

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por João Bosco Lucena
de Oliveira e aprovada pela Comissão Julgadora

16/01/1992

Roy E Bruns

DETERMINAÇÃO DOS TENSORES POLARES DE
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ E OS CLOROFLUORCARBONOS.

JOÃO BOSCO LUCENA DE OLIVEIRA

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS.

CAMPINAS - 1.991.

Minha eterna gratidão
à Rejane, Pablo e Mayara,
pelo amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Bruns minha sincera gratidão pelos ensinamentos e dedicação.

Agradeço com muito carinho à Prof^a. Márcia a quem devo boa parte deste trabalho.

Ao amigo Rogério e a todos do grupo, Paolo, Bete, Harley, Benício, Ieda, Nelson, Marcelo e ao Prof. Takarata.

Aos amigos que fizemos durante estes anos de convivência, Lourivaldo, Torres, Ângela, Rô, Siani, Edésio, Marcos, Tuca, Paulo e muitos outros.

Aos amigos da UFG que sempre me incentivaram, Carolina, Gizelda, Orlando, Celso, Gilberto e Joaquim Lucas.

Meus agradecimentos ainda:

- à Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade oferecida na realização deste trabalho.
- Aos Professores e Funcionários do I.Q.
- Ao Centro de Computação da UNICAMP.
- Ao CNPq e Capes pelas bolsas concedidas.
- À Wesson e Pedro Ferri pelos desenhos deste trabalho.
- À Tereza pela datilografia, e ao apoio de Herbert, Myriam, Conceição e a todos que de uma forma direto ou indireta contribuíram para este trabalho.

RESUMO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DOS TENSORES POLARES DE CH_2Cl_2 /
 CD_2Cl_2 E OS CLOROFLUORCARBONOS.

AUTOR: João Bosco Lucena de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUIÇÃO: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6.145

CEP: 13.081 - CAMPINAS/ SÃO PAULO.

Os dados experimentais de intensidade dos modos vibracionais no espectro infravermelho em fase gasosa das moléculas CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 , foram analisados pelo método dos tensores polares atômicos. As relações entre as intensidades dos modos vibracionais e os quadrados das derivadas do momento dipolar tornam difíceis a redução destes dados em parâmetros moleculares, porque os sinais algébricos das derivadas estão indeterminados. Isto resulta em vários conjuntos de sinais, quando na realidade só existe um fisicamente correto. Dois métodos foram usados na determinação dos conjuntos de sinais corretos. O método de invariância isotópica foi aplicado para moléculas de CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 . Para todas as moléculas foram usados cálculos de orbitais moleculares para as determinações de sinais. Os elementos dos tensores polares dos conjuntos de sinais escolhidos por estes métodos estão em concordância com aqueles previstos pelo modelo de eletronegatividade.

ABSTRACT

TITLE: POLAR TENSOR DETERMINATIONS FOR CH_2Cl_2 /
 CD_2Cl_2 AND THE CLOROFLUORMETHANES.

AUTHOR: João Bosco Lucena de Oliveira

SUPERVISER: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

INSTITUTION: Instituto de Química - UNICAMP
Caixa Postal 6154
13081 - Campinas - SP - Brasil

Experimental gas phase infrared intensities of CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl and CFCl_3 are analyzed through the polar tensor formalism. As the vibrational intensities are related to the squares of the dipole moment derivatives, the relationship does not allow the determination of the derivative. Signs of the possible sign sets, only one is physical correct. Two methods are used in the determination of the correct sign sets. The method of isotopic invariance is applied to CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 . Molecular orbital calculation results are used in the determination of the signs for all molecules. Polar tensor elements derived from the chosen sets agree with those obtained from an electronegativity model previously established.

ÍNDICE

RESUMO	IV
ABSTRACT	V
CAPÍTULO I	
Introdução	01
CAPÍTULO II	
Tensores Polares Atômicos	06
II-1. Propriedades dos tensores polares atômicos	14
II-2. Determinações dos sinais das derivadas do momento d_i polar	19
II-2.1. Método de invariância isotópica	21
II-2.2. Método de orbitais moleculares	23
II-3 Modelo de eletronegatividade para as intensidades	27
CAPÍTULO III	
Metodologia aplicada na determinação dos sinais	32
III-1. Cálculo dos tensores polares experimentais	33
III-2. Cálculo dos tensores polares por orbitais moleculares	35
III-3. Sistemas moleculares de CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2	36
III-4. Sistema molecular de CF_2Cl_2	39
III-5. Sistema molecular de CF_3Cl	42
III-6. Sistema molecular de CFCl_3	44

CAPÍTULO IV

Resultados encontrados para os sistemas moleculares estudados	46
IV-1. Tabelas de resultados	48
IV-2. Escolha dos conjuntos de sinais	61
IV-3. Tabelas resultantes dos métodos aplicados	63
IV-4. Discussão dos resultados	70
IV-4.1. Diclorometanos	70
IV-4.2. Diclorodifluormetano	72
IV-4.3. Trifluorclorometano	73
IV-4.4. Triclorofluormetano	75

CAPÍTULO V

V.1. Conclusão	76
V.2. Estudos futuros	80
V.3. Tabelas	81
V.4. Figuras	85

ANEXOS

Anexo 1. Coordenadas de simetria	90
Tabela A.1 das coordenadas de simetria para as moléculas CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 e CF_2Cl_2	91
Tabela A.2 das coordenadas de simetria para as moléculas CF_3Cl e CFCl_3	92
Anexo 2. Matriz F	93
Tabela A.3 da matriz F para as moléculas CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2	93

Tabela A.4 da matriz F para a molécula CF_2Cl_2	94
Apêndice da Tabela A.4	95
Tabela A.5 da matriz F para a molécula CF_3Cl	98
Tabela A.6 da matriz F para a molécula $CFCl_3$	99
Anexo 3. Valores das intensidades e frequências e matriz L^{-1}	100
Tabela A.7 das intensidades e frequências	100
Tabela A.8 da matriz L^{-1} para as moléculas CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 ..	101
Tabela A.9 da matriz L^{-1} para a molécula CF_2Cl_2	102
Tabela A.10 da matriz L^{-1} para as moléculas CF_3Cl e $CFCl_3$...	103
Anexo 4. Reações ocorridas na camada de ozônio	104
Referências Bibliográficas	108

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O conhecimento e a compreensão da estrutura molecular constitui um objetivo fundamental da química como ciência. Em química, a espectroscopia molecular tem-se tornado um dos meios mais importantes para a determinação de estruturas moleculares. Através de métodos de análises espectroscópicas e modelos de cálculos teóricos a espectroscopia tem-se mostrado eficiente na elucidação de estruturas de espécies químicas que ocorrem na natureza. A partir destes espectros na fase gasosa, e com as medidas de suas frequências de transições vibracionais e suas intensidades das bandas correspondentes podemos obter informações importantes a respeito das forças intramoleculares e das estruturas eletrônicas moleculares. O estudo de espectros de moléculas que contenham características químicas semelhantes é de grande interesse, pois muitas vezes as frequências de vibração são quase idênticas, e pode acontecer também que as intensidades tenham a mesma grandeza. Isto implica que a partir da transferência de parâmetros moleculares destes grupos químicos poderemos calcular as frequências empiricamente para outras moléculas contendo estes grupos e, para casos bem limitados as intensidades vibracionais correspondentes.

A interpretação das intensidades vibracionais das moléculas de clorofluorcarbonos é o principal objetivo do nosso trabalho. Esta interpretação necessita da utilização de métodos e modelos adequados. Um destes é o método dos tensores polares atômicos (TPA), que está sendo usado com mais frequência do que outros métodos que tratam as intensidades vibracionais empiricamente.

O método dos tensores polares atômicos foi introduzido por Biarge, Herranz e Morcillo⁽¹⁾, na década de 60, e mais tarde foi reformulado por Person e Newton⁽²⁾, na década de 70. Foi através de um novo formalismo que estes autores tornaram o método mais aplicável e conhecido, utilizando uma notação mais convencional matematicamente, possibilitando uma melhor interpretação dos valores obtidos experimentalmente. Consequentemente, resultou uma maior sistematização dos parâmetros moleculares obtidos diretamente dos dados experimentais de intensidades. Este método se baseia em parâmetros atômicos, que relacionam as derivadas do momento dipolar molecular, em relação às coordenadas cartesianas atômicas, com as intensidades vibracionais no infravermelho de moléculas em fase gasosa.

Outro método bastante utilizado na interpretação das intensidades em parâmetros moleculares é o modelo dos parâmetros eletroóticos, que foi desenvolvido por Gribov⁽³⁾. Este modelo resulta de uma extensão da teoria do momento de ligação⁽⁴⁾, e

se baseia nos momentos de ligação que ocorrem numa molécula.

Os dois modelos têm-se mostrado eficientes e de grande importância na previsão de intensidades vibracionais de novas moléculas a partir de parâmetros moleculares conhecidos (5, 6). Nossa preferência pelo método dos tensores polares atômicos é devido a algumas vantagens que este modelo nos oferece, apesar da semelhança entre eles na interpretação dos dados de intensidades. As principais vantagens dos TPA são: 1) a quantidade de parâmetros necessária para representar os dados de intensidades é bem menor no método dos TPA do que no método dos parâmetros eletroóticos, 2) alguns fenômenos de natureza físico-química de moléculas, tais como os efeitos dos termos dipolo-dipolo induzido, mudanças de hibridização e eletronegatividade de grupos químicos são mais convenientemente compreendidos no formalismo atômico do método TPA do que usando uma representação focalizando a ligação química, como existe para os parâmetros eletroóticos. Finalmente os TPA podem ser expressos utilizando quantidades de invariantes ao sistema de coordenadas escolhidas, tais como carga efetiva atômica, derivada dipolar média e anisotropia. Estes são extremamente úteis na compreensão das intensidades em termos de eletronegatividade dos grupos (7, 8).

Os TPA representam mudanças nos vetores momento dipolar para deslocamentos atômicos cartesianos e, por isto, são extremamente proveitosos na compreensão da mudança elétrica, resultante de um deslocamento vibracional. Portanto, o uso dos TPA nos permite calcular os deslocamentos de cargas que ocorrem numa molécula durante uma vibração, quando os átomos tendem a se afastar da posição de equilíbrio. Logo, poderemos prever uma redi-

tribuição da estrutura eletrônica, ou seja, deslocamentos de cargas e relacionã-los com as intensidades vibracionais através das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Estes resultados provenientes de intensidades experimentais podem ser comparados com aqueles previstos usando métodos de química quântica.

A redução dos dados de intensidades vibracionais na fase gasosa em parâmetros moleculares, proveniente da relação entre a intensidade e as derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais, é impedida pela ambigüidade de sinais destas derivadas, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Esta ambigüidade de sinais torna-se o principal obstáculo no uso dos tensores polares e dos parâmetros eletroóticos. Para contornar este problema precisamos expor e aplicar alguns métodos de escolher conjuntos de sinais das derivadas do momento dipolar neste trabalho. A determinação destes conjuntos de sinais das derivadas do momento dipolar, necessária para uma interpretação correta dos dados experimentais, requerem uma análise detalhada e minuciosa de resultados obtidos a partir da literatura existente.

Qualquer interpretação das intensidades em termos de estruturas eletrônicas dependerá da resolução satisfatória deste problema. Também, o sucesso do nosso trabalho estará condicionado ao conhecimento de geometrias, momentos dipolares e campos de força das moléculas tratadas.

Em resumo o principal objetivo do nosso trabalho é a determinação dos tensores polares atômicos dos clorofluorcarbonos. As moléculas estudadas;

CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 , que foram escolhidas estrategicamente do ponto de vista de desenvolvimento de modelos químicos de intensidades, pois representam um grande passo para um maior interrelação dos cálculos teóricos e medidas experimentais, que a partir de uma aplicação destes resultados possamos melhorar os modelos e métodos de interpretação espectroscópicas.

Cálculos de tensores polares atômicos e resolução de ambiguidade de sinais formam a primeira e mais difícil etapa deste trabalho, isto foi feito para cada molécula. Os resultados obtidos desta etapa foram usados para testar o modelo de eletronegatividade (7,8) em metanos onde possui mais de uma espécie de halogênio, o que não foi feito para o modelo.

Inicialmente, no Capítulo II, demonstraremos as relações necessárias para a compreensão do método dos tensores polares atômicos e a obtenção destes tensores a partir de dados experimentais de intensidades vibracionais no infravermelho para moléculas na fase gasosa (9). As propriedades, aplicações e vantagens deste método na interpretação de intensidades usando parâmetros moleculares são discutidas neste capítulo.

No Capítulo III, aplicamos a metodologia utilizada pelos métodos de determinação de sinais, bem como a sistematização dos cálculos experimentais e teóricos e demonstramos os dados utilizados para os diversos sistemas moleculares. No Capítulo IV, apresentamos os resultados obtidos por estes métodos de determinação de sinais, bem como as tabelas de resultados.

E finalmente, no Capítulo V, aplicamos os resultados obtidos para testar o modelo de eletronegatividade (10), e as nossas conclusões sobre este trabalho.

CAPÍTULO II

TENSORES POLARES ATÔMICOS

Neste capítulo demonstraremos as relações básicas para os tensores polares atômicos usando as notações e formulações sugeridas por Person e Newton ^(2, 11), que permitem uma interpretação das intensidades de um modo mais sistemático.

As intensidades das bandas fundamentais do espectro vibracional no infravermelho nos fornecem informações a respeito de mudanças na distribuição de cargas eletrônicas na molécula, causadas por vibrações. Dentro da aproximação da harmonicidade mecânica e elétrica as intensidades se relacionadas com as derivadas do momento dipolar com respeito às coordenadas normais.

$$A_i = \frac{N \pi}{3c^2} d_i \frac{\nu_i}{\omega_i} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (1)$$

onde A_i é a intensidade integrada da i -ésima banda fundamental e $(N\pi/3c^2)$ é uma constante, que contém o número de Avogrado N e a velocidade da luz, c ; ν_i e ω_i são respectivamente, a frequência fundamental observada e harmônica da banda i . A degenerescência da coordenada normal de vibração Q_i , é representada por d_i .

A razão ν_i/ω_i é, em geral, aproximadamente igual a un

dade mas normalmente pode ser estimada com maior precisão. A partir desta relação só podemos determinar o valor absoluto da derivada do momento dipolar com respeito às coordenadas normais, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, ficando o seu sinal indeterminado. Então, para uma molécula com n modos normais de vibração ativos no infravermelho deve-se escolher um entre 2^n diferentes conjuntos de sinais.

Portanto, esta relação nos fornece apenas o módulo da derivada do momento dipolar. Mas para moléculas com alta simetria, a variação de qualquer uma de suas coordenadas normais modifica no máximo uma única componente do vetor \vec{p} , ou seja, a direção do vetor $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ é coincidente com um eixo de coordenada λ , onde $\lambda = x, y$ ou z . Como não sabemos o sentido, este pode ser designado por $\alpha_{\lambda i} = \pm 1$ e as derivadas podem ser descritas sob a forma:

$$\partial \vec{p} / \partial Q_i = \alpha_{\lambda i} \left| \partial p_{\lambda} / \partial Q_i \right| \vec{\zeta} \quad (2)$$

onde $\vec{\zeta}$ é o vetor unitário na direção x, y ou z e o sistema de coordenadas fixo na molécula tem eixos paralelos aos eixos principais de inércia. Assim a matriz associada com a coordenada normal Q_i é :

$$P_{Q_i} = \begin{bmatrix} \alpha_{xi} \left| \partial p_x / \partial Q_i \right| \\ \alpha_{yi} \left| \partial p_y / \partial Q_i \right| \\ \alpha_{zi} \left| \partial p_z / \partial Q_i \right| \end{bmatrix} \quad (3)$$

Os valores de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ são representados por uma matriz P_Q de dimensão $3 \times (3n-6)$, cujas às linhas correspondem três componentes

cartesianas de \vec{p} e cujas colunas correspondem às $(3n-6)$ coordenadas normais. Assim a matriz total, que é formada pela justaposição de todas as $(3n-6)$ matrizes colunas \underline{P}_{Q_i} é:

$$\underline{P}_Q = \{ \underline{P}_{Q_1} : \underline{P}_{Q_2} : \dots : \underline{P}_{Q_i} : \dots : \underline{P}_{Q_{3n-6}} \} \quad (4)$$

As coordenadas normais estão relacionadas com as massas, por isto são variáveis mediante a substituição isotópica. O primeiro passo para a transformação de coordenadas normais em coordenadas cartesianas e através das coordenadas de simetria S_j , que refletem mais convenientemente os movimentos moleculares. Elas são úteis na visualização do movimento molecular que provoca determinadas variações no momento dipolar.

As coordenadas normais estão relacionadas com as $(3n-6)$ coordenadas de simetria interna ⁽¹²⁾ por:

$$\underline{S} = \underline{L} \underline{Q} \quad \text{ou} \quad \underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{S} \quad , \quad (5)$$

onde \underline{S} e \underline{Q} são os vetores colunas das coordenadas S_j e Q_i e \underline{L} é a matriz quadrada de ordem $(3n-6)$ de transformação das coordenadas normais. A matriz \underline{L} pode ser obtida resolvendo a equação secular ⁽¹²⁾.

$$\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda} \quad , \quad (6)$$

cujos autovalores, $\underline{\Lambda}$, são relacionadas com as frequências vibracionais, onde \underline{F} é a matriz das constantes de força e \underline{G} é a matriz correspondente à energia cinética de vibração.

Então podemos escrever a matriz das derivadas do momen

to dipolar em relação as coordenadas de simetria \underline{P}_S $\{3 \times (3n-6)\}$ como:

$$\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad \underline{P}_Q = \underline{P}_S \underline{L} \quad (7)$$

Os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ são os mesmos para as moléculas isotopicamente substituídas, ou no máximo diferem entre si por uma rotação molecular. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer as derivadas do momento dipolar, em relação as coordenadas de simetria, dependem da distribuição de cargas mas não das massas nucleares quando o momento dipolar permanente for nulo. Entretanto, essas coordenadas não são suficientes para definir de modo completo o movimento molecular. Precisamos transformar as coordenadas de simetria em coordenadas internas, que definem os estiramentos e deformações moleculares, através da expressão:

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R} \quad (8)$$

A matriz \underline{U} , obtida a partir do grupo pontual da molécula, nos permite relacionar \underline{P}_R com \underline{P}_S por meio da expressão:

$$\underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U} \quad (9)$$

A equação acima mostra que \underline{P}_R $\{3 \times (3n-6)\}$ apresenta sempre 3 linhas, uma para cada componente do vetor \vec{p} , e tantas colunas quantas coordenadas internas existirem. A partir das equações (7) e (9) obtemos a expressão:

$$\underline{P}_R = (\underline{P}_Q \underline{L}^{-1}) \underline{U} = \underline{P}_Q (\underline{L}^{-1} \underline{U}) \quad (10)$$

A equação acima mostra que os elementos de \underline{P}_R são combinações

lineares dos elementos de \underline{P}_Q . Para chegarmos aos tensores polares atômicos devemos mais uma vez efetuar transformações de coordenadas, isto é, de coordenadas internas para coordenadas cartesianas. Convém lembrar que, para deslocamentos infinitesimais, as coordenadas internas estão linearmente relacionadas com os deslocamentos cartesianos. Entretanto, existem $(3n-5)$ ou $(3n-6)$ coordenadas internas linearmente independentes, porque se referem a movimentos vibracionais, que por hipótese excluem as 5 ou 6 coordenadas independentes relativas à rotação e à translação do sistema. Assim, em relação a um sistema de eixos fixo no espaço, movimentos moleculares de translação e rotação, definidos por 5 ou 6 novas coordenadas ρ_i , 3 relativas à translação (valores das três componentes cartesianas do vetor momento linear) e 2 ou 3 relativas à rotação (valores das componentes cartesianas do vetor momento angular), devem ser incluídos. Isto na prática são as condições de Eckart⁽¹³⁾.

Na realidade o que está ocorrendo é que estamos indo de um sistema de $(3n-5)$ ou $(3n-6)$ coordenadas internas, onde os 5 ou 6 valores de ρ_i por definição são nulos, para outro de $3n$ coordenadas cartesianas, onde os valores de ρ_i são variáveis. Por isto, a matriz de transformação \underline{R} será acrescida das 5 ou 6 novas coordenadas ρ_i ⁽¹⁴⁾.

Portanto, a partir da matriz \underline{P}_R , o método dos tensores calcula a matriz \underline{P}_X , que é o tensor polar molecular. Os elementos do vetor \vec{X} são as variações das coordenadas cartesianas de todos os núcleos em relação ao sistema de eixos fixos no espaço. A relação de \underline{R} com \underline{X} é feita através da matriz B ⁽¹²⁾,

que tem $\{(3n-6) + s\}$ linhas e $3n$ colunas:

$$\underline{\underline{R}} = \underline{\underline{B}} \underline{\underline{X}} \quad , \quad (11)$$

Onde s é o número de coordenadas internas redundantes, e a matriz $\underline{\underline{B}}$, originalmente definida por Wilson ⁽¹²⁾, conterá s linhas dependentes.

