são tomados arbitrariamente como positivos. As correlações $\chi \times \bar{P}$ são inteiramente análogas à correlação $\chi \times \bar{P}$ do tensor polar total experimental observada por Neto et al.¹⁹ para um grande número de átomos, sendo que nesta a correlação é mais pobre. Seu gráfico, reproduzido aqui na figura 21, mostra duas retas formando um V cujo vértice está na origem. Como já discutido por Neto et al., isto pode ser uma indicação para que se tomem valores negativos de χ quando o valor correspondente ϵ do mesmo átomo ϵ de \bar{P} for negativo. Com isto o gráfico torna-se uma reta contínua, já que os dois ramos têm inclinações iguais mas opostas (ϵ a escolha de sinais contrários para χ e \bar{P} correspondentes também levaria a uma reta mas não temos razões físicas para esta atribuição). Gráficos exatamente análogos também são encontrados para a correlação $\beta \times \bar{P}$ das contribuições de fluxo de carga e

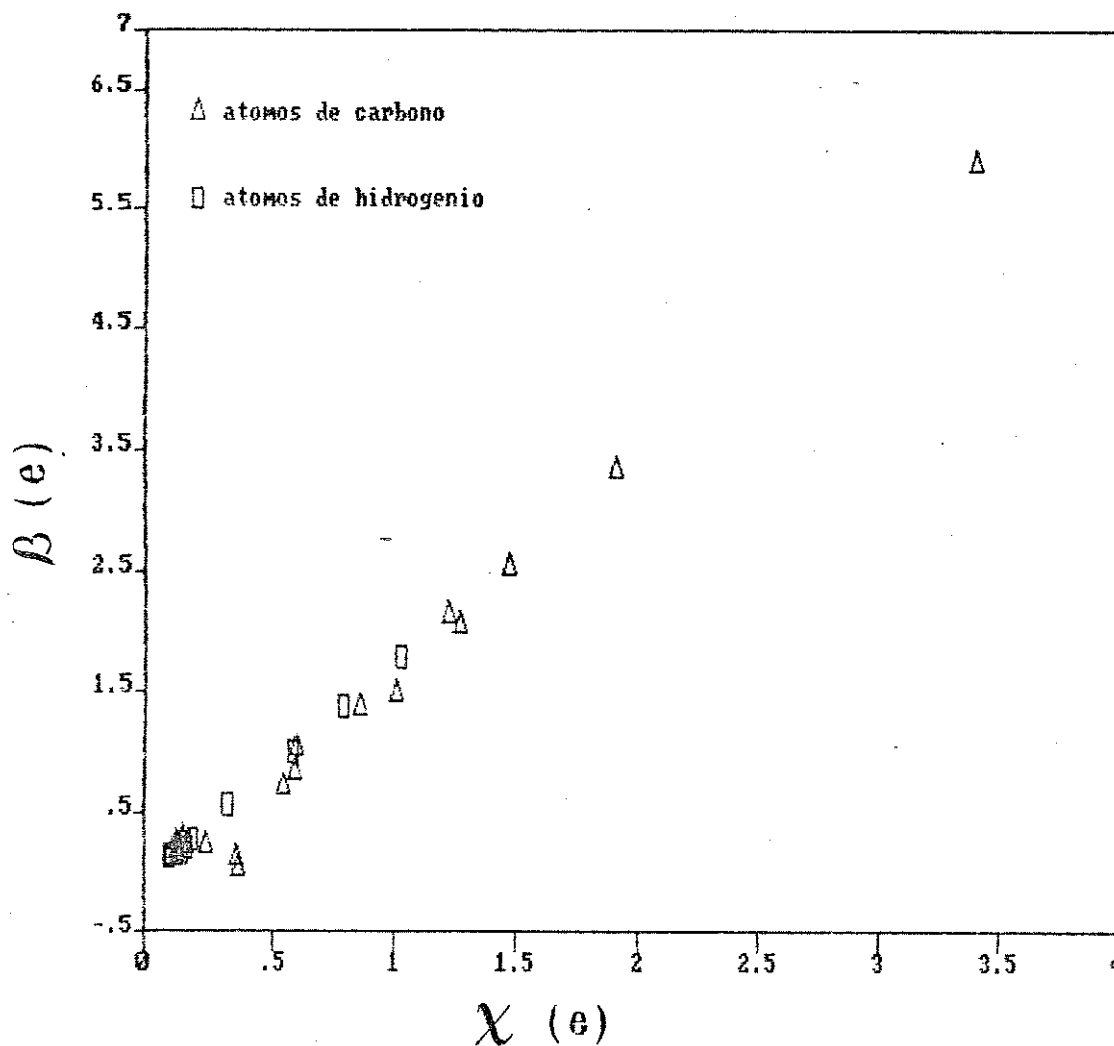


Figura 15. Correlação $\beta \times \chi$ para contribuição de fluxo de carga calculada teoricamente com funções de base 4-31G. Coeficiente de correlação de 0,9925.

overlap, sugerindo a atribuição de valores negativos à anisotropia também, quando conveniente. Os gráficos de $\beta \times \chi$ são retas contendo só valores positivos das coordenadas. Com as atribuições sugeridas acima apareceria uma parte destas retas na região negativa das coordenadas. Como se pode ver nas figuras 15 a 20, os coeficientes de correlação são bastante altos (média de 0,98),

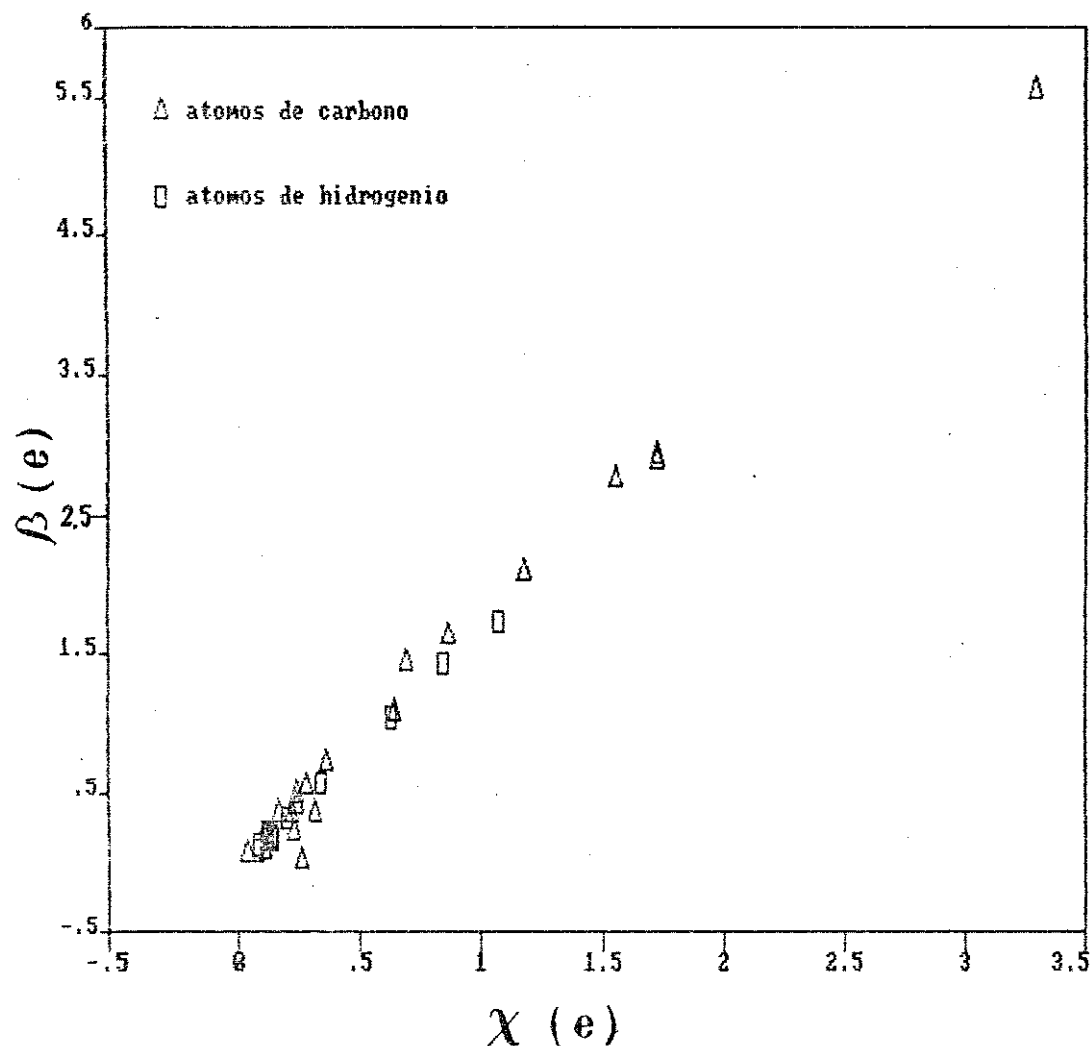


Figura 16. Correlação $\beta \times \chi$ para contribuição de overlap calculada teoricamente com funções de base 4-31G. Coeficiente de correlação de 0,9955

tomando-se os gráficos como retas contínuas.

