



ARNALDO FERNANDES DA SILVA FILHO

**APRIMORAMENTO DO MODELO QTAIM/CCFDF: COMO DESCREVER A VIBRAÇÃO
DE MOLÉCULAS**

CAMPINAS

2015



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ARNALDO FERNANDES DA SILVA FILHO

**APRIMORAMENTO DO MODELO QTAIM/CCFDF: COMO DESCREVER A VIBRAÇÃO
DE MOLÉCULAS**

ORIENTADOR: PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR ARNALDO FERNANDES DA SILVA FILHO E ORIENTADA PELO PROF.DR. ROY EDWARD BRUNS**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2015

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

Si38a Silva Filho, Arnaldo Fernandes da, 1987-
Aprimoramento do modelo QTAIM/CCFDF : como descrever a vibração de moléculas / Arnaldo Fernandes da Silva Filho. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Roy Edward Bruns.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Intensidades vibracionais. 2. QTAIM. 3. Ligação de hidrogênio. 4. CCFDF. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Improving the QTAIM/CCFDF : describing molecular vibrations

Palavras-chave em inglês:

Infrared intensities

QTAIM

Hydrogen bonding

CCFDF

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Roy Edward Bruns [Orientador]

Antonio Carlos Borin

Anselmo Elcana de Oliveira

René Alfonso Nome Silva

Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi

Data de defesa: 25-02-2015

Programa de Pós-Graduação: Química

Para Bruna

AGRADECIMENTOS

- *Ao Prof. Bruns, pela a orientação e amizade ao longo de seis anos;*
- *Ao Wagner Richter, pela dose perfeita de amizade e colaboração científica;*
- *Ao Prof. Pedro Vazquez pela amizade e apoio intelectual;*
- *Aos demais Prof. membros da banca, pela consideração, presença e participação nesta etapa;*
- *Ao Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e Extensão (FAEPEX) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas;*
- *A minha mãe Marilda, minha irmãzinha Luciana e meu pai Arnaldo, minha família;*
- *Ao grupo de pesquisa da Profa. Anita Marsaioli, os melhores amigos que fiz ao longo de seis anos.*

Curriculum Vitae

Arnaldo Fernandes da Silva Filho

Formação Acadêmica

- 2011 – 2015** Doutorado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Título: Aprimoramento do Modelo QTAIM/CCFDF: Como descrever a vibração de moléculas.
Orientador: Roy Eduard Bruns
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq
- 2009 – 2011** Mestrado em Físico - Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
Título: Aplicação do Modelo CCFDF/QTAIM para o Estudo de Fenômenos Eletrônicos dos Clorofluormetanos
Orientador: Roy Eduard Bruns
Bolsista do(a): Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.
- 2005 - 2008** Graduação em Química Bacharelado/Licenciatura/Tecnológica.
Universidade Estadual de Londrina, UEL, Londrina, Brasil
Título: Construção e Melhoramento de Biossensores com Lacases de *Aspergillus oryzae* (NOVOZYM 51003) e de *Ganoderma sp.*, imobilizadas em pasta de carbono.
Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia
Bolsista do(a): Fundação Araucária

Produção Bibliográfica

A. F. Silva, W. E. Richter, R. E. Bruns. *Atomic charge transfer-counter polarization effects determine infrared CH intensities of hydrocarbons: A Quantum Theory of Atoms in Molecules model*. Phys. Chem. Chem. Phys. (2014), 16, 23224.

L. A. Terrabuio, W. E. Richter, **A. F. Da Silva Filho**, R. E. Bruns, R. L. A. Haiduke. *An atom in molecules study of infrared intensity enhancements in fundamental donor stretching bands on hydrogen bond formation*. Phys. Chem. Chem. Phys. (2014), 16, 24920.

A. F. Silva, W. E. Richter, L. A. Terrabuio, R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns. *Quantum theory of atoms in molecules/charge-charge flux-dipole flux models for fundamental vibrational intensity changes on H-bond formation of water and hydrogen fluoride*. J. Chem. Phys. (2014), 140, 084306.

A. F. Silva, W. E. Richter, R. E. Bruns. *Quantum Theory of Atoms in Molecules/Charge-Charge Flux-Dipole Flux Interpretation of fundamental vibrational intensity enhancements on H-bond formation of water trimer*. Chem. Phys. Lett. (2014), 610, 14.

W. E. Richter, **A. F. Silva**, L. N. Vidal, P. M. Vazquez, R. E. Bruns. *Core-valence correlation effects on IR calculations: the BF_3 and BCl_3 cases*. J. Mol. Model. (2014), 20, 2333.

A. F. Silva, W. E. Richter, H. G. C. Meneses, S. H. D. M. Faria, R. E. Bruns. *How accessible is atomic charge information from infrared intensities? A QTAIM/CCFDF interpretation*. J. Phys. Chem. A. (2014), 116, 8238.

W. E. Richter, **A. F. Silva**, A. C. L. Pitoli, P. A. M. Vazquez, R. E. Bruns. *QTAIM charge-charge flux-dipole flux models for the fundamental infrared intensities of BF_3 and BCl_3* . Spectrochim. Acta. A, (2013), 116, 136.

A. F. Silva, D. X. Soares, S. H. D. M. Faria, R. E. Basis set selection for the calculation of the IR fundamental intensities for 1,1- $C_2H_2F_2$ and F_2CO . J. Mol. Struct. (2012), 1009, 49.

A. F. Silva, J. V.da Silva, Jr., R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns. *QTAIM charge-charge flux-dipole flux interpretation of electronegativity and potential models of the fluorochloromethane mean dipole moment derivatives*, J. Phys. Chem. A. (2011), 115, 12572.

RESUMO

Título: APRIMORAMENTO DO MODELO QTAIM/CCFDF: COMO DESCREVER A VIBRAÇÃO DE MOLÉCULAS.

Autor: Arnaldo Fernandes da Silva Filho

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Palavras-Chave: Intensidades vibracionais, QTAIM, CCFDF, ligações de hidrogênio, CTCP.

No que diz respeito aos clorofluorometanos, os estiramentos e deformações C-F têm cargas atômicas que fornecem as contribuições dominantes para as intensidades IR totais, ainda que as suas interações com os fluxos de carga e de dipolo sejam importantes. A soma das contribuições de carga com essas interações permite estimativas muito precisas para as intensidades IR dos estiramentos C-F. Para os estiramentos e deformações C-H e C-Cl as contribuições de carga não são dominantes. Para os estiramentos e deformações C-H as contribuições de carga são diminuídas pelas contribuições fluxo de carga e fluxo de dipolo, bem como por suas interações. Isso é também o caso para o acetileno, que possui um dos hidrogênios mais ácidos entre todos os hidrocarbonetos. O fenômeno de transferência de carga - contrapolarização foi utilizado para determinar com precisão a intensidade de 30 vibrações (estiramentos e deformações C-H) para átomos de carbono hibridizados sp^3 e sp^2 . A carga de equilíbrio deve ser levada em consideração para descrever intensidades envolvendo hidrogênios ligados aos carbonos hibridizados sp , ainda que efeitos de transferência de carga – contrapolarização ainda sejam importantes. Para os complexos de ligação de hidrogênio, a diminuição do fluxo de carga causa um aumento na intensidade de absorção devido às interações entre termos cruzados. Para os estiramentos simétrico e antissimétrico para a água o fluxo de dipolo é determinante para o aumento de intensidade, porque os termos de carga e fluxo de carga se cancelam quase inteiramente com sua interação. As intensidades dos complexos podem ser representadas de maneira simplificada por contribuições CCFDF do hidrogênio “ponte”, responsável por maior parte das flutuações eletrônicas.

ABSTRACT

Title: IMPROVING THE QTAIM/CCFDF MODEL: DESCRIBING MOLECULAR VIBRATIONS

Author: Arnaldo Fernandes da Silva Filho

Advisor: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Keywords: Infrared intensities, QTAIM, CCFDF, hydrogen bonding, CTCP.

The C-F vibrations are dominated by charge contributions, although their interactions with the charge flux and dipole flux are important as well. The sum of the charge contributions with these interactions provide very precise estimates to the total intensities for the C-F stretches. For C-H and C-Cl vibrations the charge contributions are not dominant. The charge contributions are reduced by charge flux and dipole flux interactions. That is also the case for acetylene, which has one of the most acidic hydrogen atoms among all hydrocarbons. The charge transfer – counter polarization model was used to accurately determine the intensity of 30 vibrations ν (C-H stretches and bendings) for sp^3 and sp^2 hybridized carbon atoms. The charge contributions should be taken into account in order to describe the intensities of vibrations involving hydrogen atoms attached to sp hybridized carbon atoms, even though charge transfer – counter polarization effects are still important. For hydrogen bonded complexes, the decrease in charge flux causes an increase in absorption intensity due to the cross interactions terms. For the symmetric and antisymmetric stretches of water the dipole flux is crucial to the intensity increase, since the charge and charge flux terms cancel each other out almost entirely though their interaction term. The QTAIM results suggest that the intensities of water and HF trimers, dimers and monomers are very complex functions of electronic parameters, and these functions can be represented in a simplified manner by the CCFDF contributions of the “bridge” hydrogen, responsible for most of the electronic fluctuations.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. METODOLOGIA	5
2.1. Teoria	5
2.2. Detalhes Computacionais.....	10
2.2.1. Capítulo 1: Movimento	10
2.2.2. Capítulo 2: Mudança.....	14
2.2.3. Capítulo 3: Átomos e Ligações	14
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
3.1. Capítulo 1: Movimento.....	15
3.1.1. Quando o movimento importa.....	15
3.1.2. Estiramentos C-H.....	29
3.1.3. Deformações angulares C-H	31
3.1.4. Estiramentos C-F	32
3.1.5. Deformações angulares C-F	33
3.1.6. Estiramentos C-Cl.....	34
3.1.7. Deformações angulares C-Cl.....	35
3.1.8. Vibrações com ligações duplas.....	35
3.1.9. Outros vibrações.....	36
3.2. Capítulo 2: Mudança	37
3.2.1. O curioso caso do momento dipolar do CO	37
3.2.2. Os efeitos de função de base e tratamento eletrônico	39
3.2.3. O que acontece durante as vibrações	43

3.3. Capítulo 3: Átomos e Ligações.....	53
3.3.1. Átomos, ligações e intensidades.....	53
3.3.2. Monômero e dímero de água.....	55
3.3.3. Monômero e dímero de fluoreto de hidrogênio	64
3.3.4. Heterodímero $\text{HF} \cdots \text{H}_2\text{O}$	66
3.3.5. Trímero de água	67
4. CONCLUSÕES.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

CCFDF	Modelo Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo
QTAIM	Teoria Quântica e Átomos em Moléculas
MP2	Método de correlação eletrônica de Möller-Plesset perturbativo de segunda ordem
QCISD	Método de correlação eletrônica de interação de configurações quadrático, com excitações simples e duplas
CCSD(T)	Método de correlação eletrônica <i>coupled cluster</i> , com excitações simples e duplas. As excitações tripas são incluídas por perturbações
rms	Erro quadrático médio
u.a	Unidades atômicas
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
C	Contribuição de carga, da teoria CCFDF
CF	Contribuição de fluxo de carga, da teoria CCFDF
DF	Contribuição de fluxo de dipolo, da teoria CCFDF
PNNL	<i>Pacific Northwest National Laboratory</i> , Centro de Pesquisa
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> , Instituto de Ciências
FTIR	Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier
CCFO	Modelo Carga - Fluxo de Carga - <i>Overlap</i>
ECCF	Modelo Carga de Equilíbrio - Fluxo de Carga
NCP	Ponto crítico nuclear, na teoria QTAIM
NNA	Atrator não-nuclear, na teoria QTAIM

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores para as intensidades (em km.mol^{-1}) experimentais e calculadas diretamente das funções de onda e por parâmetros QTAIM/CCFDF.....	18
Tabela 2. Contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e suas interações para as intensidades fundamentais de absorção no infravermelho, calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF, em km.mol^{-1}	22
Tabela 3. Intensidades e frequências experimentais e calculadas nos níveis MP2 e QCISD, nos níveis 6-311++G(3d,3p) e cc-pVTZ, para os hidrocarbonetos.....	40
Tabela 4. Erro rms para todos os níveis empregados nos cálculos dos hidrocarbonetos, em km.mol^{-1}	42
Tabela 5. Contribuições CCFDF para as intensidades IV dos hidrocarbonetos, calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ. Para o C_2H_2 e C_3H_4 foi usada a combinação QCISD/6-311++G(3d, 3p).	44
Tabela 6. Soma das contribuições de fluxo de carga, fluxo de dipolo e sua interação, e carga – fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo. A soma das duas colunas e as intensidades totais calculados no nível QCISD/cc-pVTZ também estão inclusas.	50
Tabela 7. Intensidades IV fundamentais calculadas e experimentais para monômeros e dímeros de H_2O e HF.	56
Tabela 8. Contribuições para as projeções y e z do dímero (doador) e do monômero de água para as intensidades fundamentais e suas contribuições CCFDF no nível QCISD/cc-pVTZ.....	57
Tabela 9. Contribuição atômica para as intensidades de absorção fundamentais para o monômero e dímero de água (km.mol^{-1}) no nível QCISD/cc-pVTZ.	61
Tabela 10. Contribuições CCFDF do hidrogênio “ponte” para as intensidades fundamentais IV dos monômeros de água e fluoreto de hidrogênio e seus dímeros (e heterodímero) em km.mol^{-1} no nível QCISD/cc-pVTZ. Os valores são para os estiramentos simétricos.	62
Tabela 11. Contribuições CCFDF para as intensidades fundamentais IV do monômero de HF, seu dímero e o heterodímero com água (km.mol^{-1}) no nível QCISD/cc-pVTZ.....	65

Tabela 12. Informações vibracionais para o trímero de água calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ. Existem três coordenadas normais para cada vibração correspondente no monômero (além de outros modos de baixa frequência). Os valores experimentais quando disponíveis foram incluídos.	68
Tabela 13. Contribuições de Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo para as intensidades das vibrações fundamentais do trímero de água, calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ através de parâmetros QTAIM/CCFDF.	70
Tabela 14. Contribuições atômicas para as intensidades fundamentais dos três estiramentos simétricos do trímero de água, calculados no nível QCISD/cc-pVTZ, através de parâmetros QTAIM.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Superfícies de fluxo zero (limites atômicos) para o doador do dímero de água calculadas através do programa AIMAll, no nível QCISD/cc-pVTZ. Os pontos críticos estão marcados em verde, destacando-se o ponto crítico da ligação de hidrogênio.	16
Figura 2. Gráfico da soma dos termos de fluxo carga e fluxo de dipolo (CF+DF) vs. o dobro da interação fluxo de carga – fluxo de dipolo ($2 CF \times DF$).....	25
Figura 3. Gráfico da soma dos termos de carga, carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo ($C+2C \times CF+2C \times DF$) vs. as intensidades calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF.	26
Figura 4. Gráfico das contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e suas interações para as intensidades fundamentais IV para cada tipo de vibração, para todas as moléculas contidas nas Tabelas 1 e 2. A soma para a intensidade total também está inclusa. Deste modo, 80% dos resultados se encontram entre os limites inferiores e superiores das barras.	28
Figura 5. Diagrama esquemático das polaridades relativas das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para (a) o estiramento C-H no C_2H_2 , (b) deformação angular C-H no C_2H_2 , (c) estiramento antissimétrico C-F no F_2CO , (d) estiramento simétrico C-F no CH_3F , e (e) estiramento C-Cl no CH_3Cl	30
Figura 6. Gráfico de barras com a soma dos termos de carga, carga- fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo e as intensidades experimentais para os estiramentos C-F. Os números na abscissa correspondem à ordem das moléculas na Tabela 2.	33
Figura 7. Mapa de contorno da densidade eletrônica do CO, mostrando a magnitude da transferência de carga e polarização para os átomos de carbono e de oxigênio. Adaptado de a partir do programa AIMAll.	38
Figura 8. Intensidades obtidas teoricamente através dos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ vs. as intensidades experimentais para os clorofluorometanos.	41
Figura 9. Resultados estimados para o nível QCISD/cc-pVTZ, a partir do modelo linear (Equação 17), utilizando os níveis QCISD/6-311++G(3d,3p), MP2/cc-pVTZ e MP2/6-311++G(3d,3p).	43

Figura 10. Interação fluxo de carga – fluxo de dipolo vs a soma fluxo de carga + fluxo de dipolo, pra os quatro níveis de cálculo utilizados.....	47
Figura 11. Interação carga – fluxo de carga vs a interação carga - fluxo de dipolo, pra os quatro níveis de cálculo utilizados	49
Figura 12. Intensidades totais calculadas vs a termos que envolvem fluxos, pra os quatro níveis de cálculo utilizados.	52
Figura 13. Gráfico da importância das contribuições de carga e contribuições de fluxo para as intensidades totais calculadas, para hidrocarbonetos simples, no nível QCISD/cc-pVTZ.	53
Figura 14. Sistema Cartesiano de coordenadas e orientação para o monômero e dímero de água, cargas QCISD/cc-pVTZ QTAIM de equilíbrio e contribuições para a derivada do momento dipolar para as coordenadas normais de estiramento simétrico e assimétrico...	58
Figura 15. Gráfico de barras das componentes paralela e perpendicular do eixo principal C_{2v} do dímero e monômero de água para as intensidades fundamentais calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ através do modelo QTAIM/CCFDF. O hidrogênio diretamente envolvido na ligação de hidrogênio (“ponte”) está destacado, pois ele é capaz de representar quase todo o aumento de intensidade causado pela dimerização.	63
Figura 16. Sistema Cartesiano de coordenadas e orientação para o monômero e dímero de HF (e seu heterodímero com água), cargas QCISD/cc-pVTZ QTAIM de equilíbrio e contribuições para a derivada do momento dipolar para os estiramentos simétricos.....	64
Figura 17. a) Geometria otimizada e b) Geometria aproximada C_{3h} do trímero de água...	67
Figura 18. Coordenadas normais para os estiramentos simétricos do trímero de água.....	69
Figura 19. Peso mecânico vs. as contribuições e interações atômicas para intensidades para os átomos de hidrogênio envolvidos diretamente na ligação de hidrogênio, para o trímero de água.	73

1. INTRODUÇÃO

Uma molécula se encontra em movimento incessante. Quando tentamos descrever um fenômeno físico ou um sistema molecular nos preocupamos muito com seus componentes e esquecemos como a dinâmica os afeta. Medidas realizadas experimentalmente, até mesmo por equipamentos estados da arte, registram valores médios para estados termodinamicamente mais estáveis e suscetíveis a flutuações da Lei da distribuição de Boltzmann. Uma vez que efeitos dinâmicos determinam as propriedades registradas através de experimentação, a química teórica deve considerar o efeito da movimentação molecular sobre o que a constitui: átomos e ligações.

A interação entre a radiação eletromagnética e a matéria é base de diversas técnicas de análises químicas. Em especial, a espectroscopia na região do espectro infravermelho, tem o potencial de revelar informações sobre a estrutura eletrônica de moléculas. Entre as informações que podem ser extraídas de um espectro infravermelho temos: 1) frequências; 2) forma das bandas e 3) intensidades. As frequências e forma das bandas trazem informações relacionadas majoritariamente às forças de ligação e interações moleculares. Elas podem ser utilizadas em análises de moléculas orgânicas e complexos inorgânicos. Já as intensidades de um espectro infravermelho estão relacionadas com as variações na estrutura eletrônica molecular (movimentações), durante vibrações. Portanto, o fenômeno da interação entre a matéria e a radiação infravermelha pode ser usado para o estudo de sistemas químicos.

De maneira simples a absorção da radiação infravermelha ocorre devido a uma variação temporal do momento de dipolo elétrico, devido a uma vibração molecular. A variação do momento de dipolo deve ter a mesma frequência da radiação absorvida. Se a molécula apresentar atividade na região do infravermelho, deve-se estudar a possibilidade de utilizar essa interação como uma ferramenta analítica.

O interesse em se medir intensidades absolutas no espectro infravermelho oscilou historicamente. Entre 1950-1980^{1,2} houve a primeira onda de interesse, impulsionada pelo progresso da instrumentação para essas medidas, assim como métodos gráficos e numéricos para análise de dados. A segunda onda de interesse ocorreu entre 1990-

¹J. Heicklen, *Spectrochim. Acta A*, 1961, **17**, 201

²B. J. Schurin, *Chem. Phys.*, 1959, **30**, 1.

2000^{3,4} devido à preocupação generalizada em quantificar a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa e agressores à camada de ozônio. Após dois períodos de intermitente produtividade houve uma queda intensa no interesse em tais medidas. Recentemente dois centros de pesquisa: O *Pacific Northwest National Laboratory*⁵ (PNNL) e o *National Institute of Standards and Technology*⁶ (NIST) passaram a medir novamente intensidades de moléculas simples. O objetivo desses trabalhos é formar um banco de dados confiável para intensidades absolutas, utilizando metodologias e instrumentos modernos: Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (em inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). Esses dados também podem ser utilizados como base de comparação em estudos teóricos.

No entanto, a informação obtida a partir de experimentos para vibrações moleculares é pouco acessível a nível de estruturas eletrônicas. Suprindo esse empecilho, cálculos teóricos há algum tempo veem sendo amplamente utilizados de maneira complementar, muitas vezes solucionando problemas relacionados com sobreposição de bandas e algumas vezes até elucidando medidas experimentais incorretas^{7,8}. Ainda assim para efetivamente extrair informações úteis a partir de intensidades (a respeito de estruturas eletrônicas) não apenas cálculos robustos devem ser utilizados. As intensidades calculadas no infravermelho algumas vezes apresentam problemas de convergência⁷, e a concordância com resultados experimentais nem sempre melhora com o aumento da função de base e/ou tratamento de correlação eletrônica⁹.

Portanto, ao longo dos anos diversos modelos teóricos foram elaborados no intento de extrair o máximo da informação útil contida em espectros de absorção IR. Relativamente poucos grupos de pesquisa de fato investiram tempo e recursos para desenvolver tais modelos, mas diversos trabalhos floresceram desse esforço, de certa forma conjunto. Portanto a literatura inclui modelos de partição deveras úteis como, por exemplo, o Carga – Fluxo de Carga – *Overlap* (em inglês *Charge – Charge Flux – Overlap*,

³Z. Li, P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1994, **52**, 137.

⁴C. M. Roehl, D. Boglu, G. K. Moortgat, *Geophysical Research Letters*, 1995, **22**, 815.

⁵S.W. Sharpe, T. J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Rhoderick and P. A. Johnson, *Appl. Spect.*, 2004, **58** (12), 1452.

⁶NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 15b, August 2011, Editor: Russell D. Johnson III. <http://cccbdb.nist.gov/>

⁷A. F. Silva, D. X. Soares, S. H. D. M. Faria, R. R. Bruns, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1009**, 49.

⁸W. E. Richter, A. F. Silva, A. C. L. Pitoli, P. A. M. Vazquez, R. E. Bruns, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2013, **116**, 136.

⁹A. F. Silva, W. E. Richter, L. A. Terrabuio, R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 084306.

CCFO) de King¹⁰, precursor dos demais modelos mais recentes. Essa decomposição da derivada do momento dipolar possui dois termos de interpretação física acessível, enquanto o último, o *overlap*, deve-se à interferência quântica entre funções de base. O modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo (em inglês *Charge-Charge Flux-Dipole Flux*, CCFDF) desenvolvido¹¹ e aprimorado^{9,12} por nosso grupo de pesquisa utiliza cargas e momentos dipolares atômicos oriundos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas QTAIM (em inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules*). A inovação trazida por tal modelo é a inclusão do último termo, o fluxo de dipolo, que possui um evidente significado físico, substituindo o elusivo termo de *overlap*.