Assim, a matriz transformação de coordenadas cartesianas para coordenadas internas é dada por:

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{R}} \\ \dots \\ \rho \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{B}} \\ \dots \\ \underline{\underline{\beta}} \end{bmatrix} \underline{\underline{X}} \quad . \quad (12)$$

A matriz $\underline{\underline{\beta}}$ fornece os coeficientes das combinações lineares de elementos de $\underline{\underline{X}}$ que produzem as constantes de movimento ρ_i , tendo dimensão $(6 \times 3n)$. Desprezando as coordenadas internas redundantes o vetor do lado esquerdo da expressão (12) apresenta $3n$ elementos, enquanto que a matriz formada pela justaposição de $\underline{\underline{B}}$ e $\underline{\underline{\beta}}$ é uma matriz quadrada de ordem $3n$ cujas linhas são todas independentes. Da mesma forma,

$$\begin{bmatrix} \underline{\underline{S}} \\ \dots \\ \rho \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{\underline{U}} \underline{\underline{B}} \\ \dots \\ \underline{\underline{\beta}} \end{bmatrix} \underline{\underline{X}} \quad . \quad (13)$$

Utilizando a equação (12) podemos calcular o valor da

matriz \underline{P}_X a partir de \underline{P}_R :

$$\underline{P}_X = \underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} \quad (14)$$

onde \underline{P}_ρ é uma matriz retangular com três linhas e seis ou cinco colunas cujos elementos são as derivadas das componentes do momento dipolar molecular em relação às condições de Eckart, $\partial \vec{p} / \partial \rho_i$. O termo $\underline{P}_\rho \underline{\beta}$ é a contribuição rotacional do tensor polar atômico, causada pela passagem do sistema de eixo fixo na molécula para um sistema de eixo fixo no espaço. O termo $\underline{P}_R \underline{B}$ contém as derivadas do momento dipolar relativo aos movimentos cartesianos atômicos que incluem rotações e translações dos átomos para conservar os momentos lineares e angulares da molécula.

O tensor polar molecular \underline{P}_X é uma matriz que apresenta sempre três linhas e $3n$ colunas. Cada linha refere-se a umas das três componentes do vetor momento dipolar molecular, na mesma ordem das linhas da matriz \underline{P}_Q . Cada coluna corresponde a uma coordenada cartesiana de um dos átomos da molécula, na mesma ordem das linhas do vetor coluna \underline{X} .

Devido ao ordenamento adotado ao construir o vetor coluna \underline{X} , \underline{P}_X pode ser considerado uma justaposição de n tensores polares atômicos, cada um constituindo-se numa matriz quadra

da de terceira ordem:

$$\tilde{P}_X = \{ \tilde{P}_X^{(1)} : \tilde{P}_X^{(2)} : \dots : \tilde{P}_X^{(\alpha)} : \dots : \tilde{P}_X^{(n)} \}. \quad (15)$$

Tais tensores polares atômicos podem ser tratados de forma completamente independente um do outro, podendo escrevê-los da seguinte forma,

$$\tilde{P}_X^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{bmatrix}, \quad (16)$$

onde $\tilde{P}_X^{(\alpha)}$ é o tensor polar do átomo α . Cada linha do TPA é formado por componentes do vetor momento dipolar molecular \vec{p} , em relação ao deslocamento do átomo α e cada coluna é constituída pelas componentes do vetor $\partial \vec{p} / \partial \tau_\alpha$. Portanto, fisicamente, podemos definir um tensor polar atômico como uma matriz cujos elementos, $\partial p_\lambda / \partial \tau_\alpha$, $\lambda, \tau = x, y$ e z informam as razões entre as variações das componentes do momento dipolar e os deslocamentos do átomo α que produzem estas variações, quando a molécula está na sua geometria de equilíbrio (14, 15).

II.1 - PROPRIEDADES DOS TENSORES POLARES ATÔMICOS

Agora apresentaremos algumas propriedades que torna o método dos tensores polares mais útil no estudo das intensidades vibracionais:

1) O tensor polar atômico é invariante à substituição isotópica. Portanto, a comparação de TPA de moléculas relacionadas isotopicamente são de grande importância na determinação dos sinais experimentais das derivadas do momento dipolar, $\partial \vec{P} / \partial Q_i$.

2) A soma de todos os tensores polares de uma molécula deve resultar numa matriz nula (3x3):

$$\sum_{\alpha} \vec{P}_x^{(\alpha)} = \vec{0} \quad (17)$$

3) O fato de ser uma propriedade direcional implica que o uso da simetria poderá ser utilizada no seu cálculo. Se tivermos, numa mesma molécula, dois átomos idênticos, seus TPA são relacionados por apenas uma operação de simetria, ou seja, uma rotação ortogonal:

$$\vec{P}_x^{(2)} = A \vec{P}_x^{(1)} A^t \quad (18)$$

onde A é a matriz transformação das coordenadas do átomo 1 em coordenadas do átomo 2. Uma consequência direta deste fato é que dois ou mais átomos equivalentes de uma mesma molécula terão os mesmos invariantes (propriedades que definiremos adiante), já que estes independem da posição da molécula no sistema de eixos escolhidos.

4) A partir dos elementos do tensor polar atômico podemos definir as quantidades a que chamamos de invariantes, que são quantidades matemáticas que não mudam seus valores mediante rotações de coordenadas cartesianas. Podemos destacar três principais invariantes do tensor polar atômico, que são de importância fundamental no nosso trabalho:

a) A carga efetiva, ξ , definida inicialmente por King, Mast e Blanchette⁽¹⁶⁾ e sua relação com os TPA foi dada por Newton e Person⁽¹¹⁾. A carga efetiva foi definida como:

$$\xi_{\alpha}^2 = \text{Tr} \left\{ P_X^{(\alpha)} (P_X^{(\alpha)})' \right\}, \quad (19)$$

onde $(P_X^{(\alpha)})'$ é a transposta do TPA do α -ésimo átomo e ξ é a carga efetiva definida por King, Mast e Blanchette. Kim e King⁽¹⁷⁾ definiu uma nova medida da carga efetiva que eles chamaram de carga atômica efetiva, X_{α} ,

$$X_{\alpha}^2 = (1/3) \text{Tr} \left\{ P_{-X}^{(\alpha)} (P_{-X}^{(\alpha)})' \right\}, \quad (20)$$

sendo $\sqrt{3}$ vezes menor em grandeza absoluta do que ξ_{α} . Kim e King⁽¹⁷⁾ demonstraram que cargas atômicas efetivas represen

tam a tendência na redistribuição de cargas causada pelo movimento dos átomos da sua posição de equilíbrio. Também demonstraram sua relação com as cargas atômicas líquidas de Mulliken, mostrando uma boa correlação com as eletronegatividades atômicas.

b) Duas outras invariantes, de grande utilidade, são a derivada dipolar média, \bar{P}_α , e a anisotropia, β_α^2 , do α -ésimo TPA. A derivada dipolar média é definida como:

$$\bar{P}_\alpha = (1/3) \text{Tr}(P_{-x}^{(\alpha)}) \quad (21)$$

A anisotropia é definida como:

$$\beta_\alpha^2 = \left\{ (1/2) [(p_{xx} - p_{yy})^2 + (p_{yy} - p_{zz})^2 + (p_{zz} - p_{xx})^2] + 3 (p_{xy}^2 + p_{yz}^2 + p_{xz}^2 + p_{zx}^2 + p_{yx}^2 + p_{zy}^2) \right\} \quad (22)$$

onde $p_{\lambda\tau}$ é, por exemplo, o elemento $\partial p_\lambda / \partial \tau_\alpha$, $\lambda, \tau = x, y$ ou z .

Somente duas destas tres propriedades invariantes são independentes, a relação não linear entre as tres propriedades discutidas aqui é dada por:

$$\chi_\alpha^2 = (\bar{P}_\alpha)^2 + (2/9) \beta_\alpha^2 \quad (23)$$

A utilidade desta relação se torna mais evidente quando fazemos a avaliação dos elementos tensoriais fora da diagonal pois a 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 χ e \bar{P} , a anisotropia dá uma medida do a

fastamento do tensor polar de uma matriz diagonal constante⁽¹⁸⁾
Uma matriz diagonal constante é característica de um TPA para um átomo descrito como uma carga pontual.

5) Uma característica importantíssima do método dos TPA é a possibilidade de sua transferibilidade entre moléculas ou seja, a transferência dos tensores polares de átomos idênticos os seus isotopos, para outras moléculas que possuam o mesmo ambiente químico. Esta possibilidade torna este método como uma importante ferramenta na previsão de espectros vibracionais de novas moléculas.

A previsão das intensidades vibracionais no infravermelho a partir do método de TPA tem obtido resultados satisfatórios em alguns casos, como foi demonstrado por Person⁽¹⁹⁾, com uma série de metilenos. Já Newton, Person e Levine^(20, 21) mostraram a viabilidade de previsão a partir da transferência dos TPA na série CH_xF_{4-x} , para os átomos de fluor e hidrogênio. Em outros artigos Person et al^(22, 23) demonstraram a eficiência do método quando da previsão quantitativa dos espectros das moléculas SF_6 , UF_6 e UF_5 , usando para isto o tensor polar do fluor transferido da molécula CH_3F . Ramos et al⁽²⁴⁾ também fez a previsão quantitativa, dentro do erro experimental, dos valores das intensidades das moléculas $trans-C_2H_2Cl_2$ a partir de seus isômeros cis.

Diante a quantidade de parâmetros obtidos por diversos métodos, foi desenvolvido um outro método de transferência dos tensores polares utilizando a similaridade entre os mesmos. Os modelos de similaridade usados nestas transferências,

foram obtidos a partir da análise de componente principal: que são modelos lineares definidos como variações ocorridas nos TPA's com diferentes ambientes eletrônicos. Este método usa estimativas teóricas dos elementos do TPA para moléculas onde os valores das intensidades experimentais não foram obtidas.

II.2 - DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO

DIPOLAR EM RELAÇÃO ÀS COORDENADAS NORMAIS

Vimos que a redução dos dados das intensidades vibracionais na fase gasosa, em parâmetros moleculares, nos leva à ambiguidade de sinais da derivada do momento dipolar. A partir da relação (1) temos que a intensidade integrada A_i está diretamente relacionada com o quadrado da derivada do momento dipolar em relação às coordenadas normais, o que indica que o seu sinal algébrico não é fornecido pela medida experimental A_i . Assim a ambiguidade de sinais dá origem a 2^n diferentes tensores polares, onde apenas uma destas soluções é fisicamente correta, embora algumas destas soluções possam parecer razoáveis, especialmente quando o módulo da derivada é pequeno.

Neste trabalho, métodos de química quântica para cálculos de orbitais moleculares foram utilizados para determinar os sinais corretos dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s. Para o CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 estes cálculos teóricos foram utilizados juntamente com o critério de invariância isotópica. O interesse do ponto de vista da teoria de orbitais moleculares é em testar vários conjuntos de base de orbitais atômicos para determinar a habilidade destes, no cálculo dos valores das derivadas. Isto é necessário para interpretar os valores das intensidades experimentais usando parâmetros que refletem as configurações eletrônicas das

moléculas.

Como os sinais das intensidades determinadas experi-
mentalmente não são acessíveis para moléculas que não tem o
átomo de hidrogênio utilizamos somente os métodos quânticos
para determinar sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ de CF_2Cl_2 , $CFCl_3$ e CF_3Cl .

II.2.1 - MÉTODO DE INVARIÂNCIA ISOTÓPICA

Na aproximação de Born-Oppenheimer ⁽²⁶⁾, a substituição isotópica numa molécula não altera nenhum dos parâmetros moleculares que são determinados por fatores eletrônicos tais como: as constantes de força, o momento dipolar e geometria molecular etc. Por outro lado, os parâmetros mecânicos são afetados por tal substituição, tais como: as grandezas dos deslocamentos atômicos correspondentes às coordenadas normais. Os elementos do tensor polar são invariantes a esta substituição devido a função do momento dipolar e o deslocamento atômico não mudarem com esta aproximação. Os valores dos $\partial \vec{p} / \partial S_j$ também são invariantes à substituição isotópica, desde que as suas coordenadas S_j sejam corrigidas pelas diferentes mudanças nos momentos angulares das várias espécies isotópicas envolvidas.

Da geometria molecular, das massas atômicas e do valor do momento dipolar pode-se calcular a correção V_j , da j -ésima derivada, $(\partial \vec{p} / \partial S_j)^\alpha$, da espécie isotópica α , de tal maneira que as quantidades $(\partial \vec{p} / \partial S_j)^\alpha - (V_j)^\alpha$ representem as mudanças no momento dipolar para um conjunto de deslocamentos padrões de simetria para todas as espécies isotópicas envolvidas ⁽²⁷⁾. Os valores dos $(\partial \vec{p} / \partial S_j)^\alpha$ corrigidos, são designados simplesmente por $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ e devem ser isotopicamente invariantes para o conjunto de sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s. Portanto, é pos

sível reduzir ou até eliminar a ambiguidade de sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s, através da comparação dos valores de $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ das moléculas isotopicamente relacionadas para todas as combinações possíveis de sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$'s. Assim, a seleção poderá ser feita a partir das combinações de sinais de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ que apresentarem a melhor invariância isotópica para os $(\partial \vec{p} / \partial S_j)_0$ ou os elementos do tensor polar atômico dentro do erro experimental. Devido à facilidade com que os tensores polares isotopicamente invariantes podem ser calculados, relativo aos cálculos de $\partial \vec{p} / \partial S_j$, somente as comparações de elementos de tensores polares para moléculas isotopicamente relacionadas foram usados para escolher sinais das derivadas.

II.2.2 - MÉTODO DE ORBITAIS MOLECULARES

O objetivo de alguns cálculos de orbitais moleculares é dar um sentido físico as teorias de estrutura molecular, obedecendo as constituições químicas das moléculas, em termos das leis fundamentais que governam os movimentos e interações dos núcleos atômicos e elétrons constituintes ⁽²⁸⁾.

Em princípio, as teorias devem adicionar uma descrição qualitativa precisa da estrutura molecular e, suas propriedades químicas, desde que estas leis básicas sejam melhor compreendidas em termos da teoria quântica, baseada na Equação Schrödinger. Entretanto, na prática estas teorias tem uma complexidade matemática e computacional muito grande e seus objetivos são dificilmente atingidos, por isto, usualmente recorre-se a métodos quânticos aproximados. Que particularmente tem possibilitado ao espectroscopista molecular informações adicionais que, em vários casos, não podem ser obtidas apenas por métodos experimentais.

Dentre os principais métodos aproximados em mecânica quântica molecular a teoria do orbital molecular tem se destacado entre os demais, por sua objetividade e os resultados obtidos em vários campos de pesquisas.

A teoria do orbital molecular teve sua origem na década de 60, em trabalhos de espectroscopia molecular para moléculas diatômicas, e que tiveram resultados satisfatórios. Divulgados amplamente, logo foram desenvolvidos para moléculas poliatômicas, e se destacaram rápido por descreverem vários aspectos da estrutura molecular e suas diversas propriedades, tais como: momento dipolar elétrico, espectros de absorção ótica, ressonância magnética nuclear e eletrônica, dentre outras propriedades moleculares. A teoria do orbital molecular aproximado é baseada em esquemas desenvolvidos com modelos matemáticos e com um grande número de simplificações introduzidas em procedimentos computacionais.

Pode-se destacar dois tipos de métodos para o cálculo de orbitais moleculares, são os semi-empíricos e os 'ab initio'. Os métodos semi-empíricos, que usam frequentemente dados experimentais de átomos e sistemas moleculares protótipos, para estimar quantidades introduzidas dentro dos cálculos como parâmetros, se destacaram mais rapidamente devido a facilidade dos seus cálculos. Os métodos 'ab initio' tem se destacado ultimamente devido ao desenvolvimento de computadores mais modernos e programas mais eficientes, superando assim as grandes dificuldades de tempo e problemas computacionais. Os cálculos 'ab initio' tem se destacado pela sua precisão e habilidade de solucionar problemas de características atômicas e moleculares. Os programas 'ab initio' tem se desenvolvido no campo da espectroscopia, na resolução de espectros vibracionais de estruturas moleculares e de intensidades tanto no infravermelho como no Raman, de grandes moléculas e altos polímeros.

Dentro dos cálculos de orbitais moleculares podemos destacar programas 'ab initio' como o GAUSSIAN/86 ⁽²⁹⁾, que utilizamos no nosso trabalho, e que usam funções gaussianas cartesianas ou funções do momento dipolar puro, cálculos de SCF e funções de onda multiconfiguracionais do tipo Hartree-Fock, incluindo a análise populacional de Mulliken, momento dipolar múltiplo e campos eletrostáticos. Na análise espectroscópicas podemos destacar a otimização automática de geometria pelos mínimos e a diferencial numérica produzidas para calcular as constantes de força, polarizabilidade e derivadas do momento dipolar ⁽³⁰⁾.

Para os nossos cálculos o método de orbitais moleculares foi usado na determinação dos conjuntos de sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais. Como método de invariância isotópica não pode ser utilizado para todas as moléculas neste trabalho, estes cálculos se tornam essencialmente importantes. Utilizamos para esta finalidade as funções de base STO-3G, 4-31G, 6-31G, para todas as moléculas deste trabalho, além das funções de base D-95 para o CH_2Cl_2 , e 6-31G* para o CF_3Cl e CFCl_3 . A variedade destas funções de base é para dar maior certeza na escolha da melhor base para a determinação dos conjuntos de sinais preferidos.

O método foi aplicado comparando os valores dos tensores polares obtidos teoricamente com os tensores obtidos de dados experimentais, assumindo assim todos os possíveis conjuntos de sinais alternativos das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais como possíveis soluções. As

melhores concordâncias entre os valores teóricos e de origem experimental foram usados para a escolha dos conjuntos de sinais, provavelmente os mais corretos.

Fox e Schlegel ⁽³¹⁾, por exemplo, calcularam para a molécula de CH_2F_2 a geometria, frequências e intensidades utilizando o programa GAUSSIAN/86, fizeram uso de vários conjuntos de base. Os resultados que obtiveram foram considerados excelentes, principalmente para a geometria, para as frequências harmônicas os resultados foram considerados satisfatórios, com erros de 5% em média dos valores experimentais. Já para as intensidades, por serem mais sensíveis ao tamanho da base, do que as frequências, os erros foram bem maiores. Fox e Schlegel utilizaram o método dos tensores polares atômicos para o cálculo das intensidades, obtendo os tensores polares a partir dos momentos dipolares calculados nos níveis Hartree-Fock.

Sosa et al ⁽³²⁾ usaram cálculos 'ab initio' para fazerem cálculos das intensidades da molécula CH_3F e obtiveram boa concordância com os resultados experimentais. Kim e Park ⁽³³⁾ também usaram cálculos de orbitais moleculares 'ab initio' para prever as intensidades de diversas moléculas.

II.3 - MODELOS DE ELETRONEGATIVIDADE PARA INTENSIDADES

Em 1932, Pauling introduziu um novo conceito que chamou de eletronegatividade definida como: poder de um átomo em uma molécula em atrair elétrons para si⁽³⁴⁾. Mais tarde, Mulliken⁽³⁵⁾ questionou a invariância da eletronegatividade, que Pauling havia definido como uma propriedade atômica, e introduziu um conceito mais moderno de eletronegatividade, relacionando-a com a hibridização dos átomos em questão. A objetividade desta idéia foi tão extensa que a maioria dos trabalhos mais recentes sobre eletronegatividade estão relacionados com os fundamentos e princípios evidenciados nas idéias de Mulliken.

Outro método que nos cabe ressaltar foi proposto por Sanderson⁽³⁶⁾, onde ele introduziu a idéia de equalização da eletronegatividade. Sanderson evidencia a molécula durante a sua formação onde as densidades eletrônicas atômicas mudam durante a formação da molécula até que as eletronegatividades dos átomos se igualem. Para isto, será preciso haver um fluxo de cargas entre os átomos que provoca o aparecimento de cargas parciais. A idéia de Sanderson onde a eletronegatividade é uma função da variação da energia por cargas atômicas vem associar a eletronegatividade com as variações das cargas atômicas dentro de uma molécula.

Isto sugere a possibilidade da existência de uma relação bem direta entre os tenses polares atômicos e a eletronegatividade atômica.

No processo de equalização da eletronegatividade, ocorre um fluxo de cargas eletrônicas em direção ao átomo mais eletronegativo, dando um aumento para a carga parcial atômica. O procedimento para o cálculo desta carga parcial na molécula foi proposto por Huheey⁽³⁷⁾ que permitiu um cálculo mais simples que o proposto originalmente por Iczkowski e Margrave⁽³⁸⁾ e Jaffé⁽³⁹⁾.