Na verdade, manipulando-se as definições matemáticas dos invariantes, podemos chegar à conclusão de que as correlações observadas são redundantes. Por exemplo, assumimos que é válida a correlação $\beta = \omega \chi$ e introduzimos nela a relação básica entre os invariantes (equação 6),

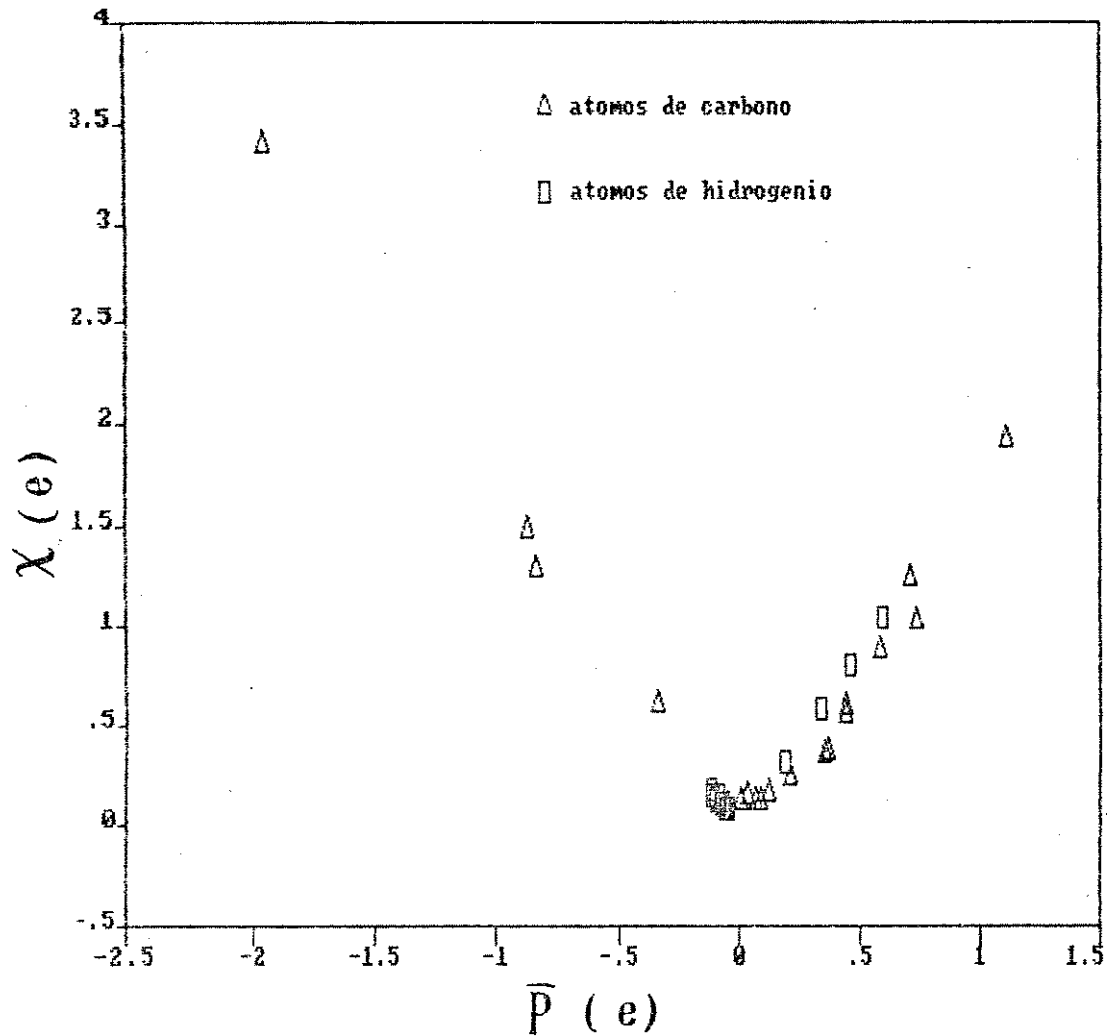


Figura 17. Correlação $\chi \times \bar{P}$ para contribuição de fluxo de carga calculada teoricamente com funções de base 4-31G. Coeficiente de correlação de 0,9945, tomando o gráfico como uma reta contínua passando pela origem.

$$\beta = \omega \chi \quad \rightarrow \quad \beta^2 = \omega^2 \chi^2 \quad \chi^2 = \bar{P}^2 + (2/9)\beta^2 \quad (\text{eq. 8})$$

$$\beta^2 = \omega^2 (\bar{P}^2 + (2/9)\beta^2) \quad \rightarrow \quad \beta = \frac{\omega}{\left[1 - (2/9)\omega^2\right]^{1/2}} \times \bar{P}$$

$$\beta = \gamma \bar{P}, \quad \text{onde} \quad \gamma = \left[\frac{\omega^2}{1 - (2/9)\omega^2} \right]^{1/2}, \quad (40)$$

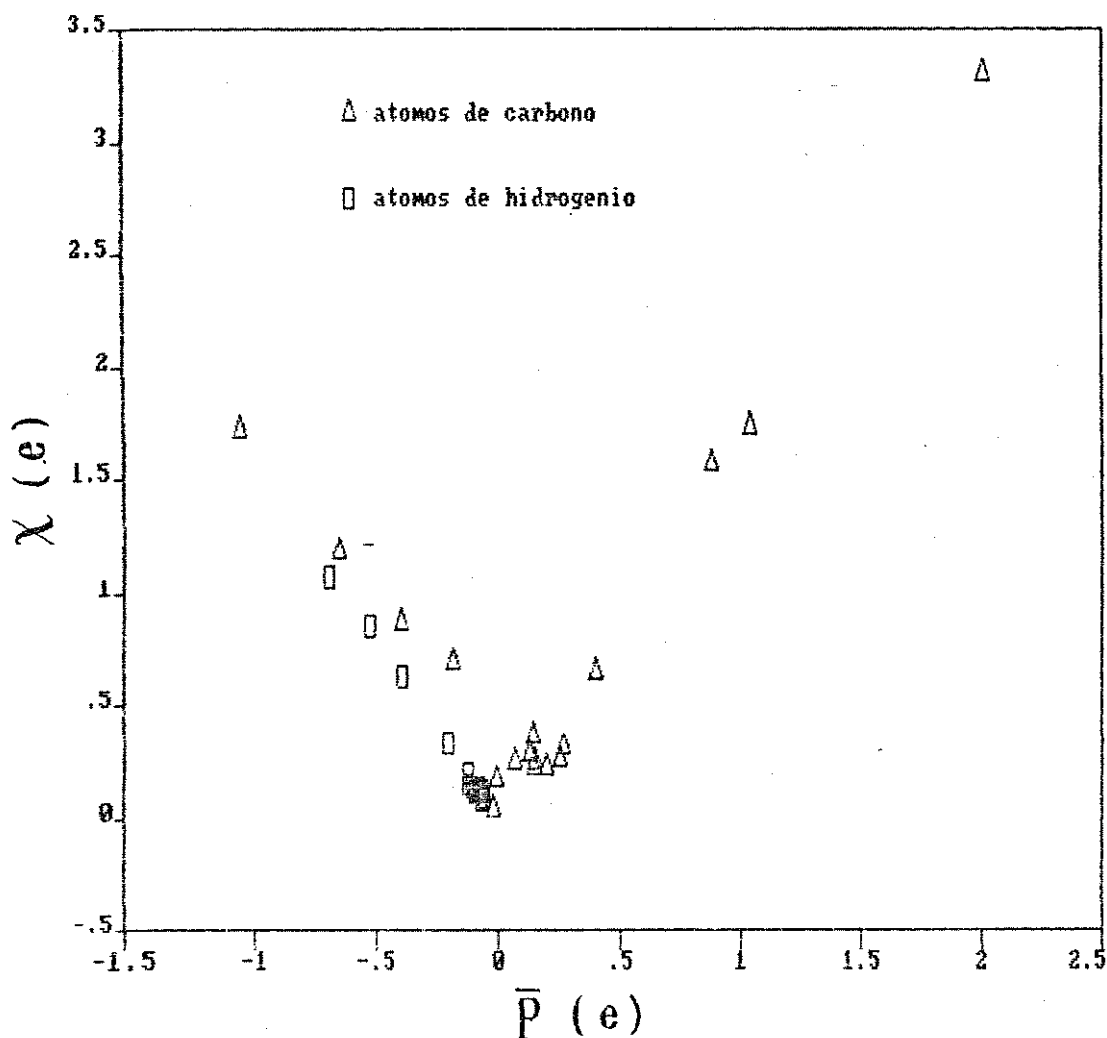


Figura 18. Correlação $\chi \times \bar{P}$ para contribuição de overlap calculada teoricamente com funções de base 4-31G. Coeficiente de correlação de 0,9929, tomando o gráfico como uma reta contínua passando pela origem.

obtendo assim uma correlação entre β e \bar{P} e uma relação entre o coeficiente angular desta, chamado aqui γ , e o coeficiente angular ω . Manipulando de outra forma, obtemos uma correlação entre χ e \bar{P} ,

$$\beta^2 = (9/2)(\chi^2 - \bar{P}^2) \quad (\text{eq. 6}) \quad \rightarrow \quad (9/2)(\chi^2 - \bar{P}^2) = \omega^2 \chi^2 \quad \rightarrow$$

$$\chi = \pm \left[\frac{4,5}{(4,5 - \omega^2)} \right]^{1/2} \times \bar{P} \quad \chi = \theta \bar{P} \quad \text{onde}$$

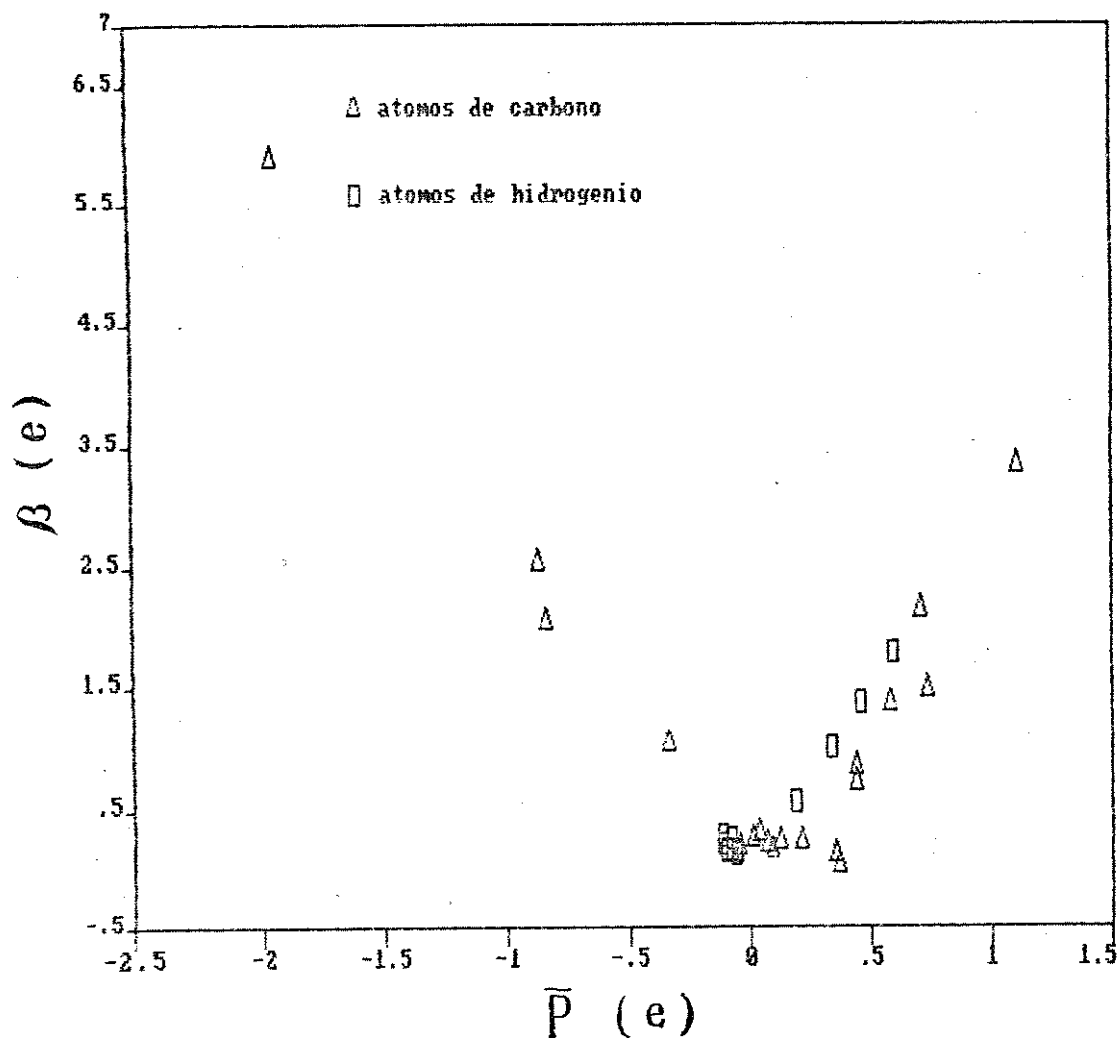


Figura 19_ Correlação $\beta \times \bar{P}$ para contribuição de fluxo de carga calculada teoricamente com funções de base 4-31G. Coeficiente de correlação de 0,9791, tomando o gráfico como uma reta contínua passando pela origem.