Outros grupos de pesquisa, paralelamente, focaram atenção no desenvolvimento de alternativas a tais propostas. Decius¹³ propôs o modelo Carga de Equilíbrio-Fluxo de Carga (em inglês, *Equilibrium Charge-Charge flux*, ECCF), que através de simetria molecular local torna possível eliminar o termo de fluxo de carga e obter medidas de cargas atômicas diretamente comparáveis àquelas obtidas a partir de intensidades experimentais. Estudos para agregados moderadamente maiores (até 30 moléculas) foram conduzidos através de outro modelo: Fluxo de Carga Intra - Intermoleculares (em inglês, *Intra - Intermolecular Charge Fluxes*) por Torii^{14,15} através de DFT e funções de base modestas, gerando resultados interessantes. Surpreendentemente momentos de dipolos calculados para agregados com cerca de 30 moléculas de água são capazes de reproduzir o momento de dipolo médio da água líquida, ampliando o potencial de modelos de partição para a aplicação em sistemas condensados. Tendo em mãos um modelo elegante e simples, procuram-se sistemas interessantes a estudar, assim como fenômenos a serem elucidados.

Pretende-se, portanto, nesta Tese de doutoramento descrever moléculas da maneira que as mesmas se comportam na natureza, em movimento. Isso deve ser feito através da observação de fenômenos altamente dependentes de fatores dinâmicos: as vibrações moleculares de clorofluorometanos. O segundo capítulo propõe uma mudança

¹⁰ W. T. King and G. B. Mast, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2521; W. T. King, G. B. Mast and P. P. Blanchette, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 4440.

¹¹ R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 2680

¹² A. F. Silva, W. E. Richter, H. G. C. Meneses, S. H. D. M. Faria, R. E. Bruns, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 8238.

¹³ J. C. Decius, *J. Mol. Spectrosc.*, 1975, **57**, 348.

¹⁴ H. Torii, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 13403.

¹⁵ H. Torii, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **114**, 2044.

no modelo que foi utilizado por nosso grupo de pesquisa por muitos anos, de maneira a alinhar melhor as observações naturais experimentais (para hidrocarbonetos) e as tentativas teóricas de reproduzi-las. Os componentes moleculares – ligações e átomos – serão tratados no terceiro capítulo, utilizando sistemas cujas ligações e átomos se comportam de maneira curiosa: as ligações de hidrogênio. Em todas as etapas o modelo QTAIM/CCFDF foi utilizado, devido ao fato de suas duas últimas parcelas, o fluxo de carga e o fluxo de dipolo, serem exatamente oriundas de movimentações atômicas e adequadas para descrever a espectroscopia no infravermelho.

2. METODOLOGIA

2.1. Teoria

A intensidade de absorção na região do infravermelho da k -ésima banda fundamental é proporcional à soma dos quadrados das componentes cartesianas x, y e z da derivada do momento dipolar molecular, com respeito àquela coordenada normal Q_k ,

Equação 1

$$A_k = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left[\left(\partial p_x / \partial Q_k \right)^2 + \left(\partial p_y / \partial Q_k \right)^2 + \left(\partial p_z / \partial Q_k \right)^2 \right]; k = 1, 2 \dots 3N - 6$$

Na Equação 1, N_A é a constante de Avogadro e c é a velocidade da luz no vácuo. A vibração para a maioria das moléculas com alguma simetria molecular é acompanhada por uma variação no momento dipolar restrita a apenas uma coordenada cartesiana $\sigma = x, y$ e z . No entanto se tratando das moléculas estudadas aqui, haveria mudança em pelo menos duas componentes Cartesianas devido à vibração. Admitindo o momento dipolar molecular representado por contribuições atômicas de cargas pontuais e momentos dipolares atômicos, de acordo com a Equação 2,

Equação 2

$$p_\sigma = \sum_{i=1}^N q_i \sigma_i + \sum_{i=1}^N m_{i,\sigma}$$

a derivada do momento dipolar, com respeito da k -ésima coordenada normal^{16,17} é,

¹⁶E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. Cross. *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, 1955.

¹⁷J. Overend. In: M. Davies (Ed.). *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, New York, 1963.

Equação 3

$$\partial p_{\sigma} / \partial Q_k = \sum_{i=1}^N q_i \partial \sigma_i / \partial Q_k + \sum_{i=1}^N \partial q_i / \partial Q_k \sigma_i + \sum_{i=1}^N \partial m_{i,\sigma} / \partial Q_k$$

onde i indica o átomo considerado. O primeiro termo, a contribuição de carga, $(\partial p_{\sigma} / \partial Q_k)_C$, é o somatório das cargas atômicas de equilíbrio multiplicadas pelas respectivas tendências de alteração da coordenada atômica σ , com a k -ésima coordenada normal. O segundo termo, a contribuição de fluxo de carga, $(\partial p_{\sigma} / \partial Q_k)_{CF}$, é o somatório das tendências de variação de carga multiplicadas pelas coordenadas cartesianas de equilíbrio. O último termo, o fluxo de dipolo $(\partial p_{\sigma} / \partial Q_k)_{DF}$, é simplesmente o somatório das derivadas da σ -ésima componente Cartesiana do momento dipolar atômico com respeito à k -ésima coordenada normal.

Dessa maneira o modelo QTAIM/CCFDF parte cada componente Cartesiana da derivada do momento dipolar molecular em contribuições de Carga (C), Fluxo de Carga (CF) e Fluxo de Dipolo (DF),

Equação 4

$$\partial p_{\sigma} / \partial Q_k = \left(\partial p_{\sigma} / \partial Q_k \right)_C + \left(\partial p_{\sigma} / \partial Q_k \right)_{CF} + \left(\partial p_{\sigma} / \partial Q_k \right)_{DF}$$

Substituindo a Equação 4 na Equação 1, as contribuições CCFDF para as intensidades de absorção na região infravermelha são,

Equação 5

$$A_k = \frac{N_A \pi}{3c^2} \sum_{\sigma=x}^z \left[\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_C^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF}^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF}^2 \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_C \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF} + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_C \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF} \right. \\ \left. + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF} \right]$$

Os três primeiros termos quadráticos representam as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para a k -ésima intensidade de absorção fundamental, e são sempre positivos. As demais três contribuições representam as interações entre os termos supramencionados e podem ser negativas ou positivas. Se as derivadas interagentes têm o mesmo sinal, o valor da interação é positivo e reforça a intensidade de absorção, mas se as derivadas têm sinais contrários o valor da interação é negativo e esse valor é subtraído da soma dos outros termos.

O somatório resultante do modelo de partição proposto sobre as três coordenadas cartesianas pode ser expresso como,

Equação 6

$$A_k = [A_k(CxC) + A_k(CFxCF) + A_k(DFxDF) + A_k(2CxCF) + A_k(2CxDF) + A_k(2CFxDF)]$$

Essa equação foi proposta pela primeira vez¹² e aplicada para um grupo teste de pequenas moléculas que incluíam hidrocarbonetos, clorofluorometanos, clorofluoroetilenos, haletos de carbonila e haletos de boro (Capítulo 1 desta Tese). Foi possível notar que os termos da Equação 6 variam de acordo com o tipo de vibração e grupo molecular, e que a informação relativa às cargas atômicas às vezes se encontra oclusa entre outros termos eletrônicos.

Rearranjando e agrupando os termos apropriados na Equação 3 é possível uma análise das contribuições CCFDF ainda mais profunda, de maneira que a parcela de cada átomo para a intensidade total de absorção é posta em evidência. A derivada do momento

dipolar molecular mostrada na Equação 3 pode ser dividida em três sortes de termos atômicos. O primeiro termo é associado com contribuições para esta derivada devido à tendência de alteração da coordenada σ do i -ésimo átomo com mudança no valor da coordenada normal Q_k , $q_i(\partial\sigma_i/\partial Q_k) = (\partial p_\sigma/\partial Q_k)_{C(i)}$. O terceiro termo fornece contribuições para a mesma derivada, devido à tendência de variação da componente σ do vetor momento dipolar do átomo i com alteração no valor da coordenada normal Q_k , $(\partial m_{i,\sigma}/\partial Q_k) = (\partial p_\sigma/\partial Q_k)_{DF(i)}$. O segundo termo foi deixado para o final, pois sua explicação é um tanto mais complexa. Essa derivada de carga pode ser transformada de coordenadas normais para coordenadas Cartesianas simplesmente utilizando elementos da matriz L ^{16,17}

Equação 7

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \right) \sigma_i = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{\alpha=x}^z \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial q_i}{\partial \alpha_j} \right) \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial Q_k} \right) \right] \sigma_i$$

Agrupando adequadamente os termos correspondentes aos deslocamentos do j -ésimo átomo em coordenadas cartesianas temos:

Equação 8

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \right) \sigma_i = \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x}^z \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial q_i}{\partial \alpha_j} \right) \sigma_i \right] \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial Q_k} \right) = (\partial p_\sigma / \partial Q_k)_{CF}$$

O termo contido em colchetes representa a tendência de mudança na componente σ do momento dipolar causada pela variação de todas as N cargas atômicas com o deslocamento de um j -ésimo átomo. Então utilizando um índice comum para representar os átomos, uma vez que cada soma nessas equações é feita sobre todos os átomos, e substituindo esses termos na Equação 5 temos as contribuições atômicas para a intensidade total,

Equação 9

$$A_k = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \sum_{\sigma=x}^z \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)} + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)} + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)} \right] \right\}^2$$

e

Equação 10

$$A_k = \sum_{\sigma=x}^z \left[\sum_{i=1}^N A_{k(i)}^{\sigma} + \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} A_{k(i,j)}^{\sigma} \right]$$

sendo

Equação 11

$$\begin{aligned} A_{K(i)}^{\sigma} = \frac{N_A \pi}{3c^2} & \left[\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)}^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)}^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)}^2 \right. \\ & + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)} + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)} \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)} \right] \end{aligned}$$

e

Equação 12

$$A_{k(i,j)}^{\sigma} = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left[2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(j)} + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(j)} \right. \\ + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(j)} + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(j)} \\ + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(j)} + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(j)} \\ + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{C(j)} + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{CF(j)} \\ \left. + 2 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(i)} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_k} \right)_{DF(j)} \right]$$

Finalmente, somando sobre as três coordenadas Cartesianas e utilizando a notação da Equação 6,

Equação 13

$$A_{k(i)} = [A_k(C_i x C_i) + A_k(CF_i x CF_i) + A_k(DF_i x DF_i) + A_k(2C_i x CF_i) + A_k(2C_i x DF_i) \\ + A_k(2CF_i x DF_i)]$$

e

Equação 14

$$A_{k(i,j)} = [A_k(2C_i x C_j) + A_k(2C_i x CF_j) + A_k(2C_i x DF_j) + A_k(2CF_i x C_j) + A_k(2CF_i x CF_j) \\ + A_k(2CF_i x DF_j) + A_k(2DF_i x C_j) + A_k(2DF_i x CF_j) + A_k(2DF_i x DF_j)]$$

onde os sub-índices representam os átomos.

2.2. Detalhes Computacionais

2.2.1. Capítulo 1: Movimento

Para escolher as medidas experimentais que possuem precisão e exatidão suficientes para a comparação com os resultados calculados três critérios de qualidade foram usados: 1) As intensidades deveriam ter sido medidas para todas as bandas

fundamentais da molécula 2) as estimativas de erros originados de desvios da lei de Beer deveriam estar incluídas 3) no caso de moléculas contendo átomos de hidrogênio as intensidades das bandas e as estimativas desses erros deveriam ser medidas para pelo menos dois isotopômeros. Para cloro- e fluorometanos, a intensidade isotopomérica permite controle da qualidade dos dados medidos através da regra da soma de intensidade G^{18} , ou pela propriedade de invariância isotópica dos elementos do tensor polar atômico^{19,20}. Os dados relativos ao metano foram retirados de quatro estudos experimentais diferentes^{1,21,22,23}. Os dados relativos ao fluoreto de metila são de Overend e colaboradores²⁴, enquanto os relativos ao fluoreto de metileno são de Kondo et al²⁵. As intensidades do fluorofórmio foram medidas por Kim e King²⁶. Os valores do tetrafluorometano são médias de medidas feitas por três grupos de pesquisadores^{22,2,4}. Os valores para o cloreto de metila são médias de medidas feitas por Russell et al.²⁴, Dickson et al.²⁷ e Saeki e colaboradores²⁸. Para o cloreto de metileno os valores foram medidos por Saeki e colaboradores²⁹, enquanto os dados relativos ao clorofórmio são médias de resultados obtidos por dois grupos de pesquisa.^{30,31} Para o tetracloreto de carbono, os resultados foram obtidos da referência 30. Valores médios de diversas referências foram utilizados para CF_3Cl ^{20,32}, CF_2Cl_2 ^{33,34,35} e $CFCl_3$ ^{32,33,36,37,38}.

Os valores de intensidade do acetileno foram medidos por três grupos de pesquisa^{39,40,41} enquanto que para etileno^{42,43} e metil-acetileno^{44,45} foram utilizadas duas

¹⁸B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 977.

¹⁹J. F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1961, **A57**, 81.

²⁰W. B. Person, S. K. Rudys, J. H. Newton, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2525.

²¹J. H. G. Bode, W. M. A. Smit, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 198.

²²S. Saeki, M. Mizuno, K. Kondo, *Spectrochim. Acta A*, 1976, **32**, 403.

²³K. Kim, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1987, **37**, 107.

²⁴J. W. Russell, C. D. Needham, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 3383.

²⁵S. Kondo, T. Nakanaga, S. Saeki, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 5409.

²⁶K. Kim, W. T. King, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 5591.

²⁷A. D. Dickson, I. M. Mills, Jr., B. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 445.

²⁸S. Kondo, Y. Koga, T. Nakanaga, S. Saeki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1983, **56**, 416.

²⁹S. Saeki, K. Tanabe, *Spectrochim. Acta A*, 1969, **25**, 1325.

³⁰K. Tanabe, S. Saeki, *Spectrochim. Acta A*, 1970, **26**, 1469.

³¹K. Kim, W. T. King, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 978.

³²W. G. Golden, D. Horner, J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 964.

³³P. Varanasi, F. K. Ko, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1977, **17**, 385.

³⁴P. Varanasi, S. Chudmani, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1988, **39**, 193.

³⁵J. Morcillo, L. J. Zamarano, J. M. V. Heredia, *Spectrochim. Acta A*, 1966, **22**, 1969.

³⁶Z. Li, P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1994, **52**, 137.

³⁷R. Names, P. M. Silvaggio, R. W. Boese, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1980, **23**, 211.

³⁸A. Goldman, F. S. Bonomo, D. G. Murcay, *Ap. Opt.*, 1976, **15**, 2305.

³⁹D. F. Eggers, R. Rollefson, B. S. Schurin, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1595.

⁴⁰K. Kim, W. T. King, *J. Mol. Struct.*, 1979, **57**, 201.

⁴¹T. Koops, W. M. A. Smit, T. Visser, *J. Mol. Struct.*, 1984, **112**, 285.

fontes cada. etano⁴⁶, aleno⁴⁷ e ciclopropano⁴⁸ tiveram suas intensidades medidas por apenas um laboratório cada. As intensidades experimentais do F₂CO, Cl₂CO, F₂CS e Cl₂CS foram obtidas a partir das referências 49 e 50. As referências experimentais do BF₃ foram obtidas por McKean⁵¹.

Cálculos para estruturas eletrônicas foram realizados através do programa GAUSSIAN03⁵² numa estação AMD 64 Opteron. As intensidades de absorção foram obtidas em diversos níveis dependendo do grupo molecular estudado, nessa etapa também sendo geradas as matrizes Hessianas. O programa MORPHY98⁵³ foi responsável pelos cálculos das cargas e dipolos atômicos QTAIM. Essas quantidades foram utilizadas para a obtenção das derivadas do momento dipolar molecular, realizadas numericamente pelo programa PLACZEK⁵⁴, assim como as respectivas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. As componentes Cartesianas σ para as derivadas de carga de dipolo de um determinado átomo i , com relação ao deslocamento de outro átomo j são numericamente calculadas pelo programa PLACZEK, utilizado as Equações:

Equações 15

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_j} = \frac{q_i^{(+)} - q_i^{(-)}}{2\Delta\sigma} \quad \text{e} \quad \frac{\partial m_{i,\sigma}}{\partial r_j} = \frac{m_{i,\sigma}^{(+)} - m_{i,\sigma}^{(-)}}{2\Delta\sigma}$$

(a)
(b)

⁴²R. C. Golike, I. M. Mills, W. B. Person, Jr., B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 1266.

⁴³T. Nakanaga, S. Kondo, S. Saeki, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 2471.

⁴⁴J. H. G. Bode, W. M. A. Smit, T. Visser, H. D. Verkruijsse, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 6560.

⁴⁵S. Kondo, Y. Koga, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 4022.

⁴⁶I. M. Nyquist, I. M. Mills, W. B. Person, Jr., B. L. Crawford, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 552.

⁴⁷Y. Koga, S. Kondo, T. Nakanaga, S. Saeki, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 2404.

⁴⁸I. W. Levin, R. A. R. Pearce, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, 2196.

⁴⁹M. J. Hopper, J. W. Russell, and J. Overend, *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 3765.

⁵⁰M. J. Hopper, J. W. Russell, and J. Overend, *Spectrochim Acta* 1972, **28A**, 1215.

⁵¹D. C. McKean, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24(5)**, 1002

⁵²GAUSSIAN03, Revision D.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

⁵³MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, UMIST, Manchester, England, EU 1998.

⁵⁴S. H. D. M. Faria, J. V. da Silva Jr., R. L. A. Haiduke, L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez, R. E. Bruns, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 7870.

As Equações 15a e 15b ainda passam por uma transformação de coordenadas (Cartesianas → Normais) para que sejam utilizadas no segundo e terceiro termos da Equação 3, como já descrito em trabalhos anteriores^{11,12}.

Os níveis de tratamento de correlação eletrônica e conjuntos de base foram escolhidos com base no acordo mais preciso com as intensidades experimentais. Para os difluoro- e dicloroetilenos, moléculas X_2CY e o BF_3 um estudo sistemático foi realizado com mais de 20 conjuntos de base, incluindo as bases k-nlmG de Pople⁵⁵ e conjuntos de base de Dunning⁵⁵. Os métodos de tratamento de correlação eletrônica MP2⁵⁶ e QCISD⁵⁷ foram empregados. Trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa⁵⁸ mostraram que os clorofluorometanos, C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 têm suas intensidades fundamentais no infravermelho melhor descritas por uma combinação do método QCISD e o conjunto de base cc-pVTZ. Considerando todas as moléculas dessa etapa, 75% delas têm resultados mais precisos através do método QCISD, ainda que com diferentes conjuntos de base. Além disso, o programa MORPHY98 obtém erros de integração menores (cerca de 10^{-4} e) para densidades eletrônicas através do método QCISD, em comparação com os resultados obtidos no nível MP2. Por essas razões, apenas os resultados obtidos pelo método QCISD foram utilizados nessa etapa. Em apenas dois casos o conjunto de base que resulta no menor erro não foi usado. Para trans- $C_2H_2F_2$ foi encontrado o melhor acordo com o experimento através da função de base 6-31G(2d,2p), mas um erro na obtenção da superfície atômica proibiu a avaliação dos parâmetros QTAIM através da mesma. Para esta molécula, o segundo melhor conjunto de base, 6-31G(3d, 3p), foi utilizado. Para a molécula C_2H_2 , ocorreu um problema semelhante (na verdade, um atrator não nuclear foi encontrado) quando se utilizou o conjunto de base mais preciso, cc-pVTZ, por isso ele foi substituído pela base 6-311++G(3d,3p). Para os cálculos QTAIM do difluoro e dicloroetileno, integração não automática foi utilizada, com os parâmetros de integração tais quais: tn1 = 90; tn2 = 30; tn3 = 50; tn4 = 70; tn5 = 50; tn6 = 80; tn7 = 10^{-08} , tn8 = 3; u1 = 0,2; u2 = 0,5; u3 = 15; u4 = 0,4; w1 = 0,1 e w2 = 20. Todos os outros parâmetros padrão de integração foram utilizados. Integração automática foi aplicada para

⁵⁵F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, 2nd Ed. 2007

⁵⁶A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc. New York, 1982.

⁵⁷J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 5968.

⁵⁸J. V. da Silva, Jr., L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez, R. E. Bruns, *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, **110**(11), 2029.

as moléculas restantes, mas as cargas e dipolos dos átomos centrais foram corrigidos conforme descrito na referência⁵⁹.

2.2.2. Capítulo 2: Mudança

As geometrias moleculares dos hidrocarbonetos foram otimizadas nos níveis de tratamento de correlação eletrônica MP2 e QCISD , com ambos os conjuntos de base 6-311++G(3d,3p) e cc-pVTZ . As intensidades e frequências no infravermelho foram calculadas nos mesmo níveis, a partir das geometrias otimizadas. Os multipolos AIM foram calculados com o programa MORPHY98, e as contribuições CCFDF como programa PLACZEK, nos mesmos níveis anteriores. As referências de intensidade experimentais utilizadas para comparação com os resultados teóricos seguiram os mesmos critérios descritos para os clorofluorometanos. As intensidades experimentais selecionadas, e as suas estimativas de erro, estão contidas nas Tabelas 1 e 3.

2.2.3. Capítulo 3: Átomos e Ligações

Os programas utilizados nessa etapa, e nas etapas subsequentes, foram os mesmos já descritos na secção anterior. As geometrias de todos os monômeros e dímeros foram otimizadas a partir de coordenadas internas experimentais^{60,61,62,63,64,65} sempre que disponíveis. O nível de correlação eletrônica QCISD com as funções de base cc-pVXZ (X=D,T,Q) e o nível de correlação CCSD(T) e base cc-pVQZ-mod foram utilizados para gerar as funções de onda que seriam utilizadas em todos os cálculos subsequentes. No entanto, para o trímero de água somente a combinação QCISD/cc-pVTZ foi utilizada. O conjunto de base cc-pVQZ-mod foi obtido através da remoção da função de onda com o maior momento angular para cada átomo.

⁵⁹A. F. Silva, J. S. Jr Viçozo, R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 12572.

⁶⁰T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 492.

⁶¹T. R. Dyke, M. Mack, J. S. Meunter, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 498.

⁶²B. J. Howard, T. R. Dyke, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 5417.

⁶³H. S. Gutowsky, C. Chuang, J. D. Keem, T. D. Klots, T. J. Emilsson, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 2070.

⁶⁴J. W. Bevan, Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *Proc. Royal Soc. A*, 1980 **372**, 441.

⁶⁵Z. Kisiel, A. C. Legon, D. J. Millen, S. C. Rogers, *Proc. Royal Soc. A*, 1987 **381**, 419..

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Capítulo 1: Movimento

3.1.1. Quando o movimento importa

A obtenção de informações relativas às cargas atômicas é altamente desejada por químicos para aplicações em diversas áreas do conhecimento. Tal conhecimento pode colaborar para o entendimento de propriedades moleculares, assim como também pode reger mecanismos reacionais. No entanto, a ausência de um operador quântico para a obtenção de cargas atômicas motivou pesquisadores a buscarem alternativas para a descrição da distribuição eletrônica ao redor de um núcleo. Um dos modelos mais bem sucedidos, a partição atômica de fluxo zero proposta pelo falecido Professor Richard Bader, em Teoria Quântica de Átomos em Moléculas^{66,67} (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM), é criteriosa e consistente, além de ser capaz de reproduzir fenômenos naturais e possuir um significado físico intuitivo. O modelo do Professor Bader utiliza de Primeiros Princípios para definir fronteiras atômicas a partir de densidades eletrônicas e gradientes. Os gradientes $\Delta\rho_r$ obtidos através das densidades eletrônicas geram linhas (campo vetor gradiente) atraídas ao núcleo constituindo um volume determinado (Figura 1).

⁶⁶ R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carrol, P. J. MacDougall, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 1142.

⁶⁷ R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990.