No método de Huheey, assume-se que a energia de um átomo é função de sua carga parcial e pode ser escrita numa série de Taylor em torno de um átomo neutro:

$$E = E_0 + \frac{dE}{d\delta} \delta + \frac{1}{2} \frac{d^2E}{d\delta^2} (\delta)^2 + \dots, \quad (24)$$

onde δ é a carga parcial, e os dois primeiros coeficientes, $dE/d\delta$ e $(1/2) d^2E/d\delta^2$, são obtidos por:

$$\frac{dE}{d\delta} \sim \frac{I + A}{2} = a \quad (25)$$

$$\frac{d^2E}{d\delta^2} \sim I - A = b \quad (26)$$

O potencial de ionização e a afinidade eletrônica do átomo são dados por I e A , respectivamente. Tomando a energia do átomo neutro como zero e desprezando os termos de alta ordem, temos:

$$E = a\delta + (b/2)\delta^2 \quad (27)$$

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

$$\epsilon = dE/d\delta = a + b\delta, \quad (28)$$

onde 'a' é chamado de 'eletronegatividade inerente' e correspondente à eletronegatividade fixa definida por Mulliken⁽³⁵⁾, e 'b' pode ser chamado coeficiente de carga.

Utilizando todas as funções de eletronegatividade para todos os átomos em uma molécula e incluindo a equação de conservação de energia, as cargas parciais e as eletronegatividades podem ser calculadas para todos os átomos. Segundo Neto et al^(7,8,10) podemos relacionar invariantes dos TPA aos valores das eletronegatividades obtidas da equação (28). A aplicação do método de análise de componentes principal indicou as relações entre o momento dipolar médio e a carga atômica efetiva com a eletronegatividade dos átomos nos metanos substituídos. Foram propostas duas importantes relações:

1) As cargas efetivas atômicas dos substituintes estão relacionados linearmente com as respectivas eletronegatividades:

$$\chi_{\alpha} = -0,674 + 0,105 \epsilon_{\alpha}, \quad (29)$$

onde χ_{α} e ϵ_{α} representam as cargas efetivas e as eletronegatividades (valores de Mulliken-Jaffé) dos substituintes, respec-

tivamente. O coeficiente de correlação desta relação é de 0,992.

2) As cargas efetivas do átomo de carbono no metano substituído está linearmente relacionado com a 'média' das eletronegatividades dos seus substituintes⁽¹⁰⁾. A equação de regressão para o átomo de carbono é:

$$\chi_c = -2,652 + 0,390 \epsilon_c \quad (30)$$

onde ϵ_c é a média das eletronegatividades dos substituintes no átomo de carbono em questão,

$$\epsilon_c = (1/4) \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \quad (31)$$

o coeficiente de correlação entre χ_c e ϵ_c é 0,994. Estas equações ganham mais importância se utilizarmos a 'regra da soma G' definida por Crawford⁽¹⁴⁾ para moléculas isotopicamente relacionadas, onde a soma das intensidades fundamentais de uma molécula pode ser definida a partir das cargas atômicas efetivas nas moléculas.

Utilizando o método de equalização da eletronegatividade, Neto et al⁽⁷⁾, demonstraram a correlação entre o momento dipolar médio e a carga parcial para uma série de halometanos. A equação de regressão encontrada foi:

$$\bar{P}_c = 0,429 + 7,218 \delta_c \quad (32)$$

com o coeficiente de correlação de 0,999, e onde o \bar{P}_c é a derivada dipolar média do carbono no grupo de halometanos. Esta correlação também evidencia a relação entre os tensores pola

res e as eletronegatividades dos átomos numa molécula. Finalmente, existe uma relação linear entre o momento dipolar médio e a eletronegatividade do átomo⁽³⁹⁾.

$$\bar{P}_\alpha = 0,634 - 0,0945 \epsilon_\alpha \quad (33)$$

Neste trabalho os valores calculados de ϵ e χ e \bar{P} dos TPA's das moléculas de CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 serão usados para testar a generalidade destas equações.

CAPÍTULO III

III. METODOLOGIA APLICADA NA DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR; TENSORES POLARES E SUAS INVARIANTES.

Neste capítulo aplicaremos os métodos que foram expostos anteriormente, para a interpretação das intensidades vibracionais no infravermelho em fase gasosa. A partir dos conjuntos de sinais preferidos das derivadas do momento dipolar, das moléculas CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 , determinaremos os tensores polares atômicos destas moléculas e, suas invariantes. Inicialmente, descreveremos sistematicamente como os cálculos serão feitos para as moléculas citadas acima até a obtenção dos seus tensores polares escolhidos. Os cálculos experimentais serão demonstrados por primeiro, e depois os cálculos de orbitais moleculares. Os primeiros cálculos resultam em tensores polares experimentais e os segundos resultam nos tensores polares teóricos.

Em seguida, definiremos os sistemas moleculares aqui envolvidos e os dados experimentais utilizados para os diversos cálculos, logo após citaremos a metodologia utilizada na determinação dos conjuntos de sinais preferidos, e finalmente os resultados obtidos pelos diversos métodos aqui aplicados.

III.1 CÁLCULO DOS TENSORES POLARES EXPERIMENTAIS.

Os tensores polares experimentais são calculados a partir de dados experimentais das intensidades, geometria de equilíbrio, momento dipolar experimental, definição das coordenadas internas e de simetria, e utilizando a seguinte metodologia:

1. O valor experimental de A_i é medido para cada banda fundamental ativa no infravermelho.
2. Deduz-se o módulo de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, usando a equação (2.1).
3. Designa-se o sinal de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ por $\alpha_{\lambda i}$ (onde $\alpha_{\lambda i} = \pm 1$) e pode-se escrever o tensor polar experimental $\{3 \times (3n-6)\}$ expresso em termos de coordenadas normais, \underline{P}_S .
4. Para obtermos o tensor polar em termos de coordenadas de simetria, usando a transformação $\underline{S} = \underline{L} \underline{Q}$, precisamos primeiro obter a matriz \underline{L} :
 - a. A partir da equação secular, $\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda}$.
 - b. Usando as frequências vibracionais experimentais.
 - c. Utilizando um campo de força adequado para calcular a matriz \underline{F} , para este cálculo usa-se o programa GVIB (40).
5. Obtém-se, a partir da transformação das coordenadas de simetria para coordenadas internas, $\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$, o tensor polar em termos das coordenadas internas, \underline{P}_R .
6. A transformação das coordenadas internas, incluindo as translações e rotações nas coordenadas de deslocamento cartesiano, equação (2.12), nos leva ao tensor polar molecular, \underline{P}_X .

Os tensores polares experimentais obtidos neste trabalho foram calculados seguindo esta metodologia, usando os dados experimentais da literatura, que iremos destacar para cada molécula adiante, e utilizando o programa TPOLAR⁽⁴¹⁾ em sua versão adaptada ao computador VAX/11-785, instalado no Centro de Computação da UNICAMP, pela a Profa. Dra. Márcia M. C. Ferreira.

III.2 CÁLCULO DOS TENSORES POLARES POR ORBITAIS MOLECULARES

O cálculo do tensor polar total de um átomo consiste essencialmente na determinação das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas cartesianas deste átomo. Para o cálculo destas derivadas podemos realizá-los por diferenciação numérica, usando o momento dipolar, obtido a partir da otimização da geometria de equilíbrio, e em pequenos deslocamentos ao longo dos eixos de coordenadas, ou então, analiticamente, que foi o método utilizado nos nossos cálculos, usando a opção `FREQ` do sistema `GAUSSIAN/86`. Os momentos dipolares são difíceis de serem calculados exatamente e, por este motivo, requerem conjuntos de base mais sofisticados, como funções polarizadas ou interações de configurações, e métodos que levem em considerações eletrônicas. O mesmo ocorrendo para o cálculo 'ab initio' das derivadas do momento dipolar, e, por consequência, dos tensores polares e intensidades no infravermelho ⁽¹⁵⁾.

A otimização da estrutura da molécula foi realizada para as diversas moléculas em estudo e, podemos destacar que os cálculos teóricos são bem próximos dos valores experimentais, para as diversas bases em estudo. O uso de várias funções de base deve-se ao fato de que as disponibilidades computacionais não foram totalmente favoráveis, mas mesmo assim podemos tirar conclusões sobre as diversas bases utilizadas no nosso trabalho.

III.3 SISTEMAS MOLECULARES DE CH_2Cl_2 E CD_2Cl_2

O diclorometano e seu análogo, CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 , tem grande importância neste trabalho pois podemos aplicar ambos os métodos, de invariância isotópica e de cálculos de orbitamoleculares, para determinar os sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$.

Os diclorometanos se caracterizam por serem considerados moléculas quase tetraédricas, já que diferem de poucos graus os seus ângulos internos. Por pertencerem ao grupo pontual C_{2v} , estes compostos apresentam quatro bandas de simetria A_1 , duas bandas de simetria B_1 e duas bandas de simetria B_2 , todas ativas no infravermelho, e uma banda de simetria A_2 ativa no Raman.

As intensidades vibracionais destas moléculas foram bastante discutidas em diversos artigos ^(42.45). Os valores utilizados para estas moléculas são os mesmos do artigo de Saeki e Tanabe ⁽⁴⁶⁾, e que estão apresentadas no Anexo.3. Nas citações destes autores foram utilizados três espécies isotópicas, CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 e CHDCl_2 , do diclorometano na fase vapor e na fase líquida (soluções diluídas). Os resultados obtidos foram interpretados utilizando várias teorias, especialmente, a teoria da valência ótica desenvolvida por Gribov ⁽⁴⁷⁾. Em outro artigo ⁽⁴⁸⁾, Saeki e Tanabe citaram as divergências entre as suas atribuições e as de Morcillo ⁽⁴⁵⁾, para estas moléculas.

Os parâmetros de estrutura molecular para os diclorometanos utilizados em nossos cálculos, foram obtidos do artigo

de Meyers e Gwinn⁽⁴⁹⁾, e são os seguintes: $r(\text{C-H}) = 1,068 \text{ \AA}$, $r(\text{C-Cl}) = 1,772 \text{ \AA}$, $\angle \text{HCH} = 112,0^\circ$ e $\angle \text{ClCCl} = 118,0^\circ$. O valor do momento dipolar experimental utilizado para o diclorometano é de $\mu = 1,60 \text{ D}$ ⁽⁵⁰⁾. O sistema de coordenadas cartesianas e as coordenadas internas de deslocamento utilizadas para os diclorometanos são as mesmas utilizadas por Shimanouchi e Suzuki⁽⁵¹⁾, e estão apresentadas na figura III-1.

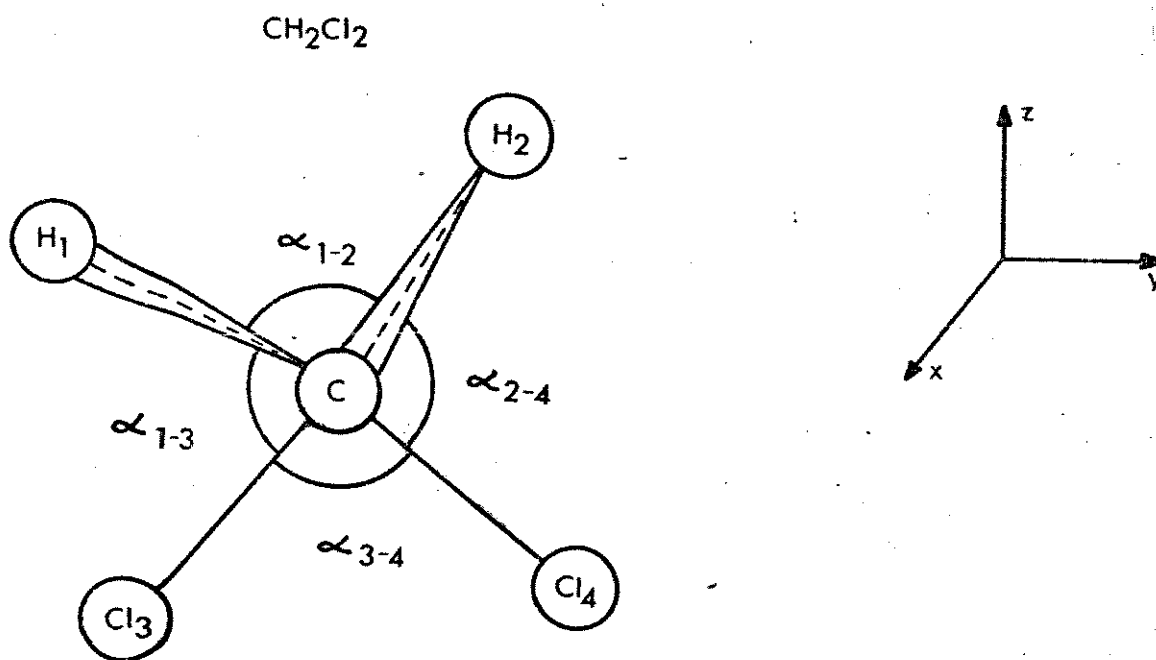


FIGURA III-1. Sistema de coordenadas Cartesianas e coordenadas internas para as moléculas CH2Cl2 e CD2Cl2.

As coordenadas internas aqui utilizadas são as mesmas do artigo de Kondo, Nakanaga e Saeki ⁽⁴⁴⁾, e estão definidas no Anexo.1, bem como as coordenadas de simetria e as descrições para os modos normais de vibração.

Para o cálculo da matriz L^{-1} do CH_2Cl_2 utilizamos os elementos da matriz F, do artigo de Shimanouchi e Suzuki ⁽⁵¹⁾. Fazendo uso do método de minimização das constantes de força a partir do campo de força quadrático (QOFF) ⁽⁵²⁾, e do programa GVIB ⁽⁴⁰⁾ obtemos a matriz L^{-1} para o CH_2Cl_2 . Para a molécula CD_2Cl_2 utilizamos o método do campo de força Urey-Bradley modificado, todos os elementos da matriz F e matriz L^{-1} estão listados no Anexo.2.

III.4 SISTEMA MOLECULAR DE CF_2Cl_2

O diclorodifluormetano, CF_2Cl_2 ou CFC.12, é de uma importância fundamental neste trabalho, pois além de pertencer a um grupo de moléculas muito discutidas ultimamente, os clorofluorcarbonos (ver Anexo.4), vem determinar uma maior ligação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos de interpretação de dados espectroscópicos. Com isto, vem reforçar a utilização do método dos tensores polares atômicos, além de outros modelos, que tem como finalidade a contribuição de informações espectroscópicas, onde as medidas experimentais são difíceis de serem obtidas, no desenvolvimento de métodos de análises químicas.

O diclorodifluormetano por pertencer ao grupo pontual C_{2v} , possui quatro bandas de simetria A_1 , duas bandas de simetria B_1 , e duas bandas de simetria B_2 , todas ativas no infravermelho, e uma banda de simetria A_2 ativa no Raman. Os dados referentes a este grupo de moléculas, na literatura, são relativamente poucos.

As intensidades vibracionais desta molécula, bem como as frequências, foram discutidas por Morcillo et al ⁽⁴⁵⁾, Bishop e Cheung ⁽⁵³⁾ também fizeram atribuições para esta molécula. Os valores utilizados neste trabalho são os mesmos utilizados por Morcillo et al, e estão apresentadas no Anexo.3.

Os parâmetros de estrutura molecular para o diclorodifluormetano utilizados por nós são os mesmos do artigo de Takeo e Matsumura ⁽⁵⁴⁾, e são os seguintes: $r(\text{C-F}) = 1,345 \text{ \AA}$, $r(\text{C-Cl}) = 1,772 \text{ \AA}$, $\angle \text{FCF} = 106,14$ e $\angle \text{ClCCl} = 112,33$. O valor experimental do momento dipolar utilizado para o diclorodifluormetano é de $\mu = 0,55 \text{ D}$ ⁽⁵⁵⁾. O sistema de coordenadas cartesianas e as coordenadas internas de deslocamento utilizadas para o diclorodifluormetano estão apresentadas na figura III.2.

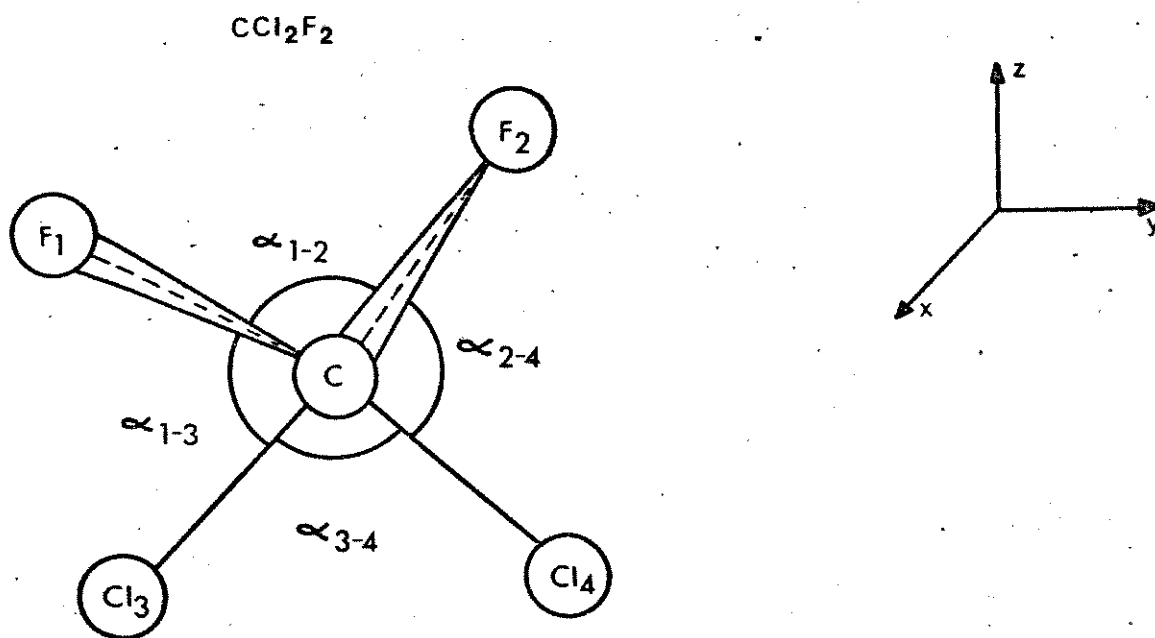


FIGURA III-2. Sistema de coordenadas Cartesianas e coordenadas internas para a molécula CF_2Cl_2 .

As coordenadas internas utilizadas para o CF_2Cl_2 são as mesmas utilizadas para os diclorometanos, e que estão definidas no Anexo.1, bem como as coordenadas de simetria e as descrições para os modos normais de vibração.

Para o cálculo da matriz do campo de força para o diclorodifluormetano utilizamos os elementos da matriz F , simetrizados, do artigo do Dennen ⁽⁵⁶⁾, os valores das constantes de força de valência utilizados foram obtidos do artigo de Dowling ⁽⁵⁷⁾, e estão todos listados no Anexo.2.

III.5 SISTEMA MOLECULAR DE CF_3Cl

O trifluorclorometano, CF_3Cl ou CFC.13, por se tratar de mais uma molécula pertencente do grupo dos clorofluorcarbonos, vem aumentar a importância do nosso trabalho e justificar a escolha destas moléculas num sentido de dar um maior interrelacionamento entre as medidas experimentais e os modelos teóricos dentro da espectroscopia vibracional, bem como a necessidade fundamental da química que é a determinação das estruturas.

O trifluorclorometano por pertencer ao grupo pontual C_{3v} , possui três bandas de simetria A_1 , e três bandas de generadas de simetria E, todas ativas no infravermelho.

Os valores das intensidades e das frequências na fase gasosa, utilizados em nossos cálculos, foram obtidos do artigo do Person et al ⁽⁵⁹⁾. Já os parâmetros moleculares foram obtidos do artigo de McGree et al ⁽⁶⁰⁾, e são os seguintes: $r(\text{C-F}) = 1,328 \text{ \AA}$, $r(\text{C-Cl}) = 1,753 \text{ \AA}$, $\angle\text{FCF} = 108,7$ e $\angle\text{FCCl} = 110,3$. O valor do momento dipolar experimental utilizado para o trifluorclorometano é de $\mu = 0,45 \text{ D}$ ⁽⁶¹⁾.

O sistema de coordenadas cartesianas e as coordenadas internas de deslocamento utilizadas para o trifluorclorometano estão apresentadas na figura III.3.