$$\theta = \left[\frac{4,5}{(4,5 - \omega^2)} \right]^{1/2}, \quad (41)$$

junto com a relação entre seu coeficiente angular, chamado aqui θ , e o coeficiente angular ω . Através de regressão linear obtivemos os coeficientes ω , γ e θ para fluxo de carga e overlap, calculando também as estimativas de γ e θ através dos valores de ω

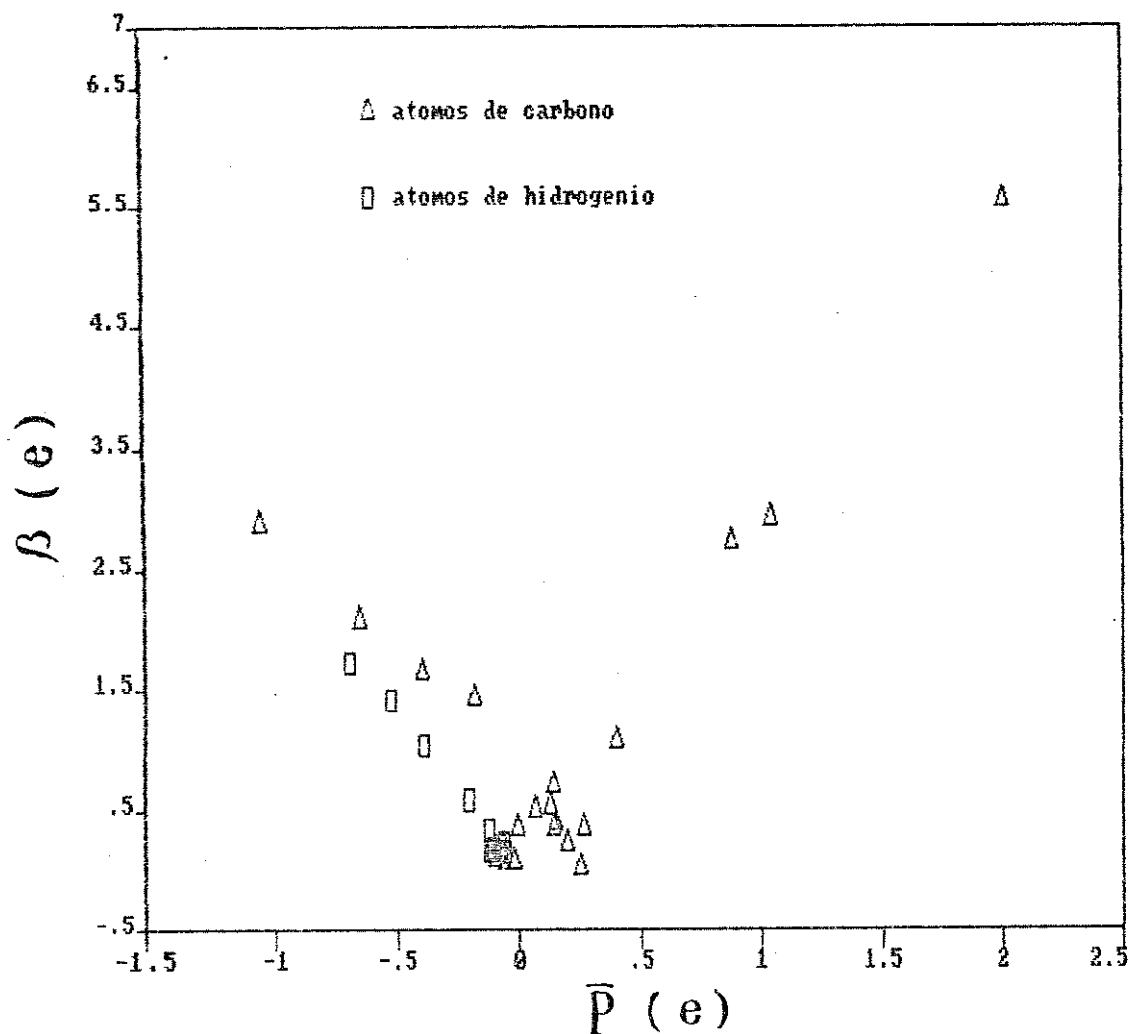


Figura 20. Correlação $\beta \times \bar{P}$ para contribuição de overlap calculada teoricamente com funções de base 4-31G. Coeficiente de correlação de 0,9828 tomando o gráfico como uma reta contínua passando pela origem.

calculados por regressão linear e das equações acima. Os resultados estão na tabela 10 e podemos ver lá que as estimativas de γ e θ concordam perfeitamente com seus valores obtidos por regressão linear, mostrando que os gráficos obtidos concordam com as relações matemáticas obtidas acima. Vemos também que os valores de ω , γ e θ para fluxo de carga não diferem muito dos de overlap.

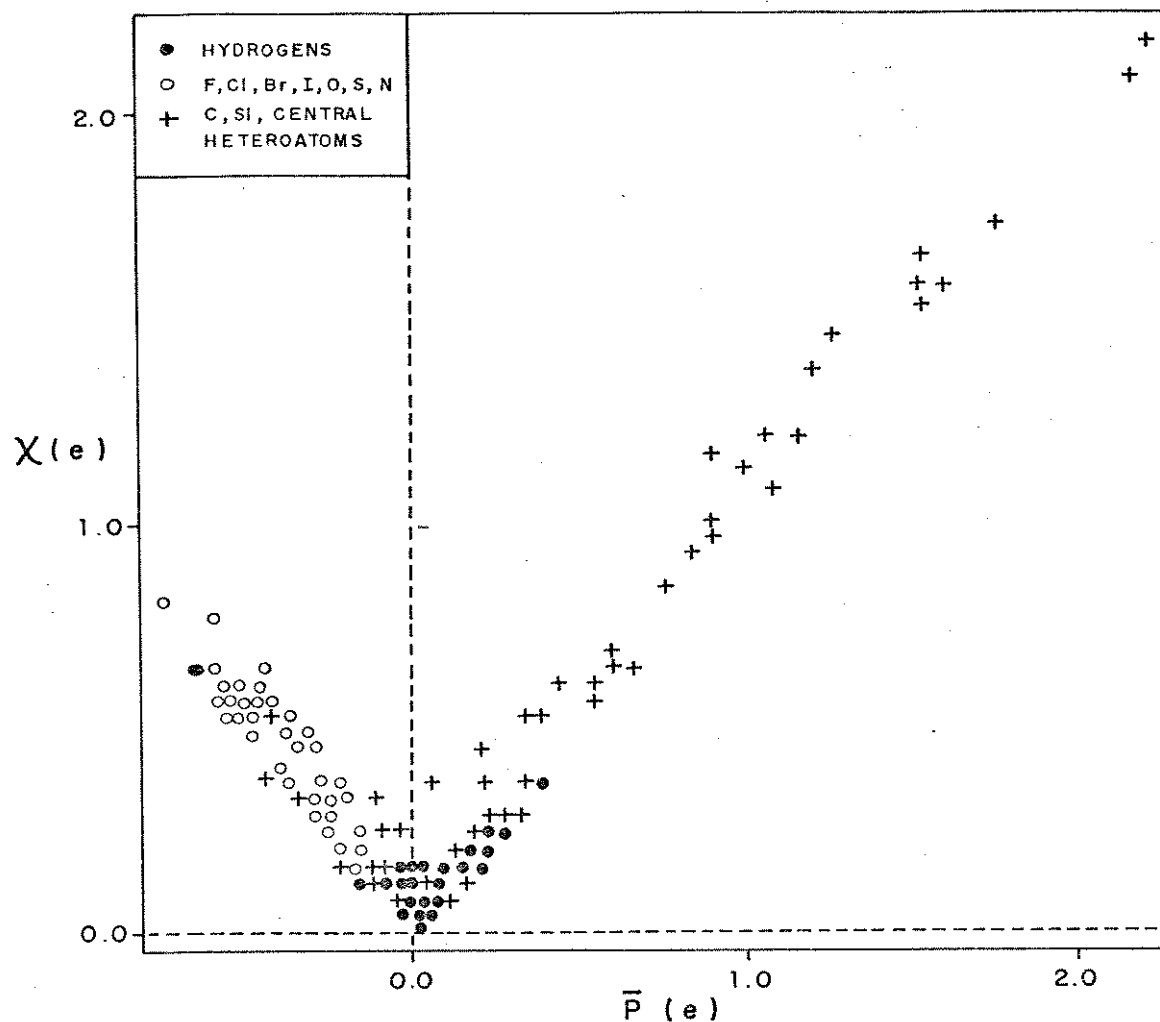


Figura 21. Correlação $\chi \times \bar{P}$ para o tensor polar total experimental de átomos de 50 moléculas diferentes. Reproduzido de Neto et al.¹⁹.

O valor de ω é mais ou menos $\sqrt{3}$, assim como o de θ , e o valor de γ é mais ou menos 3. Podemos verificar que a utilização destes valores implica em equações perfeitamente coerentes com as definições básicas dos invariantes:

$$\omega = \sqrt{3} \rightarrow \beta = \sqrt{3} \chi \rightarrow \beta^2 = 3 \chi^2 \quad \text{I}$$

$$\gamma = 3 \rightarrow \beta = 3 \bar{P} \rightarrow \beta^2 = 9 \bar{P}^2, \rightarrow \beta^2/3 = 3 \bar{P}^2 \quad \text{II}$$

Tabela 10. Valores de ω , γ e θ obtidos por regressão linear^a e estimativas teóricas^b.