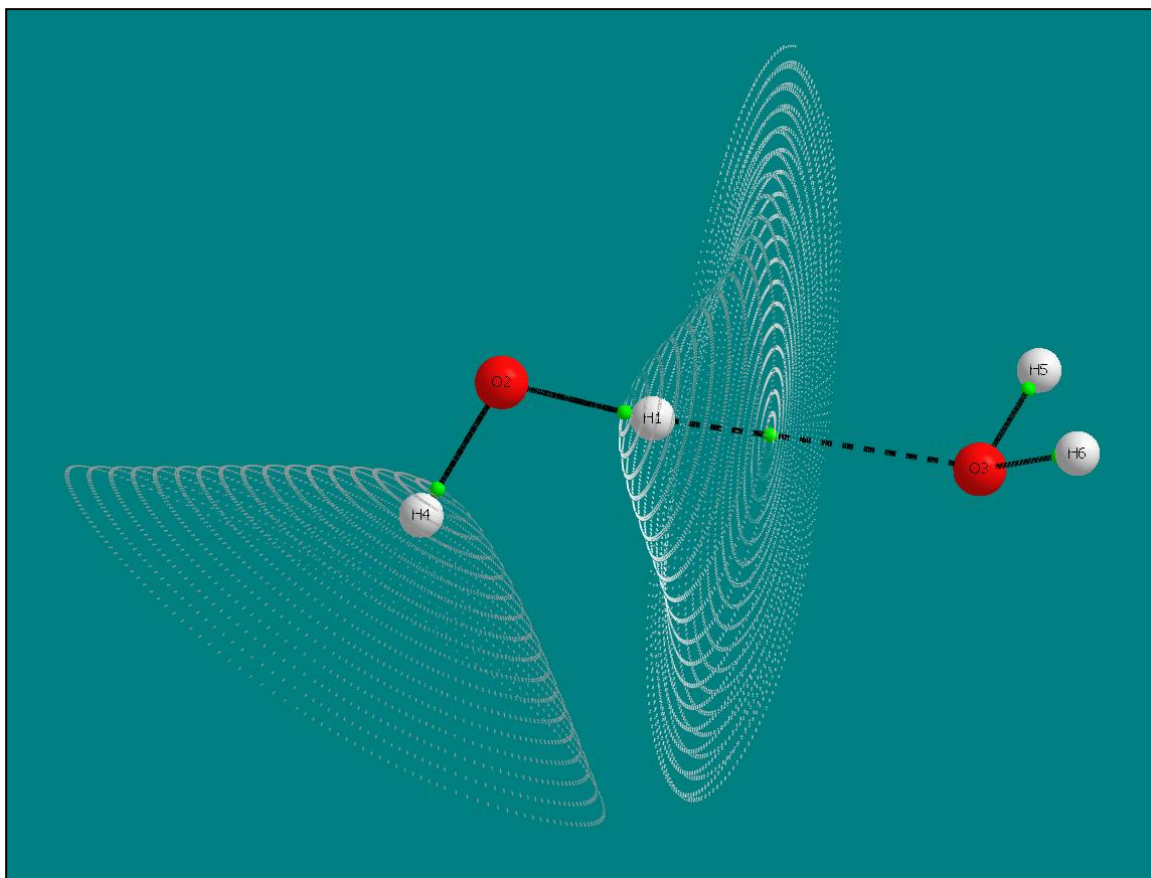


Figura 1. Superfícies de fluxo zero (limites atômicos) para o doador do dímero de água calculadas através do programa AIMAll, no nível QCISD/cc-pVTZ. Os pontos críticos estão marcados em verde, destacando-se o ponto crítico da ligação de hidrogênio.

As superfícies interatômicas são claramente discerníveis enquanto o limite externo de um átomo é delimitado por uma superfície de densidade eletrônica constante, tal qual $\rho = 0,001 \text{ u.a.}$ Nesse limite, 99% da carga eletrônica é contabilizada no volume atômico, sendo que a soma de toda a carga para todos os átomos é nula. Adicionalmente, a densidade eletrônica desta teoria também é compatível com cálculos *ab initio*, DFT e também aqueles obtidos experimentalmente por difração eletrônica ou cristalografia de raios-x. As expressões para os multipolos (principalmente as cargas de fluxo zero e dipolos atômicos) podem ser consultados em diversas referências^{8,9,12}.

No entanto, como já mencionado, uma molécula se encontra em movimento incessante, no qual vibrações moleculares desempenham um papel fundamental na distribuição eletrônica molecular. Esse fator deve ser considerado, portanto, em um

modelo completo, que deve considerar fatores adicionais à cargas estáticas descritas pelas cargas de fluxo zero.

Nesse contexto, intensidades fundamentais no infravermelho foram utilizadas como sondas sensíveis para tais estruturas eletrônicas moleculares ao longo dos anos. Desde os modelos mais simples até os mais modernos, designar cargas atômicas consiste em atribuir cargas líquidas para todos os átomos em uma molécula. Intensidades no infravermelho contêm informações relativas às mudanças em estruturas eletrônicas durante vibrações, e por isso têm sido, muitas vezes, comparadas e correlacionadas com cargas atômicas. Se contribuições dinâmicas para as intensidades são pequenas em relação à contribuição de carga, esperam-se grandes correlações entre as intensidades de absorção no infravermelho e as cargas atômicas.

Levando em consideração a importância da dinâmica para uma descrição eletrônica realista de uma molécula e para a espectroscopia no infravermelho, resta a pergunta: Quanta informação relativa às cargas atômicas estáticas pode ser extraída de um espectro IV? Como vibrações de diferentes polaridades são ponderadas entre contribuições estáticas e dinâmicas? Portanto, é o objetivo deste capítulo da Tese investigar a importância relativa das contribuições estáticas e dinâmicas para as intensidades das bandas fundamentais de absorção no infravermelho, através do uso do modelo QTAIM/CCFDF. Para esse fim, apenas moléculas para as quais todas as intensidades fundamentais foram medidas experimentalmente foram escolhidas, e os níveis quânticos escolhidos foram aqueles que fornecem os melhores resultados de intensidade comparados com as medidas experimentais. As moléculas incluídas foram: acetileno, etileno e etano (hidrocarbonetos) os clorofluorometanos, moléculas X_2CY ($X = F, Cl$; $Y = O, S$), difluoro- e dicloroetilenos, e BF_3 , uma molécula deficiente em elétrons.

A Tabela 1 apresenta as intensidades fundamentais experimentais, teóricas calculadas diretamente a partir das funções de onda pelo programa GAUSSIAN03 e calculadas utilizando o modelo QTAIM/CCFDF. O acordo entre as intensidades experimentais e as calculadas a partir das funções de onda é excelente, com um erro rms de $11,4 \text{ km mol}^{-1}$. Além disso, as intensidades calculadas usando as contribuições CCFDF (Equações 5 e 6) têm um erro rms de apenas $5,0 \text{ km mol}^{-1}$ quando comparadas às calculadas diretamente das funções de onda.

Tabela 1. Valores para as intensidades (em km.mol^{-1}) experimentais e calculadas diretamente das funções de onda e por parâmetros QTAIM/CCFDF.

		Q_k	ν_j (cm ⁻¹)	Exp.	Calc. A_k (km/mol)	CCFDF	Função de base
cis-C ₂ H ₂ F ₂							
A ₁	ν C-H	Q ₁	3135	3,7	10,3	10,8	6-31G(2d,2p)
	ν C=C	Q ₂	1714	42,0	38,3	37,6	
	δ C-H	Q ₃	1263	29,4	26,4	25,6	
	ν C-F	Q ₄	1009	50,7	58,0	58,5	
	δ C-F	Q ₅	239	1,8	2,4	2,4	
B ₁	ν C-H	Q ₈	3122	3,7	0,9	0,9	
	δ C-H	Q ₉	1375	20,0	24,2	18,3	
	ν C-F	Q ₁₀	1130	84,9	94,1	99,8	
	δ C-H	Q ₁₁	768	25,4	26,9	30,7	
B ₂	δ C-F	Q ₁₂	755	34,3	27,7	28,9	
trans-C ₂ H ₂ F ₂							
A _u	δ C-H	Q ₆	873	56,7	53,3	51,0	6-31G(3d,3p)
	δ C-F	Q ₇	325	12,7	13,8	23,7	
B _u	ν C-H	Q ₉	3116	9,5	10,8	3,2	
	δ C-H	Q ₁₀	1274	14,7	32,9	10,4	
	ν C-F	Q ₁₁	1160	217,7	257,8	214,3	
	δ C-F	Q ₁₂	338	1,5	5,7	5,0	
1,1-C ₂ H ₂ F ₂							
A ₁	ν C-H	Q ₁	3070	42,2	3,7	3,5	6-31G(2d,2p)
	ν C=C	Q ₂	1728	216,0	223,3	214,8	
	δ C-H	Q ₃	1360	0,0	4,0	2,5	
	ν C-F	Q ₄	926	64,8	64,9	62,8	
	δ C-F	Q ₅	550	5,1	4,4	4,0	
B ₁	ν C-H	Q ₇	3154	8,6	0,0	0,0	
	ν C-F	Q ₈	1302	190,1	189,0	177,5	
	δ C-H	Q ₉	955	23,5	17,0	15,5	
	δ C-F	Q ₁₀	438	0,6	1,3	1,5	
B ₂	δ C-H	Q ₁₁	803	60,3	60,3	59,8	
	δ C-F	Q ₁₂	611	0,3	2,0	4,3	
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂							
A ₁	ν C-H	Q ₁	3077	-	2,5	3,1	6-31G(3d,3p)
	ν C=C	Q ₂	1587	26,5	24,7	30,8	
	δ C-H	Q ₃	1179	0,1	0,2	0,4	
	ν C-Cl	Q ₄	714	18,4	17,8	18,0	
	δ C-Cl	Q ₅	173	0,1	0,4	0,1	
B ₁	ν C-H	Q ₈	3087	10,7	10,2	7,3	
	δ C-H	Q ₉	1303	19,7	26,9	7,1	
	ν C-Cl	Q ₁₀	857	57,2	58,6	64,5	
	δ C-Cl	Q ₁₁	571	5,5	5,6	5,8	
B ₂		Q ₁₂	697	37,6	41,1	38,8	
trans-C ₂ H ₂ Cl ₂							
A _u	δ C-H	Q ₆	895	48,5	42,9	32,1	6-31G(3d,3p)
	δ C-Cl	Q ₇	226	0,5	0,5	0,2	
B _u	ν C-H	Q ₉	3090	11,3	12,2	12,2	
	δ C-H	Q ₁₀	1200	16,9	21,6	18,5	
	ν C-Cl	Q ₁₁	817	94,7	101,5	95,3	

	δ C-Cl	Q ₁₂	245	0,1	3,8	7,9	
F ₂ CO							
A ₁	ν C=O	Q ₁	1928	381,7	391,2	391,2	
	ν C-F	Q ₂	965	56,4	48,5	48,6	
	δ F-C-F	Q ₃	584	5,2	4,9	4,8	6-31g(2d,2p)
B ₁	ν C-F	Q ₄	1249	370,8	362,0	362,1	
	δ O=C-F	Q ₅	626	7,0	8,0	8,1	
B ₂	δ O=C-F	Q ₆	774	30,6	35,6	35,8	
Cl ₂ CS							
A ₁	ν C=S	Q ₁	1137	210,8	199,9	199,8	
	ν C-Cl	Q ₂	505	13,80	16,40	16,30	D95
	δ Cl-C-Cl	Q ₃	220	0,0	0,5	0,6	
B ₁	ν C-Cl	Q ₄	816	162,9	191,7	192,2	
	δ S=C-Cl	Q ₅	284	0,3	0,1	0,1	
B ₂	δ S=C-Cl	Q ₆	473	2,4	1,2	1,2	
Cl ₂ CO							
A ₁	ν C=O	Q ₁	1827	245,3	261,3	261,3	
	ν C-Cl	Q ₂	567	14,5	18,2	18,2	
	δ Cl-C-Cl	Q ₃	285	0,1	0,2	0,2	4-31G
B ₁	ν C-Cl	Q ₄	850	376,5	406,1	406,1	
	δ O=C-Cl	Q ₅	440	0,2	1,2	1,2	
B ₂	δ O=C-Cl	Q ₆	580	4,9	12,2	12,2	
F ₂ CS							
A ₁	ν C=S	Q ₁	1368	390,4	393,7	393,4	
	ν C-F	Q ₂	787	8,9	3,7	3,7	
	δ F-C-F	Q ₃	526	6,7	8,0	8,0	4-31G
B ₁	ν C-F	Q ₄	1189	201,5	207,0	206,8	
	δ S=C-F	Q ₅	417	0,3	2,6	2,6	
B ₂	δ S=C-F	Q ₆	622	1,3	8,1	8,1	
BF ₃							
A ₂ ''	δ B-F	Q ₂	720	74,4	94,3	95,4	
E'	ν B-F	Q ₃ ^a	1505	368,5	374,8	376,6	6-31G(2d,2p)
	δ B-F	Q ₄ ^a	482	10,7	11,4	11,6	
CH ₄							
T ₂	ν C-F	Q ₃ ^b	3019	22,5	23,2	23,1	cc-pVTZ
	δ H-C-H	Q ₄ ^b	1311	11,2	10,2	10,0	
CH ₃ F							
A ₁	ν C-H	Q ₁	3031	24,7	29,3	29,3	
	δ H-C-H	Q ₂	1490	0,9	3,1	3,1	
	ν C-F	Q ₃	1059	95,0	99,3	99,2	cc-pVTZ
E	ν C-H	Q ₄ ^a	3132	30,5	35,3	33,1	
	δ H-C-H	Q ₅ ^a	1498	4,4	2,7	2,7	
		Q ₆ ^a	1206	1,3	1,6	1,5	
CH ₂ F ₂							
A ₁	ν C-H	Q ₁	2948	26,7	43,8	43,7	
	δ H-C-H	Q ₂	1508	0,0	1,4	1,5	
	ν C-F	Q ₃	1111	60,7	101,2	101,1	cc-pVTZ
	δ F-C-F	Q ₄	528	4,9	5,3	5,3	
B ₁	ν C-H	Q ₆	3014	41,6	40,9	40,7	
	δ H-C-H	Q ₇	1178	4,5	21,0	20,9	

B ₂	δ H-C-H ν C-F	Q ₈ Q ₉	1435 1090	10,5 269,1	23,3 227,9	23,3 227,7	
CHF ₃ A ₁	ν C-H ν C-F	Q ₁ Q ₂	3035 1141	27,4 129,0	35,1 103,8	35,0 103,7	cc-pVTZ
E	δ F-C-F	Q ₃	700	14,0	14,7	14,7	
	δ H-C-F	Q ₄ ^a	1378	45,0	65,3	65,3	
	ν C-F	Q ₅ ^a	1157	262,5	264,9	264,7	
	δ F-C-F	Q ₆ ^a	508	2,5	3,0	3,0	
CF ₄ T ₂	ν C-F δ F-C-F	Q ₃ ^b Q ₄ ^b	1298 632	414,6 4,3	406,7 5,8	406,5 5,8	cc-pVTZ
CH ₃ Cl A ₁	ν C-H δ H-C-H	Q ₁ Q ₂	2967 1355	19,40 7,6	23,30 13,7	23,31 13,7	cc-pVTZ
E	ν C-Cl	Q ₃	732	23,4	24,3	24,2	
	ν C-H	Q ₄ ^a	3042	5,1	6,0	5,9	
	δ H-C-H	Q ₅ ^a	1455	5,9	4,9	4,9	
		Q ₆ ^a	1015	2,0	2,1	2,1	
CH ₂ Cl ₂ A ₁	ν C-H δ H-C-H	Q ₁ Q ₂	3137 1430	6,9 0,6	8,2 0,0	8,2 0,0	cc-pVTZ
B ₁	ν C-Cl	Q ₃	714	8,0	12,4	12,4	
	δ Cl-C-Cl	Q ₄	282	0,6	0,5	0,5	
	ν C-H	Q ₆	3195	0,0	0,1	0,1	
		Q ₇	896	1,2	0,9	0,9	
B ₂	δ H-C-H ν C-Cl	Q ₈ Q ₉	1268 757	26,2 95,0	42,6 117,6	42,5 117,5	
CHCl ₃ A ₁	ν C-H ν C-Cl	Q ₁ Q ₂	3034 678	0,3 4,4	0,0 5,3	0,0 5,3	cc-pVTZ
E	δ Cl-C-Cl	Q ₃	366	0,5	0,4	0,4	
	δ H-C-Cl	Q ₄ ^a	1219	15,4	23,5	23,5	
	ν C-Cl	Q ₅ ^a	773	111,2	132,1	131,9	
		Q ₆ ^a	262	0,1	0,2	0,1	
CCl ₄ T ₂	ν C-Cl δ Cl-C-Cl	Q ₃ ^b Q ₄ ^b	793 310	107,3 0,1	137,5 0,0	137,4 0,0	cc-pVTZ
CClF ₃ A ₁	ν C-F ν C-Cl	Q ₁ Q ₂	1109 785	493,9 31,5	473,4 34,3	470,9 34,3	cc-pVTZ
E	δ F-C-F	Q ₃	476	0,0	0,0	0,0	
	ν C-F	Q ₄ ^a	1212	296,8	293,8	293,6	
	δ F-C-F	Q ₅ ^a	562	1,7	2,5	2,5	
	δ Cl-C-F	Q ₆ ^a	348	0,0	0,1	0,0	
CCl ₂ F ₂ A ₁	ν C-F ν C-Cl	Q ₁ Q ₂	1095 475	284,3 0,1	293,3 0,0	293,1 0,0	cc-pVTZ
	δ Cl-C-Cl	Q ₃	665	12,3	11,5	11,5	
	δ Cl-C-Cl	Q ₄	261	2,6	0,0	0,0	

B ₁	v C-F	Q ₆	1152	183,3	211,6	211,5	
	δ F-C-F	Q ₇	432	0,1	0,5	0,5	
B ₂	δ F-C-F	Q ₈	442	0,2	0,1	0,1	
	v C-Cl	Q ₉	915	324,8	375,2	375,0	
CCl ₃ F							
A ₁	v C-F	Q ₁	1085	158,0	179,3	179,3	
	v C-Cl	Q ₂	539	1,1	1,5	1,5	
	δ Cl-C-Cl	Q ₃	347	0,3	0,0	0,0	cc-pVTZ
E	v C-Cl	Q ₄ ^a	846	197,3	234,4	234,2	
	δ F-C-Cl	Q ₅ ^a	384	0,1	0,0	0,1	
	δ Cl-C-Cl	Q ₆ ^a	243	0,0	0,0	0,0	
C ₂ H ₂							
Σ _u	CH str	Q ₃	3282	70,2	84,7	89,7	6-311++G(3d,3p)
Π _u	CH bend	Q ₅ ^a	730	88,5	90,8	78,8	
C ₂ H ₄							
b _{1u}	CH ₂ str	Q ₇	2990	13,9	13,4	12,0	
	CH ₂ scis	Q ₉	1444	10,1	8,6	8,8	
b _{2u}	CH ₂ str	Q ₁₀	3106	25,50	20,57	21,60	cc-pVTZ
	CH ₂ rock	Q ₁₁	810	0,3	0,0	0,2	
b _{3u}	CH ₂ wag	Q ₁₂	949	82,1	91,1	89,2	
C ₂ H ₆							
A _{2u}	CH ₂ str	Q ₅	2915	47,8	53,3	56,0	
	CH ₂ def	Q ₆	1379	4,0	0,7	1,5	
E _u	CH ₂ str	Q ₇ ^a	2996	61,6	62,4	61,5	cc-pVTZ
	CH ₂ rock	Q ₈ ^a	822	3,1	2,7	5,3	
	CH ₂ def	Q ₉ ^a	1472	6,7	7,4	3,8	

a) Duplamente degenerado. b) triplamente degenerado.

A Tabela 2 apresenta as contribuições CCFDF (Equações 5 e 6), bem como suas interações agrupadas de acordo com o tipo de vibração. Uma análise exploratória dos dados, utilizando técnicas uni- e multivariadas foi realizada. Foram particularmente informativas as correlações e análises de componentes principais. Uma grande porcentagem da variância dos dados pode ser descrita por uma forte correlação negativa entre a interação fluxo de carga - fluxo de dipolo, com a soma das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo. Essa correlação é mostrada na Figura 2, onde a interação fluxo de carga - fluxo de dipolo é plotada vs. a soma dos fluxos de carga e dipolo, para todas as moléculas das Tabelas 1 e 2

Tabela 2. Contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e suas interações para as intensidades fundamentais de absorção no infravermelho, calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF, em km.mol⁻¹.