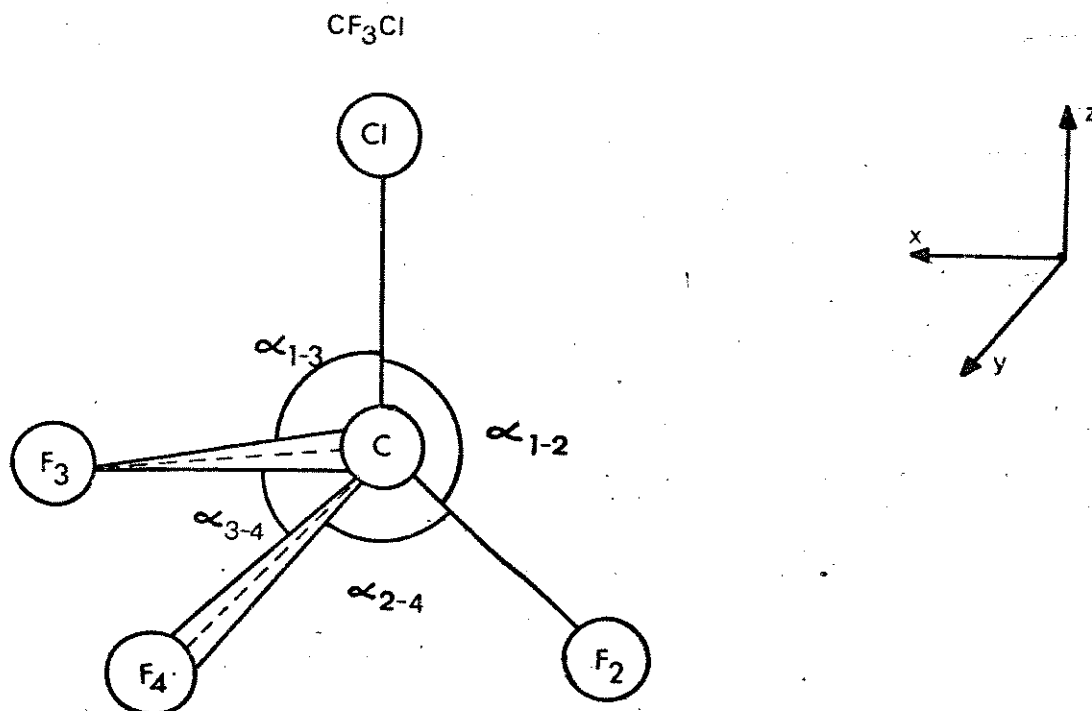


FIGURA III.3 Sistema de coordenadas Cartesias e coordenadas internas para a molécula CF₃Cl.

As coordenadas internas bem como as de simetria são as mesmas definidas por Shimanouchi ⁽⁶²⁾, e atribuídas por Meister e Cleveland ⁽⁶³⁾, e que estão definidas no Anexo.1.

Os elementos da matriz F foram obtidos do campo de força do tipo Urey-Bradley, do artigo de Taylor ⁽⁶⁴⁾. As constantes de força de simetria foram calculadas a partir dos parâmetros moleculares definidos por McGree et al ⁽⁶⁰⁾, e estão listados no Anexo.2. Os valores das frequências e intensidades estão listados no Anexo.3.

III. 6 SISTEMA MOLECULAR DE CFCl_3

O triclorofluormetano, CFCl_3 ou CFC.11, vem complementar o grupo de moléculas que nos propomos a estudar, também pertencente ao grupo dos clorofluorcarbonos, tem a sua importância relevante no nosso trabalho.

O triclorofluormetano por pertencer ao grupo pontual C_{3v} , possui três bandas de simetria A_1 , e três bandas, degeneradas, de simetria E, todas ativas no infravermelho. Os parâmetros de estrutura molecular, utilizados no nossos cálculos, foram obtidos do artigo de Long et al ⁽⁶⁵⁾, e são os seguintes: $r(\text{C-Cl}) = 1,760 \text{ \AA}$, $r(\text{C-F}) = 1,330 \text{ \AA}$, $\angle \text{ClCCl} = 109,7$ e $\angle \text{ClCF} = 109,4$. O valor do momento dipolar experimental utilizados no nosso trabalho para o triclorofluormetano é $\mu = 0,46 \text{ D}$ ⁽⁶⁰⁾.

Os valores das intensidades e das frequências na fase gasosa, utilizados nos nossos cálculos, foram obtidos do artigo do Person et al ⁽⁵⁹⁾, estão listados no Anexo.3.

O sistema de coordenadas cartesianas e as coordenadas internas de deslocamento utilizadas para o triclorofluormetano estão apresentadas na figura III.4.

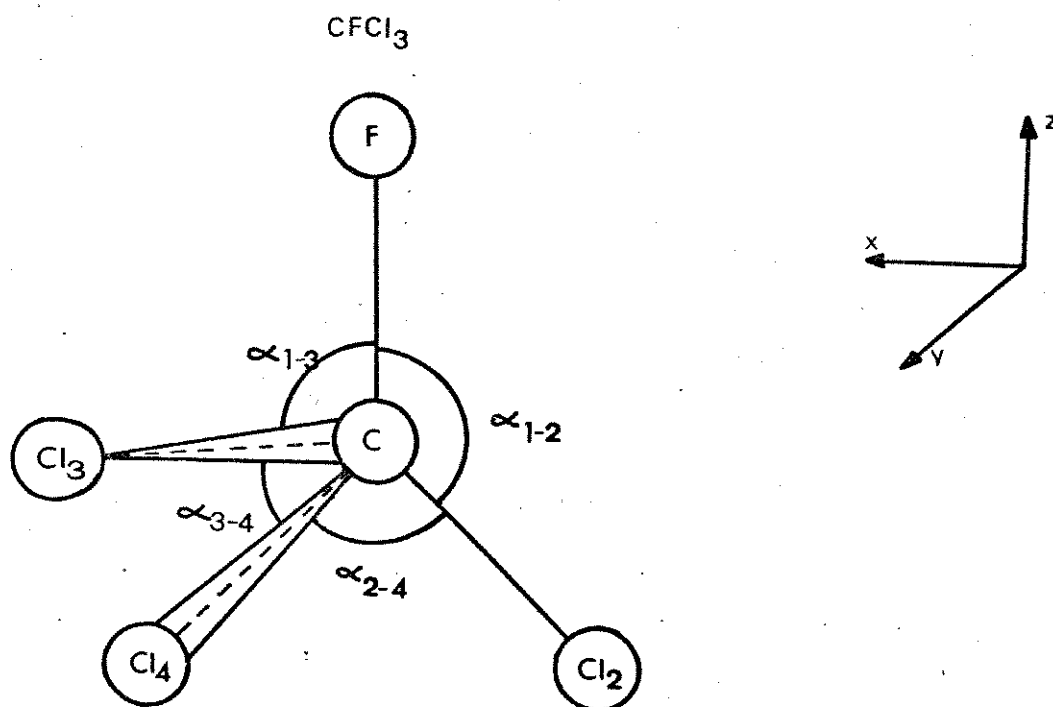


FIGURA III.4 Sistema de coordenadas Cartesianas e coordenadas internas para a molécula CFCl_3 .

As coordenadas de internas bem como as coordenadas de simetria são as mesmas definidas por Shimanouchi ⁽⁶²⁾, e atribuídas por Meister e Cleveland ⁽⁶³⁾, e estão definidas no Anexo.1.

Os elementos da matriz F foram obtidos do campo de força do tipo Urey-Bradley, do artigo do Taylor ⁽⁶⁴⁾, para o cálculo das constantes de força utilizamos os parâmetros do artigo do Long et al ⁽⁶⁵⁾. Os valores dos elementos da matriz F simetrizada estão listados no Anexo.2.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS ENCONTRADOS PARA OS SISTEMAS MOLECULARES ESTUDADOS

Após a obtenção dos tensores polares atômicos para todas as combinações possíveis de sinais das derivadas do momento dipolar, $\partial \vec{p} / \partial \Omega_i$, utilizando o programa TPOLAR⁽⁴¹⁾, e dos tensores obtidos dos cálculos de orbitais moleculares, utilizando o programa GAUSSIAN/86⁽²⁹⁾, determinaremos os conjuntos de sinais preferidos, a partir dos resultados obtidos e dos métodos propostos neste trabalho.

Para facilitar a determinação na escolha dos sinais separamos as espécies por simetria, diminuindo assim o número de combinações de sinais. Para o grupo pontual C_{2v} , temos três moléculas: CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 e CF_2Cl_2 , e os seguintes elementos do tensor polar não nulos para a espécie A_1 , que são cinco:

$$P_{zz}^{(C)}, P_{zx}^{(H/D/F)}, P_{zz}^{(H/D/F)}, P_{zy}^{(Cl)} \text{ e } P_{zz}^{(Cl)};$$

para a espécie B_1 temos quatro elementos não nulos do tensor polar:

$$P_{xx}^{(C)}, P_{xx}^{(H/D/F)}, P_{xz}^{(H/D/F)} \text{ e } P_{xx}^{(Cl)};$$

e para a espécie B_2 temos quatro elementos não nulos do tensor polar:

$$P_{yy}^{(C)}, P_{yy}^{(H/D/F)}, P_{yy}^{(Cl)} \text{ e } P_{yz}^{(Cl)}.$$

Para o grupo pontual C_{3v} , temos duas moléculas : CF_3Cl e $CFCl_3$, como as coordenadas cartesianas para as duas moléculas não são coincidentes os elementos do tensor polar por simetria são diferentes. Para o CF_3Cl , os elementos do ten sor polar não nulos para a espécie A_1 são quatro:

$$P_{zz}^{(C)}, P_{zz}^{(Cl)}, P_{zx}^{(F)} \text{ e } P_{zz}^{(F)} ;$$

para a espécie E temos cinco elementos não nulos do ten sor polar:

$$P_{xx/yy}^{(C)}, P_{xx/yy}^{(Cl)}, P_{xx}^{(F)}, P_{xz}^{(F)} \text{ e } P_{yy}^{(Y)} .$$

Para o $CFCl_3$, os elementos não nulos para a espécie A_1 são quatro:

$$P_{zz}^{(C)}, P_{zz}^{(F)}, P_{zx}^{(Cl)} \text{ e } P_{zz}^{(Cl)} ;$$

para a espécie E temos cinco elementos diferentes de zero:

$$P_{xx/yy}^{(C)}, P_{xx/yy}^{(F)}, P_{xx}^{(Cl)}, P_{xz}^{(Cl)} \text{ e } P_{yy}^{(Cl)} .$$

IV.1 TABELAS DE RESULTADOS

TABELAS	TIPO DE CÁLCULOS	MOLÉCULA
IV.1	Experimental*, espécie A_1	CH_2Cl_2
IV.2	Experimental, espécie A_1	CD_2Cl_2
IV.3	Experimental, espécies B_1 e B_2	CH_2Cl_2
IV.4	Experimental, espécies B_1 e B_2	CD_2Cl_2
IV.5	Experimental, espécie A_1	CF_2Cl_2
IV.6	Experimental, espécies B_1 e B_2	CF_2Cl_2
IV.7	Experimental, espécies A_1 e E	CF_3Cl
IV.8	Experimental, espécies A_1 e E	$CFCl_3$
IV.9	Teórico, espécies A_1 , B_1 e B_2 bases** - STO-3G, 4-31G, 6-31G e D-95.	CH_2Cl_2
IV.10	Teórico, espécies A_1 , B_1 e B_2 bases** - STO-3G, 4-31G e 6-31G	CF_2Cl_2
IV.11	Teórico, espécies A_1 e E bases** - STO-3G, 4-31G, 6-31G e 6-31G*	CF_3Cl
IV.12	Teórico, espécies A_1 e E bases** - STO-3G, 4-31G, 6-31G e 6-31G*	$CFCl_3$

*) Utilizando o programa TPOLAR

**) Utilizando o programa GAUSSIAN/86

TABELAS

TABELA IV.1 Valores dos elementos do tensor polar experimental para o CH_2Cl_2 (a) , para espécie A_1 .

Sinais	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(H)}$	$P_{zz}^{(H)}$	$P_{zy}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
(++++)	-0,3356	0,0514	0,0071	0,0752	0,1607
(-+++)	-0,2082	-0,0435	-0,0604	0,0802	0,1645
(+---)	-0,3614	0,0304	0,0346	0,0633	0,1462
(++--)	0,1691	0,0641	0,0281	-0,2561	-0,1126
(+++)	-0,2709	0,0521	0,0117	0,2630	0,1237
(---+)	-0,2338	-0,0645	-0,0329	-0,0683	-0,1499
(-+-)	0,2965	-0,0310	-0,0393	-0,2511	-0,1089
(--+-)	-0,1429	-0,0431	-0,0558	0,2680	0,1274
(+--+)	0,1429	0,0431	0,0558	-0,2680	-0,1274
(+-+)	-0,2965	0,0310	0,0393	0,2511	0,1089
(+--+)	0,2338	0,0645	0,0329	0,0683	0,1499
(----)	0,2709	-0,0521	-0,0117	-0,2630	-0,1237
(--+-)	-0,1691	-0,0641	-0,0281	0,2561	0,1126
(-+--)	0,3614	-0,0304	-0,0346	-0,0633	-0,1462
(+---)	0,2082	0,0435	0,0604	-0,0802	-0,1645
(----)	0,3356	-0,0514	-0,0071	-0,0752	-0,1607

a) Unidades de elétrons; $1e = 4.803 \text{ DA}^{-1}$

TABELA IV.2 Valores dos elementos do tensor polar experimental para o CD_2Cl_2 ^(a), para a espécie A_1 .

Sinais	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(D)}$	$P_{zz}^{(D)}$	$P_{zy}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
(++++)	-0,3061	0,0627	-0,0081	0,0606	0,1611
(-+++)	-0,1709	-0,0364	-0,0879	0,0741	0,1734
(+--+)	-0,3427	0,0435	0,0106	0,0612	0,1607
(++--)	0,1501	0,0554	0,0600	-0,2636	-0,1349
(+++--)	-0,2484	0,0629	0,0012	0,2496	0,1228
(---++)	-0,2076	-0,0556	-0,0693	0,0747	0,1730
(-+--)	0,2850	-0,0437	-0,0200	-0,2500	-0,1226
(-++--)	-0,1135	-0,0362	-0,0785	0,2632	0,1351
(+---)	0,1135	0,0362	0,0785	-0,2632	-0,1351
(+--+)	-0,2850	0,0437	0,0200	0,2500	0,1226
(++--)	0,2076	0,0556	0,0693	-0,0747	-0,1730
(----)	0,2484	-0,0629	-0,0012	-0,2496	-0,1228
(---+)	-0,1501	-0,0554	-0,0600	0,2636	0,1349
(-+--)	0,3427	-0,0435	-0,0106	-0,0612	-0,1607
(+---)	0,1709	0,0364	0,0879	-0,0741	-0,1734
(----)	0,3061	-0,0627	0,0081	-0,0606	-0,1611

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.3 Valores dos elementos do tensor polar experimental para CH_2Cl_2 (a) , espécies B_1 e B_2 .

Espécie B_1				
Sinais	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(H)}$	$P_{xz}^{(H)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$
(0+)	0,2886	0,0208	0,0002	-0,1553
(0-)	0,1432	0,0389	-0,0377	-0,1106
Espécie B_2				
	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(H)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$	$P_{yz}^{(Cl)}$
(++)	-1,0737	0,0593	0,4774	0,4127
(--)	0,7116	-0,1622	0,5180	0,5303
(+-)	0,7508	0,1680	-0,5432	-0,3227
(-+)	1,1128	-0,0537	-0,5026	-0,2049

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.4 Valores dos Elementos do tensor polar experimental para CD_2 Cl_2 (a), espécies B_1 e B_2 .

Espécie B_1

Sinais	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(D)}$	$P_{xz}^{(D)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$
(0+)	0,1930	0,0385	-0,0108	-0,1349
(0-)	0,1004	0,0483	-0,0450	-0,0985

Espécie B_2

Sinais	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(D)}$	$P_{yy}^{(D)}$	$P_{yz}^{(Cl)}$
(++)	-1,0520	0,1085	0,4174	0,3519
(--)	-0,3215	-0,2913	0,4520	0,5380
(+-)	0,3581	0,3021	-0,4812	-0,3352
(--)	1,0887	-0,0976	-0,4466	-0,1491

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV-5. Valores dos elementos do tensor polar experimental para o CF_2Cl_2 (a), para espécie A_1 .

Sinais	$P_{ZZ}^{(C)}$	$P_{ZX}^{(F)}$	$P_{ZZ}^{(F)}$	$P_{ZY}^{(Cl)}$	$P_{ZZ}^{(Cl)}$
(++++)	-1,584	0,785	0,594	-0,374	0,198
(-+++)	1,818	-0,152	-0,593	-0,133	-0,316
(+--+)	-1,841	0,234	0,398	-0,144	0,523
(++--)	-1,582	0,738	0,640	-0,441	0,152
(+++--)	-1,563	0,750	0,745	-0,030	0,037
(---++)	1,561	-0,703	-0,790	0,098	0,009
(--+-)	1,820	-0,199	-0,548	-0,203	-0,362
(-+--)	1,839	-0,187	-0,443	0,211	-0,477
(+---)	-1,839	0,187	0,443	-0,211	0,477
(+-+-)	-1,820	0,199	0,548	0,203	0,362
(+--+)	-1,561	0,703	0,790	-0,098	-0,009
(----+)	1,563	-0,750	-0,745	0,030	-0,037
(---+)	1,582	-0,738	-0,640	0,441	-0,152
(-+--)	1,841	-0,234	-0,398	0,144	-0,523
(+---)	1,818	0,152	0,593	0,133	0,316
(----)	1,584	-0,758	-0,594	0,374	-0,198

a) Unidades de elétrons.

TABELA IV-6. Valores dos elementos do tensor polar experimental para o CF_2Cl_2 ^(a), espécie B_1 e B_2 .

Espécie B_1	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$
(++)	-1,328	0,630	0,387	0,034
(-+)	1,363	-0,569	-0,378	-0,112
(+-)	-1,355	0,608	0,340	0,069
(--)	1,355	-0,590	-0,425	-0,078

Espécie B_2	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(F)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$	$P_{yz}^{(Cl)}$
(++)	-1,838	0,360	0,562	0,214
(-+)	1,843	-0,377	-0,545	-0,112
(+-)	-1,839	0,398	0,522	0,164
(--)	1,842	-0,336	-0,585	0,162

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.7 Valores dos Elementos do Tensor Polar Experimental para o CF_3Cl (a).

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$
(++0)	2,380	-1,005	0,625	-0,458
(-+0)	-1,707	0,478	-1,418	0,410
(+-0)	1,707	-0,478	1,418	-0,410
(--0)	-2,380	1,005	-0,625	0,458

Espécie E	$P_{xx/yy}^{(C)}$	$P_{xx/yy}^{(Cl)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$	$P_{yy}^{(F)}$
(++0)	1,841	-0,156	-0,766	-0,319	-0,356
(-+0)	-1,828	0,218	0,898	0,142	0,174
(+-0)	1,833	-0,280	-0,880	-0,171	-0,155
(--0)	-1,836	0,095	0,785	0,290	0,375

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.8 Valores dos elementos do tensor polar experimental para o CFCl_3 (a).

Espécie A_1	$P_{ZZ}^{(C)}$	$P_{ZZ}^{(F)}$	$P_{ZX}^{(Cl)}$	$P_{ZZ}^{(Cl)}$
(+++)	-1,108	1,221	-0,053	-0,038
(-++)	1,090	-1,220	-0,208	0,043
(+--)	-1,156	1,133	0,160	0,008
(++-)	-1,042	1,308	0,005	-0,089
(--+)	1,042	-1,308	-0,005	0,089
(-+-)	1,156	-1,133	-0,160	-0,008
(+--)	-1,090	1,220	0,208	-0,043
(---)	1,108	-1,221	0,053	0,038

Espécie E	$P_{xx/yy}^{(C)}$	$P_{xx/yy}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xz}^{(Cl)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$
(+++)	1,373	-0,147	-0,851	-0,249	0,034
(-++)	-1,381	0,156	0,844	0,166	-0,028
(+--)	1,381	-0,177	-0,825	-0,228	0,022
(++-)	1,370	-0,156	-0,860	-0,242	0,050
(--+)	-1,373	0,127	0,870	0,187	-0,039
(-+-)	-1,384	0,148	0,836	0,174	-0,012
(+--)	1,378	-0,185	-0,834	-0,221	0,038
(---)	-1,376	0,119	0,862	0,194	-0,023

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.9 Valores dos elementos do tensor polar teórico para CH_2Cl_2 (a), espécies A_1 , B_1 e B_2 .