	ω		γ		θ	
	R. linear		R. linear	Estimativa	R. linear	Estimativa
Fluxo de carga	1,7832		2,7433	3,0323	1,6470	1,7445
Overlap	1,7159		2,7970	2,9183	1,6617	1,7008

^a valores obtidos a partir dos gráficos das figuras 15 a 20 usando-se correlação linear.

^b valores estimados através das relações experimentais obtidas relacionando γ e θ a ω (equações 40 e 41).

$$\text{subtraindo II de I, } (2/3) \beta^2 = 3 \chi^2 - 3 \bar{P}^2 \Rightarrow \chi^2 = \bar{P}^2 + (2/9) \beta^2$$

Isto sugere uma generalização dos resultados obtidos aqui, pelo menos para as contribuições de fluxo de carga e overlap. Considerando os gráficos em conjunto, temos comportamentos semelhantes para os invariantes do tensor polar total e de suas contribuições CCFO. Examinando separadamente o tensor total a cada contribuição veremos que as diferenças são basicamente na inclinação das retas:

_ Tensor polar total: Na figura 22 apresentamos a correlação $\chi \times \bar{P}$ para tensor polar total experimental dos átomos de carbono e hidrogênio de nossas moléculas. Comparada à figura 21, onde há a mesma correlação obtida por Neto et al.¹⁹ para suas moléculas, o coeficiente de correlação é baixo. No entanto, a faixa de valores de \bar{P} compreendida no nosso gráfico ($\approx -0,4$ a $0,6$) corresponde

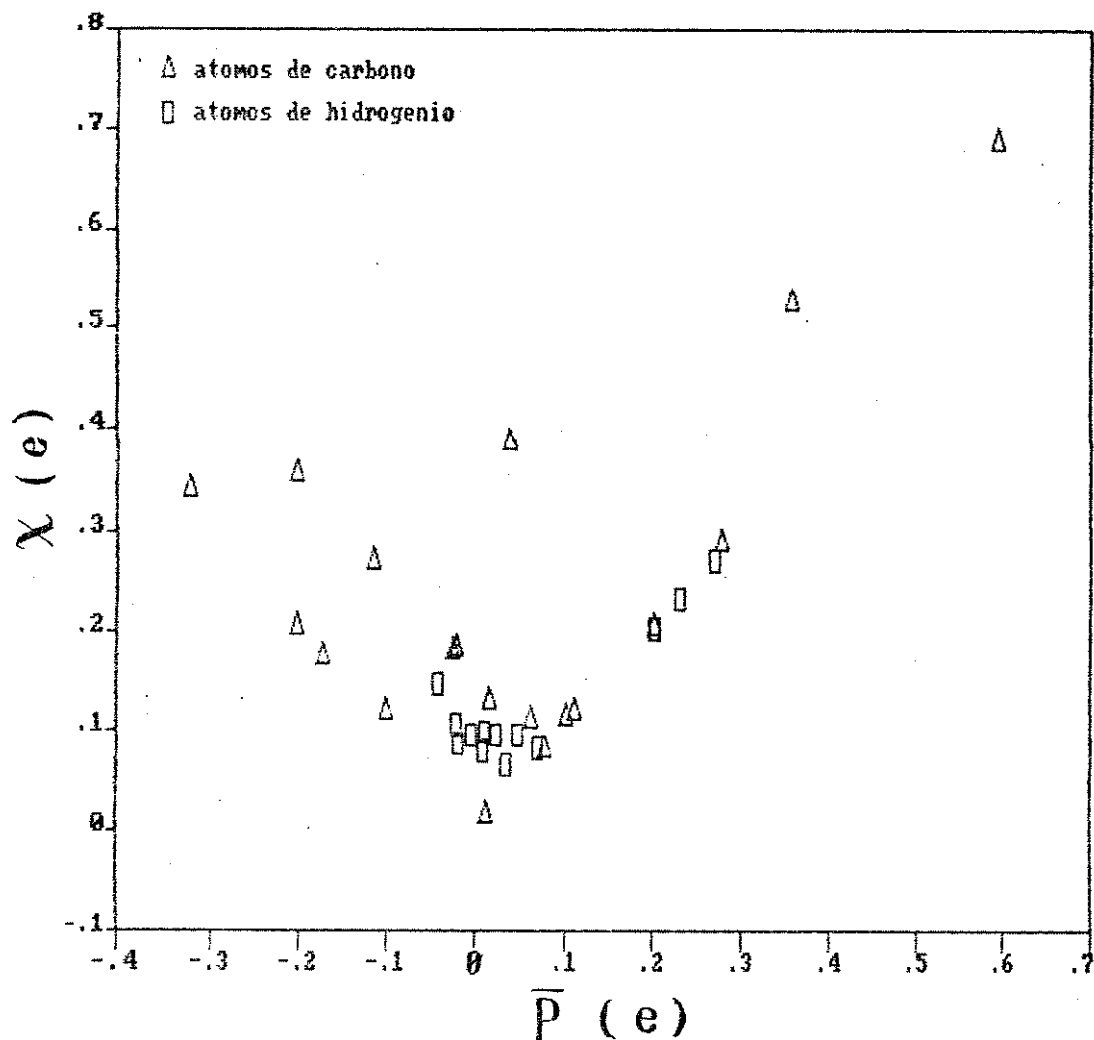


Figura 22. Correlação $\chi \times \bar{P}$ para o tensor polar total experimental de átomos de carbono e hidrogênio das moléculas estudadas na presente tese.

apenas a uma pequena faixa de valores no gráfico de Neto et al. em torno de zero (a faixa de \bar{P} compreendida neste último é de $\approx -0,8$ a $2,3$). Tomando como base este último gráfico, admitimos a existência de uma boa correlação entre χ e \bar{P} do tensor polar total com um coeficiente angular de aproximadamente 1,13 e coeficiente linear zero (considerando o gráfico como uma reta contínua).

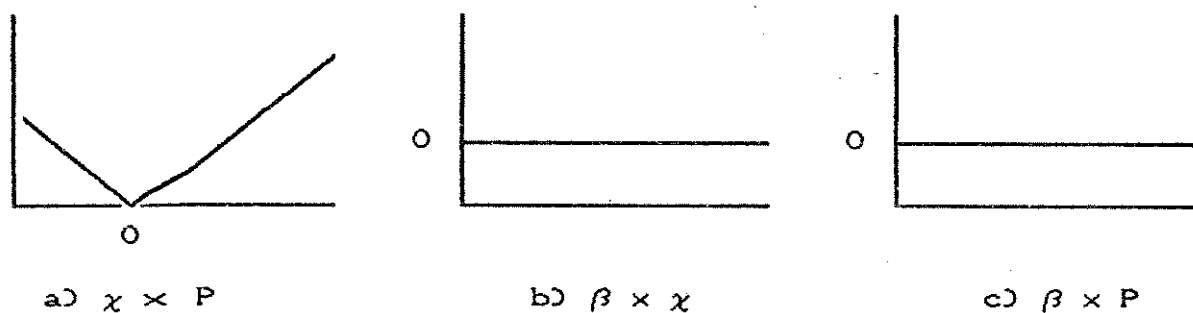


Figura 23. Comportamento dos invariantes da contribuição de carga para quaisquer átomos.

_ Contribuição de carga: Temos aqui, por definição, $\chi = \bar{P}$ e $\beta = 0$, como pode ser concluído da forma do tensor de carga na equação 28. Isto corresponde aos comportamentos mostrados na figura 23. Temos uma correlação entre χ e \bar{P} com forma de V, coeficiente angular 1 e coeficiente linear zero (considerando uma reta contínua) e "correlações" entre β e χ e β e \bar{P} com coeficientes angular e linear zero. Tomando o coeficiente angular zero como ω nas equações 40 e 41, obtemos o valor 1 para θ e o valor zero para γ , mostrando que os invariantes da contribuição de carga seguem perfeitamente o comportamento dos invariantes das outras contribuições, sendo que com seus próprios coeficientes angulares.

_ Contribuição de fluxo de carga: Os invariantes apresentam os mesmos comportamentos dos invariantes do tensor polar total, com os coeficientes angulares mostrados na tabela 10. As correlações aqui são melhores que as do tensor polar total, como se pode ver comparando as figuras 15, 17 e 19 (fluxo de carga) com a figura 22 (tensor polar total).

- Contribuição de overlap: Os invariantes apresentam quase exatamente o mesmo comportamento dos invariantes da contribuição de fluxo de carga, como se pode ver nas considerações feitas acima sobre a generalização dos resultados das duas contribuições. Os coeficientes de correlação também são tão bons quanto os da contribuição de fluxo de carga.

Concluimos que a correlação $\chi \times \bar{P}$, por exemplo, é um comportamento existente nas três contribuições e no tensor polar total. Neste último, porém, a correlação é mais pobre, como se pode ver no gráfico só para nossas moléculas (figura 22). As outras correlações, decorrentes da primeira (ou vice-versa), estão presentes nas contribuições, quase não sendo perceptíveis no tensor polar total (no trabalho de Neto et al.¹⁹ há um gráfico de $\beta \times \bar{P}$ para tensores totais de todos os átomos que mostra isso). Embora a relação matemática entre um invariante no tensor polar total e os invariantes correspondentes nas contribuições seja complexa (a única exceção sendo \bar{P} , onde $\bar{P} = \bar{P}_{\text{carga}} + \bar{P}_{\text{f. de carga}} + \bar{P}_{\text{"overlap"}}$), parece que a combinação dos comportamentos observados nas contribuições leva a comportamentos similares no tensor polar total. As diferenças entre os coeficientes angulares para cada contribuição, no entanto, parecem reduzir o grau de correlação entre os invariantes no tensor polar total, que nas contribuições é bastante alto.