	Molécula	Q_k	C^2	CF^2	DF^2	2CxCF	2CxDF	2CFxDF	A_k
C-H est.									
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁	0,7	378,5	481,1	-31,4	35,4	-853,5	10,8
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₈	0,3	36,6	20,6	-6,7	5,0	-54,9	0,9
	trans-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₉	0,1	631,2	705,1	-18,3	19,4	-1334,3	3,2
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁	0,4	138,6	89,3	14,6	-11,8	-222,5	3,5
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₇	0,2	424,7	416,3	16,1	-15,9	-841,0	0,0
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁	1,0	387,2	503,8	40,2	-45,8	-883,4	3,1
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₈	0,4	166,9	117,4	16,1	-13,5	-280,0	7,3
	trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₉	2,4	530,8	624,2	-71,2	77,3	-1151,3	12,2
	CH ₄	Q ₃	0,0	300,8	484,1	-5,0	6,4	-763,2	23,1
	CH ₃ F	Q ₁	0,3	137,8	275,9	-12,8	18,1	-390,0	29,3
	CH ₃ F	Q ₄	1,7	187,1	328,7	-35,5	47,1	-496,1	33,1
	CH ₂ F ₂	Q ₁	2,2	164,9	323,5	-37,7	52,8	-461,9	43,7
	CH ₂ F ₂	Q ₆	5,4	117,1	221,5	-50,3	69,1	-322,1	40,7
	CHF ₃	Q ₁	6,6	132,8	221,2	-59,2	76,4	-342,7	35,0
	CH ₃ Cl	Q ₁	0,2	33,5	123,5	5,7	-10,9	-128,7	23,3
	CH ₃ Cl	Q ₄	1,1	247,4	369,9	33,5	-41,0	-605,1	5,9
	CH ₂ Cl ₂	Q ₁	2,2	68,5	159,5	24,7	-37,6	-209,1	8,2
	CH ₂ Cl ₂	Q ₆	5,0	191,4	267,0	62,0	-73,3	-452,1	0,1
	CHCl ₃	Q ₁	7,7	98,1	155,4	55,0	-69,2	-247,0	0,0
	C ₂ H ₂	Q ₃	25,2	1785,0	1428,8	424,1	-379,4	-3194,0	89,7
	C ₂ H ₄	Q ₁₀	1,5	774,0	1135,4	68,3	-82,7	-1874,9	21,6
	C ₂ H ₄	Q ₇	0,6	8,5	50,9	4,4	-10,8	-41,6	12,0
	C ₂ H ₆	Q ₇	1,1	518,4	875,4	-46,7	60,6	-1347,3	61,5
	C ₂ H ₆	Q ₅	0,3	69,4	232,7	-9,3	17,0	-254,1	56,0
C-H def.									
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₃	21,4	32,6	37,7	-52,9	56,9	-70,2	25,6
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₉	6,5	23,2	9,5	24,5	-15,7	-29,6	18,3
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₁	11,9	0,0	80,7	0,0	-61,9	0,0	30,7
	trans-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₆	0,4	0,0	60,0	0,0	-9,3	0,0	51,0
	trans-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₀	10,9	97,1	98,7	65,2	-65,7	-195,8	10,4
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₃	11,4	133,8	199,6	78,2	-95,4	-326,8	2,5
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₉	12,9	9,4	11,7	-22,0	24,6	-21,0	15,5
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₁	2,5	0,0	37,6	0,0	19,2	0,0	59,8
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₃	1,3	15,7	4,8	-8,8	4,9	-17,3	0,4
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₉	0,8	294,9	185,3	-30,5	24,2	-467,5	7,1
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁₂	0,5	0,0	30,7	0,0	7,6	0,0	38,8
	trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₆	2,5	0,0	16,7	0,0	12,9	0,0	32,1
	trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁₀	2,4	243,0	165,1	48,7	-40,1	-400,6	18,5
	trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁₂	8,1	1,0	1,0	5,7	-5,8	-2,0	7,9

	CH ₄	Q ₄	0,0	27,2	73,4	2,0	-3,3	-89,3	10,0
	CH ₃ F	Q ₂	1,0	1,8	0,3	2,6	-1,1	-1,5	3,1
	CH ₃ F	Q ₅	0,4	21,7	47,6	5,6	-8,4	-64,2	2,7
	CH ₂ F ₂	Q ₂	3,9	12,9	19,1	14,2	-17,3	-31,4	1,5
	CH ₂ F ₂	Q ₈	7,8	1,6	11,0	-7,1	18,5	-8,5	23,3
	CH ₃ Cl	Q ₂	3,0	118,8	30,1	-37,4	18,8	-119,6	13,7
	CH ₃ Cl	Q ₅	0,8	19,0	32,0	-8,0	10,4	-49,3	4,9
	CH ₂ Cl ₂	Q ₂	5,8	66,3	32,5	-39,2	27,5	-92,8	0,0
	CH ₂ Cl ₂	Q ₈	8,5	147,3	7,3	-70,7	15,8	-65,7	42,5
	C ₂ H ₂	Q ₅	25,2	0,0	14,9	0,0	38,7	0,0	78,8
	C ₂ H ₄	Q ₉	1,4	573,0	660,5	-57,3	61,6	-1230,5	8,8
	C ₂ H ₄	Q ₁₁	0,5	14,1	6,8	-5,3	3,7	-19,5	0,2
	C ₂ H ₆	Q ₉	0,6	21,3	54,0	7,3	-11,6	-67,8	3,8
	C ₂ H ₆	Q ₆	1,9	225,4	310,2	41,9	-49,1	-528,8	1,5
	C ₂ H ₆	Q ₈	0,6	4,0	25,5	3,0	-7,7	-20,1	5,3
C-F est.									
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₄	62,9	39,3	35,8	-99,4	94,9	-75,0	58,5
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₀	9,6	22,0	134,3	-29,1	71,8	-108,8	99,8
	trans-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₁	106,4	79,6	175,5	-184,1	273,3	-236,4	214,3
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₄	34,0	27,0	75,7	-60,6	101,5	-90,4	62,8
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₈	123,5	292,9	474,1	-380,5	484,0	-745,3	177,5
	F ₂ CO	Q ₂	21,4	11,2	32,5	-30,9	52,6	-38,2	48,6
	F ₂ CO	Q ₅	515,3	202,3	111,4	-645,8	479,1	-300,2	362,1
	F ₂ CS	Q ₂	2,9	165,0	170,5	-44,0	44,7	-335,4	3,7
	F ₂ CS	Q ₄	44,3	73,3	265,3	-113,9	216,8	-278,8	206,8
	CH ₃ F	Q ₃	58,9	34,6	66,8	-90,3	125,4	-96,2	99,2
	CH ₂ F ₂	Q ₃	150,0	5,2	0,0	-55,9	2,1	-0,4	101,1
	CH ₂ F ₂	Q ₉	162,7	78,0	124,8	-225,3	285,0	-197,4	227,7
	CHF ₃	Q ₂	311,3	3,3	85,8	63,7	-326,9	-33,4	103,7
	CHF ₃	Q ₅	308,8	73,4	52,8	-301,1	255,3	-124,5	264,7
	CF ₄	Q ₃	660,8	88,5	14,9	-483,7	198,7	-72,7	406,5
	CClF ₃	Q ₁	390,1	116,0	77,8	425,5	-348,5	-190,0	470,9
	CClF ₃	Q ₄	422,0	106,1	47,5	-423,2	283,2	-142,0	293,6
	CCl ₂ F ₂	Q ₁	226,3	6,0	0,1	73,8	-11,4	-1,9	293,1
	CCl ₂ F ₂	Q ₆	242,9	124,8	102,5	-348,2	315,7	-226,2	211,5
	CCl ₃ F	Q ₁	111,8	28,6	66,7	-113,1	172,7	-87,4	179,3
C-F def.									
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₅	13,3	0,0	5,2	1,1	-16,6	-0,7	2,4
	cis-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₂	65,7	4,7	24,0	35,2	-79,4	-21,3	28,9
	trans-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₇	104,0	0,6	37,1	15,6	-124,2	-9,3	23,7
	trans-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₂	110,4	0,0	68,3	0,0	-173,6	0,0	5,0
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₅	35,6	1,8	18,6	-15,8	-51,4	11,4	4,0
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₀	2,5	0,6	5,9	-2,4	7,6	-3,7	1,5
	1,1-C ₂ H ₂ F ₂	Q ₁₂	123,0	0,0	84,5	0,0	-203,9	0,0	4,3
	F ₂ CO	Q ₃	29,2	3,6	26,0	20,6	-55,1	-19,5	4,8
	F ₂ CS	Q ₃	20,1	12,0	3,3	-31,0	16,2	-12,5	8,0

	CH ₂ F ₂	Q ₄	38,7	0,8	23,1	11,0	-59,8	-8,5	5,3
	CHF ₃	Q ₃	97,7	5,4	70,2	45,9	-165,6	-38,9	14,7
	CHF ₃	Q ₆	35,4	1,1	27,9	12,6	-62,9	-11,2	3,0
	CF ₄	Q ₄	68,7	6,1	70,0	41,0	-138,7	-41,4	5,8
	CClF ₃	Q ₃	14,1	0,7	8,7	-6,3	-22,2	4,9	0,0
	CClF ₃	Q ₅	43,3	3,6	47,5	25,0	-90,7	-26,2	2,5
	CCl ₂ F ₂	Q ₈	20,9	0,8	11,3	-8,1	-30,8	6,0	0,1
	CCl ₂ F ₂	Q ₉	18,4	2,0	24,9	12,0	-42,8	-14,0	0,5
C-Cl est.									
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₄	5,5	9,2	1,3	14,2	-5,3	-6,9	18,0
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁₀	0,8	30,1	2,7	9,9	3,0	18,1	64,5
	Cl ₂ CS	Q ₂	0,8	0,0	9,1	0,2	5,5	0,7	16,3
	Cl ₂ CS	Q ₄	4,3	229,8	0,6	-62,7	-3,3	23,5	192,2
	Cl ₂ CO	Q ₂	0,2	12,4	0,1	3,3	0,3	1,9	18,2
	Cl ₂ CO	Q ₄	85,3	362,5	66,0	351,8	-150,1	-309,3	406,1
	CH ₃ Cl	Q ₃	6,0	11,1	0,7	16,3	-4,2	-5,7	24,2
	CH ₂ Cl ₂	Q ₃	12,0	5,7	5,4	16,5	-16,0	-11,0	12,4
	CH ₂ Cl ₂	Q ₉	12,2	68,7	0,9	58,0	-6,6	-15,7	117,5
	CHCl ₃	Q ₂	16,6	4,3	14,8	16,8	-31,3	-15,9	5,3
	CHCl ₃	Q ₅	17,2	96,3	6,1	81,4	-20,5	-48,5	131,9
	CCl ₄	Q ₃	18,1	141,6	19,6	101,2	-37,7	-105,5	137,4
	CClF ₃	Q ₂	66,8	21,5	48,4	75,8	-113,7	-64,5	34,3
	CCl ₂ F ₂	Q ₂	9,0	0,1	7,9	-2,0	-16,9	1,9	0,0
	CCl ₂ F ₂	Q ₇	242,8	252,6	146,7	495,3	-377,5	-385,1	375,0
	CCl ₃ F	Q ₂	1,4	2,0	1,9	3,4	-3,3	-3,9	1,5
	CCl ₃ F	Q ₄	98,0	188,2	69,2	271,6	-164,7	-228,2	234,2
	trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁₁	7,3	67,1	1,3	44,4	-6,2	-18,6	95,3
C-Cl def.									
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₅	0,6	0,2	1,1	0,7	-1,6	-1,0	0,1
	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₁₁	5,0	7,2	6,3	12,0	-11,2	-13,5	5,8
	trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	Q ₇	7,6	0,0	5,2	0,0	-12,6	0,0	0,2
	Cl ₂ CS	Q ₃	0,3	0,0	0,1	-0,1	0,3	0,0	0,6
	Cl ₂ CO	Q ₃	0,1	0,1	0,0	0,2	-0,1	-0,1	0,2
	CH ₂ Cl ₂	Q ₄	2,4	0,0	0,9	0,5	-2,9	-0,3	0,5
	CHCl ₃	Q ₃	3,6	0,2	2,8	1,5	-6,4	-1,3	0,4
	CCl ₄	Q ₄	1,1	0,1	1,7	0,5	-2,7	-0,6	0,0
	CCl ₂ F ₂	Q ₃	31,3	8,6	26,3	32,7	-57,4	-30,0	11,5
	CCl ₂ F ₂	Q ₄	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	-0,5	0,0
	CCl ₃ F	Q ₃	1,5	0,6	4,8	1,9	-5,3	-3,4	0,0
	CCl ₃ F	Q ₆	0,2	0,1	0,0	-0,3	-0,1	0,0	0,0
Outras									
	v C=C _(cis-C2H2F2)	Q ₂	3,3	78,9	174,5	-32,0	47,6	-234,7	37,6
	v C=C _(1,1-C2H2F2)	Q ₂	66,7	333,7	138,7	298,3	-192,3	-430,2	214,8
	v C=C _(cis-C2H2Cl2)	Q ₂	0,0	20,7	1,3	-1,3	-0,3	10,4	30,8
	v C=O _(F2CO)	Q ₂	562,4	674,2	485,2	-1231,5	1044,7	-1143,8	391,2
	v C=O _(Cl2CO)	Q ₁	104,7	215,7	425,2	-300,5	421,9	-605,7	261,3

$\nu \text{ C}=\text{S}_{(\text{Cl}_2\text{CS})}$	Q_1	8,0	1610,0	536,1	-227,6	131,3	-1858,0	199,8
$\nu \text{ C}=\text{S}_{(\text{F}_2\text{CS})}$	Q_1	32,4	619,0	115,4	283,3	-122,3	-534,5	393,4
$\delta \text{ O}=\text{C}-\text{F}_{(\text{F}_2\text{CO})}$	Q_5	95,5	10,9	104,8	64,4	-200,0	-67,5	8,1
$\delta \text{ O}=\text{C}-\text{F}_{(\text{F}_2\text{CO})}$	Q_6	608,7	0,0	349,4	0,0	-922,3	0,0	35,8
$\delta \text{ S}=\text{C}-\text{Cl}_{(\text{Cl}_2\text{CS})}$	Q_5	3,3	0,1	1,3	-1,2	-4,1	0,7	0,1
$\delta \text{ S}=\text{C}-\text{Cl}_{(\text{Cl}_2\text{CS})}$	Q_6	6,0	0,0	1,8	0,0	-6,6	0,0	1,2
$\delta \text{ O}=\text{C}-\text{Cl}_{(\text{Cl}_2\text{CO})}$	Q_5	16,4	6,5	6,7	-20,6	-21,0	13,2	1,2
$\delta \text{ O}=\text{C}-\text{Cl}_{(\text{Cl}_2\text{CO})}$	Q_6	94,3	0,0	38,7	0,0	-120,9	0,0	12,2
$\delta \text{ S}=\text{C}-\text{F}_{(\text{F}_2\text{CS})}$	Q_5	0,1	2,5	0,1	0,8	-0,1	-0,7	2,6
$\delta \text{ S}=\text{C}-\text{F}_{(\text{F}_2\text{CS})}$	Q_6	39,5	0,0	11,8	0,0	-43,1	0,0	8,1
$\delta \text{ B}-\text{F}_{(\text{BF}_3)}$	Q_2	660,8	0,0	254,0	0,0	-819,4	0,0	95,4
$\nu \text{ B}-\text{F}_{(\text{BF}_3)}$	Q_3	595,6	5,3	7,3	-112,5	-131,5	12,4	376,6
$\delta \text{ B}-\text{F}_{(\text{BF}_3)}$	Q_4	65,2	0,1	25,3	5,7	-81,2	-3,5	11,6

A regressão mostrada na Figura 2 tem uma inclinação de -1,01, indicando que a soma positiva das contribuições de fluxo de carga e dipolo é quase completamente cancelada pela interação negativa fluxo de carga - fluxo de dipolo. Se o cancelamento fosse perfeito a estimativa QTAIM/CCFDF para as intensidades fundamentais seria dada apenas pela soma dos termos de carga, carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo.

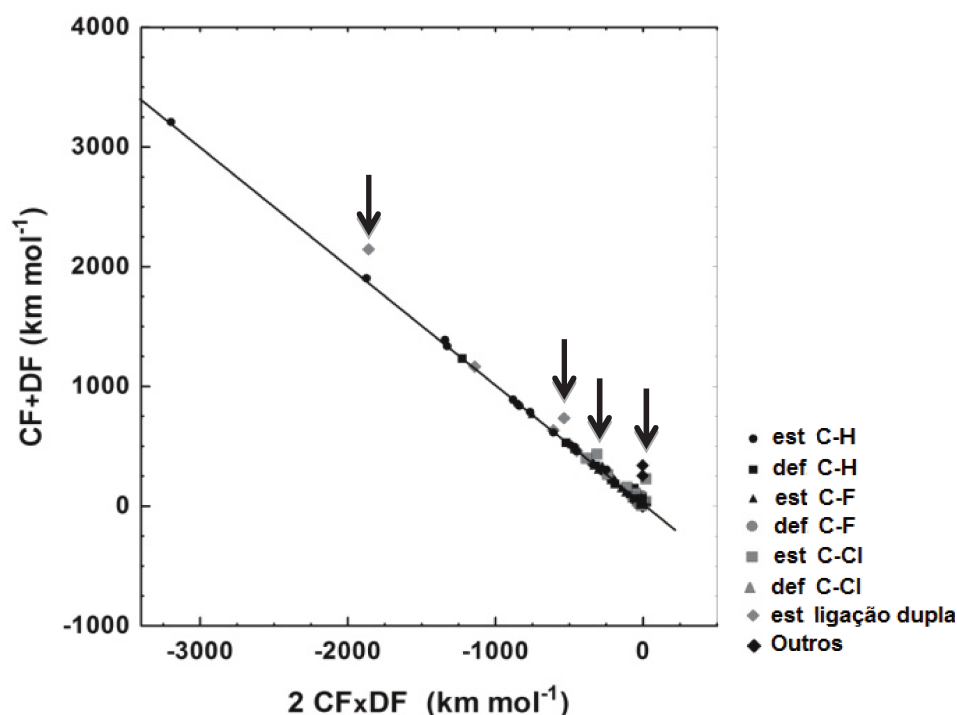


Figura 2. Gráfico da soma dos termos de fluxo carga e fluxo de dipolo (CF+DF) vs. o dobro da interação fluxo de carga – fluxo de dipolo (2 CFxDF).

Um gráfico da soma dessas quantidades vs. as intensidades CCFDF é dado na Figura 3. Uma grande parte dos pontos correspondentes à soma de carga, carga – fluxo de carga e carga-fluxo de dipolo se encontra perto, ou um pouco abaixo da linha, que indica a concordância exata com as estimativas de intensidades QTAIM/CCFDF. Algumas das somas são negativas. Seis vibrações têm somas de carga, carga – fluxo de carga e carga-fluxo de dipolo muito menores do que as intensidades estimadas. Esses pontos são os mesmos seis pontos que estão um pouco acima da linha de regressão da Figura 2. Essas vibrações pertencem às moléculas X_2CY e BF_3 . Os dois menores valores discrepantes na Figura 3 representam as deformações fora – do - plano das espécies isoeletrônicas F_2CO e BF_3 . Os outros pontos isolados pertencem aos estiramentos $C=S$ para F_2CS e Cl_2CS e aos estiramentos $C-Cl$ para Cl_2CO e Cl_2CS . A maioria dos pontos para os estiramentos $C-F$ parece encontrar-se mais perto da linha de acordo exato do que aqueles pertencentes a outros tipos de vibrações.

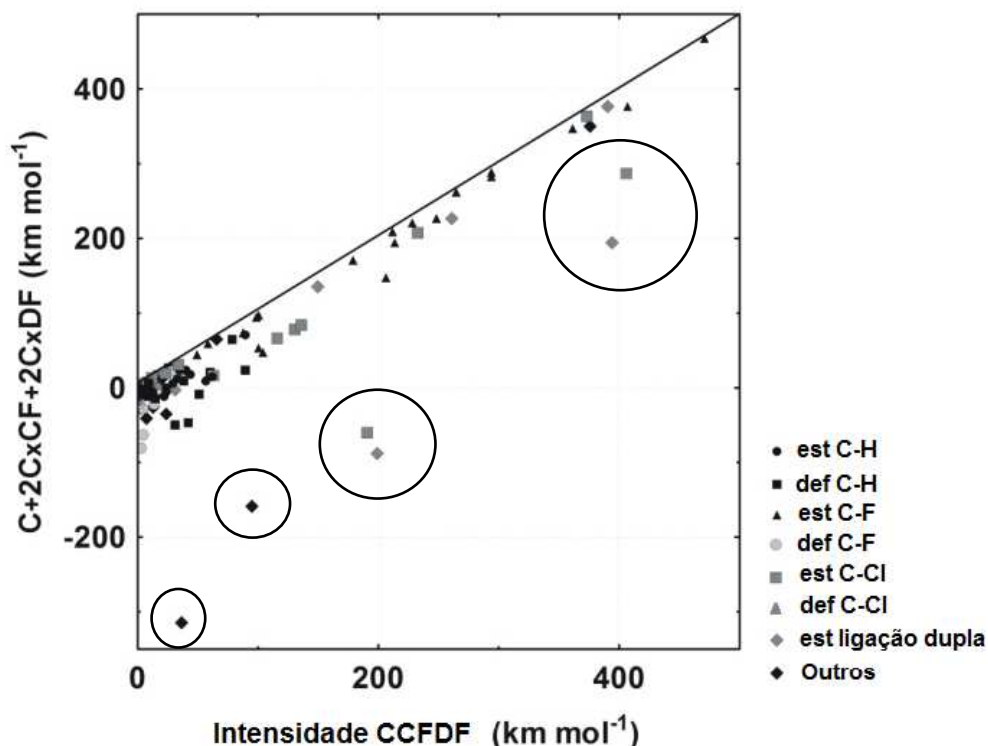


Figura 3. Gráfico da soma dos termos de carga, carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo ($C+2C_xCF+2C_xDF$) vs. as intensidades calculadas através de parâmetros QTAIM/CCFDF.

Uma alta correlação positiva (0,82) é encontrada entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo para as intensidades de infravermelho. Isto é consistente com as grandes correlações negativas encontradas entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas do momento dipolar para os clorofluorometanos^{68,59}, X_2CY ⁵⁴, difluoro- e dicloroetilenos⁶⁹. Também um grande coeficiente de correlação negativo de -0,74 foi encontrado entre as interações de carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo, o que é coerente com a correlação entre fluxo de carga e fluxo de dipolo para intensidades de vibração. A análise de componentes principais indicou que os diferentes tipos de vibração correspondem a diferentes tipos de alteração de estrutura eletrônica durante vibrações moleculares. Estas diferenças podem ser vistas na Figura 4, que apresenta um gráfico de barras com as seis contribuições para intensidades, e suas somas, para os estiramentos e deformações C-H, C-F, C-Cl. As barras verticais no gráfico representam 80% dos resultados, que se situam entre os limites inferiores e superiores das mesmas.

⁶⁸Jr. J. V. Silva, R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, *J. Phys. Chem.*, 2006, **110**, 4839.

⁶⁹J. V. da Silva Jr., S. H. D. M. Faria, R. L. A. Haiduke and R.E. Bruns, *J. Phys. Chem.*, 2007, **111**, 515.

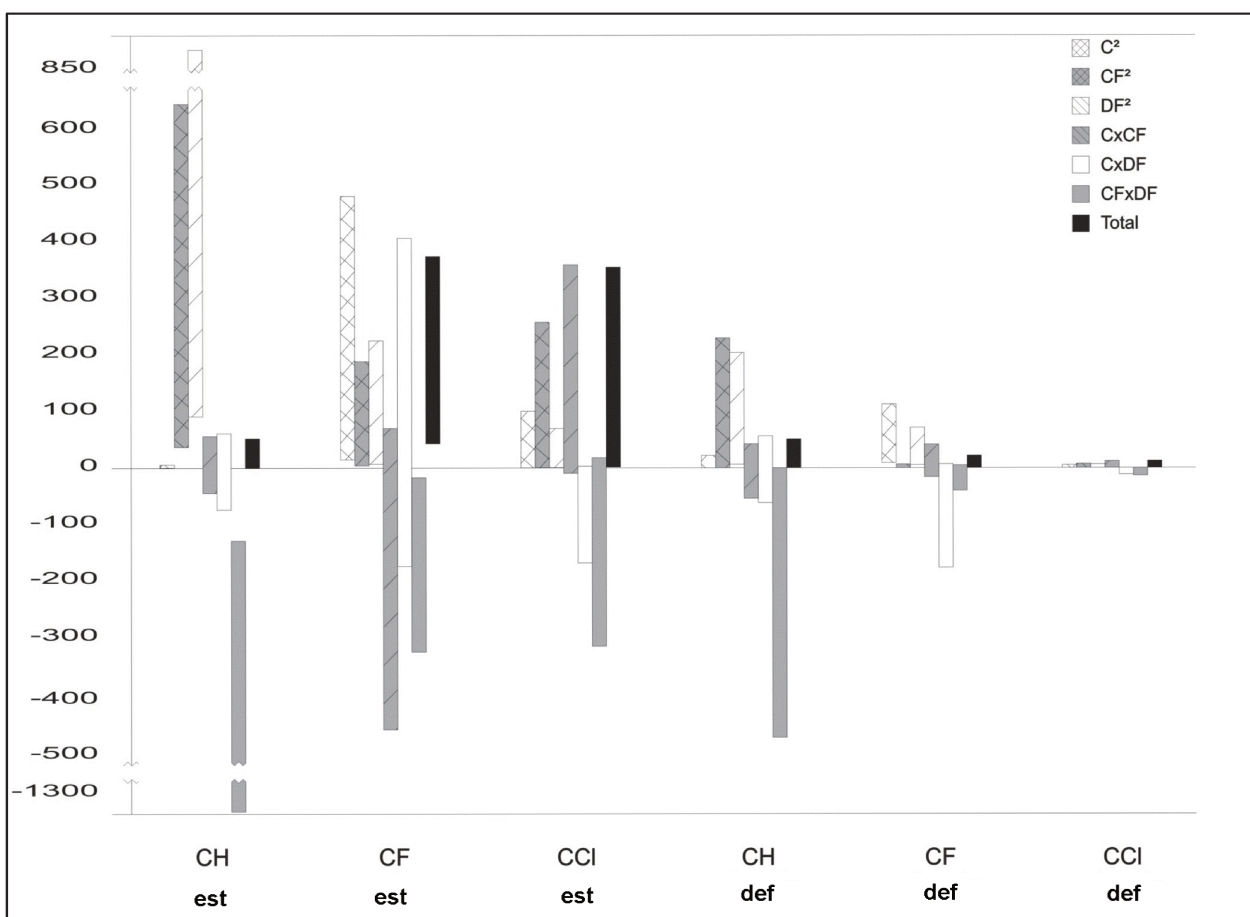


Figura 4. Gráfico das contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e suas interações para as intensidades fundamentais IV para cada tipo de vibração, para todas as moléculas contidas nas Tabelas 1 e 2. A soma para a intensidade total também está inclusa. Cerca de 80% dos resultados se encontram entre os limites inferiores e superiores das barras.