Espécie A_1

	$P_{ZZ}^{(C)}$	$P_{ZX}^{(H)}$	$P_{ZZ}^{(H)}$	$P_{ZY}^{(Cl)}$	$P_{ZZ}^{(Cl)}$
Base					
STO-3G	0,4496	0,0205	0,0609	-0,1475	-0,2858
4-31G	0,5138	-0,0542	0,0070	-0,1956	-0,2639
6-31G	0,5150	-0,0481	0,0053	-0,2035	-0,2628
D-95	0,6174	-0,0749	-0,0308	-0,1974	-0,2779

Espécie B_1

	$P_{XX}^{(C)}$	$P_{XX}^{(H)}$	$P_{XZ}^{(H)}$	$P_{XX}^{(Cl)}$
Base				
STO-3G	0,2498	0,0784	-0,0461	-0,2033
4-31G	0,2582	0,0393	-0,0535	-0,1634
6-31G	0,2192	0,0635	-0,0313	-0,1731
D-95	0,3446	0,0132	-0,0627	-0,1854

Espécie B_2

	$P_{YY}^{(C)}$	$P_{YY}^{(H)}$	$P_{YY}^{(Cl)}$	$P_{YZ}^{(Cl)}$
Base				
STO-3G	1,1397	-0,0748	-0,4951	-0,0525
4-31G	1,2719	-0,0666	-0,5693	-0,1016
6-31G	1,4751	-0,1119	-0,6257	-0,1006
D-95	1,4823	-0,1163	-0,6249	-0,1190

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.10 Valores dos elementos do tensor polar teórico para $CF_2Cl_2^{(a)}$, espécies A_1 , B_1 e B_2 .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zy}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
Bases					
STO- 3G	1,491	0,071	-0,380	0,137	-0,368
4- 31G	1,921	0,254	-0,690	0,159	-0,264
6- 31G	1,842	0,254	-0,681	0,134	-0,240
Espécie B_1	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	
Bases					
STO- 3G	1,132	-0,297	0,111	-0,368	
4- 31G	1,562	-0,640	0,290	-0,141	
6- 31G	1,497	-0,625	0,249	-0,123	
Espécie B_2	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(F)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$	$P_{yz}^{(Cl)}$	
Bases					
STO- 3G	1,870	-0,355	-0,580	0,125	
4- 31G	2,164	-0,525	-0,557	0,150	
6- 31G	2,132	-0,533	-0,534	0,157	

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV.11 Valores dos Elementos do Tensor Polar Teórico para o CF_3Cl (a) .

Espécie

A_1	$P_{ZZ}^{(C)}$	$P_{ZZ}^{(Cl)}$	$P_{ZX}^{(F)}$	$P_{ZZ}^{(F)}$
STO-3 G	1,910	-0,686	-0,057	-0,408
4- 31G	2,440	-0,533	-0,194	-0,636
6- 31G	2,400	-0,515	-0,201	-0,648
6- 31G*	2,494	-0,617	-0,260	-0,626

Espécie

E	$P_{xx/yy}^{(C)}$	$P_{xx/yy}^{(Cl)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$	$P_{yy}^{(F)}$
STO- 3G	1,309	-0,321	-0,380	-0,100	-0,278
4- 31G	1,892	-0,155	-0,746	-0,214	-0,412
6- 31G	1,863	-0,147	-0,738	-0,212	-0,406
6- 31G*	1,860	-0,128	-0,825	-0,299	-0,330

a) Unidades em elétrons.

TABELA IV,12 Valores dos elementos do tensor polar teórico para o CFCl_3 (a).

Espécie A_1	$P_{ZZ}^{(C)}$	$P_{ZZ}^{(F)}$	$P_{ZX}^{(Cl)}$	$P_{ZZ}^{(Cl)}$
Bases				
STO-3G	1,207	-0,428	-0,080	-0,260
4-31G	1,434	-0,930	-0,108	-0,168
6-31G	1,365	-0,908	-0,099	-0,152
6-31G*	1,428	-1,040	-0,122	-0,129

Espécie E	$P_{xx/yy}^{(C)}$	$P_{xx/yy}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xz}^{(Cl)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$
Bases					
STO-3G	1,585	-0,296	-0,576	-0,079	-0,284
4-31G	1,705	-0,456	-0,616	-0,106	-0,215
6-31G	1,704	-0,484	-0,599	-0,099	-0,214
6-31G*	1,773	-0,429	-0,706	-0,122	-0,191

a) Unidades em elétrons.

IV.2 ESCOLHA DOS CONJUNTOS DE SINAIS

Aplicando-se os dois métodos propostos neste trabalho, método de invariância isotópica e de orbitais moleculares, determinamos os conjuntos de sinais preferidos para as derivadas do momento dipolar. Aplicando, primeiramente, o método de invariância isotópica para as moléculas CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 , este método só foi aplicado para estas moléculas, pois as diferenças isotópicas nas outras moléculas são menores do que os erros experimentais das intensidades. O método de orbitais moleculares foi aplicado para as todas moléculas deste trabalho.

O método de invariância isotópica resume-se na comparação entre os elementos dos tensores polares das duas moléculas relacionadas isotopicamente. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer os valores para cada elemento do tensor polar obtido das espécies isotópicas, podem ser considerados como determinações em duplicatas. A melhor estimativa do valor de cada elemento do tensor polar é dado pelo valor médio, $\bar{P}_{\lambda\tau}$, de seus valores para as moléculas CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 . O desvio padrão destes valores de média é dado por:

$$S_{\lambda\tau} = \sqrt{\sum_{\alpha=1}^2 \left\{ \frac{P_{\lambda\tau}^{(\alpha)}}{1} - \bar{P}_{\lambda\tau} \right\}^2}^{1/2} = \sqrt{\left\{ \frac{P_{\lambda\tau}^{(\text{H})}}{2} - P_{\lambda\tau}^{(\text{D})} \right\}^2}^{1/2} \quad (\text{A})$$

onde $\alpha = \text{H}$ ou D .

O método dos orbitais moleculares consiste em comparar os elementos do tensor polar experimental, calculado pelo programa TPOLAR (41), e os elementos do tensor polar teórico, calculado pelo sistema GAUSSIAN/86 (29). O desvio padrão destes valores é dado por:

$$S_{\lambda\tau} = \left\{ \left(\frac{P_{\lambda\tau}^{(exp)} - P_{\lambda\tau}^{(teo)}}{2} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (B)$$

onde $P^{(exp)}$ é o elemento do tensor polar experimental, e $P^{(teo)}$ é o elemento do tensor polar teórico.

Para os dois métodos aplicamos o desvio padrão global para todos os elementos não nulos de cada espécie de simetria, e que é dado por:

$$S_g = \left(\sum_{i=1}^n (S_{\lambda\tau}^2 / n) \right)^{1/2} \quad (C)$$

Os conjuntos de sinais preferidos são aqueles que apresentaram os menores valores de S_g , para cada espécie de simetria em questão, e que esperamos serem os sinais corretos para cada molécula estudada neste trabalho.

Na Tabela IV.13 listamos os valores médios, $\bar{P}_{\lambda\tau}$, e seus desvios padrões, $S_{\lambda\tau}$, para todos os elementos dos tensores polares dos diclorometanos, resultado da aplicação do método de invariância isotópica. Todas as outras tabelas referem-se ao resultado da aplicação do método de orbitais moleculares, em que listamos os valores experimentais e teóricos dos elementos do tensor polar, e os seus desvios padrões, $S_{\lambda\tau}$.

IV.3 TABELAS RESULTANTES DOS MÉTODOS APLICADOS

TABELAS	MÉTODO APLICADO	MOLECULA
IV.13	Invariância Isotópica, espécies A_1 , B_1 e B_2	CH_2Cl_2 / CD_2Cl_2
IV.14	Orbitais Moleculares, espécies A_1 , B_1 e B_2 ; base* - 6-31G	CH_2Cl_2
IV.15	Orbitais Moleculares, espécie A_1 base* - 6-31G	CF_2Cl_2
IV.16	Orbitais Moleculares, espécies B_1 e B_2 ; base* - 6-31G	CF_2Cl_2
IV.17	Orbitais Moleculares, espécies A_1 e E ; base* - 6-31G	CF_3Cl
IV.18	Orbitais Moleculares, espécies A_1 e E ; Base* -6-31G	$CFCl_3$

*) Para padronizar os cálculos utilizamos o conjunto de base 6-31G, pois é o que tem o menor desvio padrão em comparação ao valores experimentais, já que utilizamos três conjuntos de base em comum a todas as moléculas, com exceção da molécula CD_2Cl_2 , porque o sistema GAUSSIAN/86 não inclui variação isotópica nas suas opções.

TABELA IV.13 Valores médios e desvios padrões dos elementos do tensor polar de CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 , obtidos das intensidades experimentais (a).

Espécie A_1	$P_{ZZ}^{(C)}$	$P_{ZX}^{(H/D)}$	$P_{ZZ}^{(H/D)}$	$P_{ZY}^{(Cl)}$	$P_{ZZ}^{(Cl)}$
(---+)	0,261	-0,058	-0,007	-0,256	-0,123
$S_g=0,009^b$	$0,015^c$	0,007	0,007	0,009	0,001
(-++)	0,291	-0,037	-0,030	-0,251	0,116
$S_g=0,005$	0,008	0,009	0,013	0,001	0,009
(----)	0,321	-0,057	0,001	-0,068	-0,161
$S_g=0,012$	0,020	0,008	0,011	0,010	0,000

Espécie B_1	$P_{XX}^{(C)}$	$P_{XX}^{(H/D)}$	$P_{XZ}^{(H/D)}$	$P_{XX}^{(Cl)}$
(0+)	0,241	0,030	0,005	-0,145
$S_g=0,035$	0,067	0,012	0,007	0,014
(0-)	0,122	0,044	-0,041	-0,105
$S_g=0,016$	0,030	0,006	0,005	0,008

Espécie B_2	$P_{YY}^{(C)}$	$P_{YY}^{(H/D)}$	$P_{YY}^{(Cl)}$	$P_{YZ}^{(Cl)}$
(--)	1,101	-0,076	-0,475	-0,177
$S_g=0,037$	0,017	0,031	0,053	0,039

a) Unidades em elétrons.

b) Desvio global, S_g , calculado usando a equação (C).

c) Desvio padrão, $S_{\lambda\tau}$, calculado usando a equação (A).

TABELA IV.14 Valores experimentais e teóricos dos elementos do tensor polar de CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 (a).

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(H/D)}$	$P_{zz}^{(H/D)}$	$P_{zy}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
(----+)	0,261	-0,058	-0,007	-0,256	-0,123
Sg= 0,093	0,180	0,007	0,008	0,037	0,099
(----)	0,321	-0,057	0,001	-0,068	-0,162
Sg= 0,082 ^b	0,137 ^c	0,006	0,004	0,096	0,072
STO-3G	0,450	-0,021	0,061	-0,148	-0,286
4-31G	0,514	-0,054	0,007	-0,196	-0,264
D-95	0,617	-0,075	-0,031	-0,197	-0,278
6-31G	0,515	-0,048	0,005	-0,204	-0,263

Espécie B_1	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(H/D)}$	$P_{xz}^{(H/D)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$
(0+)	0,213	0,030	0,005	-0,145
Sg= 0,020	0,008	0,024	0,025	0,020
STO-3G	0,250	0,078	-0,046	-0,203
4-31G	0,258	0,039	-0,054	-0,163
D-95	0,345	0,013	-0,063	-0,185
6-31G	0,219	0,064	-0,031	-0,173

Espécie B_2	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(H/D)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$	$P_{yz}^{(Cl)}$
(--)	1,101	-0,076	-0,475	-0,177
Sg= 0,102	0,164	0,025	0,107	0,054
STO-3G	1,140	-0,075	-0,495	-0,053
4-31G	1,272	-0,067	-0,569	-0,102
D-95	1,482	-0,116	-0,625	-0,119
6-31G	1,475	-0,112	-0,626	-0,101

a) Unidades em elétrons.

b) Desvio global, usando a expressão (C).

c) Desvio padrão, usando a expressão (B).

TABELA IV.15 Valores médios e desvios padrões dos elementos do tensor polar de CF_2Cl_2 obtidos das intensidades experimentais e calculados teoricamente ^(a), espécie A_1 .

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zy}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$
(-+-)	1,839	-0,187	-0,443	0,211	-0,477
(-+--)	1,841	-0,234	-0,398	0,144	-0,523
Média	1,840	-0,211	-0,421	0,178	-0,500
$Sg=0,046^b$	$0,001^c$	0,030	0,029	0,013	0,093
Bases					
STO- 3G	1,491	-0,071	-0,380	0,137	-0,368
4- 31G	1,921	-0,254	-0,690	0,159	-0,264
6- 31G	1,842	-0,254	-0,681	0,134	-0,240

a) Unidades em elétrons.

b) Usando a expressão (C).

c) Usando a expressão (B).

TABELA IV.16 Valores médios e desvios padrões dos elementos do tensor polar de $CF_2Cl_2^{(a)}$, obtidos das intensidades exeperimentais e teóricos B_1 e B_2 .

Espécie B_1	$P_{xx}^{(C)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$
(-+)	1,362	-0,568	-0,378	-0,112
(--)	1,335	-0,590	-0,425	-0,078
Média	1,349	-0,579	-0,402	-0,095
$S_g = 0,065^b$	0,105 ^c	0,033	0,079	0,020
Bases				
STO- 3G	1,132	-0,297	-0,111	-0,368
4- 31G	1,562	-0,640	-0,249	-0,123
6- 31G	1,497	-0,625	-0,249	-0,123
Espécie B_2	$P_{yy}^{(C)}$	$P_{yy}^{(F)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$	$P_{yz}^{(Cl)}$
(-+)	1,843	-0,377	-0,545	0,112
(--)	1,842	-0,336	-0,585	0,162
Média	1,843	-0,357	-0,565	0,137
$S_g = 0,011$	0,020	0,001	0,006	0,008
Bases				
STO- 3G	1,870	-0,355	-0,580	0,125
4- 31G	2,164	-0,525	-0,557	0,150
6- 31G	2,132	-0,533	-0,534	0,151

a) Unidades em elétrons.

b) Usando a expressão (C).

c) Usando a expressão (B).

TABELA IV.17 Valores Experimentais e Teóricos dos Elementos do Tensor Polar do CF_3Cl (a), usando o Método de Orbitais Moleculares.

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$	$P_{zx}^{(F)}$	$P_{zz}^{(F)}$	
(++0)	2,380	-1,005	0,625	-0,458	
$S_g = 0,268^b$	$0,042^c$	0,226	0,482	0,035	
Bases					
STO- 3G	1,910	-0,686	-0,057	-0,408	
4-31G	2,440	-0,533	-0,194	-0,636	
6-31G	2,460	-0,515	-0,201	-0,648	
6-31G*	2,494	-0,617	-0,260	-0,626	
Espécie E	$P_{xx/yy}^{(C)}$	$P_{xx/yy}^{(Cl)}$	$P_{xx}^{(F)}$	$P_{xz}^{(F)}$	$P_{yy}^{(F)}$
(++0)	1,841	-0,156	-0,766	-0,319	-0,356
(+-0)	1,833	-0,280	-0,880	-0,171	-0,155
Média	1,837	-0,218	-0,823	-0,245	-0,256
$S_g = 0,025$	0,016	0,045	0,001	0,022	0,016
Bases					
STO- 3G	1,309	-0,321	-0,380	-0,100	-0,278
4-31G	1,892	-0,155	-0,746	-0,214	-0,412
6- 31G	1,862	-0,147	-0,738	-0,212	-0,406
6- 31G*	1,860	-0,128	-0,825	-0,299	-0,330

a) Unidades em elétrons.

b) Usando a expressão (C).

c) Usando a expressão (B).

TABELA IV.18 Valores experimentais e teóricos dos elementos do tensor polar do CFCl_3 ^(a), usando o método de orbitais moleculares.

Espécie A_1	$P_{zz}^{(C)}$	$P_{zz}^{(F)}$	$P_{zx}^{(Cl)}$	$P_{zz}^{(Cl)}$	
(+--)	1,156	-1,133	-0,160	-0,008	
$S_g = 0,099^b$	0,192 ^c	0,066	0,021	0,085	
Bases					
STO- 3G	1,207	-0,428	-0,080	-0,260	
4- 31G	1,434	-0,930	-0,108	-0,168	
6- 31G	1,365	-0,908	-0,089	-0,152	
6- 31G*	1,428	-1,040	-0,123	-0,129	
Espécie E	$P_{xx/yy}^{(C)}$	$P_{xx/yy}^{(F)}$	$P_{xx}^{(Cl)}$	$P_{xz}^{(Cl)}$	$P_{yy}^{(Cl)}$
(++-)	1,381	-0,177	-0,825	-0,228	0,022
(+--)	1,378	-0,185	-0,834	-0,222	0,038
Média	1,380	-0,181	-0,830	-0,225	0,030
$S_g = 0,170$	0,278	0,175	0,088	0,073	0,156
Bases					
STO- 3G	1,585	-0,296	-0,576	-0,079	-0,284
4- 31G	1,705	-0,456	-0,616	-0,106	-0,215
6- 31G	1,704	-0,484	-0,599	-0,099	-0,214
6- 31G*	1,773	-0,429	-0,706	-0,122	-0,191

a) Unidades em elétrons.

b) usando a expressão (C).

c) usando a expressão (B).

IV.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

IV.4.1 DICLOROMETANOS

Os tensores polares experimental e teórico obtidos para as moléculas de diclorometanos satisfazem plenamente as propriedades de simetria. Segundo estas propriedades, devem existir elementos nulos fora da diagonal dos tensores polares correspondentes aos átomos de carbono, e é o que ocorre para as duas moléculas. Para os elementos dos tensores polares relativos aos átomos de cloro e hidrogênio/deutério, situados nos planos yz e xz, respectivamente, devem aparecer elementos não nulos fora da diagonal, $P_{yz}^{(Cl)}$, $P_{zy}^{(Cl)}$ e $P_{zx}^{(H/D)}$, previsto por estas propriedades de simetria.

Dos resultados obtidos pelo método de invariância isotópica pode-se constatar que os menores desvios globais foram para a espécie A_1 , embora as outras duas espécies de simetria também tenham valores baixos, para estes desvios.

Pelo método de orbitais moleculares pode-se observar que o menor desvio global fica para a espécie B_1 . Para a espécie B_2 pode-se constatar que existe uma concordância entre todos os elementos dos tensores polares experimental e teórico, nesta espécie ocorre um maior desvio global e que deve-se ao fato de seus elementos terem valores maiores do que para outras espécies. Na espécie A_1 há uma discordância

cia entre os sinais do elemento $P_{zz}^{(H/D)}$, apesar de que este elemento ser praticamente nulo, o mesmo ocorrendo para o elemento $P_{xz}^{(H/D)}$, da espécie B_1 , isto torna os sinais destes dois elementos indeterminados. Apesar destas discordâncias de sinais entre os valores experimentais e teóricos, os desvios globais são pequenos, dando-nos confiança na escolha dos conjuntos de sinais para as duas moléculas, e vindo a justificar os métodos aqui propostos.

Os conjuntos de sinais preferidos para estas duas moléculas são $(---+)$ e $(----)$ para a espécie A_1 , $(0+)$ para a espécie B_1 e $(--)$ para a espécie B_2 , os tensores polares e suas invariantes para estas moléculas estão listados nas Tabelas V.2 e V.3, no capítulo final deste trabalho.

IV.4.2 DICLORODIFLUORMETANO

Os tensores polares teóricos e experimentais para a molécula CF_2Cl_2 , que é do mesmo grupo pontual dos diclorometanos C_{3v} , e seguem o mesmo esquema das propriedades de simetria.

A existência de bandas fracas, nesta molécula, geram ambigüidade nos sinais das $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, e resultam em valores quase iguais dos elementos dos tensores polares. Na espécie A_1 tem-se uma banda vibracional, A_3 , muito fraca em relação as demais na espécie B_1 ocorre o mesmo com a banda A_7 , e também com a banda vibracional A_9 , da espécie B_2 .

Os valores relativamente baixos para os desvios globais das espécies A_1 , B_1 e B_2 , são devidos às excelentes concordâncias dos sinais e módulos entre os valores dos elementos dos tensores polares experimentais e teóricos.

Os conjuntos de sinais preferidos para o CF_2Cl_2 , são $(-+-)$ e $(-+--)$ para a espécie A_1 , $(-+)$ e $(--)$ para a espécie B_1 , e $(-+)$ e $(--)$ para a espécie B_2 . Os tensores polares e suas invariantes para esta molécula estão listados nas Tabelas V.2 e V.3, no capítulo final deste trabalho.

IV.4.3 TRIFLUORCLOROMETANO

Os tensores polares teóricos e os experimentais para o CF_3Cl , satisfazem plenamente as propriedades de simetria. Segundo estas propriedades, os elementos fora da diagonal dos tensores polares correspondentes aos átomos de carbono e cloro devem ser nulos. Para os elementos relativos ao átomo de fluor, situados no plano xz , que aparecem fora da diagonal, $P_{zx}^{(F)}$ e $P_{xz}^{(F)}$, os valores não são esperados por estas propriedades de simetria.