5.2_ Relações com eletronegatividades

Não foi achada nenhuma correlação entre as cargas parciais calculadas pelo método de Huheey (item 3 do capítulo 4) e invariantes tensoriais, quer do tensor polar total, quer das contribuições (carga, fluxo de carga e "overlap"). Na figura 24 é mostrado o gráfico de \bar{P} do tensor polar total experimental de átomos de carbono contra δ (carga parcial) dos mesmos átomos para cada tipo de hibridação básica do carbono separadamente. Se os átomos de carbono das moléculas tratadas aqui tivessem o mesmo comportamento dos átomos de carbono nos halometanos examinados por Neto et al.²⁰, esperar-se-ia uma boa correlação, que não foi notada, nem no gráfico como um todo, nem em cada tipo de hibridação separadamente. Isto pode significar que ou o modelo descrito por Neto et al. não é válido para as moléculas estudadas aqui ou que o modelo de eletronegatividades de Huheey é falho para ligações múltiplas (que existem em 9 de nossas 13 moléculas). Com os cálculos feitos neste estudo, não podemos decidir sobre isto, mas podemos fazer algumas considerações. O trabalho de Neto et al.²⁰ foi baseado apenas em átomos de carbono com hibridação sp^3 em moléculas simples, os halometanos. Nestas condições, o cálculo de cargas parciais é simples e não envolve dificuldades conceituais como na presença de ligações múltiplas. Podemos ver também no mesmo trabalho que através de considerações sobre as contribuições de carga, fluxo de carga e overlap os autores obtiveram uma boa correlação entre \bar{P} e carga de Mulliken calculada com funções de base 4-31G, o que sugere uma boa correspondência

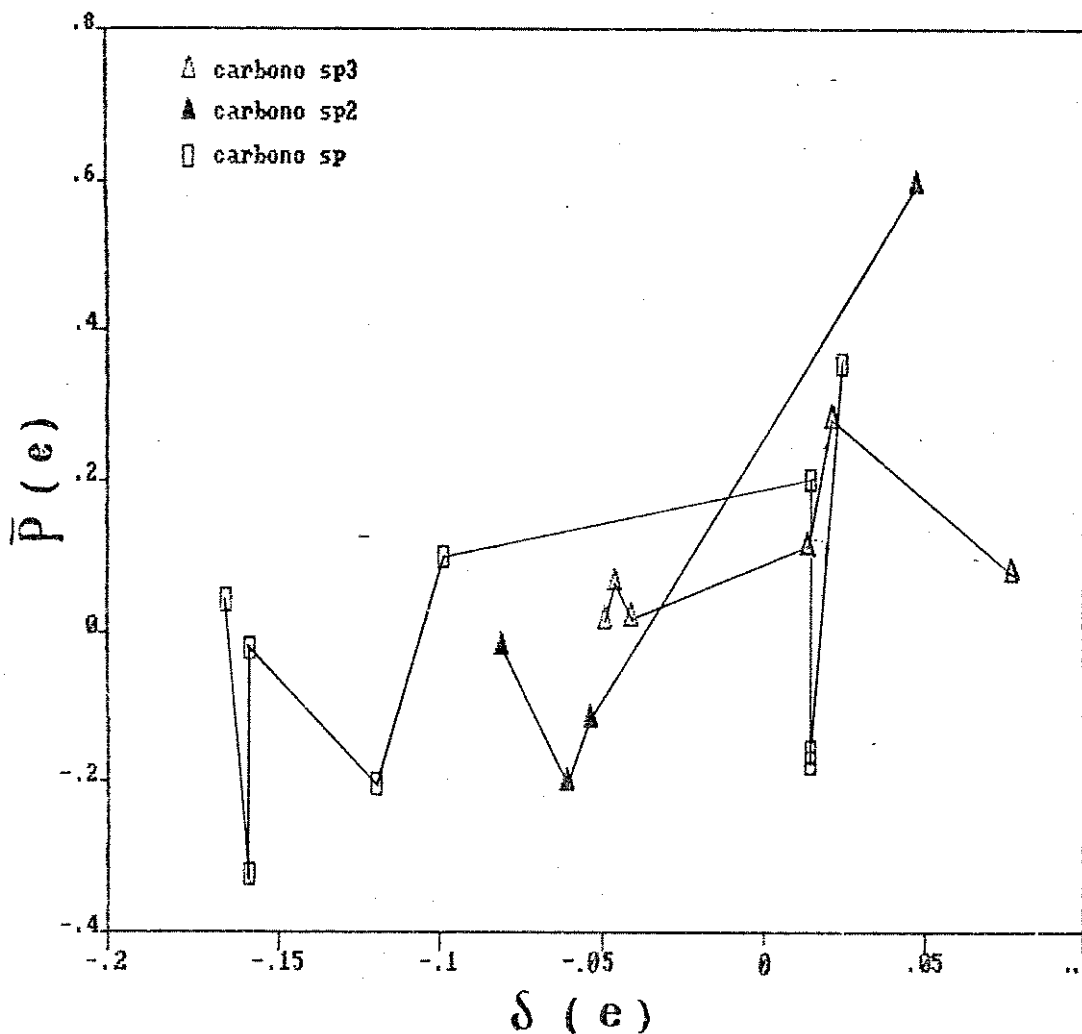


Figura 24. Gráfico de \bar{P} do tensor polar total experimental de átomos de carbono contra δ dos mesmos átomos.

entre esta última e a carga parcial. Com os nossos dados obtivemos um gráfico de \bar{P} contra carga de Mulliken calculada com funções de base 4-31G, mostrado na figura 25. Podemos ver que há uma tendência à correlação entre as duas propriedades, considerando separadamente cada tipo de hibridação. Temos assim alguma evidência favorecendo o modelo de Neto et al.²⁰. Por outro lado,

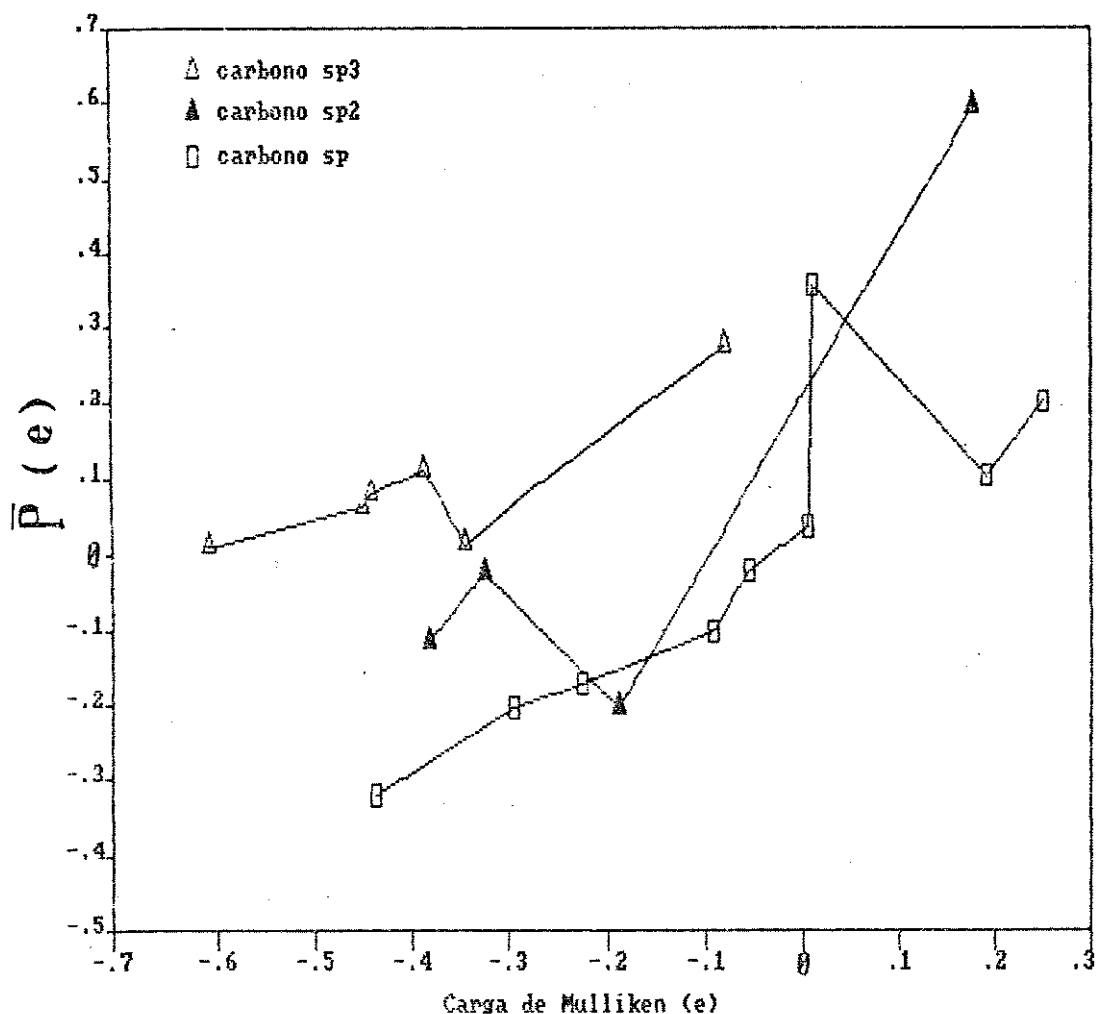


Figura 25. Gráfico de \bar{P} do tensor polar total experimental de átomos de carbono contra carga de Mulliken dos mesmos calculada com funções de base 4-31G.

obtivemos um gráfico de δ contra carga de Mulliken, mostrado na figura 26, onde podemos ver que não há nenhuma correlação, nem considerando os átomos em conjunto nem com a separação em tipos de hibridação. Considerando que onde o cálculo de cargas parciais é seguro (como no trabalho de Neto et al.) existe uma correspondência entre estas e as cargas de Mulliken, temos com o