3.1.2. Estiramentos C-H

Os estiramentos C-H são caracterizados por contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo altamente positivas, acompanhadas por uma interação fluxo de carga – fluxo de dipolo muito negativa. Como pode ser observado para os estiramentos C-H à esquerda da Figura 4 estas contribuições importantes tendem a anular-se mutuamente e as suas colunas de barras individuais são muito maiores do que a intensidade QTAIM/CCFDF total calculada. As médias das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo são 313,7 e 400,5 km.mol^{-1} respectivamente, enquanto a média das interações fluxo de carga – fluxo de dipolo é -697,9 km.mol^{-1} . A soma destas médias é 16,3 km.mol^{-1} . e é comparável com a média das intensidades experimentais do estiramento C-H na Tabela 1 de 21,4 km.mol^{-1} . Assim, o grau de cancelamento destas três contribuições tem um impacto considerável sobre os valores finais das intensidades CCFDF calculadas. Entre as contribuições para o estiramento C-H a parcela de carga é de longe a menor. Com a exceção do acetileno, todas as contribuições de carga para o estiramento C-H se encontram entre 0,0 e 7,7 km.mol^{-1} .

A carga efetiva do átomo hidrogênio calculada para o acetileno através da regra G para a soma de intensidades é notavelmente alta comparada com outros hidrocarbonetos^{70,40}. Essa diferença é interpretada como sendo devido à carga relativamente alta localizada sobre o hidrogênio. Embora o maior valor para uma contribuição carga de um estiramento C-H na Tabela 2 ocorra para o acetileno (25,2 km.mol^{-1}), ela representa apenas um terço da intensidade experimental total de 70,2 km.mol^{-1} . As contribuições de fluxo de carga, fluxo de dipolo e sua interação, fornecem as maiores parcelas para a intensidade dos estiramentos C-H (fora de escala na Figura 4). A soma das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo, 3214 (km.mol^{-1}) é quase completamente cancelada pela sua interação, -3194 (km.mol^{-1}). Além disso, as interações carga - fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo são de sinal oposto e magnitudes semelhantes, 424 e -379 km.mol^{-1} . Assim, a soma dessas duas contribuições para a intensidade do estiramento C-H acetileno, (65 km.mol^{-1}) é pequena, mas ainda muito mais relevante do que a contribuição de carga.

⁷⁰W. T. King, W. B. Person, G. Zerbi, *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1982.

A Figura 5a representa o átomo de hidrogênio carregado positivamente no acetileno. Realizando a análise através de cálculos QTAIM pela função de onda QCISD/6-311++G(3d, 3p) obtêm-se suas interações de carga – fluxo de carga (positiva) e carga - fluxo de dipolo (negativa) para o estiramento C-H, apresentadas na Tabela 2. A Figura 5a corresponde às mudanças no momento dipolar em forma de um diagrama esquemático. Os sentidos opostos para as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo para as alterações do momento dipolar são consistentes como sinal negativo da interação fluxo de carga – fluxo de dipolo.

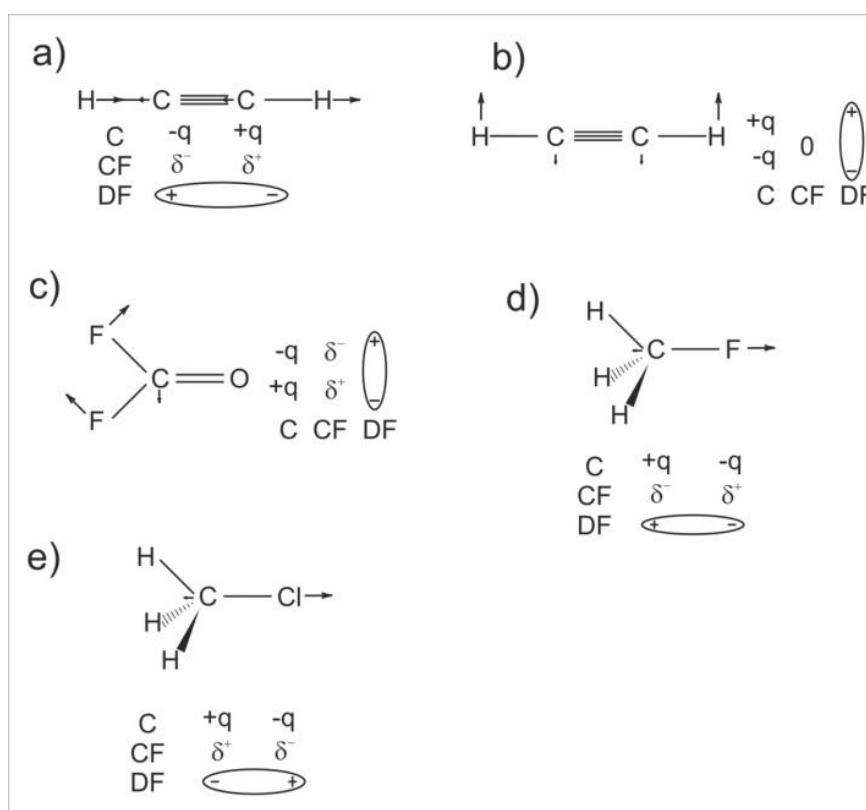


Figura 5. Diagrama esquemático das polaridades relativas das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para (a) o estiramento C-H no C_2H_2 , (b) deformação angular C-H no C_2H_2 , (c) estiramento antissimétrico C-F no F_2CO , (d) estiramento simétrico C-F no CH_3F , e (e) estiramento C-Cl no CH_3Cl .

Deve notar-se aqui também que as interações carga - fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo da Tabela 2 tendem a anular-se mutuamente, com um coeficiente de correlação de -0,99 para todos os estiramentos C-H. As contribuições de carga - fluxo de carga têm um valor médio de $15,8 \text{ km.mol}^{-1}$ em comparação com a média para a interação de carga -

fluxo de dipolo de $-12,8 \text{ km.mol}^{-1}$. É claro que se houvesse o cancelamento perfeito, bem como também para a soma do fluxo de carga, fluxo de dipolo e a interação entre ambos, o valor da intensidade CCFDF seria completamente determinado pelas cargas atômicas de equilíbrio.

3.1.3. Deformações angulares C-H

As parcelas de fluxo de carga, fluxo de dipolo e a interação entre elas também fornecem as mais importantes contribuições para as intensidades das deformações angulares C-H, embora que de maneira menos exacerbada quando comparadas com os estiramentos C-H, como pode ser observado na Figura 4. A soma dos termos de fluxo de carga e fluxo de dipolo tem um coeficiente de correlação de $-1,00$ com a interação fluxo de carga - fluxo de dipolo, indicando um cancelamento quase perfeito dessas contribuições. Os valores médios para as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo são $75,2$ e $80,3 \text{ km.mol}^{-1}$ respectivamente, em comparação com uma média de $-140,0 \text{ km.mol}^{-1}$ para a interação fluxo de carga – fluxo de dipolo. A soma destas três contribuições, $15,5 \text{ km.mol}^{-1}$ é maior do que o dobro da média das intensidades experimentais para as deformações C-H na Tabela 2: $6,0 \text{ km.mol}^{-1}$. A barra correspondente às contribuições de carga é a menor, como ocorre para os estiramentos C-H. As contribuições de carga para deformações C-H variam entre $0,04$ e $25,2 \text{ km.mol}^{-1}$, o maior valor ocorrendo também para o acetileno. Assim como para os estiramentos C-H, as contribuições carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo tendem a se anular para as deformações C-H, com um coeficiente de correlação de $-0,86$, ainda que os valores absolutos sejam muito menores do que àqueles encontrados para o fluxo de carga, fluxo de dipolo e a interação entre as duas contribuições. As interações de carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo têm pequenos valores médios, $-1,4$ e $-2,1 \text{ km.mol}^{-1}$.

A contribuição de carga para a deformação C-H do acetileno, 25 km.mol^{-1} , é muito semelhante à calculada para o estiramento C-H. No entanto, devido à simetria molecular, a contribuição de fluxo de carga é zero. Consequentemente, as interações carga - fluxo de carga e fluxo de carga - fluxo de dipolo também são zero. Os termos de fluxo de dipolo e carga – fluxo de dipolo são 15 km.mol^{-1} e 39 km.mo^{-1} , respectivamente, somando 54

km.mol^{-1} , um pouco mais do que o dobro da contribuição de carga para as intensidades de deformação. Figura 5b mostra as mudanças no momento dipolar para as contribuições de carga e fluxo de dipolo, que são consistentes com o valor positivo para interação carga – fluxo de dipolo .

3.1.4. Estiramentos C-F

Em contraste com os estiramentos e deformações angulares C-H, os termos de carga, carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo são dominantes na determinação das intensidades QTAIM/CCFDF das bandas de estiramento C-F. As parcelas positivas de fluxo de carga e fluxo de dipolo tendem a anular a interação negativa fluxo de carga – fluxo de dipolo, assim como observado para as vibrações C-H. A soma dos termos de fluxo de carga e fluxo de dipolo tem um coeficiente de correlação de -0,99 com a interação fluxo de carga – fluxo de dipolo. A soma das médias das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo, $184,6 \text{ km.mol}^{-1}$, é comparável, mas de sinal oposto à média da interação fluxo de carga – fluxo de dipolo, $-169,0 \text{ km.mol}^{-1}$. A soma desses dois valores é apenas $15,6 \text{ km.mol}^{-1}$, muito menor do que a média das contribuições de carga de $198,3 \text{ km.mol}^{-1}$. Como consequência, as estimativas QTAIM/CCFDF para as intensidades do estiramento C-F podem ser próximas à soma de termos de carga, carga – fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo. A Figura 6 contém o gráfico de barra destas somas e os valores experimentais para intensidades de estiramentos C-F. Como pode ser visto, o acordo é muito bom para todos os estiramentos C-F. O erro rms é $31,7 \text{ km.mol}^{-1}$, em comparação com uma média para as intensidades de estiramentos C-F de $194,7 \text{ km mol}^{-1}$ resultando em um erro relativo de 16,3%. Este erro percentual é pequeno porque a soma da carga, carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo é muito maior do que a soma fluxo de carga, fluxo de dipolo e interação fluxo de carga – fluxo de dipolo. Incluídas na Figura 6 estão às contribuições de carga para as intensidades do estiramento C-F. Como pode ser visto, a contribuição de carga por si só não é capaz de corretamente descrever as intensidades experimentais do estiramento C-F, mesmo que a carga de equilíbrio seja a parcela preponderante neste tipo de vibração.

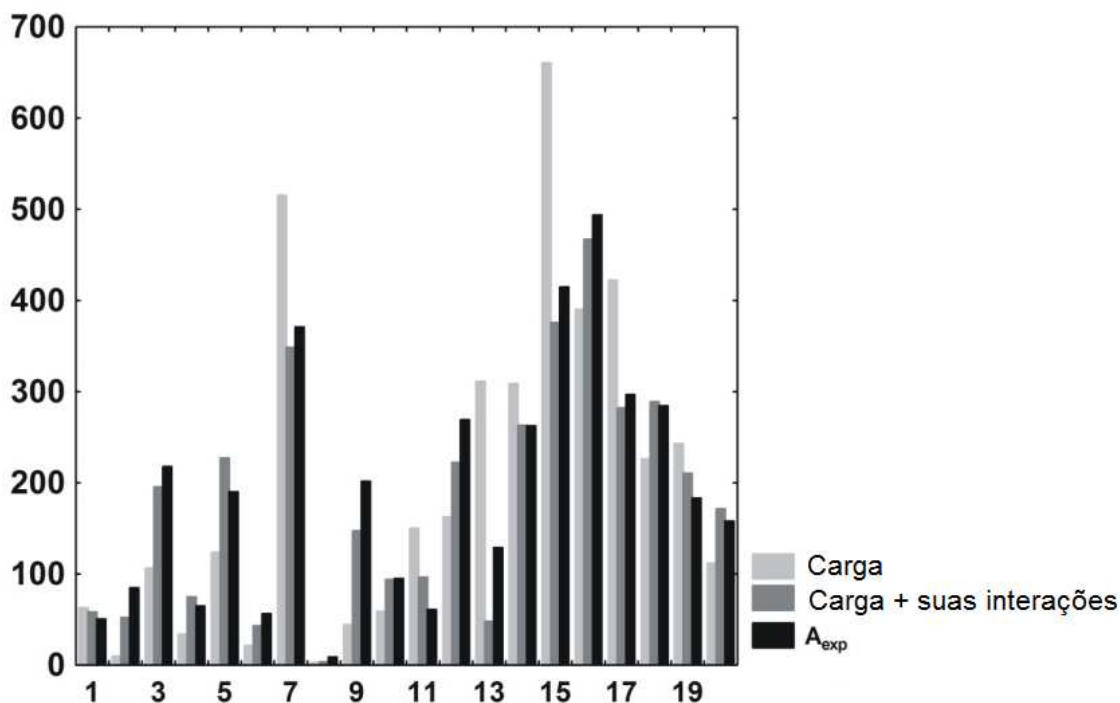


Figura 6. Gráfico de barras com a soma dos termos de carga, carga- fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo e as intensidades experimentais para os estiramentos C-F. Os números na abscissa correspondem à ordem das moléculas na Tabela 2.

3.1.5. Deformações angulares C-F

A Figura 4 mostra que todas as seis contribuições para as intensidades QTAIM/CCPDF calculadas para as vibrações de deformação angular C-F são muito menores do que aquelas para o estiramento C-F. Em contraste com todas as vibrações supramencionadas nenhuma correlação negativa forte é encontrada entre a soma dos fluxos de carga e dipolo e a interação fluxo de carga – fluxo de dipolo. A contribuição mais importante é a interação carga – fluxo de dipolo (principalmente negativa) com valores que variam entre $-203,9 \text{ km.mol}^{-1}$ e $16,2 \text{ km.mol}^{-1}$. Os termos de carga e fluxo de dipolo fornecem as maiores contribuições positivas e compensam parcialmente a interação carga - fluxo de dipolo negativa. A soma das parcelas de carga, fluxo de dipolo, e carga - fluxo de dipolo variam entre $0,0$ - $39,6 \text{ km.mol}^{-1}$. Estes valores são menores do que as contribuições de carga que variam entre $2,5$ e $123,0 \text{ km.mol}^{-1}$.

Figura 5c mostra as mudanças nas contribuições para a derivada do momento dipolar para a deformação assimétrica do F_2CO , presumindo que o flúor possua uma

carga negativa, como calculado pela teoria QTAIM no nível 6-31G(2d,2p). Uma vez que a interação carga - fluxo de carga é positiva (Tabela 2), as contribuições para a derivada do momento dipolar de carga e fluxo de carga possuem o mesmo sinal. As interações de carga - fluxo de dipolo e fluxo de carga - fluxo de dipolo são negativas, indicando uma mudança de polaridade oposta para o fluxo de dipolo.

3.1.6. Estiramentos C-Cl

As contribuições de carga para as intensidades do estiramento C-Cl são intermediárias entre aquelas para os estiramentos C-H e C-F, como seria de esperar a partir de argumentos relacionados à eletronegatividade. As contribuições de fluxo de carga, fluxo de dipolo e sua interação ($CF \times DF$) são consideráveis, assim como para os estiramentos C-F, ainda que sejam menores do que aquelas para o estiramento C-H, como pode ser visto no gráfico de barras da Figura 4. Entretanto, as interações de carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo para os estiramentos C-Cl, assim como para os estiramentos C-F, são de magnitudes maiores do que aquelas para os estiramentos C-H. Além disso as interações de carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo têm sinais opostos para ambas às vibrações de estiramento C-F e quase todas as C-Cl. As interações carga - fluxo de carga têm barras na Figura 4 que representam valores em sua maioria positivos para os estiramentos C-Cl e negativos para os estiramentos C-F. As barras ainda mostram que as interações carga - fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo possuem sinais predominantemente opostos para ambos os estiramentos. Enquanto as interações de carga - fluxo de carga para os estiramentos C-Cl variam entre -62,7 e 495,3 km.mol^{-1} , com apenas duas contribuições negativas, as interações carga - fluxo de dipolo têm variações que se encontram entre -377,5 e 5,5 km.mol^{-1} com apenas três contribuições positivas. Para os estiramentos C-F as interações carga – fluxo de carga variam entre 425,5 e -645,8 km.mol^{-1} com apenas três valores positivos, enquanto que os valores das interações carga – fluxo de dipolo variam entre -348,5 e 479,1 km.mol^{-1} com três valores negativos. Isso indica que as contribuições de carga e fluxo de carga têm polaridades opostas para os estiramentos C-F, mas são paralelas para o estiramento C-Cl.

Esta situação está esquematizada na Figura 5d e 5e para o fluoreto e cloreto de metila, assumindo que os átomos de flúor e o cloro estejam carregados negativamente, como calculado pela teoria QTAIM. O alongamento da ligação C-F altamente polar resulta de rearranjos intramoleculares, de maneira que a carga sobre o flúor torna-se menos negativa *i. e.* a carga e fluxo de carga têm polaridades opostas. Por outro lado, esticando a ligação C-Cl, que é menos polar, temos transferência de elétrons em direção ao átomo de cloro, ou seja, as contribuições de carga e fluxo de carga possuem a mesma polaridade. Nos dois casos as interações de fluxo de carga - fluxo de dipolo para as intensidades são negativas, indicando que a densidade eletrônica é polarizada em uma direção oposta à transferência eletrônica intramolecular.

3.1.7. Deformações angulares C-Cl

As deformações angulares C-Cl têm as menores contribuições CCFDF para as intensidades de infravermelho quando comparadas com os demais tipos de vibração discutidos nesta tese. Os termos de carga, fluxo de carga, carga – fluxo de carga são pequenos e positivos, variando entre 0,0 e 32,7 km.mol⁻¹. As contribuições restantes envolvendo fluxo de dipolo são principalmente negativas variando entre 0,3 e -57,4 km mol⁻¹.

3.1.8. Vibrações com ligações duplas

As ligações C=C não polares em cis-C₂H₂F₂ e cis-C₂H₂Cl₂ têm valores absolutos muito menores para todas as suas contribuições e interações de intensidade do que a ligação polar C=C em 1,1-C₂H₂F₂, como seria esperado devido à grande assimetria da ligação dupla carbono-carbono. O mesmo fato é observado para estiramentos C=O e C=S em F₂CO, Cl₂CO, F₂CS e Cl₂CS. Como resultado, os valores das intensidades QTAIM/CCFDF são muito maiores para as ligações duplas polares do que para as não - polares, em acordo com os valores das intensidades experimentais.

A coordenada normal Q₆ nas moléculas X₂CY e Q₁₂ em 1,1-C₂H₂F₂ ocorrem fora do plano, de modo que a contribuição do fluxo de carga e as suas interações são nulas por

simetria molecular. Como resultado só contribuições de carga, fluxo de dipolo e suas interações são diferentes de zero. Para todas essas vibrações as interações carga - fluxo de dipolo são negativas e cancelam de forma eficiente a soma carga + fluxo de dipolo. Para o F_2CO essas contribuições são muito grandes. A soma das contribuições de carga + fluxo de dipolo, $958,1 \text{ km.mol}^{-1}$, é quase completamente anulada pela sua interação, $-922,3 \text{ km.mol}^{-1}$, resultando em uma pequena intensidade CCFDF calculada de $35,8 \text{ km.mol}^{-1}$. O cancelamento da soma carga + fluxo de dipolo e sua interação também ocorre para Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e $1,1-C_2H_2F_2$ embora os valores absolutos das contribuições individuais sejam menores do que aqueles encontrados para o F_2CO . Isso explica os pequenos valores das intensidades experimentais dessa deformação fora – do - plano, mesmo apesar da alta polaridade da ligação.

3.1.9. Outras vibrações

O estiramento B-F no BF_3 , Q_3 , tem uma contribuição de carga muito grande ($595,6 \text{ km.mol}^{-1}$) assim como também acontece para o estiramento C=O (Q_2 , $562,4 \text{ km.mol}^{-1}$) e o estiramento antissimétrico C-F (Q_5 , $515,3 \text{ km.mol}^{-1}$) da espécie isoeletrônica F_2CO . Adicionalmente, as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo para estas vibrações no F_2CO são muito grandes, variando entre $111,4 - 674,2 \text{ km.mol}^{-1}$. No entanto, os pequenos valores de fluxo de carga e fluxo de dipolo calculados para o estiramento B-F ($5,3$ e $7,3 \text{ km.mol}^{-1}$) podem ser indicativos de ligações altamente iônicas. Na verdade, pequenos valores de fluxo de carga ($1,1$ e $0,6 \text{ km.mol}^{-1}$) e fluxo de dipolo ($5,6$ e $13,6 \text{ km.mol}^{-1}$) foram calculados pelo nosso grupo de pesquisa para o NaCl e LiF, respectivamente.

A deformação B-F fora – do - plano (Q_2) tem um fluxo de carga zero e altos valores positivos para as contribuições de carga e fluxo de dipolo e um valor negativo ainda maior para interação de carga – fluxo de dipolo. Como também ocorre para sua espécie isoeletrônica, F_2CO , esses valores tendem a se cancelar parcialmente para a deformação fora – do - plano, resultando em uma intensidade QTAIM/CCFDF relativamente pequena, em acordo com a medida experimental, embora o BF_3 possua ligações muito polares.

3.2. Capítulo 2: Mudança

3.2.1. O curioso caso do momento dipolar do CO

Os resultados obtidos no primeiro capítulo desta tese contribuíram para a resposta de uma controversa pergunta da espectroscopia no infravermelho. Cargas estáticas líquidas obtidas a partir de vibrações são contaminadas por parcelas dinâmicas, tornando a informação relativa à carga menos acessível, à medida que as ligações de uma molécula se tornam menos polares. Estaríamos fazendo a pergunta errada? Partindo dessa conclusão novas perguntas surgem: o que podemos extrair de um espectro IV? Qual o papel das contribuições CCFDF para as propriedades observadas experimentalmente? Surpreendentemente, uma molécula simples como o monóxido de carbono possui um papel central para responder essas perguntas, devido uma de suas propriedades: o momento dipolar permanente. A partir das eletronegatividades dos átomos de carbono e oxigênio, o momento dipolar permanente experimental da molécula deveria ser bem maior do que o ínfimo 0,110 D (Figura 7). O modelo de cargas pontuais estáticas falha tragicamente nesse caso, e somente através do uso de fatores dinâmicos que contrapõem a contribuição estática (polarização e transferência de carga, como já ressaltado pelo Professor Richard Bader⁷¹) é possível reproduzir o valor observado experimentalmente.

⁷¹R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carrol, P. J. MacDougall, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87** 1142.