Na escolha dos conjuntos de sinais a espécie E é mais segura do que para a espécie A_1 , isto devido a um menor desvio global na espécie E, cerca de um décimo do valor do desvio padrão da espécie A_1 . A proximidade dos valores dos elementos na espécie E geram uma ambiguidade de sinais, causada pela banda A_5 , muito fraca, cerca de cinco centésimo do valor da banda A_4 . O alto valor do desvio global na espécie A_1 , é causado pelo elemento $P_{zx}^{(F)}$, que difere em sinal e módulo entre os valores experimentais e todos os valores teóricos. Para esta diferença de sinais existem interpretações contrárias, quanto aos cálculos. Se o sinal dos valores teóricos for correto, o elemento $\partial p_z / \partial x_F$ tem um sinal em concordância com aqueles observados para o NF_3 e o PF_3 (66). Por outro lado, o valor experimental implica distorções eletrônicas fundamentalmente diferentes para estas moléculas. Estes valores podem ser interpre

tados através das distorções eletrônicas ocorridas durante as vibrações moleculares referidas ao sistema de coordenadas da Figura III.3. Um deslocamento na direção positiva do eixo x , do átomo de fluor, causa uma contribuição negativa no momento dipolar, refletindo num movimento de carga líquida em direção ao átomo de cloro, pois o movimento do fluor em direção aos outros átomos de fluor causa uma repulsão de cargas em direção ao cloro, que está centrado no eixo z . Evidentemente este raciocínio contribui para um maior aprofundamento nos cálculos teóricos, no sentido de usarmos bases mais sofisticadas para esta moléculas e outras que tenham sistemas semelhantes, incluindo efeitos de correlação eletrônica na função de onda, bem como efeitos de polarização, que embora tenham sido feitos com a base 6-31G, indicam um caminho em direção dos cálculos teóricos.

Os tensores polares atômicos e suas invariantes para a molécula de CF_3Cl estão listados nas Tabelas III.2 e III.3, no capítulo final deste trabalho, e os seus conjuntos de sinais preferidos são $(++0)$ para a espécie A_1 , e $(++0)$ e $(+-0)$ para espécie E.

IV.4.4 TRICLOROFLUORMETANO

Os tensores polares teóricos e experimentais para a molécula do CFCl_3 , que é do mesmo grupo pontual do trifluoroclorometano, C_{3v} , e seguem o mesmo esquema das propriedades de simetria desta molécula, necessita-se apenas permutar os átomos de fluor pelos átomos de cloro, para que os mesmos tenham as mesmas interpretações químicas e físicas.

Na escolha dos conjuntos de sinais os desvios globais são praticamente iguais. Para a espécie A_1 , as maiores contribuições a variação do desvio global são causadas pelas diferenças entre os valores experimentais e teóricos, dos elementos $P_{zz}^{(C)}$ e $P_{zz}^{(Cl)}$. Para a espécie E, todos os elementos dos tensores polares teóricos e experimentais estão em concordância, exceto o elemento $P_{yy}^{(Cl)}$ que tem o sinal diferente, como o valor deste elemento é muito pequeno, certamente menor do que seu erro experimental. Isto indetermina o sinal deste elemento.

Os conjuntos de sinais preferidos para o CFCl_3 são $(-+-)$ para a espécie A_1 , e $(-+-)$ e $(+--)$ para a espécie E, os tensores polares e suas invariantes estão listados na Tabelas III.2 e III.3, no capítulo final deste trabalho.

CAPÍTULO V

V.1 CONCLUSÃO

O modelo de eletronegatividade permite que as cargas efetivas e as derivadas dipolar média dos halometanos sejam estimadas por equações que expressam estas quantidades como uma função das eletronegatividades dos átomos nas moléculas. Utilizando um conjunto de treinamento de CH_4 , CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl , CH_3F , CHCl_3 , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4 foram determinadas as seguintes equações de regressão ^(17,67):

$$\chi_\alpha = -0,674 + 0,105 E_\alpha \quad , \quad (34)$$

$$\chi_C = -2,652 + 0,390 \bar{E}_\alpha \quad , \quad (35)$$

$$\bar{p}_\alpha = 0,634 - 0,0945 E_\alpha \quad , \quad (36)$$

onde $\alpha = \text{H, F, Cl, Br e I}$ e E_α é a eletronegatividade de Mulliken-Jaffé. A eletronegatividade média dos átomos terminais usada para calcular χ_C é dada por \bar{E}_α .

A derivada dipolar média para o carbono poderá ser calculada sabendo a carga parcial de carbono ⁽⁷⁾:

$$\bar{p}_C = 0,429 + 7,218 \delta_C \quad . \quad (37)$$

O princípio da igualização da eletronegatividade ⁽³⁷⁾ estipula que δ_C é uma função das eletronegatividades dos átomos ter

minais. Por isto fizemos uma regressão dos valores das derivadas dipolar média dos átomos terminais, \bar{p}_α , para o conjunto de treinamento dos halometanos mencionados acima. Os valores de \bar{p}_C e \bar{E}_α usados nesta regressão, bem como os valores de δ_C estão listados na Tabela.V -1, e que resultam na equação:

$$\bar{p}_C = -2,7536 + 0,3961 \bar{E}_\alpha \quad (38)$$

com o valor do teste F bem significativo (1457) e uma qualidade de ajuste, r^2 , de 0,993. O uso da Eq.(38) com as Eqs.(34-36) permite que todos os valores atômicos de \bar{p} e χ para os halometanos sejam determinados a partir das eletronegatividades dos átomos terminais. Também utilizando a Eq.(23) podemos relacionar estas grandezas com a anisotropia, β_α^2 .

Na Tabela.V -2 os valores para \bar{p} , χ , β^2 que foram calculadas pelas equações para os halometanos, que foram citadas anteriormente, estão listadas com os correspondentes valores experimentais, obtidos dos tensores polares preferidos e que estão listados na Tabela.V -3. Podemos ver que a concordância entre os valores experimentais e aqueles previstos pelo modelo é boa considerando a simplicidade do modelo. É claro que o modelo preve valores constantes para os parâmetros \bar{p} , χ e β para cada átomo terminal. Entretanto, variações relativamente grande nestes parâmetros são previstas para o átomo de carbono. Estes padrões teóricos podem ser observados nos valores experimentais. Evidentemente a molécula CF_3Cl é que mais se afasta destas previsões.

Podemos também testar o modelo de eletronegatividade, calculando os valores de $\Sigma \bar{p}_\alpha$ usando valores das derivadas dipolares média previstos pelo modelo de eletronegatividade. Esta soma precisa ser igual a zero, usando o princípio de conservação de cargas. Os valores calculados estão listados na Tabela V.4 para as moléculas calculadas neste trabalho, CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 , que foram usadas no conjunto teste, estes valores variam entre -0,069 e +0,009.

Finalmente, os valores previstos pelo modelo de eletronegatividade para a soma das intensidades estão comparadas com os valores experimentais destas somas para estas quatro moléculas de halometanos, ver Tabela V.4. A concordância entre os valores calculados e experimentais é muito boa considerando a simplicidade do modelo. A maior discrepância para as somas acontece para o CF_3Cl . Este resultado apesar de ser baseado somente na soma das intensidades fundamentais do CF_3Cl , e não nos valores individuais de cada banda, isto nos leva a crer que exista erros nas medidas experimentais destas intensidades desta molécula, reforçando a idéia de que os cálculos teóricos estejam corretos quanto ao sinal do elemento $P_{zx}^{(F)}$. Este erro também causa uma pequena discordância entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo de eletronegatividade para as invariantes \bar{p} , χ e β , como podemos ver na Tabela V.2, para esta molécula.

As Figuras V.1 à V.5 são representações gráficas das Equações (34 à 38). As Figuras V.2, V.4 e V.5 mostram que o modelo de eletronegatividade prever precisamente os valores de χ_C , e \bar{p}_C para todas as moléculas deste trabalho, estimados pelas Equações (35, 37 e 38).

Por outro lado, as Figuras V.1 e V.3 mostram que estas invariantes para os halogênios das moléculas CF_2Cl_2 , CF_3Cl e $CFCl_3$, não obedecem as Equações (34 e 36), a exceção para a molécula CH_2Cl_2 onde a previsão que o modelo de eletronegatividade realiza é precisa para os átomos de cloro, e logicamente para os átomos de hidrogênio e carbono. Isto nos leva a concluir que o modelo de eletronegatividade funciona muito bem para os átomos centrais, carbono e talvez para o silício (não foi testado), para o hidrogênio e os halogênios nos metanos, onde não ocorre mais de uma espécie destes halogênios. Podemos completar que os invariantes dos halogênios, em metanos que tenham mais de uma espécie destes halogênios, não são bem transferíveis, principalmente para o átomo de cloro o que nos leva a crer que o modelo não prever a substituição dos átomos de hidrogênios por átomos muito eletronegativos, como o fluor e cloro, e pode-se constatar no caso dos clorofluorcarbonos, onde o átomo de cloro se mostrou muito mais sensível a estas substituições de halogênios.

V.2 .ESTUDOS FUTUROS

O teste do modelo de eletronegatividade para as moléculas CH_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 podem ser feitos com maior rigurosidade, fazendo vários estudos adicionais. Com a recente aquisição do GAUSSIAN/88 para o IBM 3090 cálculos de orbitais moleculares mais exatos dos elementos dos tensores polares podem ser feitos para verificar a seleção de sinais das $\partial p / \partial Q_i$. Isto é particularmente importante para o CF_3Cl onde o elemento $p_{zx}^{(F)}$ tem um sinal teórico diferente do que o sinal para o conjunto de valores escolhidos.

Também os erros estimados nas medidas das intensidades devem ser propagados nos valores dos elementos dos tensores polares e suas invariantes para tornar a comparação entre os valores de origem experimental e aqueles previstos pelo modelo de eletronegatividade mais significativa. Em outras palavras, os limites de erros devem ser calculados para os valores experimentais da Tabela VII-2.

Finalmente, novas medidas experimentais das intensidades destas moléculas devem ser feitas. Infelizmente medidas experimentais de intensidades são muito raras, talvez por razão de pouca aplicação analítica destas medidas. Entretanto as intensidades fornecem informações muito sensíveis sobre a estrutura eletrônica de moléculas que podem enriquecer nosso entendimento da natureza da ligação química.

TABELA v -1. Valores das derivadas dipolar média^a, das eletronegatividades de Mulliken-Jaffé^b e cargas parcial^c.

	\bar{p}_C	\bar{E}_α	δ_C
CH ₄ *	0,013	7,17	-0,049
CH ₃ I	0,215	7,40	-0,031
CH ₃ Br	0,274; 0,212	7,48	-0,026
CH ₃ Cl	0,331	7,72	-0,013
CH ₃ F	0,539; 0,537	8,42	0,011
CHCl ₃	0,831	8,83	0,056
CH ₂ F ₂	1,015	9,69	0,078
CHF ₃	1,518; 1,576	10,92	0,153
CF ₄	2,123	12,18	0,239
CH ₂ Cl ₂ **	0,541	8,28	0,023
CFCl ₃	1,305	10,08	0,116
CF ₂ Cl ₂	1,677	10,78	0,150
CF ₃ Cl	2,018	11,48	0,190

$\alpha = H, F, Cl, Br$ e I ; e $E_\alpha = 7,17; 12,18; 9,38; 8,40$ e $8,10$.

*Moléculas do conjunto treinamento usadas nos gráficos deste capítulo, Ref(10).

**Moléculas do conjunto teste calculadas neste trabalho e usadas nos gráficos deste capítulo.

a) \bar{E}_α é a eletronegatividade média dos substituintes na escala de Mulliken-Jaffé.

b) δ_C é a carga parcial calculada da Eq.(28), unidades atômicas.

TABELA V.-2. Valores das invariantes, calculadas a partir dos tensores polares experimentais e modelos teóricos (a).

	CH ₂ Cl ₂		CF ₂ Cl ₂		CF ₃ Cl		CFCl ₃	
\bar{P}_C	0,541 ^b	0,523 ^c	1,677 ^b	1,516 ^c	2,018 ^b	1,794 ^c	1,305 ^b	1,238
$\bar{P}_{F/H}$	-0,016	-0,044	-0,452	-0,517	-0,512	-0,517	-0,498	-0,517
\bar{P}_{Cl}	-0,254	-0,252	-0,387	-0,252	-0,480	-0,252	-0,269	-0,252
χ_C	0,671	0,575	1,693	1,552	2,034	1,825	1,309	1,279
$\chi_{F/H}$	0,058	0,079	0,531	0,605	0,684	0,605	0,670	0,605
χ_{Cl}	0,329	0,311	0,458	0,311	0,607	0,311	0,506	0,311
β_C	0,842	0,507	0,492	0,705	0,543	0,711	0,224	0,687
$\beta_{F/H}$	0,118	0,139	0,590	0,667	0,961	0,667	0,952	0,667
β_{Cl}	0,442	0,387	0,521	0,387	0,787	0,387	0,908	0,387

a)- Unidades em elétrons.

b)- Calculado dos tensores de origem experimental preferidos.

c)- Calculado do modelo de eletronegatividade, usando as diversas equações de regressão, Eqs. (21,22 e 23).

TABELA V-3. Tensores polares preferidos para os halometanos calculados neste trabalho (unidades em elétrons).

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$			$A_1(- - - \pm)$			$B_1(0 +)$			$B_2(- -)$		
$P_{\sim x}^{(C)}$			$P_{\sim x}^{(H/D)_1}$			$P_{\sim x}^{(Cl_3)}$					
0,231	0,0	0,0	0,030	0,0	0,005	-0,145	0,0	0,0			
0,0	1,101	0,0	0,0	-0,076	0,0	0,0	-0,475	-0,177			
0,0	0,0	0,291	-0,058	0,0	0,003	0,0	-0,162	-0,143			

CF_2Cl_2			$A_1(- + \pm -)$			$B_1(- \pm)$			$B_2(- \pm)$		
$P_{\sim x}^{(C)}$			$P_{\sim x}^{(F_1)}$			$P_{\sim x}^{(Cl_3)}$					
1,349	0,0	0,0	-0,579	0,0	-0,402	-0,095	0,0	0,0			
0,0	1,843	0,0	0,0	-0,357	0,0	0,0	-0,565	0,137			
0,0	0,0	1,840	-0,211	0,0	-0,421	0,0	0,178	-0,500			

CF_3Cl			$A_1(+ + 0)$			$E(+ \pm 0)$		
$P_{\sim x}^{(C)}$			$P_{\sim x}^{(F_2)}$			$P_{\sim x}^{(Cl_1)}$		
1,837	0,0	0,0	-0,823	0,0	-0,245	-0,218	0,0	0,0
0,0	1,837	0,0	0,0	-0,256	0,0	0,0	-0,218	0,0
0,0	0,0	2,380	0,625	0,0	-0,458	0,0	0,0	-1,005

CFCl_3			$A_1(- + -)$			$E(+ - \pm)$		
$P_{\sim x}^{(C)}$			$P_{\sim x}^{(F_1)}$			$P_{\sim x}^{(Cl_2)}$		
1,380	0,0	0,0	-0,181	0,0	0,0	-0,830	0,0	-0,225
0,0	1,380	0,0	0,0	-0,181	0,0	0,0	0,030	0,0
0,0	0,0	1,156	0,0	0,0	-1,133	-0,160	0,0	-0,008

TABELA V-4. Somatório das intensidades experimentais e calculados para os metanos substituídos em Km.mol^{-1} *

	ΣP_{α}	$(\Sigma A_i + \Omega)_{\text{cal}}$	$(\Sigma A_i + \Omega)_{\text{exp}}$
CH_2Cl_2^*	-0,069	133,3	143,1
CF_2Cl_2	-0,022	715,2	819,4
CF_3Cl	+0,009	988,0	1271,2
CFCl_3	-0,035	478,6	535,7

* Ref. (10).

V, 4 FIGURAS

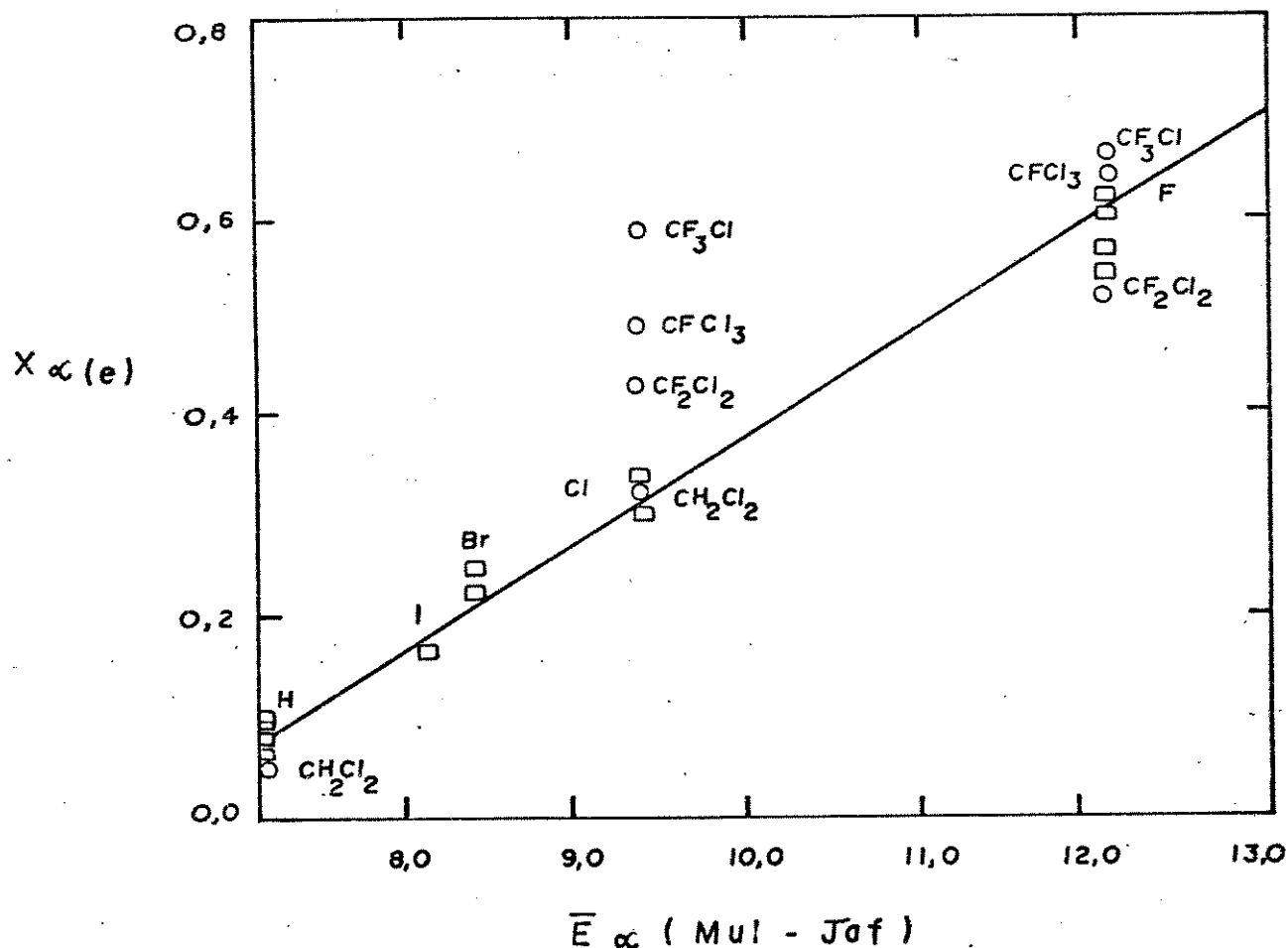


FIGURA V-1. Regressão das cargas efetiva dos substituents (unid. atômicas) versus eletronegatividades dos substituents (Valores de Mulliken-Jaffé).

□ Moléculas do conjunto treinamento, Tabela V-1 e ref.(10)
 ○ Molécula do conjunto teste calculadas neste trabalho, Tabelas V-1 e V-2.