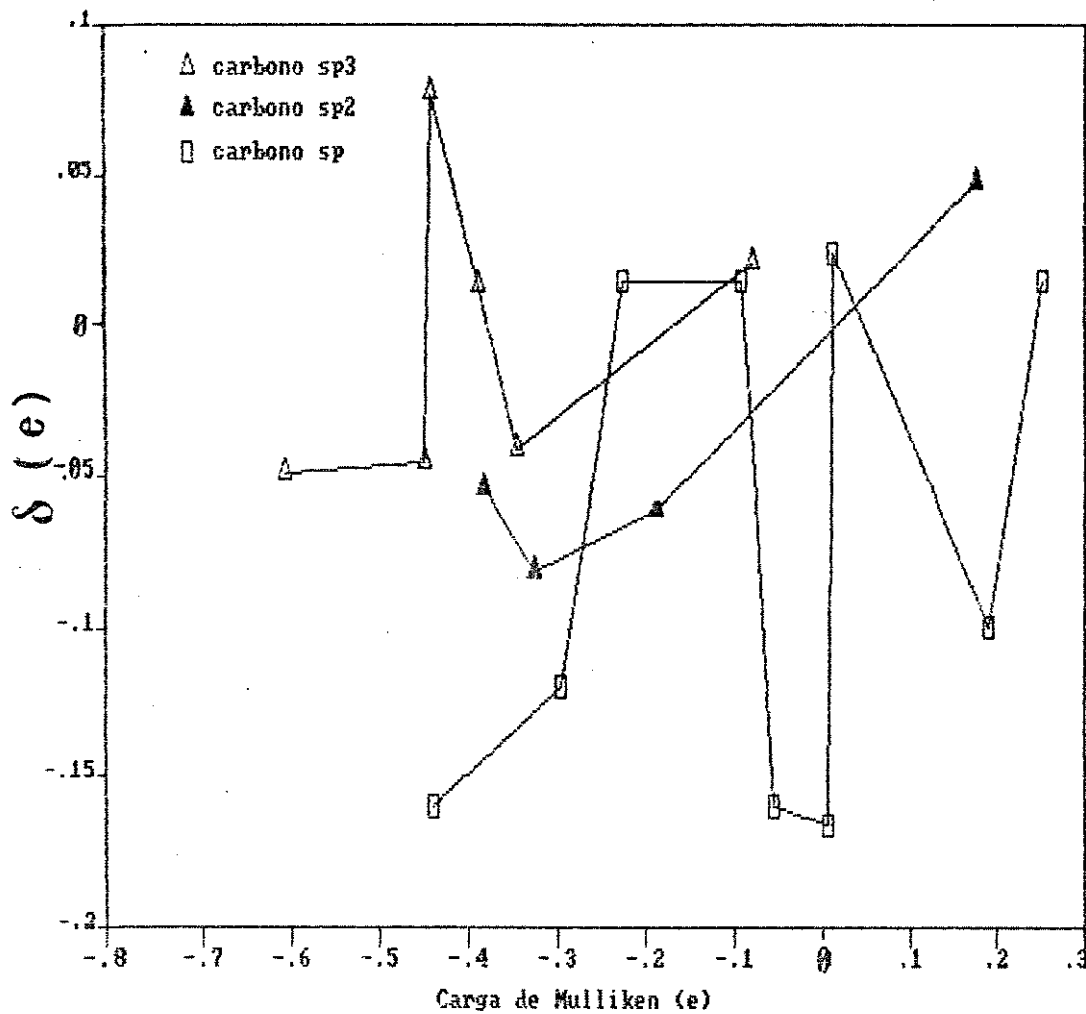


Figura 26. Gráfico de δ de átomos de carbono contra carga de Mulliken dos mesmos calculada com funções de base 4-31G.

gráfico da figura 26 mais alguma evidência contra o procedimento de cálculo de eletronegatividades de Huheey.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A comparação dos resultados de cálculos com funções de base STO-3G e 4-31G com resultados experimentais permitiu a escolha das funções 4-31G como melhores com ressalvas. Considerando o erro padrão como o melhor parâmetro de comparação, concluímos que mesmo as funções escolhidas fornecem em média resultados pobres em relação aos experimentais, como se pode ver comparando o erro padrão de um invariante com o valor médio experimental do mesmo. As funções STO-3G forneceram um menor erro padrão apenas para \bar{P} de átomos de hidrogênio. Para os outros parâmetros estatísticos, estas funções de base forneceram valores mais concordantes com os valores experimentais dos outros invariantes dos átomos de hidrogênio também. A análise dos valores de invariantes leva então à certeza de que estas últimas fornecem os melhores valores para átomos de carbono mas para átomos de hidrogênio fornecem valores quase equivalentes com os fornecidos pelas funções STO-3G.

As estimativas teóricas das somas de intensidades também são muito pobres, favorecendo ligeiramente as funções 4-31G, de um modo geral. Para moléculas contendo ligações triplas, porém, as funções STO-3G fornecem as melhores estimativas, confirmando resultados de trabalhos anteriores (a este respeito, as duas melhores estimativas encontradas no presente trabalho correspondem a estas funções). As funções de base 4-31G superestimam

sistematicamente as somas experimentais, enquanto as funções STO-3G tendem a subestimá-las, com exceções.

A ausência de relações entre eletronegatividades e invariantes tensoriais coloca condições para estudos futuros sobre o assunto. Deve ser feito um estudo mais rigoroso sobre o formalismo teórico do método de cálculo de cargas parciais usado aqui para se determinar se vale a pena usar este conceito de eletronegatividade ou procurar outro modelo. As falhas do método encontradas aqui (e mesmo anteriormente) justificam a necessidade do estudo.

As interessantes correlações entre invariantes de cada contribuição CCFO (e em menor grau no tensor polar total também) notadas aqui são comportamentos bem nítidos e generalizados para todas as moléculas estudadas aqui. Parecem indicar que os valores dos invariantes seguem relações mais específicas do que as simples expressões matemáticas básicas para seu cálculo. Justifica-se assim a continuação de seu estudo para a pesquisa sobre estas relações, que provavelmente facilitariam a determinação de tensores totais. A única ressalva a ser feita é que contribuições CCFO usadas foram calculadas com funções de base 4-31G, que, como vimos, fornecem resultados pobres para o tensor polar total. Podemos esperar que os resultados para contribuições CCFO também sejam pobres, embora não tenhamos quantidades experimentais para comparação. Um estudo seguro deverá usar funções de base melhores para mais confiabilidade nos resultados.

Anexo 1

Programa TENSPO para cálculo de tensores e invariantes

```

INTEGER X,B,L
CHARACTER COORD(3),ATOMOS(15)*7,D,MOLEC#30
DIMENSION CEQ(3,15),PEQ(3),QEQ(15),DP(3,3,15),VQ(3,15,15),TPTOT(3,
*3,15),CHARGE(3,3,15),CHFLUX(3,3,15,15),OVER(3,3,15),TOTCF(3,3,15),
*SIMIL(3,3,1)
COMMON/BLOCK1/DMEAN(4,15),ANI(4,15),EFATCH(4,15)/BLOCK2/TRANS(3,3)
*/BLOCK3/CMULT(3,3)/BLOCK4/SUP(3,3)
COORD(1)='X'
COORD(2)='Y'
COORD(3)='Z'
OPEN(11,FILE='ENTRADAS',STATUS='OLD',ERR=210)

C
C ENTRADA DE DADOS
C
N=1
READ(11,17,ERR=300) MOLEC
17 FORMAT(A)
N=2
READ(11,*,ERR=300) NUMERO,DELTA,FATOR
N=3
READ(11,*,ERR=300)
N=4
READ(11,*,ERR=300) (PEQ(I),I=1,3)
N=5
READ(11,*,ERR=300)
DO 50 I=1,NUMERO
N=N+1
50 READ(11,*,ERR=300) ATOMOS(I),QEQ(I),(CEQ(K,I),K=1,3)
CONTINUE
N=N+1
READ(11,*,ERR=300)
N=N+1
READ(11,*,ERR=300) B
DO 70 I=1,B
N=N+1
READ(11,*,ERR=300)
DO 70 J=1,3
N=N+1
READ(11,*,ERR=300) (DP(J,K,I),K=1,3)
N=N+1
READ(11,*,ERR=300) (VQ(J,K,I),K=1,NUMERO)
70 CONTINUE
R=FATOR/DELTA
N=N+1
READ(11,*,ERR=300)

C
C CALCULO DA MATRIZ CHARGE FLUX PARA TODOS OS ATOMOS
C

```

```

DO 100 I=1,B
DO 100 L=1,NUMERO
DO 100 J=1,3
DO 100 K=1,3
CHFLUX(K,J,L,I)=(VQ(K,L,I)-QEQ(L))*GEQ(J,L)/DELTA
100 CONTINUE
DO 110 I=1,B
DO 110 J=1,3
DO 110 K=1,3
TOTCF(K,J,I)=0.
DO 110 L=1,NUMERO
TOTCF(K,J,I)=TOTCF(K,J,I)+CHFLUX(K,J,L,I)
110 CONTINUE
C
C   CALCULO DO TENSOR POLAR TOTAL,MATRIZ CHARGE E MATRIZ OVERLAP PARA
C   TODOS OS ATOMOS
C
DO 120 I=1,B
DO 120 J=1,3
DO 120 K=1,3
TPTOT(K,J,I)=(DP(K,J,I)-PEQ(J))*R
IF(J.EQ.K) THEN
CHARGE(K,J,I)=QEQ(I)
GO TO 115
END IF
CHARGE(K,J,I)=0.
115 OVER(K,J,I)=TPTOT(K,J,I)-CHARGE(K,J,I)-TOTCF(K,J,I)
120 CONTINUE
C
C   CALCULO DE TENSORES ATRAVES DE TRANSFORMACOES DE SIMILARIDADE
C
N=N+1
122 READ(11,125,ERR=300) D
125 FORMAT(A)
IF(D.NE.'S'.AND.D.NE.'s') GO TO 132
N=N+1
READ(11,*,ERR=300) L
N=N+1
READ(11,*,ERR=300) ((SIMIL(I,J,1),I=1,3),J=1,3)
CALL TRANSP(SIMIL)
CALL MULT(TPTOT,TRANS,L)
CALL SIP(CMULT)
CALL MULT(SIMIL,SUP,1)
DO 128 I=1,3
DO 128 J=1,3
TPTOT(J,I,B+1)=CMULT(J,I)
128 CONTINUE
CALL MULT(CHARGE,TRANS,L)
CALL SIP(CMULT)
CALL MULT(SIMIL,SUP,1)
DO 129 I=1,3
DO 129 J=1,3
CHARGE(J,I,B+1)=CMULT(J,I)
129 CONTINUE
CALL MULT(TOTCF,TRANS,L)

```

```

CALL SIP(CMULT)
CALL MULT(SIMIL,SUP,1)
DO 130 I=1,3
DO 130 J=1,3
TOTCF(J,I,B+1)=CMULT(J,I)
130 CONTINUE
CALL MULT(OVER,TRANS,L)
CALL SIP(CMULT)
CALL MULT(SIMIL,SUP,1)
DO 131 I=1,3
DO 131 J=1,3
OVER(J,I,B+1)=CMULT(J,I)
131 CONTINUE
B=B+1
IF(B.EQ.NUMERO) GO TO 132
GO TO 122

C
C   CALCULO DE MEAN DIPOLE MOMENT,ANISOTROPY E ATOMIC EFFECTIVE CHAR
C   PARA TODAS AS MATRIZES
C
132 DO 135 I=1,B
CALL MEANANICTPTOT,I,1)
CALL MEANANIC(CHARGE,I,2)
CALL MEANANIC(TOTCF,I,3)
CALL MEANANIC(OVER,I,4)
135 CONTINUE

C
C   IMPRESSAO DOS RESULTADOS.NOME DA MOLECULA E DO ATOMO
C
OPEN(UNIT=12,FILE=MOLEC,STATUS='NEW',ERR=230)
WRITE(12,140)MOLEC
140 FORMAT(/30X,'TENSORES POLARES'//15X,A30)
DO 200 I=1,B
WRITE(12,150) ATOMOS(I)
150 FORMAT(/36X,A7/34X,'=====')

C
C   IMPRESSAO DO TENSOR POLAR TOTAL
C
WRITE(12,160)
160 FORMAT(/31X,'TENSOR POLAR TOTAL')
WRITE(12,190)((TPTOT(K,J,I),K=1,3),J=1,3),DMEAN(1,I),EFATCH(1,I),A
*NI(1,I)

C
C   IMPRESSAO DA MATRIZ CHARGE
C
WRITE(12,170)
170 FORMAT(/37X,'CHARGE')
WRITE(12,190)((CHARGE(K,J,I),K=1,3),J=1,3),DMEAN(2,I),EFATCH(2,I),
*ANI(2,I)

C
C   IMPRESSAO DA MATRIZ CHARGE FLUX
C
WRITE(12,180)
180 FORMAT(/34X,'CHARGE FLUX')
WRITE(12,190)((TOTCF(K,J,I),K=1,3),J=1,3),DMEAN(3,I),EFATCH(3,I),A