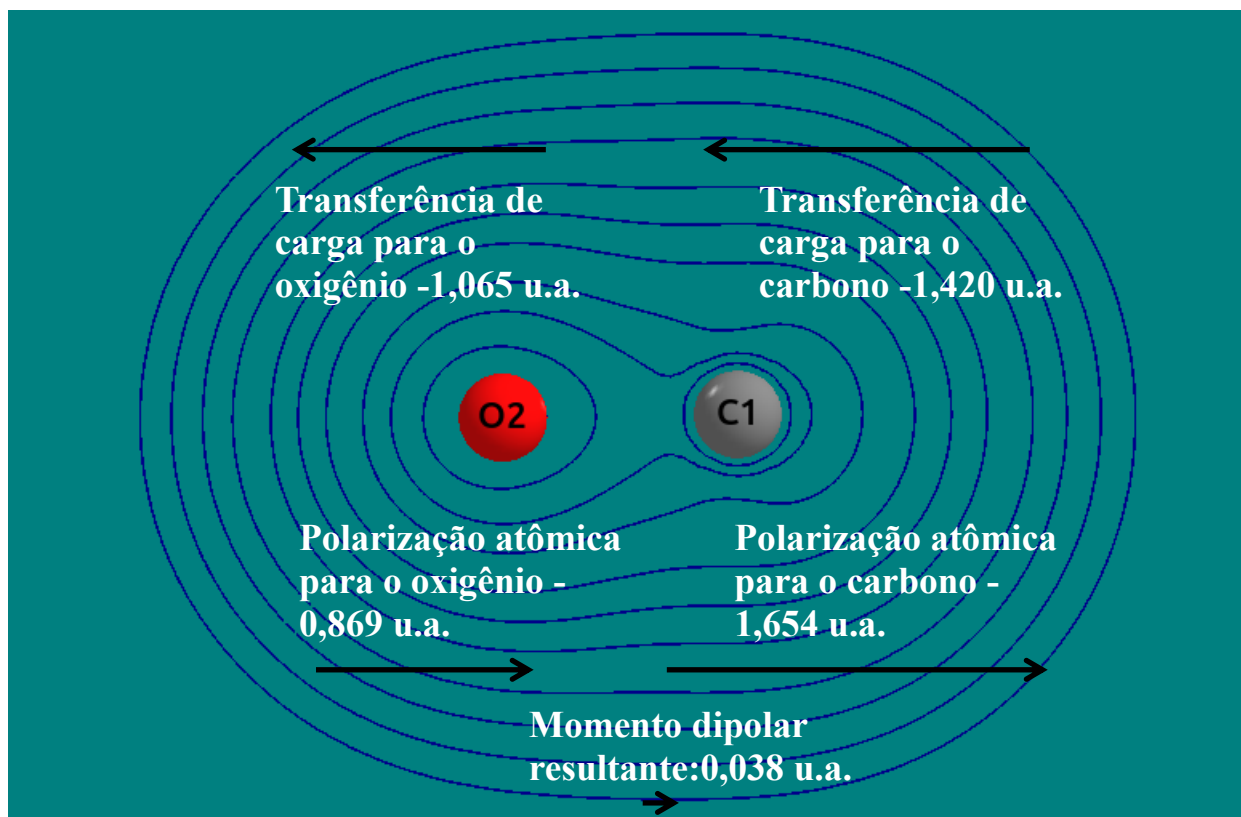


Figura 7. Mapa de contorno da densidade eletrônica do CO, mostrando a magnitude da transferência de carga e polarização para os átomos de carbono e de oxigênio. Adaptado da 72 a partir do programa AIMAll.

É consensual que modelos para a descrição de estrutura eletrônica não devem ignorar os relaxamentos dipolares da densidade de carga, que são característicos do movimento vibracional. Tendo isso em mente, o modelo QTAIM/CCFDF deve aqui ser aplicado a um grupo de hidrocarbonetos pequenos, para determinar a importância das contribuições estáticas e dinâmicas para as intensidades vibracionais de seus estiramentos e deformações C-H. Os hidrocarbonetos foram escolhidos pois no primeiro capítulo tiveram destaque por possuírem contribuições dinâmicas muito mais importantes, comparadas com suas cargas estáticas. Contribuições de fluxo de carga resultam da transferência intramolecular de carga e são consideradas na maioria dos modelos de descrição eletrônica. No entanto, a contribuição de fluxo de dipolo se deve às mudanças na polarização dos dipolos atômicos durante as vibrações moleculares e não é usualmente contemplada.

⁷²C. F. Matta, R. J. Boyd. *The Quantum theory of Atoms in Molecules*. Wiley, Weinheim, 2007.

Neste segundo capítulo da Tese uma mudança é proposta: reinterpretar as contribuições dinâmicas de fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF, para melhorar a descrição física de uma vibração molecular. Nesta etapa cálculos teóricos de intensidades no infravermelho das moléculas de hidrocarbonetos são investigados em dois níveis de tratamento de correlação eletrônica: QCISD e MP2, além de dois conjuntos de funções de base: cc-pVTZ e 6-311++G (3d,3p). O nível QCISD/cc-pVTZ foi escolhido com base em um estudo recente envolvendo oito moléculas que mostra que o método QCISD com funções de onda cc-pVTZ é preferível a um grande número de alternativas, quando se considera a precisão de resultados e demanda computacional⁵⁸. Além disso, o nível MP2/6-311++G (3d,3p) tem sido frequentemente utilizado por nosso grupo para calcular as intensidades de uma grande variedade de grupos moleculares. Um delineamento fatorial⁷³ foi utilizado para investigar os efeitos da alteração destes conjuntos de base e o tratamento da correlação eletrônica. Finalmente, as funções de onda mais precisas foram aplicadas no cálculo das intensidades para obter os parâmetros QTAIM e a decomposição CCFDF, com o objetivo de compreender os fenômenos físicos inerentes às intensidades fundamentais no infravermelho.

3.2.2. Os efeitos de função de base e tratamento eletrônico

A Tabela 3 contém os valores das intensidades fundamentais experimentais e seus erros para metano, acetileno, etileno, etano, propino, propadieno e ciclopropano. Os valores teóricos foram calculados nos níveis MP2 e QCISD utilizando os conjuntos de base 6-311++G(3d,3p) e cc-pVTZ, respectivamente. Os resultados teóricos estão representados graficamente vs. os valores experimentais na Figura 8. Na maioria dos casos os valores QCISD estão mais próximos da linha que representa o acordo exato do que os calculados no nível MP2. No entanto, o nível QCISD resulta em valores superestimados quando comparados com as medidas experimentais, como pode ser observado na Figura 8, especialmente para valores de intensidades maiores que 40 km.mol⁻¹.

⁷³ R. E. Bruns, I. S. Scarmínio, B. de Barros Neto. *Statistical Design – Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, 2006.

Tabela 3. Intensidades e frequências experimentais e calculadas nos níveis MP2 e QCISD, nos níveis 6-311++G(3d,3p) e cc-pVTZ, para os hidrocarbonetos.

	ν_i	A_i (exp)	6-311++G(3d,3p)		cc-pVTZ		Soma
CH ₄			MP2	QCISD	MP2	QCISD	
Q ₃	3019,0	67,5 ± 1,5	54,1	72,9	49,9	69,3	68,7
Q ₄	1311,0	33,5 ± 0,8	30,9	29,3	34,6	30,0	33,0
C ₂ H ₂							
Q ₃	3282,0	70,2 ± 4,3	91,4	78,7	96,1	84,7	83,4
Q ₅	730,0	177 ± 21	183,7	183,6	178,8	181,6	178,7
C ₂ H ₄							
Q ₇	949,2	82,1 ± 2,5	97,2	93,3	98,2	89,1	89,6
Q ₉	3105,5	25,5 ± 1,8	15,2	21,8	14,4	20,7	21,0
Q ₁₀	810,3	0,3 ± 0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
Q ₁₁	2989,5	13,9 ± 1,2	10,8	15,0	9,6	13,4	13,8
Q ₁₂	1443,5	10,1 ± 0,2	8,3	7,5	8,8	8,6	8,0
C ₂ H ₆							
Q ₅	2915,0	47,8 ± 0,5	50,9	55,9	47,8	53,2	52,8
Q ₆	1379,2	4,0 ± 0,4	0,7	0,3	1,3	0,8	0,9
Q ₇	2995,5	123,2 ± 1,4	101,7	130,4	95,6	124,5	124,3
Q ₈	1472,2	13,4 ± 0,2	16,7	15,9	16,9	14,7	16,1
Q ₉	821,5	6,1 ± 0,1	6,0	4,6	6,6	5,3	5,2
C ₃ H ₄							
Q ₁	3334,0	44,2 ± 2,4	54,1	49,4	57,1	53,2	52,4
Q ₂	2930,0	17,2 ± 3,2	14,6	17,1	9,0	15,3	11,5
Q ₃	2142,0	5,3 ± 0,3	3,6	3,7	2,4	2,9	2,5
Q ₄	1380,0	1,5 [†]	0,2	0,6	0,1	0,2	0,2
Q ₅	930,0	0,8 ± 0,4	0,7	1,1	0,6	0,9	1,0
Q ₆	2981	16,6 ± 2,9	8,9	15,3	12,8	15,3	19,2
Q ₇	1452,0	17,9 [†]	16,3	14,5	15,6	14,3	13,8
Q ₈	1052,0	0,3 ± 0,2	0,2	0,01	0,5	0,2	0,3
Q ₉	633,0	87,9 ± 5,0	92,4	90,7	90,0	89,4	88,3
Q ₁₀	327,0	16,2 ± 0,8	15,6	15,9	13,0	14,6	13,3
C ₃ H ₆							
Q ₆	3102,0	30,2 ± 2,5	18,6	31,0	29,4	27,9	41,8
Q ₇	854,0	0,5	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2
Q ₈	3024,0	38,5 ± 2,4	30,8	43,8	16,5	41,3	29,5
Q ₉	1438,0	1,8 ± 0,1	1,4	0,8	1,9	1,4	1,3
Q ₁₀	1028,0	20,3 ± 0,3	20,7	13,3	21,8	15,3	14,4
Q ₁₁	869,0	31,1 ± 0,6	38,0	39,2	37,9	39,5	39,1
C ₃ H ₈							
Q ₅	3007,0	5,5 ± 0,8	0,3	2,5	0,1	2,3	2,3
Q ₆	1957,0	47,8 ± 1,2	51,2	54,7	44,7	51,4	48,2
Q ₇	1398,0	6,1 ± 1,3	2,5	1,7	3,3	2,5	2,5
Q ₈	3085,0	3,5 ± 0,6	0,2	2,4	0,2	1,6	2,4
Q ₉	999,0	8,6 ± 1,8	5,0	6,1	2,8	3,9	3,9
Q ₁₀	841,0	91,6 ± 2,0	105,5	99,0	108,3	103,5	101,8
Q ₁₁	356,0	19,9 ± 0,6	14,0	13,1	11,5	14,6	10,6

[†]Bandas sobrepostas. A soma das intensidades é 19,3 ± 1,3 km mol⁻¹.

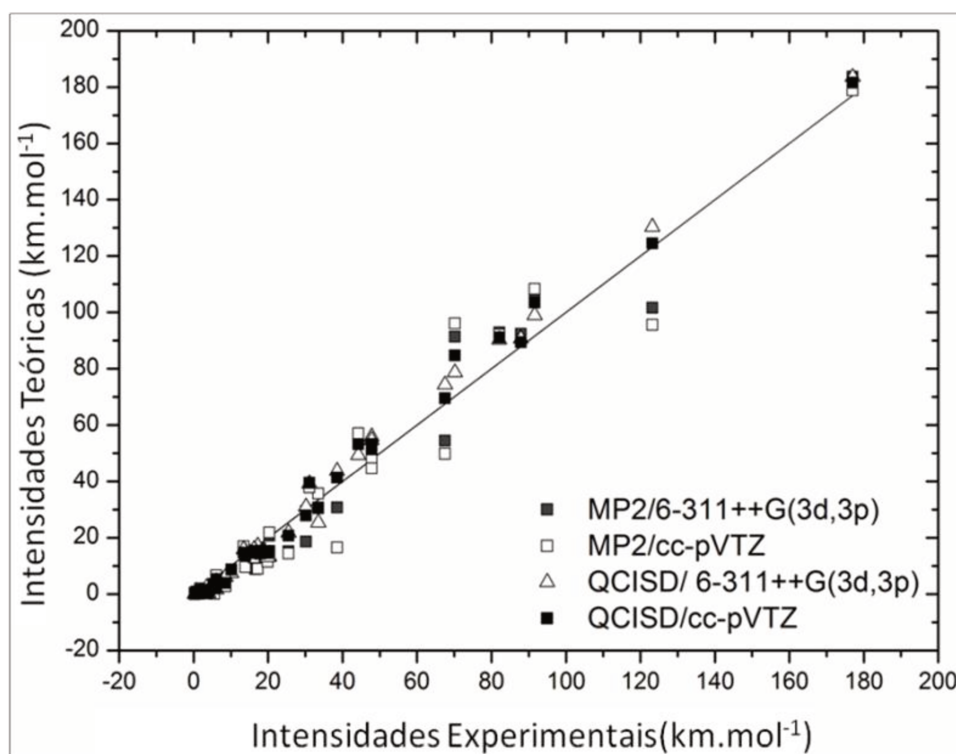


Figura 8. Intensidades obtidas teoricamente através dos níveis MP2/6-311++G(3d,3p) e QCISD/cc-pVTZ vs. as intensidades experimentais para os clorofluorometanos.

A Tabela 4 apresenta os valores dos erros rms para cada molécula em diversas combinações de funções de base + tratamentos de correlação eletrônica. Os valores para os erros rms totais mostram que os cálculos no nível QCISD estão em média cerca de 5 km.mol^{-1} dos valores experimentais. O resultado está próximo da estimativa média do erro experimental para estas moléculas, que é de 4,0 km.mol^{-1} . Os erros rms para o nível MP2 são cerca de duas vezes maiores do que a incerteza experimental.

Tabela 4. Erro rms para todos os níveis empregados nos cálculos dos hidrocarbonetos, em km.mol^{-1} .

Molécula	MP2		QCISD		Erro Exp.
	6-311++G(3d,3p)	cc-pVTZ	6-311++G(3d,3p)	cc-pVTZ	
CH ₄	9,5	12,5	7,5	2,5	1,2
C ₂ H ₂	15,7	18,4	7,6	10,8	15,2
C ₂ H ₄	6,9	7,0	4,3	4,6	1,5
C ₂ H ₆	9,9	12,5	5,3	2,9	0,7
C ₃ H ₄ (prop.)	4,4	5,3	2,3	3,3	2,5
C ₃ H ₄ (aleno)	6,5	7,9	5,1	5,7	1,3
C ₃ H ₆	6,4	7,7	4,6	5,6	1,6
Total	7,6	9,1	4,7	5,0	4,0

A metodologia de delineamento fatorial em dois níveis foi aplicada sobre os resultados da Tabela 4 para quantificar os efeitos do tratamento de correlação eletrônica e função de base. As vibrações de estiramento C-H apresentam valores que são qualitativamente diferentes dos correspondentes obtidos para deformações angulares. Os modos de estiramento são caracterizados por efeitos de tratamento de correlação eletrônica maiores do que os efeitos dos conjuntos de bases. Alterar o nível quântico de MP2 para QCISD pode ser até dez vezes mais eficaz do que mudar os conjuntos de base de 6-311G++(3d,3p) para cc-pVTZ. As vibrações de deformações angulares têm valores de efeitos menores do que os estiramentos, e os efeitos de correlação eletrônica são semelhantes em magnitude aos de função de base. Para todas as vibrações, os efeitos de interação são pequenos. Assim, o efeito da alteração dos níveis de tratamento de correlação eletrônica não depende do conjunto de base utilizado, e vice-versa. Isso significa que um modelo linear relacionando às intensidades calculadas é uma aproximação precisa. Como tal, a intensidade de todos os modos normais é relacionada pela seguinte equação:

Equação 16

$$\begin{aligned}
 A_k(QCISD/cc - pVTZ) \\
 &= A_k(QCISD/6 - 311 + +(3d, 3p)) - A_k(MP2/6 - 311 + +(3d, 3p)) \\
 &+ A_k(MP2/cc - pVTZ)
 \end{aligned}$$

onde A_k representa a intensidade do modo normal k . Os dois primeiros termos do lado direito desta equação resultam no efeito de alterar o nível de correlação eletrônica de MP2

para QCISD, que é adicionado à intensidade calculada diretamente no nível MP2 com o conjunto de base de Dunning. Os resultados são apresentados na última coluna da Tabela 3, onde eles podem ser comparados com os valores de intensidade calculados com essa mesma base, mas no nível QCISD. A Figura 9 mostra que a correlação entre os valores estimados e calculados é excepcionalmente boa, $r = 0,9968$. O erro rms é apenas $3,3 \text{ km.mol}^{-1}$.

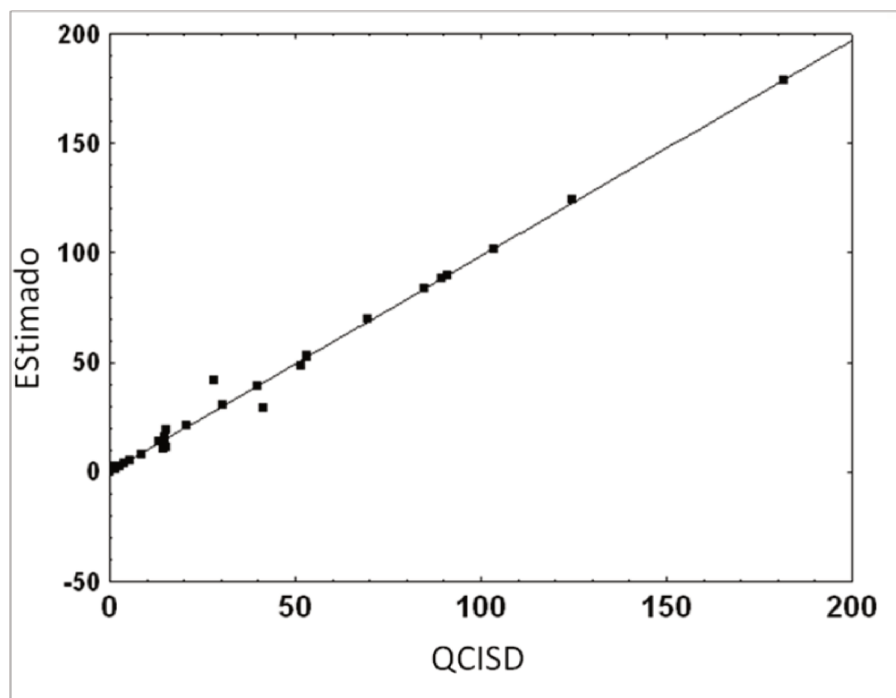


Figura 9. Intensidades estimadas para o nível QCISD/cc-pVTZ, a partir do modelo linear (Equação 17), utilizando os níveis QCISD/6-311++G(3d,3p), MP2/cc-pVTZ e MP2/6-311++G(3d,3p).

3.2.3. O que acontece durante as vibrações

A Tabela 5 contém as contribuições de carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo, bem como suas interações para as intensidades dos hidrocarbonetos calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ, exceto para o acetileno e propino, que foram calculados com a base QCISD/6-311++G (3d,3p). Além disso, os resultados para as intensidades totais CCFDF dessas duas moléculas têm divergências maiores quando comparadas com as intensidades calculadas diretamente a partir das funções de onda moleculares, com um erro rms de $12,1 \text{ km.mol}^{-1}$ em comparação com $3,2 \text{ km.mol}^{-1}$ para as demais moléculas.

Os desvios mais pronunciados ocorrem para as coordenadas normais Q_5 do acetileno e Q_9 do propino, com diferenças de 26 e 28 km.mol^{-1} , respectivamente. Como já foi mencionado, existem problemas numéricos com a integração do programa MORPHY98, causados principalmente pelas dificuldades de integração sobre superfícies atômicas irregulares nos átomos de carbono, cercados por altas densidades eletrônicas⁵⁹.

Tabela 5. Contribuições CCFDF para as intensidades IV dos hidrocarbonetos, calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ. Para o C_2H_2 e C_3H_4 foi usada a combinação QCISD/6-311++G(3d, 3p).

Molécula	Q_i		C^2	CF^2	DF^2	CxCF	CxDF	CFxDF	Total
CH_4									
T_2	CH str	Q_3	0,06	902,3	1452,3	-15,0	19,1	-2289,5	69,3
T_2	CH Bend	Q_4	0,1	81,5	220,1	5,9	-9,8	-267,8	30,0
C_2H_2									
Σ_u	CH est	Q_3	25,2	1785,0	1429,8	424,1	-379,4	-3194,0	90,7
Π_u	CH def	Q_5	50,4	0,00	29,8	0,00	77,5	0,00	157,7
C_2H_4									
B_{1u}	CH_2 wag	Q_7	2,0	0,0	64,4	0,0	22,7	0,00	89,1
B_{2u}	CH_2 est	Q_9	1,5	774,0	1135,4	68,3	-82,7	-1874,9	21,6
	CH_2 rock	Q_{10}	0,5	14,1	6,8	-5,3	3,7	-19,5	0,3
B_{2u}	CH_2 est	Q_{11}	0,6	8,5	50,9	4,4	-10,8	-41,6	12,0
	CH_2 scis	Q_{12}	1,4	573,0	660,5	-57,3	61,6	-1230,5	8,7
C_2H_6									
A_{2u}	CH_2 est	Q_5	0,3	69,4	232,7	-9,3	17,0	-254,1	56,0
	CH_2 def	Q_6	1,9	225,4	310,2	41,9	-49,1	-528,8	1,5
E_u	CH_2 est	Q_7	2,1	1036,8	1750,7	-93,3	121,3	-2694,5	123,0
	CH_2 rock	Q_8	1,2	7,9	51,0	6,1	-15,4	-40,2	10,6
	CH_2 def	Q_9	1,2	42,6	108,0	14,6	-23,2	-135,6	7,6
C_3H_4									
(propino)	sp CH est	Q_1	9,5	1047,8	784,7	199,2	-172,4	-1813,5	55,3
	sp^3 CH est	Q_2	0,1	38,5	99,9	-2,8	4,5	-124,1	16,1
	C est	Q_3	2,9	9,7	0,0	-10,7	-0,5	0,9	2,3
	CH_3 def	Q_4	0,3	155,8	142,9	14,5	-13,9	-298,2	1,4
	C-C str	Q_5	2,8	1,1	2,5	3,5	-5,3	-3,3	1,3
	sp^3 CH est	Q_6	0,4	629,6	788,2	-28,6	32,0	-1409,0	12,6
	CH_3 def	Q_7	0,0	7,6	34,0	0,6	-1,4	-32,0	8,8
	CH_3 rock	Q_8	3,4	8,8	37,2	10,8	-22,4	-36,0	1,8
	CH def	Q_9	19,0	0,0	13,2	-0,8	31,6	-0,6	62,4
	C-C def	Q_{10}	7,2	0,2	2,6	2,4	8,8	1,4	22,6
C_3H_4									
(aleno)	CH est	Q_5	0,5	660,4	723,3	35,0	-36,8	-1379,0	3,4
	C=C est	Q_6	49,5	8519,5	6036,4	-1298,5	1093,0	-14342,2	57,7
	CH_2 def	Q_7	10,3	447,5	434,2	-135,9	133,6	-880,0	9,7
	CH est	Q_8	3,0	697,0	907,6	91,6	-104,4	-1590,4	4,4
	CH_2 rock	Q_9	17,4	39,4	62,6	52,4	-66,0	-99,2	6,6
	CCC def	Q_{10}	0,4	1,6	86,4	-0,2	10,8	-4,6	94,4

	CCC def	Q ₁₁	99,8	0,0	53,8	1,8	-146,6	-1,4	7,4
C ₃ H ₆									
	CH est	Q ₆	1,1	1138,2	1618,6	68,4	-81,6	-2714,6	30,1
	CH ₂ rock	Q ₇	0,4	32,4	27,3	-6,9	6,4	-59,4	0,0
	CH est	Q ₈	0,4	227,9	494,4	19,7	-29,0	-671,3	42,1
	CH ₂ def	Q ₉	1,1	239,3	244,2	-32,0	32,3	-483,4	1,4
	CH ₂ def	Q ₁₀	1,2	115,2	178,2	-23,9	29,7	-286,5	14,0
	Anel	Q ₁₁	0,1	6,0	64,8	-1,0	3,7	-37,9	35,6

Na realidade, a integração realizada pelo MORPHY98 falha completamente para o acetileno e o propino ao se utilizar o conjunto de base de Dunning cc-pVTZ. Este problema ocorre para o acetileno devido à existência de um ponto crítico (3,-3), normalmente associado a um núcleo atômico (ou NCP, *Nuclear Critical Point*, em inglês), entre os dois átomos de carbono. Este ponto crítico não está associado a nenhum núcleo e, como tal, é conhecido como um Atrator Não - Nuclear ou NNA (*Non Nuclear Attractor*, em inglês)^{74,75,76}. O programa MORPHY98 não possui implementado em seu código um algoritmo capaz de integrar a densidade eletrônica na presença de atratores não-nucleares, e até mesmo a integração sobre os outros átomos que constituem a molécula C₂H₂ falha devido à sua presença. Moléculas com ligações homopolares entre dois átomos idênticos foram reportadas como propensas a apresentar um NNA⁷⁵ quando alguns conjuntos de funções de base são empregados. De fato, o acetileno é o hidrocarboneto que tem sido comumente relatado para expressar esse comportamento.