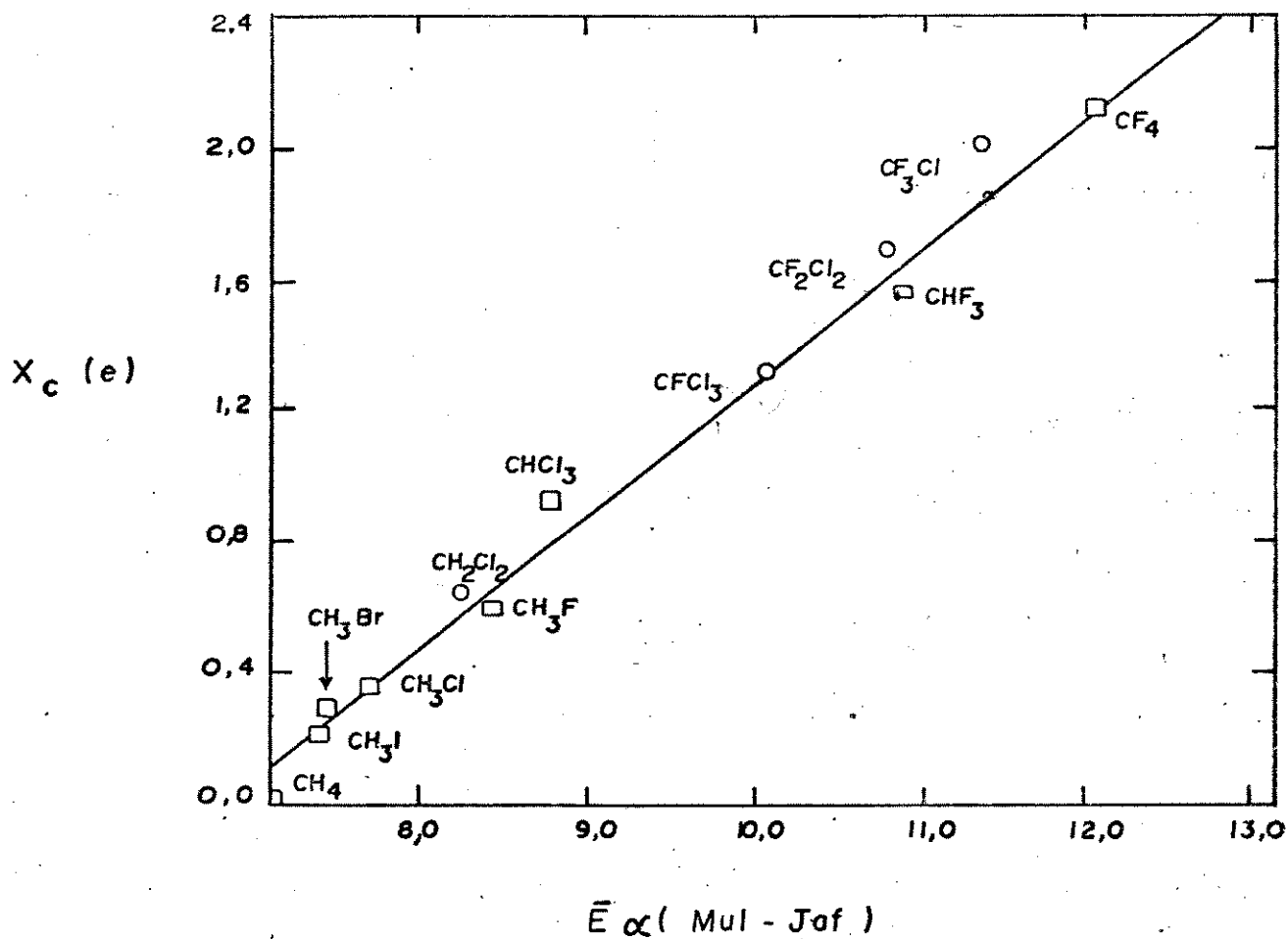


FIGURA V -2. Regressão das cargas efetiva do carbono versus eletronegatividades dos substituintes. Unidades como na Figura V.1.

□ Moléculas do conjunto treinamento, Tabela V-1 e ref.(10)

○ Valores calculados a partir dos tensores experimentais preferidos, Tabela V-2.

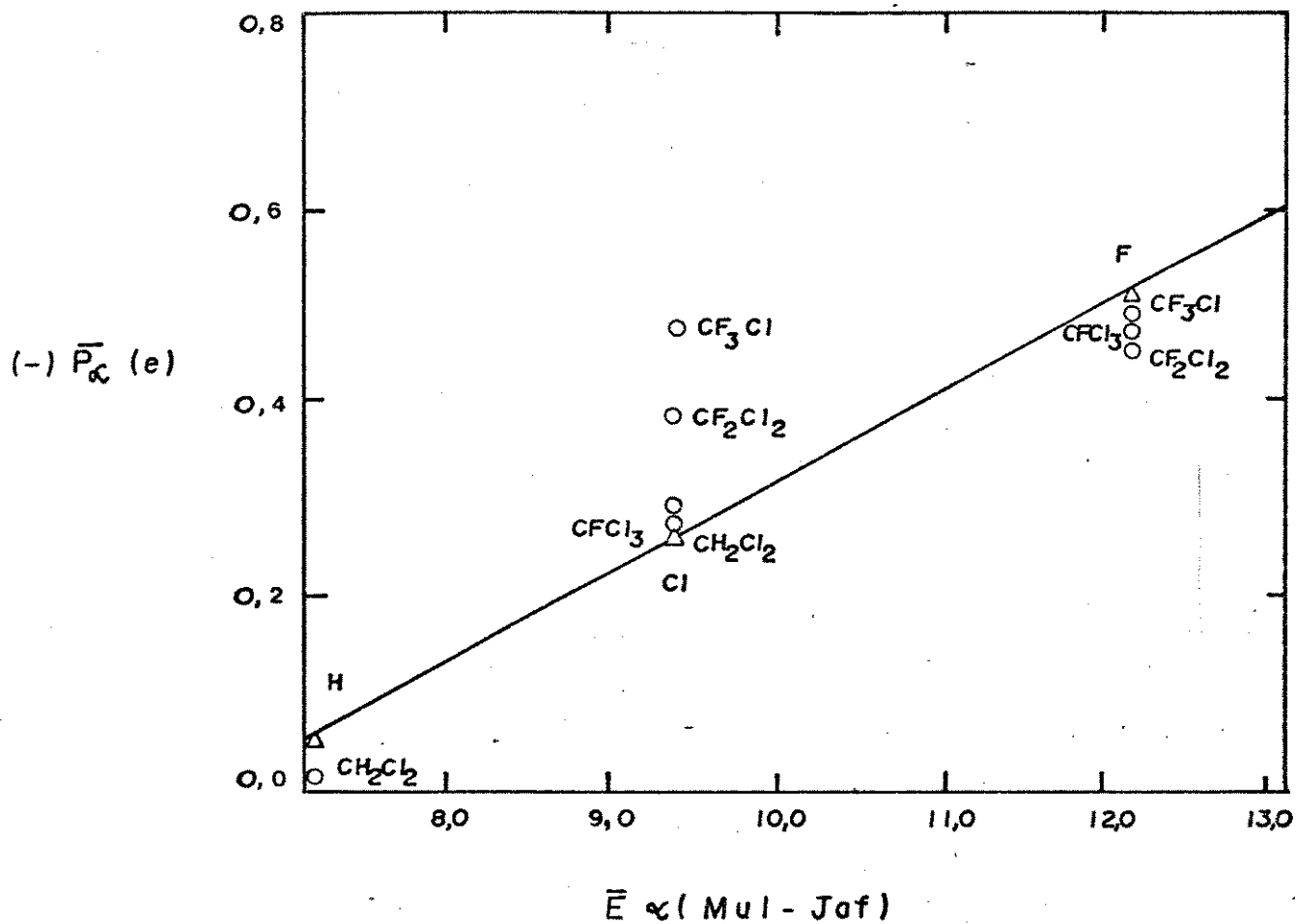


FIGURA V-3. Regressão das derivadas dipolar média (negativa) versus eletronegatividades dos substituintes, moléculas do conjunto teste calculadas neste trabalho. Unidades como na Figura V-1.

Δ Valores previsto pelo modelo de eletronegatividade, Tabela V-3.

○ Valores calculados a partir dos tensores experimentais preferidos, Tabela V-3.

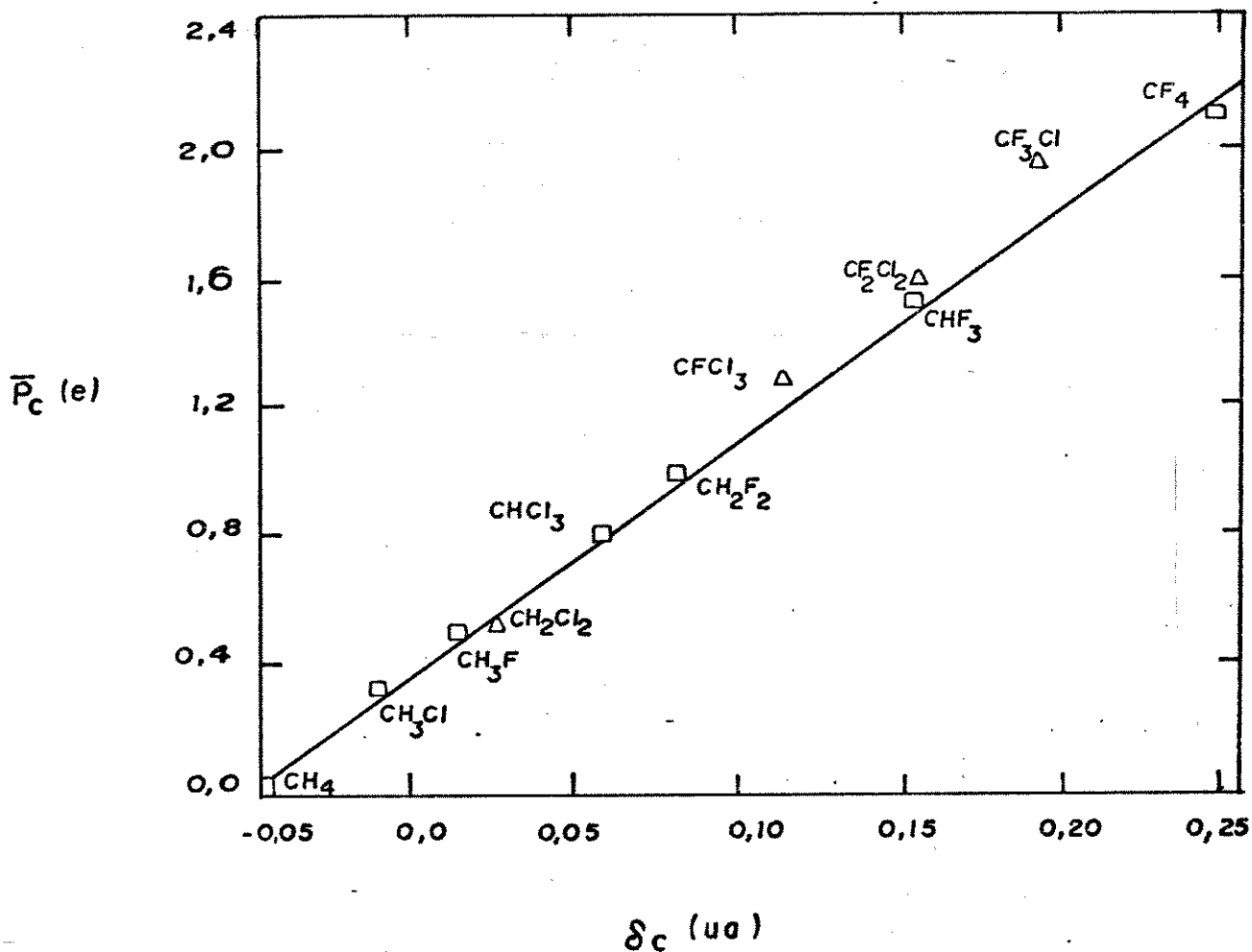


TABELA V-4. Regressão das derivadas dipolar média versus carga parcial para o carbono. Unidades atômicas.

□ Moléculas do conjunto treinamento, Tabela V-1.

△ Moléculas do conjunto teste calculadas neste trabalho, Tabela V-1.

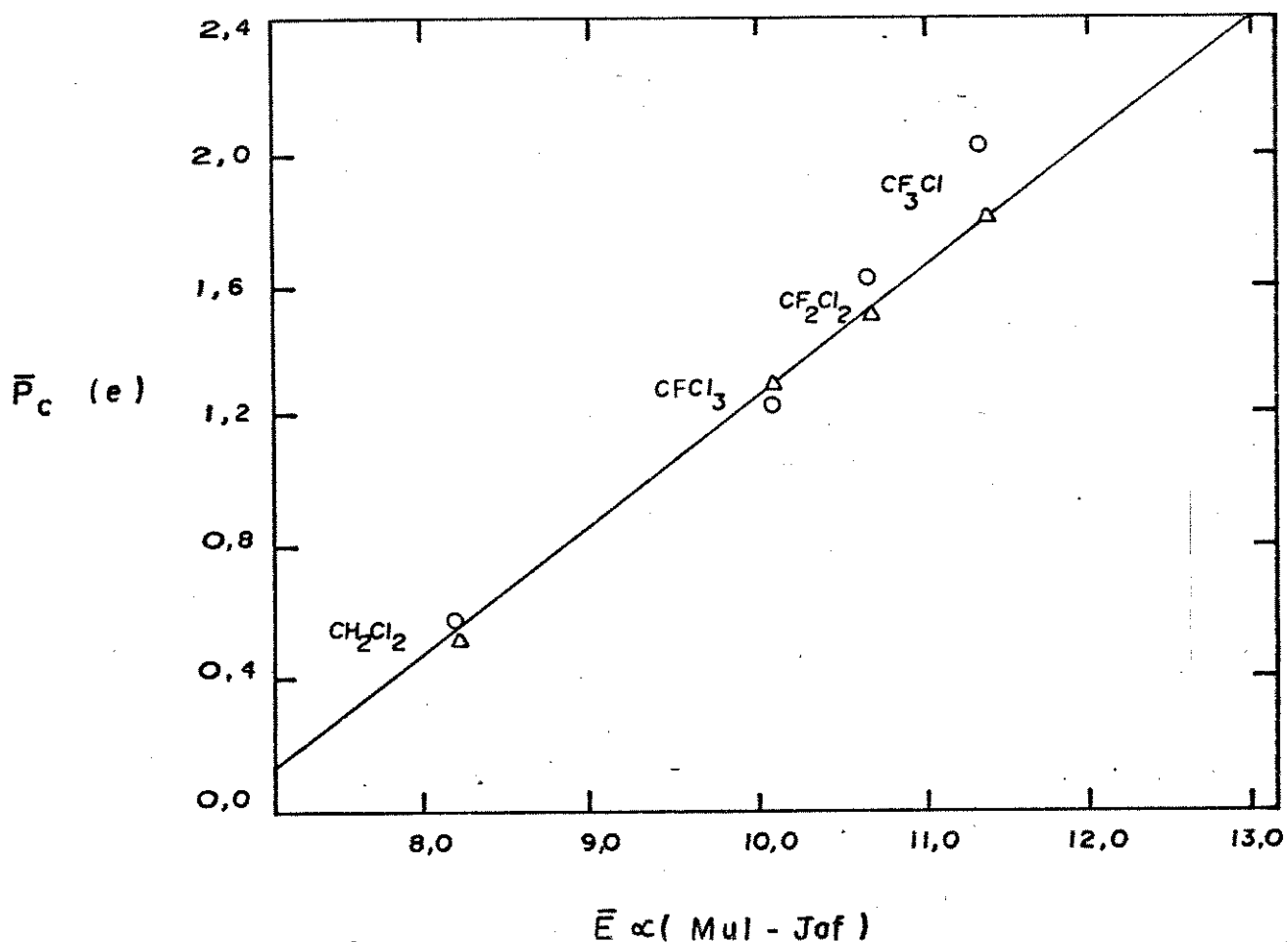


FIGURA V-5. Regressão das derivadas dipolar média do carbono versus eletronegatividades dos substituintes, moléculas do conjunto teste calculadas neste trabalho. Unidades como na Figura V-1.

Δ Valores previstos pelo modelo de eletronegatividade, Tabela V-2.

\circ Valores calculados a partir dos tensores experimentais preferidos, Tabela V-2.

A N E X O S

ANEXO I

TABELA A.1. Coordenadas de Simetria definidas a partir das Coordenadas Internas, e a descrição dos modos normais de vibração para as moléculas CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 e CF_2Cl_2 .

SIMETRIA	$\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$	DESCRIÇÃO
A_1	$S_1 = (\Delta r_1 + \Delta r_2) / \sqrt{2}$	ν_s (CH_2^*)
	$S_2 = (\Delta r_3 + \Delta r_4) / \sqrt{2}$	ν_s (CCl_2)
	$S_3 = (4\Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{13}) / 2\sqrt{5}$	β_s (CH_2)
	$S_4 = (5\Delta\alpha_{34} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{23}) / \sqrt{30}$	β_s (CCl_2)
A_2	$S_5 = (\Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23}) / 2$	τ (CH_2)
B_1	$S_6 = (\Delta r_1 - \Delta r_2) / \sqrt{2}$	ν_a (CH_2)
	$S_7 = (\Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{23}) / 2$	δ (CH_2)
B_2	$S_8 = (\Delta r_3 - \Delta r_4) / \sqrt{2}$	ν_a (CCl_2)
	$S_9 = (\Delta\alpha_{14} + \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{23}) / 2$	ω (CH_2)

*Onde lê-se CH_2 pode-se ler CD_2 ou CF_2 ;

ν significa estiramento; β significa bending; τ significa twisting; δ significa rocking; ω significa wagging; s significa simétrico e a significa antisimétrico.

TABELA A.2 Coordenadas de Simetria definidas a partir das Coordenadas Internas, e a descrição dos modos normais de vibração para as moléculas CF_3Cl e CFCl_3 .

SIMETRIA	$\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$	DESCRIÇÃO
A_1	$S_1 = S_2^* = (\Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4) / \sqrt{3}$	ν_s (CF_3/CCl_3)
	$S_2 = S_1^* = \Delta r_1$	ν_s (CCl/CF)
	$S_3 = (\Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{42} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14}) / \sqrt{6}$	β_s (CF_3/CCl_3)
E	$S_{4a} = (2\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4) / \sqrt{6}$	ν_a (CF_3/CCl_3)
	$S_{4b} = (\Delta r_3 - \Delta r_4) / \sqrt{2}$	ν_a (CF_2/CCl_2)
	$S_{5a} = (2\Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{14}) / \sqrt{6}$	δ ($\text{ClCF}_3/\text{FCCl}_3$)
	$S_{5b} = (\Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13}) / \sqrt{2}$	δ ($\text{ClCF}_2/\text{FCCl}_2$)
	$S_{6a} = (2\Delta\alpha_{34} - \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{42}) / \sqrt{6}$	β_a (CF_3/CCl_3)
	$S_{6b} = (\Delta\alpha_{42} - \Delta\alpha_{23}) / \sqrt{2}$	β_a (CF_2/CCl_2)

* S_2^* e S_1^* atribuições para a molécula de CFCl_3 ; as descrições dos modos normais são idênticas à Tabela A.1, para as moléculas do grupo C_{2v} .

ANEXO. 2 TABELA A.3 . Valores dos elementos da matriz F, si
metrizada, para as moléculas CH₂Cl₂ e
CD₂Cl₂.

Espécie A ₁	Elementos	CD ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl
	F ₁₁	5,1277 ^a	5,1883
	F ₁₂	0,3896	0,9285
	F ₁₃	-0,0408	0,1716
	F ₁₄	-0,0316	-0,1533
	F ₂₂	4,2707	3,8431
	F ₂₃	-0,4466	-0,2903
	F ₂₄	0,4613	0,3706
	F ₃₃	0,5256	0,5120
	F ₃₄	0,0609	0,0058
	F ₄₄	0,9997	1,0436
Espécie A ₂	F ₅₅	0,5889	0,5905
Espécie B ₁	F ₆₆	5,1364	5,1567
	F ₆₇	0,4050	0,4186
	F ₇₇	0,8146	0,8136
Espécie B ₂	F ₈₈	2,9314	2,7764
	F ₈₉	0,6604	0,5236
	F ₉₉	0,6851	0,6478

a) Unidades em md/Å.

TABELA A.4. Valores dos elementos da matriz F , simetrizada, para a molécula CF_2Cl_2 .

Espécie A_1	Elementos
F_{11}	5,8468 ^a
F_{12}	1,6160
F_{13}	0,2984
F_{14}	-0,0190
F_{22}	3,4017
F_{23}	-0,3265
F_{24}	0,0030
F_{33}	1,2423
F_{34}	-0,3416
F_{44}	1,9747
Espécie A_2	Elementos
F_{55}	1,0048
Espécie B_1	Elementos
F_{66}	4,8420
F_{67}	0,4818
F_{77}	1,2890
Espécie B_2	Elementos
F_{88}	3,0871
F_{89}	0,6138
F_{99}	1,5980

a) Unidades em $md/\text{Å}$.

ANEXO 2 (Apêndice da Tabela A.4)

Elementos da Matriz F para a molécula CF₂Cl₂.