```

```

*NIC(3,I)
C
C   IMPRESSAO DA MATRIZ OVERLAP
C
  WRITE(12,185)
185  FORMAT(/36X,'OVERLAP')
     WRITE(12,190)<<(OVER(K,J,I),K=1,3),J=1,3),DMEAN(4,I),EFATCH(4,I),AN
     *I(4,I)
190  FORMAT(/20X,'X',38X,'X'/19X,'X',3X,F10.6,2X,F10.6,2X,F10.6,3X,'X'/
     *19X,'X',40X,'X'/19X,'X',3X,F10.6,2X,F10.6,2X,F10.6,3X,'X'/19X,'X',
     *40X,'X'/19X,'X',3X,F10.6,2X,F10.6,2X,F10.6,3X,'X'/20X,'X',38X,'X'/
     */25X,'MEAN DIPOLE MOMENT: ',F10.6/20X,'ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: ',
     *F10.6/33X,'ANISOTROPY: ',F10.6)
200  CONTINUE
     ENDFILE 12
     CLOSE(12,STATUS='KEEP')

C
C   CONCLUSAO DO PROGRAMA
C
  GO TO 320
210  WRITE(*,211)
211  FORMAT(/10X,'HOUE ERRO NA ABERTURA DO ARQUIVO DE DADOS')
     GO TO 320
230  WRITE(*,231)
231  FORMAT(/10X,'HOUE ERRO NA ABERTURA DO ARQUIVO DE SAIDA')
     GO TO 320
300  WRITE(*,310)N
310  FORMAT(/10X,'HOUE CONDICAO DE ERRO NA LINHA ',I2,' DO ARQUIVO')
320  STOP
     END

C
C   SUBROTINA PARA CALCULO DE MEAN DIPOLE MOMENT,ANISOTROPY E ATOMIC
C   EFFECTIVE CHARGE
C
  SUBROUTINE MEANANICA(X,IND)
  INTEGER X
  DIMENSION A(3,3,15)
  COMMON/BLOCK1/DMEAN(4,15),ANI(4,15),EFATCH(4,15)
  DMEAN(IND,X)=(A(1,1,X)+A(2,2,X)+A(3,3,X))/3.
  EFATCH(IND,X)=SQRT((A(1,1,X)**2+A(2,1,X)**2+A(3,1,X)**2+A(1,2,X)**
  *2+A(2,2,X)**2+A(3,2,X)**2+A(1,3,X)**2+A(2,3,X)**2+A(3,3,X)**2)/3.0
  *)
  ANI(IND,X)=SQRT(4.5*(EFATCH(IND,X)**2-DMEAN(IND,X)**2))
  RETURN
  END

C
  SUBROUTINE TRANSP(SIMIL)
  DIMENSION SIMIL(3,3,1)
  COMMON/BLOCK2/TRANS(3,3)
  DO 10 I=1,3
  DO 10 J=1,3
  TRANS(J,I)=SIMIL(I,J,1)
10  CONTINUE
  RETURN
  END

```

```
C
SUBROUTINE MULT(G,H,L)
INTEGER L
DIMENSION H(3,3),G(3,3,L)
COMMON/BLOCK3/CMULT(3,3)
DO 10 I=1,3
DO 10 J=1,3
CMULT(J,I)=G(1,I,L)*H(J,1)+G(2,I,L)*H(J,2)+G(3,I,L)*H(J,3)
10 CONTINUE
RETURN
END
```

```
C
SUBROUTINE SIP(W)
DIMENSION W(3,3)
COMMON/BLOCK4/SUP(3,3)
DO 10 I=1,3
DO 10 J=1,3
SUP(J,I)=W(J,I)
10 CONTINUE
RETURN
END
```

Anexo 2

Configuração do arquivo ENTRADAS para uso do programa TENSPO.

Digitado o comando TENSPO, o programa procurará imediatamente o arquivo ENTRADAS na mesma área em que ele (o programa) está. O arquivo deve ter as seguintes informações:

1ª linha: Identificação da molécula. Cadeia com no máximo 30 caracteres. Os 8 primeiros serão usados para nomear o arquivo de saída.

2ª linha: Número de átomos da molécula (inteiro), variação padrão que será aplicada nas coordenadas atômicas (Å) e um fator destinado a converter a unidade de momento dipolar usada no arquivo em $e \cdot \text{Å}$ de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{mom. dipolar (unidade do arquivo)} \times \text{fator} = \text{mom. dipolar (e} \cdot \text{Å)}$$

(Usando-se momentos dipolares em $e \cdot \text{bohr}$ como disponíveis na saída do GAUSSIAN 86 o fator é simplesmente a magnitude de 1 bohr em Å , 0,529177). Formato livre.

3ª linha: Em branco.

4ª linha: Componentes x, y e z do momento dipolar molecular na estrutura de equilíbrio.

5ª linha: Em branco.

6ª linha e seguintes: Este bloco deve conter linhas identificando todos os átomos da molécula. Cada linha deve ter o nome do átomo (entre aspas e com no máximo 7 caracteres), sua carga de Mulliken na estrutura de equilíbrio (e) e suas coordenadas cartesianas x, y e z (Å). Devem ser escritos primeiro os átomos para os quais vai ser feito o cálculo direto de tensores

como descrito no item 2.2 do capítulo 4 (Os tensores dos outros podem ser desprezados ou calculados a partir de outros através da equação 7). Formato livre.

_ Uma linha em branco.

_ Número de átomos para os quais serão calculados os tensores diretamente. Este número corresponde aos primeiros átomos listados no bloco anterior.

_ Uma linha em branco.

_ Temos agora um bloco que se repetirá para cada átomo cujo tensor vai ser calculado diretamente, com separação de uma linha em branco, na ordem de átomos usada no bloco de identificação de átomos anterior. Cada bloco tem como primeira linha as componentes do momento dipolar molecular após o deslocamento padrão na coordenada x do átomo a que corresponde o bloco. A segunda linha contém as cargas de Mulliken de todos os átomos, correspondentes a este mesmo deslocamento, na ordem usada no bloco de identificação dos átomos. A terceira, quarta, quinta e sexta linhas contêm informações análogas para os deslocamentos padrão nas coordenadas y e z do mesmo átomo. Formato livre para todas as linhas.

_ Uma linha em branco.

_ Temos agora um bloco para cálculo de tensores através da equação 7. Se se desejar calcular os tensores dos átomos restantes do bloco de identificação, escreve-se uma linha com o caracter S, outra linha com o número de ordem do átomo cujos tensores serão usados como base e em seguida outra linha com a matriz A da equação 7 (As três linhas da matriz seguidas, formato livre). Cada grupo destas três linhas corresponde, na ordem, ao primeiro

átomo restante no momento no bloco de identificação. Assim as três primeiras linhas corresponderão ao primeiro átomo restante, as três linhas seguintes ao segundo átomo restante e assim por diante. Se não for desejado este cálculo, escreve-se outro caracter qualquer que não seja o S.

Apresentamos agora o arquivo ENTRADAS para cálculo 4-31G de acetonitrila.

ACETONITRILAC(4-31G)

6 .01 .529177

0. 0. 1.6108409

'CARBONO1' .190734 0. 0. -.282979

'NITROGENIO' -.40967 0. 0. -1.424775

'CARBONO2' -.443403 0. 0. 1.171507

'HIDROGENIO1' .220779 0. 1.0135 1.547417

'HIDROGENIO2' .220779 -.877717 -.50675 1.547417

'HIDROGENIO3' .220779 .877717 -.50675 1.547417

4

.0007164 .0000011 1.6107909

.190687 -.409529 -.443485 .220779 .221173 .220375

0. .0007164 1.6107911

.190687 -.409529 -.443485 .220311 .221008 .221008

0. .0000001 1.6148112

.192841 -.41102 -.447148 .221779 .221776 .221776

-.0060487 .000002 1.6108412

.190734 -.409637 -.44344 .220782 .22061 .220951

0. -.0060487 1.6108412

.190734 -.409637 -.44344 .220977 .220683 .220683

0. .0000001 1.6019818

.188217 -.405469 -.443345 .220199 .220199 .220199

.002715 .0000318 1.6108015

.190738 -.409648 -.443366 .220815 .219521 .22194

0. .0026834 1.6108009

.190738 -.409648 -.443366 .222099 .220088 .220088

0. .0000001 1.6133793

.188731 -.412060 -.438551 .220627 .220627 .220627

.0024214 -.0000146 1.6108507

.19074 -.40967 -.443426 .220784 .220889 .220682

0. -.0007025 1.6098182

.191557 -.409738 -.443965 .220051 .221047 .221047
0. -.000321 8 1.6117358
.191393 -.409601 -.443896 .220519 .220793 .220793

N

Anexo 3

Arquivo de saída do programa TENSPO para cálculo 4-31G de acetonitrila

TENSORES POLARES

ACETONITRILA(4-31G)

CARBONO

TENSOR POLAR TOTAL

X				X
X	.037910	.000000	.000000	X
X				X
X	.000058	.037857	.000005	X
X				X
X	-.002649	-.002637	.210097	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .095288
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .125200
 ANISOTROPY: .029678

CHARGE

X				X
X	.190734	.000000	.000000	X
X				X
X	.000000	.190734	.000000	X
X				X
X	.000000	.000000	.190734	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .190734
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .190734
 ANISOTROPY: .000000

CHARGE FLUX

X				X
X	-.070042	.000000	.000000	X
X				X
X	.000507	-.070641	.000305	X
X				X
X	-.029911	-.029911	.157290	X

X				X
	MEAN DIPOLE MOMENT:		.005536	
	ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:		.110190	
	ANISOTROPY:		.054501	

OVERLAP

X				X
X	-.082782	.000000	.000000	X
X				X
X	-.000448	-.082236	-.000300	X
X				X
X	.027261	.027274	-.137926	X
X				X

	MEAN DIPOLE MOMENT:		-.100981
	ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:		.106656
	ANISOTROPY:		.005302

NITROGE

=====

TENSOR POLAR TOTAL

X				X
X	-.320083	.000000	.000000	X
X				X
X	.000106	-.320083	.000005	X
X				X
X	.000013	.000013	-.468806	X
X				X

	MEAN DIPOLE MOMENT:		-.369658
	ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:		.376247
	ANISOTROPY:		.022119