Como relatado anteriormente nesta tese, e reportado em outros trabalhos,^{54,68,69} existem fortes correlações negativas entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo para as derivadas do momento de dipolo. Isso decorre da transferência intramolecular de carga durante vibrações ser acompanhada por mudanças compensatórias de polarização na densidade eletrônica, para o ajuste desse novo arranjo eletrônico. O Professor Richard Bader⁶⁶ usou deste fenômeno de transferência de carga - contrapolarização com êxito para explicar o momento de dipolo quase nulo do monóxido de carbono. A diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio implicaria no átomo de oxigênio estar muito mais negativamente carregado do que o átomo de carbono.

⁷⁴M. Pandás, M. A. Blanco, A. Costales, P. M. Sánchez, V. Luaña. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 1930.

⁷⁵R. D. Alcoba, L. Lain, A. Torre, C. R. Bochicchio. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **407**, 379.

⁷⁶L. A. Terrabuio, T. Q. Teodoro, M. G. Rachid, and R. L. A. Haiduke, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 10489.

As parcelas de transferência de carga e contrapolarização são contabilizadas pelos segundo e terceiro termos da Equação 3, para a derivada de momento dipolar. Ao longo dos anos, e desta tese, temos chamado estes termos fluxo de carga e fluxo de dipolo, de acordo com a terminologia de modelos espectroscópicos mais antigos. Os termos quadráticos da Equação 5 fornecem contribuições para as intensidades de infravermelho. O último termo na Equação 5 é uma interação, sendo o produto do fluxo de carga pelo fluxo de dipolo para a derivada do momento dipolar. Se a contribuição de carga de equilíbrio fosse zero, apenas os termos de fluxo de carga, fluxo de dipolo e sua interação deveriam remanescer, e sua soma determinaria completamente a intensidade de absorção. Para ligações muito polares, o primeiro termo da Equação 5 pode dominar a intensidade, embora o quarto e o quinto termos, as interações carga - fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo, possam ser importantes. A maioria das cargas atômicas para átomos de hidrogênio, obtidas por estudos de intensidade, são em geral pequenas, resultando em muitas discussões sobre os seus sinais em diversas moléculas. Assim, pode-se esperar que o segundo, terceiro e último termos da Equação 5 sejam importantes na determinação das intensidades para vibrações C-H em hidrocarbonetos.

Este é certamente o caso, de modo que as contribuições de fluxo de carga para as intensidades de vibrações C-H variam de zero a mais de 1000 km.mol^{-1} . O fluxo de dipolo tem valores ainda mais elevados, variando de 2 a 1750 km.mol^{-1} . O termo carga normalmente é menor do que 10 km.mol^{-1} , exceto para as vibrações de hibridização *sp*, que variam entre 10 a 50 km.mol^{-1} . O CH_2 -*rocking* para o aleno, por exemplo, tem um valor dentro deste intervalo, $17,4 \text{ km.mol}^{-1}$.

A interação fluxo de carga - fluxo de dipolo, o último termo na Equação 5, é negativo porque o segundo e terceiro termos para as derivadas do momento dipolar na Equação 3 têm sinais opostos. Os seus valores variam de 0 a $-2700 \text{ km.mol}^{-1}$. Por fim, as interações de carga - fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo na Equação 5 têm valores intermediários entre a carga estática e os termos dinâmicos de fluxo.

A Figura 10 mostra um gráfico da soma das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo vs. a sua interação. Como pode ser visto as interações possuem sinais negativos e cancelam quase perfeitamente as somas de fluxo de carga e fluxo de dipolo. Este cancelamento é especialmente eficiente para algumas das vibrações de estiramento C-H onde as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo são individualmente

intensas. Por exemplo, o estiramento C-H no metano têm contribuições de carga e fluxo de dipolo de 902,3 e 1452,3 km.mol^{-1} . Somado com a sua interação de -2289,5 km.mol^{-1} , o total líquido é de apenas 65,1 km.mol^{-1} . Isso ocorre até mesmo para o estiramento C=C do aleno, que possui contribuições de carga e fluxo de dipolo de 8519,5 e 6036,4 km.mol^{-1} e a interação de -14342,2 km.mol^{-1} . O cancelamento destas contribuições de grande magnitude é característico em todos os níveis quânticos investigados aqui. Para o estiramento C-H do metano os valores do fluxo de carga variam entre 902,3 e 1141,2 km.mol^{-1} , enquanto os fluxos de dipolo variam entre 1440,8 e 1561,9 km.mol^{-1} , para os níveis quânticos estudados neste capítulo. Seus valores de interação variam entre -2670,2 e -2289,5 km.mol^{-1} , para estes quatro níveis de cálculo. Por outro lado, as somas das contribuições individuais, somadas às suas interações, resultam em valores entre 32,9 e 65,1 km.mol^{-1} .

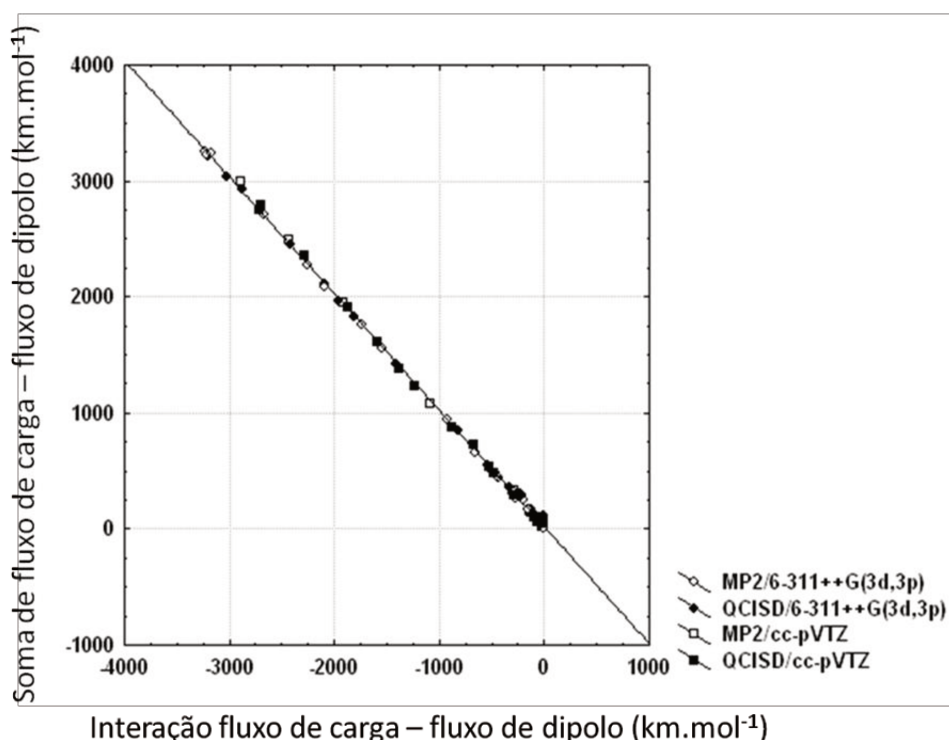


Figura 10. Interação fluxo de carga – fluxo de dipolo vs a soma fluxo de carga + fluxo de dipolo, pra os quatro níveis de cálculo utilizados.

O resultado da regressão linear ajustado para vibrações C-H de todas as moléculas para os níveis de cálculo empregados aqui é

Equação 17

$$\begin{aligned} & (\textit{Soma dos fluxo de carga e de dipolo}) \\ & = 19,50 - 1,01 (\textit{Interação fluxo de carga} - \textit{fluxo de dipolo}) \end{aligned}$$

onde o lado esquerdo representa a soma dos segundo e terceiro termos da Equação 5 e o fator do lado direito é o último termo da mesma Equação. O pequeno valor do intercepto (19,5 km.mol⁻¹) e a inclinação próxima da unidade são especialmente impressionantes, considerando a grande variação (cerca de 3000 km.mol⁻¹) tanto para a abscissa quanto para a ordenada.

Devido à grande correlação negativa entre fluxo de carga e fluxo de dipolo (Equação 3) se espera uma excelente correlação negativa entre as interações carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo para as intensidades de absorção (Equação 5). Isto é mostrado na Figura 11, onde ligeiros desvios da linearidade para as interações são vistos para os valores extremos (altos e baixos). Isso contribui para uma inclinação da regressão igual à unidade e um intercepto de 2,23 km.mol⁻¹:

Equação 18

$$\begin{aligned} & (\textit{Interação carga} - \textit{fluxo de dipolo}) \\ & = 2,23 - 1,00 (\textit{Interação carga} - \textit{fluxo de carga}) \end{aligned}$$

onde o lado esquerdo é o penúltimo termo na Equação 5 e o fator do lado direito é o quarto termo na mesma equação. Novamente, o gráfico da Figura 11 inclui os resultados da utilização de ambos os conjuntos de base em cada nível de tratamento de correlação eletrônica. Mesmo que as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo sejam grandes, as interações carga - fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo são moduladas pelas pequenas cargas de equilíbrio dos átomos de hidrogênio nesses hidrocarbonetos. Em quase todos os casos, essas contribuições para as intensidades têm sinais opostos e tendem a anular umas às outras. Qualquer uma destas contribuições de interação pode ser positiva ou negativa. Dentre os 30 estiramentos C-H listados na Tabela 5, cerca da metade têm valores para a interação carga – fluxo de carga positivos. Todos esses valores

positivos são acompanhados por interações de carga – fluxo de dipolo negativas, exceto para um caso, a deformação angular C-C do propino, que tem um valor pequeno, 2,4 km mol⁻¹.

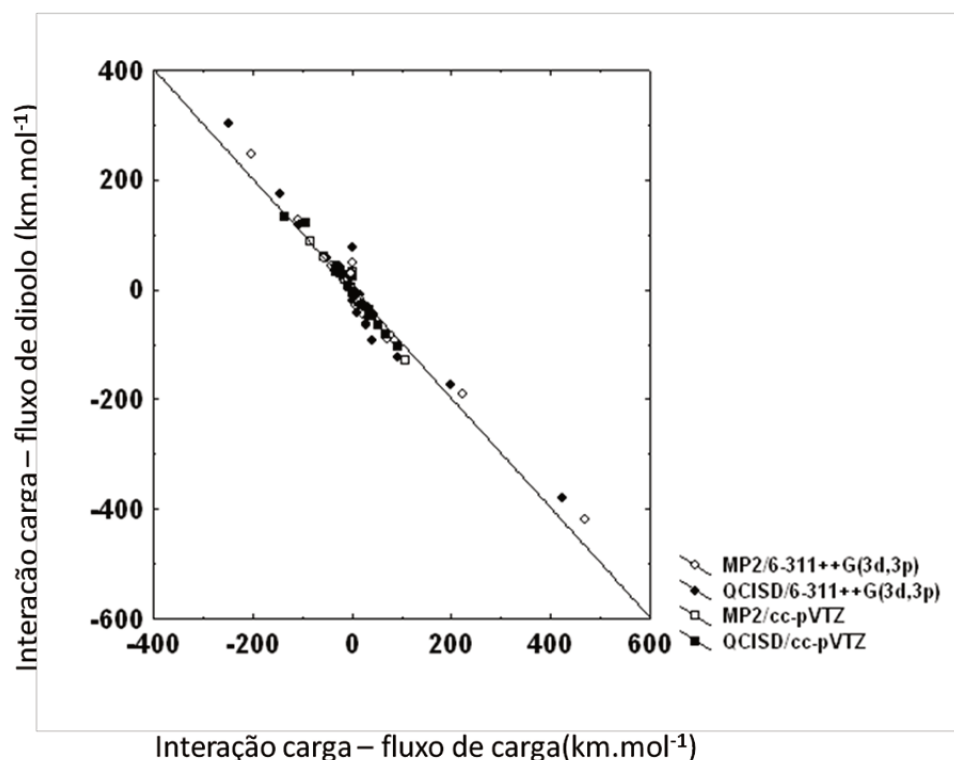


Figura 11. Interação carga – fluxo de carga vs a interação carga - fluxo de dipolo, para os quatro níveis de cálculo utilizados

Uma vez que as somas do fluxo de carga e fluxo de dipolo e as interações fluxo de carga – fluxo de dipolo são altamente correlacionadas, espera-se que suas somas sejam pequenas para todas as vibrações C-H investigadas aqui. Isto de fato ocorre, como pode ser visto na Tabela 6. A primeira coluna contém a soma destes valores numéricos variando entre 0 e 93 km.mol⁻¹ (para vibrações envolvendo hidrogênio) muito menor do que os valores das contribuições individuais que variam de zero até vários milhares de km.mol⁻¹. O mesmo vale para a soma das interações carga - fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo, que vão desde valores desprezíveis até valores superiores a 100 km.mol⁻¹, as quais estão listados na segunda coluna da Tabela 6.

A penúltima coluna da Tabela 6 contém a soma dos valores das duas primeiras colunas, ou seja, a soma de todas as contribuições para as intensidades dos

hidrocarbonetos, com exceção da contribuição de carga. Estes valores, sejam para estiramentos ou deformações, estão em excelente concordância com os valores totais de intensidade. Os erros rms são muito pequenos para todos os níveis de cálculo, sendo especialmente baixo ($11,6 \text{ km.mol}^{-1}$) para o nível QCISD /cc-pVTZ. O gráfico das somas de todos os termos que envolvem fluxo contra a intensidade calculada é mostrado na Figura 12. Quase todos os pontos estão muito próximos da linha que representa a concordância exata. As exceções notáveis são os quatro pontos para os estiramentos e deformações C-H do acetileno calculados com função de base 6-311++G(3d,3p) para ambos os níveis de tratamento de correlação eletrônica. Estes desvios podem ser explicados pelas altas contribuições de carga ($25,2$ e $50,4 \text{ km.mol}^{-1}$ no nível QCISD/6-311++G(3d,3p)), para as vibrações de estiramento e deformação angular, respectivamente. Pequenos desvios ocorrem para Q_1 e Q_9 do propino, que têm contribuições de carga de $9,5$ e $19,0 \text{ km.mol}^{-1}$, também no nível QCISD/cc-pVTZ. Essas vibrações correspondem ao estiramento e deformação C-H *sp*, como seria de esperar. A remoção de tais vibrações do acetileno e propino reduz o erro rms para apenas $4,2 \text{ km.mol}^{-1}$, valor muito baixo, considerando que as intensidades calculadas variam entre $0,3$ a $123,0 \text{ km.mol}^{-1}$.

Tabela 6. Soma das contribuições de fluxo de carga, fluxo de dipolo e sua interação, carga – fluxo de carga e carga - fluxo de dipolo. A soma das duas colunas e as intensidades totais calculados no nível QCISD/cc-pVTZ também estão inclusas.

	$CF^2 + DF^2 + 2CF \times DF$	$2C \times CF + 2C \times DF$	Soma	Intensidades
CH₄				
Q ₃	65,1	4,1	69,2	69,3
Q ₄	33,8	-3,9	29,9	30,0
C₂H₂				
Q ₃	20,8	44,7	65,5	90,7
Q ₅	29,8	77,5	107,3	157,7
C₂H₄				
Q ₇	64,4	22,7	87,1	89,1
Q ₉	34,5	-14,4	20,1	21,6
Q ₁₀	1,4	-1,6	-0,2	0,3
Q ₁₁	17,8	-6,4	11,4	12,0
Q ₁₂	3,0	4,3	7,3	8,7
C₂H₆				
Q ₅	48,0	7,7	55,7	56,0
Q ₆	6,8	-7,2	-0,4	1,5

Q ₇	93,0	28,0	121,0	123,0
Q ₈	18,8	-9,3	9,5	10,6
Q ₉	15,0	-8,6	6,4	7,6

C ₃ H ₄ (propyne)				
Q ₁	19,0	26,8	45,8	55,3
Q ₂	14,3	1,7	16,0	16,1
Q ₃ (C est.)	10,6	-11,2	-0,6	2,3
Q ₄	0,5	0,6	1,1	1,4
Q ₅ (C-C est)	0,3	-1,8	-1,5	1,3
Q ₆	8,8	3,4	12,2	12,6
Q ₇	9,6	-0,8	8,8	8,8
Q ₈	10,0	-11,6	-1,6	1,8
Q ₉	13,2	30,8	44,0	62,4
Q ₁₀ (C-C def)	4,2	11,2	15,4	22,6

C ₃ H ₄				
Q ₅	4,7	-1,8	2,9	3,4
Q ₆ (C=C est)	213,7	-205,5	8,2	57,7
Q ₇	1,7	-2,3	-0,6	9,7
Q ₈	14,2	-12,8	1,4	4,4
Q ₉	2,8	-13,6	-10,8	6,6
Q ₁₀ (C-C-C def)	83,4	10,6	94,0	94,4
Q ₁₁ (C-C-C def)	52,4	-144,8	-92,4	7,4

C ₃ H ₆				
Q ₆	42,2	-13,2	29,0	30,1
Q ₇	0,3	-0,5	-0,2	0,2
Q ₈	51,0	-9,3	41,7	42,1
Q ₉	0,1	0,3	0,4	1,5
Q ₁₀	6,9	5,8	12,7	13,9
Q ₁₁ (anel)	32,9	2,7	35,6	40,3

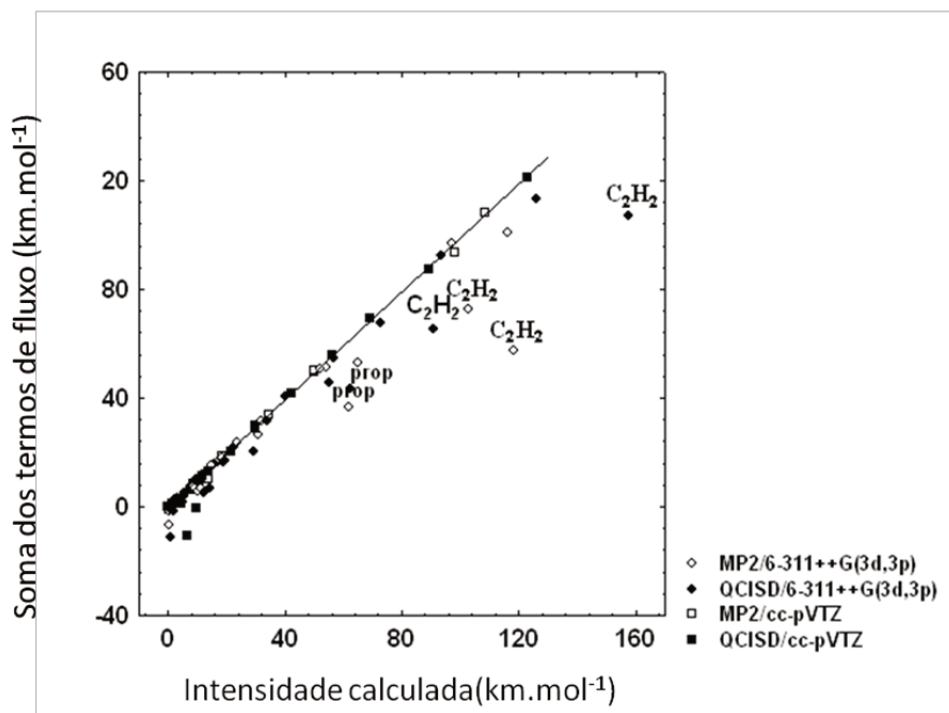


Figura 12. Intensidades totais calculadas vs a termos que envolvem fluxos, para os quatro níveis de cálculo utilizados. A linha representa a concordância exata.

A Figura 13 apresenta um gráfico que compara as contribuições de carga para as intensidades (linha azul), com a soma dos outros cinco termos que envolvem as contribuições de fluxo de carga e/ou de dipolo (linha vermelha). A sua soma é representada pela linha verde na parte superior do gráfico. Apenas duas vibrações para o acetileno, duas para o propino e duas para o aleno têm contribuições de intensidade de carga significativamente diferentes de zero. As linhas que representam a soma de apenas os termos de fluxo são quase idênticas às linhas que representam as intensidades totais, exceto para essas seis vibrações.

Esses resultados fornecem fortes evidências de que somente os termos de transferência de carga e contrapolarização são necessários para determinar quantitativamente as intensidades dos estiramentos e deformações C-H de hidrocarbonetos envolvendo carbonos com hibridização sp^3 e a maioria daqueles que possuem carbonos hibridizados sp^2 . Para as vibrações de acetileno e outras moléculas envolvendo átomos de carbono hibridizados sp , contribuições de carga precisam ser adicionadas aos outros termos que envolvem transferência de carga e contrapolarização.

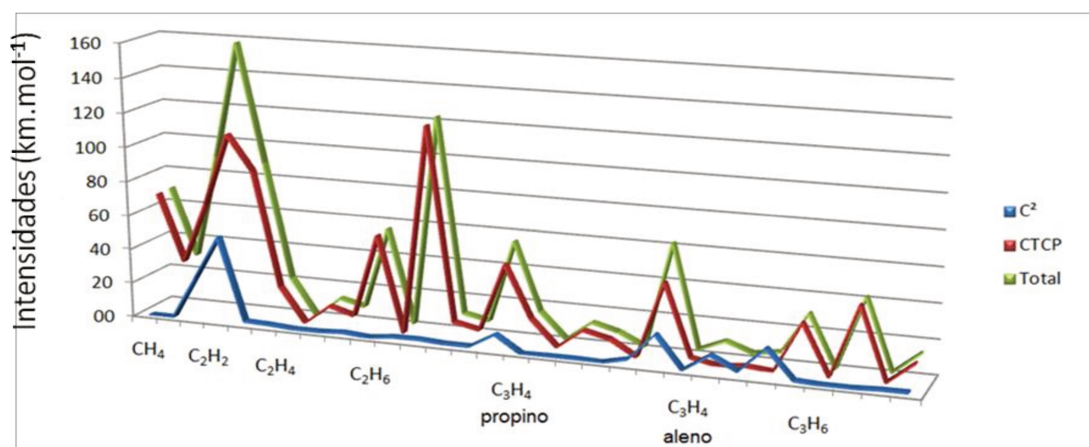


Figura 13. Gráfico da importância das contribuições de carga e contribuições de fluxo para as intensidades totais calculadas, para hidrocarbonetos simples, no nível QCISD/cc-pVTZ.

Efeitos de transferência de carga – contrapolarização são provavelmente importantes para descrever as mudanças de densidade eletrônica que acompanham vibrações, em geral. Como já foi mencionado nesta tese e publicado¹², as intensidades fundamentais dos modos de estiramento C-F podem ser calculadas a partir dos termos de carga, carga – fluxo de carga e carga – fluxo de dipolo, ou seja, o primeiro, o quarto e o quinto termos da Equação 5. Uma vez que a carga de equilíbrio do flúor é grande (devido à sua alta eletronegatividade) os termos que a envolvem são muito maiores do que os outros três, os quais não contém esse fator. Nesse trabalho (primeiro capítulo), valores de intensidade para 20 estiramentos C-F de difluoroetilenos, flúor- e fluoroclorometanos, F₂CO e F₂CS foram calculados com um erro rms de apenas 32 km.mol⁻¹. Esse excelente acordo é impressionante, principalmente considerando que a média das intensidades destas vibrações é 195 km.mol⁻¹, e que os valores individuais variam entre 4 e 470 km.mol⁻¹.

3.3. Capítulo 3: Átomos e Ligações

3.3.1. Átomos, ligações e intensidades

Poucos fenômenos químicos possuem tanta importância ou recebem tanta atenção quanto a ligação de hidrogênio. É através da formação de ligações de hidrogênio que ocorrem as mudanças mais dramáticas em propriedades químicas. O espectro infravermelho, em especial, apresenta mudanças notáveis, como deslocamentos em frequências de absorção e espetaculares aumentos de intensidade de absorção de estiramentos H-X (aqueles envolvidos diretamente com a ligação de hidrogênio) por até uma ordem de magnitude⁷⁷.