Simetria

Elementos

A₁

$$F_{11} = f_f$$

$$F_{12} = 2f_f^c = 2f_c^f$$

$$F_{13} = f_f^{ff} - f_f^{cc}$$

$$F_{14} = 2 (f_f^{fc} + f_f^{cf'} - f_f^{ff} - f_f^{cc}) / \sqrt{6}$$

$$F_{22} = f_c$$

$$F_{23} = f_c^{ff} - f_c^{cc}$$

$$F_{24} = (f_c^{fc} + f_c^{fc} - f_c^{ff} - f_c^{cc}) / \sqrt{6}$$

$$F_{33} = (f_{ff} - 2 f_{ff}^{cc} + f_{cc}) / 2$$

$$F_{34} = f_{cc} - f_{ff} + 2 (f_{fc}^{ff} - f_{fc}^{cc}) / \sqrt{6}$$

$$F_{44} = (f_{ff} + 2 f_{ff}^{cc} + f_{cc}) / 3 +$$

$$2 (f_{cc} + f_{fc}^{f'c'} + f_{fc}^{f'c} + 2 f_{ff}^{cf} - 2 f_{cf}^{cc}) / \sqrt{6}$$

A₂

$$F_{55} = f_{fc} - f_{fc}^{f'c} - f_{fc}^{fc'} + f_{cf}^{f'c'}$$

B₁

$$F_{66} = f_f - f_f^f$$

$$F_{67} = - (f_f^{f'c} - f_f^{fc}) / 2$$

$$F_{77} = f_{fc} + f_{fc}^{fc'} - f_{fc}^{f'c} - f_{fc}^{f'c'}$$

ANEXO 2. (Continuação)

B₂

$$F_{88} = f_c - f_c^c$$

$$F_{89} = - (f_f^{fc'} + f_c^{fc})$$

$$F_{99} = f_{fc} + f_{fc}^{f'c} - f_{fc}^{fc'} - f_{fc}^{f'c'}$$

Definição dos elementos da matriz F.

f_f = estiramento C-F

f_c = estiramento C-Cl

f_f^c ou f_c^f = constante de interação C-F ou C-Cl

f_{fc} = bending F-C-Cl

f_f^{cf} = interação da coordenada angular Cl-C-F com a ligação C-F do lado do ângulo.

f_{cf}^{ff} = interação da coordenada angular Cl-C-F com F-C-F

f_f^f = interação da coordenada de ligação C-F com C-F

$f_f^{f'c}$ = interação de C-F com F-C-Cl (ligação C-F diferente da coordenada angular F-C-Cl).

$f_{fc}^{f'c}$ = interação F-C-Cl' com a coordenada angular F-C-Cl (onde a ligação CCl é comum aos dois ângulos).

$f_{fc}^{f'c'}$ = interação do F-C-Cl com a coordenada angular F-C-Cl (onde a ligação C-Cl não é comum aos ângulos).

ANEXO 2. (Continuação);

Tabela dos valores dos elementos da matriz F*

f_f	= 5,8468 ^a	$f_c^{c'f}$	= -0,23360 ^b
f_f^f	= 1,0048 ^a	f_f^{cc}	= -0,10860 ^b
f_c	= 3,4017 ^a	f_{ff}	= 2,0480 ^b
f_c^f	= 0,8080 ^a	f_{cf}	= 1,3994 ^c
f_c^c	= 0,31458 ^a	f_{cc}	= 1,0700 ^c
f_f^{ff}	= 0,2927 ^b	$f_{cf}^{c'f}$	= 0,0673 ^c
f_f^{cf}	= 0,30557 ^b	$f_{cf}^{cf'}$	= 0,11043 ^c
f_c^{cf}	= 0,31729 ^b	f_{cf}^{ff}	= 0,06083 ^c
f_c^{cc}	= 0,3604 ^b	f_{cc}^{cf}	= 0,06236 ^c
$f_f^{cf'}$	= -0,15278 ^b	$f_{cf}^{c'f'}$	= -0,15550 ^c
f_c^{ff}	= -0,20895 ^b	f_{cc}^{ff}	= 0,10211 ^c

* Modificações feitas neste trabalho.

a)- Unidades em md/A.

b)- md/rad ponderadas por 1,744 ou 1,345 A.

c)- Unidades em md.A/rad poderadas por $(1,744 \times 1,345)A^2$.

TABELA A.5 Valores dos Elementos da Matriz F Sime-
trizada, para a Molécula CF_3Cl .

Simetria	Elementos	
A_1	F_{11}	4,647 ^(a)
	F_{12}	0,842
	F_{13}	-1,072
	F_{22}	8,038
	F_{23}	0,700
	F_{33}	1,358
E	F_{44}	5,724
	F_{45}	0,479
	F_{46}	-0,735
	F_{55}	1,078
	F_{56}	0,000
	F_{66}	1,635

a) Constantes de força em $\text{mdina} \cdot \text{Å}^{-1}$.

TABELA A.6 . Valores dos elementos da matriz F simetrizada, para o CFCl_3 .

Espécie A_1	F_{11}	5,489 ^(a)
	F_{12}	0,629
	F_{13}	-1,097
	F_{22}	5,657
	F_{23}	1,355
	F_{33}	1,431
Espécie E	F_{44}	4,361
	F_{45}	-0,350
	F_{46}	-0,933
	F_{55}	1,020
	F_{56}	0,000
	F_{66}	1,225

a) Unidades em $\text{m.dina} \cdot \text{Å}^{-1}$.

ANEXO 3

TABELA A.7 Valores das intensidades A_i , em Km/mol, e das frequências ν_i , em cm^{-1} .

SIMETRIA		CH_2Cl_2		CD_2Cl_2		CF_2Cl_2	
A_1	i	A_i	ν_i	A_i	ν_i	A_i	ν_i
	1	6,9	3137	4,3	2275	298,0	1095
	2	0,6	1430	0,2	1050	12,3	665
	3	8,0	714	8,0	687	0,2	442
	4	0,6	283	0,6	281	2,6	261
B_1	6	0,0	3195	0,0	2374	199,0	1152
	7	1,2	869	0,5	713	0,1	475
B_2	8	26,6	1268	50,0	960	307,0	915
	9	95,0	757	67,0	727	0,1	432

SIMETRIA		CF_3Cl		CFCl_3	
A_1	i	A_i	ν_i	A_i	ν_i
	1	560,8	1105	175,0	1085
	2	35,1	783	1,13	539
	3	0,0	470	0,29	347
E	4	672,9	1212	374,0	846
	5	3,1	560	0,05	394
	6	0,0	350	0,01	243

TABELA A.8 . Valores dos elementos da matriz L^{-1} ,
das moléculas CH_2Cl_2 e CD_2Cl_2 .

CH_2Cl_2	1 1	0,9794 ^a	1 2	0,0523	1 3	-0,0159
	1 4	0,0004	2 1	0,0579	2 2	-0,5164
	2 3	0,6696	2 4	0,0471	3 1	-0,1738
	3 2	-3,3384	3 3	0,0566	3 4	0,3538
	4 1	-0,0880	4 2	3,8387	4 3	0,0846
	4 4	4,4362	5 5	0,8650	6 6	0,9577
	6 7	0,0612	7 6	0,1257	7 7	1,2918
	8 8	-0,4266	8 9	-0,8218	9 8	2,8485
	9 9	0,2130				
CD_2Cl_2	1 1	1,3514	1 2	0,1930	1 3	-0,0773
	1 4	-0,0168	2 1	0,2701	2 2	0,1570
	2 3	0,8754	2 4	-0,1419	3 1	-0,2496
	3 2	-3,3908	3 3	0,3216	3 4	0,5035
	4 1	-0,1548	4 2	3,8510	4 3	0,1632
	4 4	4,4720	5 5	1,2167	6 6	1,2938
	6 7	0,0634	7 6	0,3415	7 7	1,6339
	8 8	-0,4150	8 9	-1,0811	9 8	3,0460
	9 9	0,4520				

a) Unidades em $(u.a.)^{-1/2}$.

TABELA A.9. Valores dos elementos da matriz L^{-1} da molécula CF_2Cl_2 ..

CF_2Cl_2	1	1	1,8687 ^a	1	2	-0,1052	1	3	-0,4204
	1	4	0,8909	2	1	3,5200	2	2	2,3387
	2	3	0,9210	2	4	-1,2081	3	1	0,5112
	3	2	-4,0359	3	3	2,7183	3	4	-0,5096
	4	1	-0,8454	4	2	2,7124	4	3	1,7157
	4	4	4,5749	5	5	4,1223	6	6	2,2190
	6	7	-0,3336	7	6	3,1431	7	7	3,5373
	8	8	1,3897	8	9	-0,9947	8	9	4,2799
	9	9	3,0884						

a) Unidades em (u.a.)^{-1/2}.

TABELA A.10. Valores dos elementos da matriz L^{-1} ,
para o $CFCl_3$ e CF_3Cl^* .

Espécie A_1	1	1	2,8790 ^a	-1,8434*
	1	2	-0,2430	-1,6414*
	1	3	-0,3242	-0,9771*
	2	1	1,2995	3,4691*
	2	2	5,4716	0,9900*
	2	3	0,8768	-1,3889*
	3	1	-2,5249	1,5208*
	3	2	1,4093	2,1839*
	3	3	3,9997	4,5089*
Espécie E	4	4	2,4271	1,7932*
	4	5	-0,3765	0,4944*
	4	6	-0,1007	-0,4563*
	5	4	3,7826	0,8423*
	5	5	3,1170	2,7566*
	5	6	-1,6675	2,2121*
	6	4	-1,4882	3,1838*
	6	5	2,0210	-1,1734*
	6	6	5,0327	3,0684*

a) Unidades em (u.a.)^{-1/2}.

ANEXO 4

AS REAÇÕES OCORRIDAS NA CAMADA DE OZÔNIO

A partir de dados comprovados cientificamente, tem-se notado que o homem diminui cada vez mais as possibilidades de vida no nosso planeta.

Foi a partir do Século XX, com a Revolução Industrial, a descoberta do petróleo, e o aumento da população mundial, que o homem de fato sentiu a resposta da natureza a sua agressão. Numã tentativa de mudar esse comportamento humano é que vem surgindo desde a década de 70 grupos ligados à defesa da natureza, os chamados grupos ecológicos. Este movimento surgiu nos países mais industrializados onde a comunidade científica tem condições de interferir no processo político.

Nos países em desenvolvimento as dificuldades de conscientização da população e dos governantes são enormes, apesar do esforço por parte da comunidade científica. A falta de informação da população, nos meios de subsistência, a falta de uma política voltada para a preservação da natureza, tem-se tornado um grande desafio para as condições de vida na terra.

A camada de ozônio da atmosfera funciona como um filtro natural das radiações ultravioletas oriundas do sol, sem a qual não haveria vida terrestre. Composta

de ozônio, uma das formas naturais de oxigênio, que é um gás capaz de reagir com grande número de substâncias químicas, sendo que algumas destas reações são bastantes prejudiciais a vida terrestre.

Os principais gases que reagem com o ozônio são: os freons (clorofluorcarbonos), os óxidos nitrosos e os óxidos carbônicos (entre outros). Estes gases são diretamente responsáveis pelo controle da temperatura na terra, causando o efeito estufa e diminuindo o filtro solar na atmosfera.

A queima de combustíveis fósseis, biomassa vegetal, "sprays", embalagens, entre outros, são as principais e crescentes fontes de gases.

Os freons que foram sintetizados a partir de 1928 a até hoje são bastante utilizados pelos países industrializados, são os que causam talvez o maior impacto na camada de ozônio. Os principais freons são os clorofluormetanos (CF_xCl_y), principalmente o CF_2Cl_2 (freon 12) e o $CFCl_3$ (freon 11).

Os clorofluormetanos, ou CFC, são inertes quimicamente na troposfera (zona que vai da superfície terrestre até 10 Km, onde ocorre a variação do clima); tem-se comprovado que sua concentração tem aumentado na estratosfera, e que seu tempo de vida excede à dez anos.

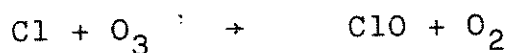
Neste caso os CFC's são fotodissociados na estratosfera e liberam átomos de cloro que podem destruir catalitica-

mente o ozônio, nas reações que podem ocorrer (de acordo com Molina e Rowland): os CFC's são removidos da atmosfera por fotólise em altitudes que excedem a 25 Km. As reações primárias são:



onde $h\nu$ é um fóton, representa a energia correspondente a luz ultravioleta necessária para ocorrência da dissociação.

A redução definitiva do O_3 , é efetivada pela sequência da reação tal como

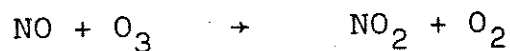


seguida pela

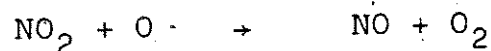


O grande problema está aí, o cloro atômico vai reagir com moléculas de ozônio milhares de vezes, pois ela age como um catalizador.

Recentemente confirmou-se que os óxidos de Nitrogênio (NO_x), formados a partir do N_2O^* , combustíveis da aeronaves, tem um grande potencial destruidor. Não chega a ser tão perigoso como os CFC's mais também tem um grande potencial. As reações ocorrem identificadamente como as dos CFC's.



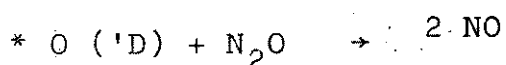
seguida pela



também agindo como um catalizador.

O problema do dióxido de carbono é que ele permanece na atmosfera e impede que o calor emitido pela terra saia, resultando assim o aumento da temperatura terrestre, ou seja, o efeito estufa.

Resultados publicados recentemente por diversos centros de pesquisa nos mostram que, nos últimos dez anos, os clorofluorcarbonos tem duplicado a sua concentração atmosférica. O gás carbônico (CO_2), o óxido de nitrogênio (N_2O) e metano (CH_4) também tem-se detectado o seu aumento de concentração.



onde $\text{O} (^1\text{D})$ é o átomo de oxigênio excitado que contribui para remoção do ozônio.

* João Bosco Lucena de Oliveira, publicado no Informativo CRQ 12 em Junho de 1990.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., A57, 81 (1961),
2. W.B. Person e J. H. Newton, J. Chem. Phys., 61, 1040 (1974).
3. L.A. Gribov, 'Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules'. Consultants Bureau, N. Y. (1964).
4. D. F. Horning e D. C. McKean, J. Phys. Chem., 59, 1133 (1955).
5. W.B. Person, 'Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy', (W.B. Person e G. Zerbi, editores), Elsevier, Amsterdam, 1982, Cap. IV.
6. W.T. King, 'ibidem', Cap. VI.
7. B.B. Neto, I. S. Scarminio e R. E. Bruns, J. Chem. Phys., 89, 1887 (1988)
8. B. B. Neto, M. M. C. Ferreira, I. S. Scarminio e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 93, 1728 (1989).
9. R. E. Bruns, 'Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy', W. B. Person e G. Zerbi (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1982, Cp. V.

10. B. B. Neto e R. E. Bruns, J. Phys. Chem., 94, 1764 (1990).
11. J. H. Newton e W. B. Person, J. Chem. Phys., 64, 3036 (1976).
12. E. B. Wilson; Jr, J. C. Decius e P. C. Cross, 'Molecular Vibrations', McGraw-Hill, Book Company, N. Y. (1955).
13. A. B. M. S. Bassi, Tese de Doutorado, I.Q., UNICAMP (1975), e C. Eckart, Phys. Rev., 47, 552 (1935).
14. M. M. C. Ferreira, Tese de Doutorado, I. Q., UNICAMP (1984).
15. E. Suto, Tese de Doutorado, I.Q., UNICAMP (1991).
16. W. T. King, G. B. Mast e P.P. Blanchette, J. Chem. Phys., 56, 4440 (1972).
17. K. Kim e W. T. King, J. Chem. Phys., 80, 978 (1984).
18. H. P. M. Filho, Tese de Mestrado, I. Q., UNICAMP (1989).
19. W. B. Person, 'Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy', W. B. Person e G. Zerbi (ed.), Elsevier, Amsterdam (1982), Cap. XIV:
20. J. H. Newton e W. B. Person, J. Phys. Chem., 82, 226 (1978).
21. J. H. Newton, R. A. Levine e W. B. Person, J. Chem. Phys., 67, 3282 (1977).
22. W. B. Person e K. C. Kim, J. Chem. Phys., 68, 1764 (1981).

23. B.J. Krohn, W.B. Person e J.Overend, J.Chem.Phys., 65, 969 (1976).
24. M.N. Ramos, B.B. Neto e R.E. Bruns, J.Phys.Chem., 89, 4979 (1985)
25. B.B. Neto, M.N. Ramos e R.E. Bruns, J.Chem.Phys., 85, 4515 (1986).
26. P.W. Atkins, " Quanta: A handbook of concepts", Claredon Press, Oxford (1974).
27. D.I. Brow e R.E. Bruns, J.Chem.Phys., 76, 821 (1982).
28. J.A. Pople e D.L. Beveridge, "Aproximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, N.Y. (1970).
29. GAUSSIAN/86, M.J. Frish, J.S. Binkley, H.B. Schlegel, K. Raghavachari, C.F. Melius, R.L. Martin, J.P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C.M. Rohlfing, L.R. Katin, D.J. Defrees, R. Seeger, R.A. Whitiside e J.A. Pople, Carnigie-Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburg, P.A. (1984).
30. G.A. Segal e M.L. Klein, J.Chem.Phys., 47, 4236 (1976), e e D.M. Bishop e L.M. Cheung, J.Phys.Chem.Ref.Data, 11, 119 (1982).
31. G.L. Fox e H.B. Schlegel, J.Chem.Phys., 92, 4351 (1990).
32. C.Sosa e H.B. Schlegel, J.Chem.Phys., 86, 6937 (1987).
33. K. Kim e C.W. Park, J.Mol.Struct., 161, 297 (1987).
34. L. Pauling e D.M. Yost, Proc.Natl. and Cad.Sci.U.S., 14, 419 (1932).
35. R.S. Mulliken, J.Chem.Phys., 2, 782 (1934).

36. R.T. Sanderson, "Inorganic Chemistry", Ed. Reinhold Publishing Corp, N.Y. (1967).
37. J.E. Huhhey, J.Phys.Chem., 70, 2086 (1966).
38. R.P. Iczkowski e J.L. Margrave, J.Am.Chem.Soc., 83, 3547 (1961).
39. J. Hinze e H. Jaffé, J.Am.Chem.Soc., 84, 540 (1962).
40. GVIB, Programa disponível no Centro de Computação da UNICAMP.
41. TPOLAR, A.B.M.S. Bassi, I.Q., UNICAMP (1975).
42. T. Simanouti, J.Chem.Phys., 17, 245 (1949).
43. J.W. Straley, J.Chem.Phys., 23, 2183 (1955).
44. S. Kondo, T. Nakanaga e S. Saeki, J.Chem.Phys., 73, 5409 (1980).
45. J. Morcillo, L.I. Zamorano e J.M.V. Heredia, Spectrochim. Acta., 22, 1969 (1966).
46. S. Saeki e K Tanabe, Spectrochim. Acta., 25, 1325 (1969).
47. L.A. Gribov e E.M. Popov, Opt.Spectry., 12, 704 (1962).
48. K. Tanabe e S. Saeki, Spectrochim. Acta., 26, 1469 (1970).
49. R.J. Myers e W.D. Gwinn, J.Chem.Phys., 20, 1420 (1952)
50. R.C. Weast (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 53^o Ed. Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio (1972-1973).
51. T. Shimanouchi e I. Suzuki, J.Mol.Spectrosc., 8, 222 (1962).
52. T. Shimanouchi, "Molecular Force Field", Cap.VI.
53. D.M. Bishop e L.M. Cheung, J.Phys.Chem.Ref.Data, 11, 119 (1982).
54. H. Takeo e C. Matsumura, Bull.Chem.Soc.Japan, 50, 636 (1977).
55. A.L. McClellan, "Tables of Experimental Dipolo Moments".
56. R.S. Dennen, J.Mol.Spectrosc., 29, 163 (1969).

57. J.M. Dowling, *J.Chem.Phys.*, 22, 1789 (1954).
58. R. Steverson, *Chem in Britain*, 731 (1990).
59. W.B. Person, S.K. Rydys e J.H. Newton, *J.Phys.Chem.*, 79, 2525 (1975).
60. P.R. McGree, F.F. Cleveland, A.G. Meister e C.E. Decker, *J. Chem.Phys.*, 21, 242 (1953).
61. G.J. Moody e J.D.R. Thomas, "Dipolo Moments Composts Inorga nics", Ed. Edward Arnold, London (1971).
62. T Shimanouchi, *J.Phys.Chem.Ref. Data*, 6, 993 (1977).
63. A.G. Meister e F.F. Cleveland, *Am.J.Phys.*, 14, 13 (1946).
64. R.C. Taylor, *J.Chem.Phys.*, 22, 714 (1954).
65. M.W. Long, Q. Williams e T.L. Weatherly, *J.Chem.Phys.*, 33, 508 (1960).
66. R.E. Bruns e A.B.M.S. Bassi, *J.Chem.Phys.*, 68, 5448 (1978).
67. E. Suto, R.E. Bruns e B.B. Neto, *J.Phys.Chem.*, in press.