CHARGE

X				X
X	-.409670	.000000	.000000	X
X				X
X	.000000	-.409670	.000000	X
X				X
X	.000000	.000000	-.409670	X
X				X

	MEAN DIPOLE MOMENT:		-.409670
	ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:		.409670
	ANISOTROPY:		.000000

CHARGE FLUX

X				X
---	--	--	--	---

X	.029931	.000000	.000000	X
X				X
X	.000152	.029797	.000000	X
X				X
X	-.008106	-.008109	-.789777	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: -.243350
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .456677
 ANISOTROPY: .672009

OVERLAP

X				X
X	.059655	.000000	.000000	X
X				X
X	-.000046	.059790	.000005	X
X				X
X	.008119	.008121	.730641	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .283362
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .424696
 ANISOTROPY: .450329

CARBONO

=====

TENSOR POLAR TOTAL

X				X
X	.143672	.000000	.000000	X
X				X
X	.001683	.141999	.000005	X
X				X
X	-.002088	-.002120	.134329	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .140000
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .140073
 ANISOTROPY: .000092

CHARGE

X				X
X	-.443403	.000000	.000000	X
X				X
X	.000000	-.443403	.000000	X
X				X
X	.000000	.000000	-.443403	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: -.443403
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .443403

ANISOTROPY: .000000

CHARGE FLUX

X				X
X	.212319	.000000	.000000	X
X				X
X	.008565	.203815	.000000	X
X				X
X	-.008351	-.008503	.895051	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .437062
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .544044
 ANISOTROPY: .472324

OVERLAP

X				X
X	.374755	.000000	.000000	X
X				X
X	-.006882	.381587	.000005	X
X				X
X	.006263	.006384	-.317319	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .146341
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .359105
 ANISOTROPY: .483933

HIDROGE

TENSOR POLAR TOTAL

X				X
X	.128135	.000000	.000000	X
X				X
X	-.000773	-.037175	-.017029	X
X				X
X	.000517	-.054119	.047356	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT: .046106
 ATOMIC EFFECTIVE CHARGE: .088058
 ANISOTROPY: .025328

CHARGE

X				X
X	.220779	.000000	.000000	X
X				X
X	.000000	.220779	.000000	X
X				X

X	.000000	.000000	.220779	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT:	.220779
ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:	.220779
ANISOTROPY:	.000000

CHARGE FLUX

X				X
X	-.018169	.000000	.000000	X
X				X
X	-.000153	-.100944	-.027769	X
X				X
X	-.000082	-.109147	-.122134	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT:	-.080416
ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:	.112725
ANISOTROPY:	.028081

OVERLAP

X				X
X	-.074475	.000000	.000000	X
X				X
X	-.000620	-.157010	.010740	X
X				X
X	.000599	.055028	-.051289	X
X				X

MEAN DIPOLE MOMENT:	-.094258
ATOMIC EFFECTIVE CHARGE:	.109504
ANISOTROPY:	.013980

Anexo 4

Cálculo de cargas parciais no propino

Os valores de a e b para orbitais envolvidos nas ligações σ fornecidos por Huheey para hidrogênio, carbono em hibridação sp^3 e sp permitem montar as equações individuais para as eletronegatividades, que devem ser iguais:

$$\chi_{Csp^3} = 7,98 + 13,27 \delta_{Csp^3} \quad \chi_{Csp} = 10,39 + 14,08 \delta_{Csp} =$$

$$\chi_H = 7,17 + 12,85 \delta_H$$

O somatório de cargas parciais deve ser nulo (molécula neutra):

$$\delta_{Csp^3} + 2 \delta_{Csp} + 4 \delta_H = 0$$

Equacionamos as cargas parciais em função da carga parcial do carbono sp^3 :

$$\delta_H = 1,033 \delta_{Csp^3} + 0,063 \quad \text{e} \quad \delta_{Csp} = 0,942 \delta_{Csp^3} - 0,171$$

e substituímos então no balanço de cargas:

$$\delta_{Csp^3} + 2 (0,942 \delta_{Csp^3} - 0,171) + 4 (1,033 \delta_{Csp^3} + 0,063) = 0$$

$$7,016 \delta_{Csp^3} = 0,09032$$

$$\delta_{Csp^3} = 0,0129 \quad \delta_{Csp} = -0,159 \quad \delta_H = 0,076$$

REFERÊNCIAS

- 1_ G. M. Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy, (McGraw - Hill, 1962).
- 2_ M. Eliashevich e M. Wolkenstein, Zh. Eksp. Fiz., 9, 101 (1948).
- 3_ J. F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., A57, 81 (1961).
- 4_ W. B. Person e J. H. Newton, J. Chem. Phys., 61, 1040 (1974).
- 5_ J. H. Newton e W. P. Person, J. Chem. Phys., 64, 3036 (1976).
- 6_ J. H. Newton, R. A. Levine e W. B. Person, J. Chem. Phys., 67, 3282 (1977).
- 7_ J. H. Newton e W. B. Person, J. Chem. Phys., 68, 2799 (1978).
- 8_ J. H. Newton e W. B. Person, J. Phys. Chem., 82, 226 (1978).
- 9_ W. B. Person e J. H. Newton, J. Mol. Struct., 46, 105 (1978).
- 10_ W. T. King e G. B. Mast, J. Phys. Chem., 80, 2521 (1976).
- 11_ B. B. Neto, M. N. Ramos e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 85, 4515 (1986).
- 12_ B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., submetido a publicação.
- 13_ A. D. Walsh, Discussions Faraday Soc., 2, 18 (1947).
- 14_ R. T. Sanderson, J. Chem. Education, 31, 2 (1945).
- 15_ H. O. Pritchard e F. H. Sumner, Proc. Roy. Soc. (London), A235, 136 (1956).
- 16_ R. P. Iczkowski e J. L. Margrave, J. Am. Chem. Soc., 83, 3547 (1961).
- 17_ (a) J. Hinze e H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 84, 540 (1962);

- (b) J. Hinze, M. A. Whitehead e H. H. Jaffé, J. Am. Chem. Soc., 85, 148 (1963); (c) J. Hinze e H. H. Jaffé, J. Phys. Chem., 67, 1501 (1963).
- 18_ J. E. Huheey, J. Phys. Chem., 69, 3284 (1965).
- 19_ B. B. Neto, M. C. Ferreira, I. S. Scarminio e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 93, 1728 (1989).
- 20_ B. B. Neto, I. S. Scarminio e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 89, 1887 (1988).
- 21_ J. C. Decius e G. B. Mast, J. Mol. Spectrosc., 70, 294 (1978).
- 22_ Veja E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius e P. C. Cross, Molecular Vibrations (McGraw - Hill, New York, 1955).
- 23_ Esta equação é apenas a expressão matricial da regra da cadeia para diferenciação parcial:
- $$\frac{\partial p}{\partial S_j} = \sum_i \left[\frac{\partial p}{\partial Q_i} \right] \left[\frac{\partial Q_i}{\partial S_j} \right]$$
- 24_ B. Crawford, Jr., J. Chem. Phys., 20, 977 (1952).
- 25_ W. T. King, capítulo 6 de Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectra (W. B. Person e G. Zerbi, Editores), Elsevier, Amsterdam, 1982.
- 26_ B. Zilles, Ph. D. Thesis, University of Florida (1980).
- 27_ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 2, 782 (1934).
- 28_ J. E. Huheey, J. Phys. Chem., 70, 2086 (1966).
- 29_ Por exemplo, veja J. Morcillo, L. J. Zamorano e J. M. V. Heredia, Spectrochem. Acta, 22, 969 (1966); J. Morcillo, J. F. Biarge, J. M. Heredia e A. Medina, J. Mol. Struct., 3, 77 (1969).

- 30_ W. T. King, G. B. Mast e P. P. Blanchette, *J. Chem. Phys.*, 56, 4440 (1972); *J. Chem. Phys.*, 58, 1272 (1973).
- 31_ I. W. Levin e R. A. R. Pearce, *J. Chem. Phys.*, 69, 2196 (1978).
- 32_ J. Heicklen, *Spectrochem. Acta*, 17, 201 (1961).
- 33_ S. Kondo e S. Saëki, *Spectrochem. Acta*, 29A, 735 (1973).
- 34_ T. Nakanaga, S. Kondo e S. Saëki, *J. Chem. Phys.*, 70, 2471 (1979).
- 35_ C. Castiglioni, M. Gussoni e G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, 82, 3534 (1985).
- 36_ R. C. Golike, I. M. Mills, W. B. Person e B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.*, 25, 1266 (1956).
- 37_ D. Van Lerberghe, I. J. Whright e J. L. Duncan, *J. Mol. Spectrosc.*, 42, 251 (1972).
- 38_ W. M. Smit, A. J. Van Straten e T. Visser, *J. Mol. Struct.*, 48, 177 (1978).
- 39_ B. B. Neto e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.*, 68, 5451 (1978).
- 40_ J. Overend e M. J. Youngquist, como reportado em J. Overend, *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure* (M. Davies, Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 368.
- 41_ M. N. Ramos, B. B. Neto e R. E. Bruns, *J. Phys. Chem.*, 84, 2808 (1980).
- 42_ M. J. Youngquist, B. Crawford, Jr., e J. Overend, *J. Phys. Chem.*, 83, 2638 (1979).
- 43_ Y. Koga, S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saëki, *J. Chem. Phys.*, 71, 2404 (1979).
- 44_ T. Nakanaga, S. Kondo e S. Saëki, *J. Chem. Phys.*, 78, 3860

(1982).

- 45_ K. Kim e W. T. King, J. Chem. Phys., 71, 1967 (1979).
- 46_ Y. Koga, S. Kondo, S. Saeki e W. B. Person, J. Phys. Chem., 88, 3152 (1984).
- 47_ P. L. Polavarapu, B. A. Hess, Jr., e L. J. Schaad, J. Mol. Spectrosc., 109, 22 (1985).
- 48_ T. Nakanaga, J. Chem. Phys., 74, 5384 (1981).
- 49_ P. Jona, M. Gussoni e G. Zerbi, J. Phys. Chem., 85, 2210 (1981).
- 50_ S. Kondo e Y. Koga, J. Chem. Phys., 69, 4022 (1978).
- 51_ B. B. Neto, M. N. Ramos e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 85, 4515 (1986).
- 52_ M. Uyemura, S. Deguchi, Y. Nakanada e T. Onaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 384 (1982).
- 53_ GAUSSIAN 86, M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. J. Fox, E. M. Fleuder e J. A. Pople, Carnegie-Mellon Quantum-Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh PA, 1984.
- 54_ M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuczkowski, R. H. Schwendeman, D. A. Ramsay, T. J. Lovas, W. J. Lafferty e A. G. Maki, J. Phys. Chem. Ref. Data, 8, 619 (1979).