Como já dito, intensidades no infravermelho são sondas sensíveis às mudanças em estruturas eletrônicas causadas por vibrações e essas informações podem ser acessadas através de uma interpretação atenta. Por esse motivo o aumento enorme de intensidade causado pela ligação de hidrogênio foi intensamente estudado durante os anos, gerando resultados preponderantemente qualitativos. Avanços na espectroscopia no infravermelho de depleção por laser^{78,79} para o dímero e trímero de água em gotículas de hélio possibilitaram medidas de intensidades fundamentais e comparações com as intensidades do monômero, renovando o interesse no fenômeno. Os cálculos teóricos das intensidades no infravermelho para o dímero de água, e a sua comparação com o monômero são temas populares na literatura, apesar dos cálculos para o dímero reportados não possuírem a mesma qualidade dos cálculos para o monômero^{79,80}. Tais cálculos não são capazes de explicar univocamente o motivo do aumento de intensidade, ainda que grande dos autores deles concorde em considerar que o fluxo de carga molecular é o principal responsável^{81,82}.

No desenvolvimento desta Tese de doutorado o modelo QTAIM/CCFDF foi aprimorado de maneira a expressar as intensidades fundamentais de moléculas através de uma função complexa de contribuições de Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo e suas interações. Neste primeiro trabalho¹² focou em testar a acessibilidade das cargas atômicas presentes em intensidades IV, a partir de um grupo teste de moléculas simples.

⁷⁷C. M. Huggins, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60** (12), 1615

⁷⁸M. N. Slipchenko, K. E. Kuyanov, B. G. Sartakov, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 241101.

⁷⁹K. Kuyanov-Prozument, M. Y. Choi, A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 14304.

⁸⁰H. G. Kjaergaard, A. L. Garden, G. M. Chaban, R. B. Gerber, D. A. Matthews, J. F. Santon, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 4324.

⁸¹B. A. Zilles, W. A. Person, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 65.

⁸²D. Galimberti, A. Milani, C. Castiglioni, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 164115; D. Galimberti, A. Milani, C. Castiglioni, *ibid.*, 2013, **139**, 074304.

O aprimoramento do modelo foi aplicado para melhor entender os aumentos de intensidade de absorção IV, observados em dímeros de água ($\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$), fluoreto de hidrogênio ($\text{HF}\dots\text{HF}$) e o heterodímero entre água e fluoreto de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$). O aprimoramento deste capítulo é inédito, expandindo a intensidade total de absorção em termos das contribuições e interações CCFDF, como será explicado. Adicionalmente, as intensidades de absorção também foram decompostas em contribuições atômicas, evidenciando a importância de cada átomo para a absorção molecular total. Os resultados de nosso modelo geram contribuições para intensidades devido às mudanças de estruturas eletrônicas causadas pelas vibrações moleculares, e podem ser interpretadas classicamente como mudanças de cargas de equilíbrio e dipolos.

3.3.2. Monômero e dímero de água

A Figura 14 mostra o sistema de coordenadas utilizado para ambos o dímero e monômero de água. A Tabela 7 contém os valores experimentais para as frequências e intensidades de absorção na região do infravermelho para as moléculas estudadas, assim como as intensidades obtidas nos níveis QCISD/cc-pVXZ ($X=\text{D}, \text{T}$ and $Q_{(\text{mod})}$) e CCSD/cc-pVQZ_(mod). Os valores experimentais do monômero^{83,84,85,86,87,88,89} possuem um melhor acordo com o nível teórico QCISD/cc-pVTZ, com erro rms de apenas 2 km.mol^{-1} , muito menor do que o erro obtido para qualquer outro nível relatado na literatura. Os valores calculados no nível QCISD/cc-pVTZ para o dímero possui um erro rms igual a 14 km.mol^{-1} em relação ao experimental. A concordância pode ser considerada excelente tendo em vista o erro experimental de $\pm 20\%$ estimado para todas as bandas de absorção, com exceção do estiramento simétrico da espécie aceptora, que possui um erro de $\pm 40\%$. Um erro dessa magnitude é creditado às variações na distribuição e tamanho das gotas de hélio na técnica de espectroscopia no infravermelho de depleção por laser. Outros níveis

⁸³F. Culot, J. Likvin, *Physica Scripta*, 1992, **46**, 502.

⁸⁴C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, *Mol. Phys.*, 1976, **32**, 523.

⁸⁵J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, R. A. Toth, *Water Vapor Line Parameters from Microwave to Medium Infrared*. Pergamon Press, Oxford, 1981.

⁸⁶M. A. H. Smith, C. P. Rinsland, B. Fridovich, K. N. Rao, In *Molecular Spectroscopy: Modern Research*, Academic Press, London, 1985.

⁸⁷C. W. Von Rosenberg, N. H. Pratt, K. N. C. Bray, *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer*, 1970, **10**, 1155.

⁸⁸K. A. Aganbekyan, O. K. Voitsekhovskaya, G. A. Gulyaev, V. V. Kulikov, N. N. Trifonova. *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, **130**, 258.

⁸⁹S. A. Clough, Y. Beers, G. P. Klein, L. S. Rothman, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 2554.

de cálculo, como MP2 e CC, apresentaram um valor de erro rms calculado até três vezes maior^{6,79,80} quando comparados com o nível QCISD/cc-pVTZ.

Tabela 7. Intensidades IV fundamentais calculadas e experimentais para monômeros e dímeros de H₂O e HF.

Frequências (cm ⁻¹)		Intensidades (km.mol ⁻¹)				
Monômero de Água						
		QCISD			CCSD	
		cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pVQZ-mod	Experimental ^a
δ	1595	56	66	70	70	63 ± 7,5
ν (sim.)	3652	4	4	5	5	3 ± 0,4
ν' (antisim.)	3756	22	42	52	53	43 ± 1,5
rms		13	2	7	7	-
Dímero de Água						
δ (AD) ^b	-	73	74	84	85	-
δ (DD) ^b	-	44	48	44	46	-
ν (BD)	3597 ^c	223	163	218	224	144 ^d
ν (SA)	3654 ^c	8	9	10	10	5 ^e
ν' (FD)	3730 ^c	97	89	101	97	96 ^d
ν' (AA)	3749 ^c	62	64	74	75	44 ^d
rms		41	14	41	43	-
Monômero Fluoreto de Hidrogênio						
ν	4138	102				104
Dímero de Fluoreto de Hidrogênio						
ν (Ponte)	4127	381				-
ν	4176	106				-

a) Médias e desvios padrões das referências 83-89 . b) DD (*Donor Deformation*), AD (*Acceptor Deformation*), BD (*Bonded Donor*), FD (*Free Donor*), SA (*Symmetric Acceptor*) , AA (*Antisymmetric Acceptor*). Os quatro últimos símbolos foram retirados da Ref. 79; c) Erro estimado de ± 4 cm⁻¹; d) Erro estimado de 20%; e) Erro estimado de 40%.

A Tabela 8 contém as contribuições QTAIM/CCFDF respectivas às Equações 5 e 6 para o monômero e o dímero e suas componentes Cartesianas y e z , obtidas no nível QCISD/cc-pVTZ. As três coordenadas normais da água, o estiramento simétrico, o estiramento antissimétrico e a deformação angular estão representados para o nível QCISD/cc-pVTZ. As intensidades calculadas através das cargas e dipolos QTAIM são um pouco diferentes daquelas calculadas diretamente da função de onda pelo GAUSSIAN03 devido a erros numéricos. As contribuições CCFDF para as intensidades da unidade de água aceptora não foram incluídas na Tabela 8, devido ao fato das mesmas serem muito semelhantes com as contribuições respectivas do monômero.

Tabela 8. Contribuições para as projeções y e z do dímero (doador) e do monômero de água para as intensidades fundamentais e suas contribuições CCFDF no nível QCISD/cc-pVTZ.

	Estiramento simétrico			
	z	z	y	Soma (y + z)
	Mono	Dímero (BD) ^a	Dímero (BD) ^a	Dímero (BD) ^a
Carga	252	231	106	337
Fluxo de Carga	360	175	4	179
Fluxo de Dipolo	25	23	4	27
Carga-Fluxo de Carga	-602	-402	-41	-443
Carga-Fluxo de Dipolo	158	145	43	188
Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo	-189	-126	-8	-134
Intensidade Total	4	45	108	152
	Estiramento Antissimétrico			
	z	z	y	Soma (y + z)
	Mono	Dímero (FD) ^a	Dímero (FD) ^a	Dímero (FD) ^a
Carga	478	19	415	434
Fluxo de Carga	563	69	356	425
Fluxo de Dipolo	68	5	56	60
Carga-Fluxo de Carga	-1037	-72	-769	-841
Carga-Fluxo de Dipolo	361	18	304	322
Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo	-391	-35	-281	-316
Intensidade Total	41	3	80	84
	Deformação Angular			
	z	z	y	Soma (y + z)
	Mono	Dímero (DD) ^a	Dímero (DD) ^a	Dímero (DD) ^a
Carga	486	474	4	478
Fluxo de Carga	45	37	1	37
Fluxo de Dipolo	52	78	0	78
Carga-Fluxo de Carga	-294	-263	-3	-266
Carga-Fluxo de Dipolo	-319	-385	-1	-386
Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo	96	107	0	107
Intensidade Total	66	47	1	49

a) BD, FD e DD foram definidos na Tabela 7.

O estiramento simétrico (BD) é a coordenada normal responsável pelo maior aumento de intensidade na água causado pela dimerização. Esse aumento é de 141 km.mol⁻¹, quando comparado com a pequena intensidade de absorção do monômero de 3 km.mol⁻¹ para valores experimentais. O mesmo aumento calculado teoricamente através do nível QCISD/cc-pVTZ é de 159 km.mol⁻¹, muito próximo do valor experimental. A concordância entre os dois valores indica que as funções de onda de ambos o dímero e o monômero contêm informações valiosas a respeito das variações de estruturas eletrônicas de ambas as espécies durante as vibrações.

Como pode ser visto na Tabela 8 o aumento da intensidade de absorção das bandas fundamentais foi decomposto em duas componentes (Figura 15): a y contribui com 107 km.mol^{-1} e a z com 45 km.mol^{-1} . Comparando o monômero com o dímero na direção z é possível notar que as maiores variações nas contribuições CCFDF estão relacionadas com o fluxo de carga. Uma representação esquemática das variações das contribuições CCFDF para o monômero e o dímero de água devido às vibrações está representada na Figura 14.

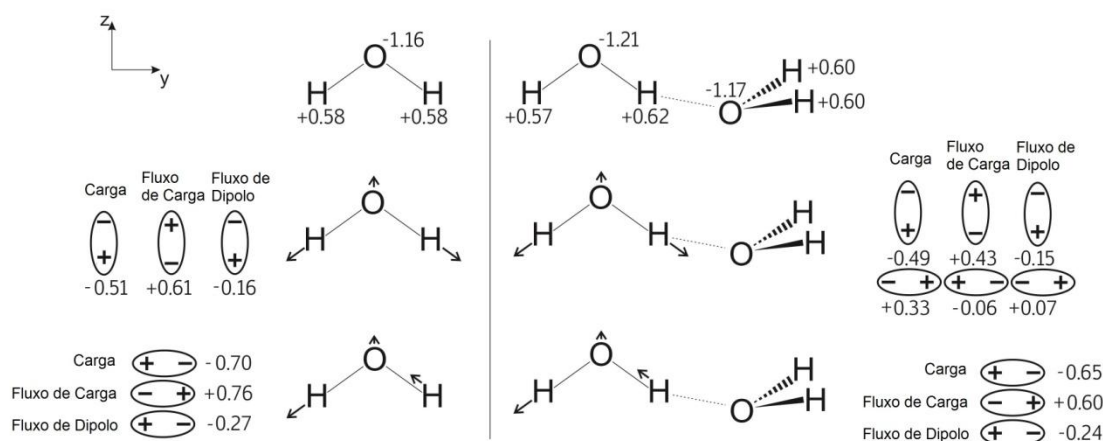


Figura 14. Sistema Cartesiano de coordenadas e orientação para o monômero e dímero de água, cargas QCISD/cc-pVTZ QTAIM de equilíbrio e contribuições para a derivada do momento dipolar para as coordenadas normais de estiramento simétrico e assimétrico.

Comparando os valores apresentados na Figura 14 é possível notar que as únicas mudanças substanciais para a componente z da derivada do momento dipolar ocorrem devido a uma diminuição no fluxo de carga de $+0,61 \text{ eu}^{-1/2}$ para $+0,43 \text{ eu}^{-1/2}$. Consequentemente, na Tabela 8, as maiores mudanças nas contribuições CCFDF para as intensidades causadas pela dimerização ocorrem na contribuição de fluxo de carga e para a interação carga-fluxo de carga. A interação tem um sinal negativo devido ao fato das contribuições de carga e de fluxo de carga possuírem polaridades opostas. No entanto, a diminuição da contribuição de fluxo de carga é amplamente cancelada pelo aumento da interação carga - fluxo de carga. Portanto, as contribuições envolvendo fluxo de dipolo, ainda que pequenas para as intensidades de ambos o monômero e o dímero, passam a possuir grande importância para determinar o aumento de intensidade da componente z .

A maior contribuição para o aumento de intensidade no estiramento simétrico, porém, ocorre na componente y com 108 km.mol^{-1} , mais do que o dobro da contribuição ao longo de z . A contribuição de carga, 106 km.mol^{-1} , bem maior do que qualquer outra contribuição ou interação, resultando em quase todo o aumento de intensidade. Essa diferença pode ser claramente entendida através da Figura 14, onde há uma clara diferença entre as cargas de equilíbrio do monômero e do dímero. Para o monômero não existe essa assimetria de cargas, nem mesmo durante a coordenada normal de estiramento simétrico. Portanto essa assimetria causada pela dimerização gera um aumento de intensidade da componente y da contribuição de carga para um valor de $+0,33 \text{ eu}^{-1/2}$ no dímero, a partir de um valor nulo no monômero. As demais contribuições de fluxo de carga e de dipolo são muito pequenas e praticamente se anulam mutuamente. Portanto a contribuição de carga ao longo do eixo y é responsável por 70% do aumento de intensidade para o estiramento simétrico da água.

Apesar da quebra de simetria explicar boa parte do aumento da componente y da intensidade, ela não é suficiente para explicar todo o aumento da contribuição de carga que ocorre durante a dimerização. Essa contribuição é um somatório das cargas atômicas de equilíbrio multiplicadas por um deslocamento atômico em um eixo cartesiano, devido a uma vibração, i.e. o elemento mecânico da matriz L , $q_H(\partial\sigma/\partial Q_k) = (\partial p_\sigma/\partial Q_k)_{C(H)}$. O termo $(\partial y_H/\partial Q_k)$ para o hidrogênio ponte no dímero é $0,704 \text{ u}^{1/2}$, muito maior que o valor para o monômero, $0,572 \text{ u}^{1/2}$. Em outras palavras, o deslocamento do átomo de hidrogênio na direção Cartesiana y para o dímero é consideravelmente maior que no monômero. Assim, esse aumento na amplitude de deslocamento do átomo de hidrogênio no dímero, junto à assimetria das cargas dos átomos causada pela dimerização, explicam o aumento da contribuição de carga na direção y .

As contribuições CCFDF para as derivadas do momento dipolar do estiramento antissimétrico (FD) para a unidade de água doadora também estão presentes na Figura 14. Assim como para o estiramento (BD) simétrico, ocorre uma diminuição do fluxo de carga de $+0,76 \text{ eu}^{-1/2}$ para $+0,60 \text{ eu}^{-1/2}$ no estiramento assimétrico (FD), durante a dimerização. Novamente as contribuições de carga, fluxo de carga e a interação carga-fluxo de carga se anulam amplamente, e os termos de fluxo de dipolo se tornam importantes para descrever o aumento de intensidade. A soma das contribuições envolvendo fluxo de dipolo (DF, CxDF e CFxDF) resulta em um aumento de intensidade

de 43 km.mol^{-1} calculado no nível QCISD/cc-pVTZ. O valor do aumento de intensidade experimental é de 53 km.mol^{-1} , sendo a intensidade do dímero o dobro daquela do monômero.

A intensidade experimental da deformação angular (DD) para a molécula de água doadora do dímero não se encontra na literatura. As intensidades calculadas teoricamente para o dímero e o monômero no nível QCISD/cc-pVTZ estimam uma diminuição muito pequena na intensidade pela dimerização. O fenômeno é discreto e pouco pode ser inferido a partir de tais resultados.

A Tabela 9 contém os valores das contribuições atômicas para as intensidades fundamentais do dímero e monômero. A contribuição envolvendo o hidrogênio “ponte” (envolvido diretamente na ligação de hidrogênio) é a que provém a maior parte da intensidade de absorção para o estiramento simétrico (BD), com 156 km.mol^{-1} , quase a intensidade total. Como medida de comparação, no monômero cada átomo de hidrogênio contribui com apenas 11 km.mol^{-1} . O aumento de intensidade no hidrogênio ponte, de 145 km.mol^{-1} , tem quase o mesmo valor do aumento de intensidade experimental de 141 km.mol^{-1} , mostrado na Tabela 7. Consequentemente, mudanças nos termos e interações CCFDF dos átomos de oxigênio e hidrogênio livre da molécula de água doadora são negligenciáveis.

Tabela 9. Contribuição atômica para as intensidades de absorção fundamentais para o monômero e dímero de água (km.mol^{-1}) no nível QCISD/cc-pVTZ.

	Estiramento simétrico			Estiramento Antissimétrico			Deformação Angular		
	Mon	Dim (BD)	Dim. (SA)	Mon	Dim (FD)	Dim. (AA)	Mon	Dim (DD)	Dim (AD)
H(BH) ^a	11	156	2	8	32	0	33	31	1
O(D)	0	1	0	1	1	0	1	1	0
H(FH)	11	3	0	8	11	0	33	30	1
H(A)	11	0	17	8	0	15	33	1	31
O(A)	0	0	0	1	0	1	1	0	1
H(A)	11	0	16	8	0	15	33	1	31
H(BH)O(D)	1	19	0	4	11	0	5	3	0
H(BH)O(A)	-	2	-2	-	0	0	-	-1	1
H(BH)H(FH)	-19	-34	-1	16	25	0	-11	-22	-1
H(BH)H(A)	-	4	-3	-	0	0	-	-7	8
H(BH)H(A)	-	4	-3	-	0	0	-	-7	5
O(D)O(A)	-	0	0	-	0	0	-	0	0
O(D)H(FH)	1	-1	0	4	7	0	5	7	0
O(D)H(A)	-	0	0	-	0	0	-	0	0
O(D)H(A)	-	0	0	-	0	0	-	0	0
O(A)H(A)	-	0	0	-	0	0	-	2	-1
O(A)H(A)	1	0	2	4	0	7	5	0	6
O(A)H(A)	1	0	2	4	0	7	5	0	6
H(FH)H(A)	-	-1	1	-	0	0	-	5	-4
H(FH)H(A)	-	-1	1	-	0	0	-	5	-4
H(A)H(A)	-19	-1	-24	16	0	18	-11	0	-10
Total ^b	7	153	9	81	84	62	133	49	72

a) BH = Hidrogênio ponte, FH = Hidrogênio livre, D = doador, A =ceptor. b) intensidade total de duas moléculas de água isoladas.

As contribuições atômicas do estiramento antissimétrico (FD) para a intensidade da molécula de água doadora se encontra na sexta coluna da Tabela 9. Novamente o hidrogênio “ponte” contribui com mais da metade (24 km.mol^{-1}) do aumento de absorção (43 km.mol^{-1}) para o estiramento da molécula doadora. As maiores contribuições do dímero são oriundas do átomo de hidrogênio de “ponte” e de suas interações com átomos vizinhos. As últimas duas colunas da Tabela 9 contêm as contribuições atômicas para as intensidades fundamentais para as coordenadas normais de deformação angular (DD e AD). O nível QCISD/cc-pVTZ prevê para ambas as intensidades de absorção pouco distintas (49 e 72 km.mol^{-1}), valores próximos dos obtidos a partir de cargas e dipolos QTAIM. A soma de ambas as intensidades é de 121 km.mol^{-1} , aproximadamente duas vezes a intensidade da banda de absorção do monômero (133 km.mol^{-1}). Além disso, as contribuições CCFDF da Tabela 8 e as contribuições atômicas da Tabela 9 mostram semelhanças entre os valores do dímero e o monômero.

As contribuições CCFDF para a molécula aceptora no dímero de água não sofrem alterações tão dramáticas quando comparadas com as contribuições da molécula doadora, sendo muito parecidas com o as contribuições do monômero. As contribuições atômicas para o estiramento simétrico da molécula de água doadora estão contidas na quarta coluna da Tabela 9. A contribuição para a intensidade oriunda dos átomos de hidrogênio para o estiramento simétrico do acceptor (SA) é ainda menor do que na molécula de água livre. A intensidade calculada através da metodologia QTAIM/CCFDF é de 9 km.mol^{-1} , igual ao valor calculado diretamente do nível QCISD/cc-pVTZ, e muito próxima da estimativa experimental de 5 km.mol^{-1} . O mesmo padrão pode ser observado para as contribuições atômicas do estiramento antissimétrico da molécula da água aceptora (AA).

A Tabela 10 contém as contribuições CCFDF para a intensidade do estiramento simétrico (BD) do hidrogênio “ponte”. Tais contribuições tem o mesmo comportamento da intensidade total, com as contribuições de carga e fluxo de carga de magnitude maior do que o fluxo de dipolo, tanto para o monômero quanto para o dímero.

Tabela 10. Contribuições CCFDF do hidrogênio “ponte” para as intensidades fundamentais IV dos monômeros de água e fluoreto de hidrogênio e seus dímeros (e heterodímero), em km.mol^{-1} , no nível QCISD/cc-pVTZ. Os valores são para os estiramentos simétricos.

	H ₂ O Mono	H ₂ O Dim	HF Mono	HF Dim	HF:H ₂ O Dim
Carga	158	287	501	495	521
Fluxo de Carga	205	99	123	21	5
Fluxo de Dipolo	22	26	3	1	2
Carga-Fluxo de Carga	-358	-329	-497	-198	68
Carga-Fluxo de Dipolo	119	173	-72	11	67
Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo	-135	-101	36	0	4
Intensidade Total	11	156	94	330	668
$\Delta \text{ DIM-MONO}$	-	145	-	236	574

Para o dímero de água, as contribuições de fluxo de dipolo continuam sendo muito importantes para descrever o aumento de intensidade sobre o átomo de hidrogênio “ponte”. As contribuições que não envolvem o fluxo de dipolo (C+CF+CxCF) somam apenas 52 km.mol^{-1} do aumento de intensidade, enquanto que as contribuições

envolvendo o fluxo de dipolo ($DF + C_xDF + CF_xDF$) somam 92 km.mol^{-1} , aproximadamente o dobro desse valor.

A Figura 15 ilustra as mudanças de intensidades causadas pela dimerização via ligação de hidrogênio, particionadas em contribuições paralela e perpendicular ao eixo de simetria principal C_{2v} da molécula doadora de água. Para o aumento de intensidade do estiramento simétrico, a contribuição perpendicular ao eixo é a mais importante, e se deve principalmente à assimetria causada pela dimerização. Para a outra contribuição, paralela ao eixo principal de simetria, o aumento é devido às mudanças do momento dipolar causadas por fluxos de carga. Ela é menor que a contribuição perpendicular para o aumento de intensidade e tem uma magnitude semelhante para os estiramentos simétrico e antissimétrico. As parcelas para as intensidades calculadas da deformação angular para o dímero é semelhante ao do monômero, assim como todas as intensidades calculadas para a molécula de água aceptora. O hidrogênio “ponte” desempenha um papel fundamental, pois ele é capaz de explicar quase todo o aumento de intensidade causado pela dimerização.

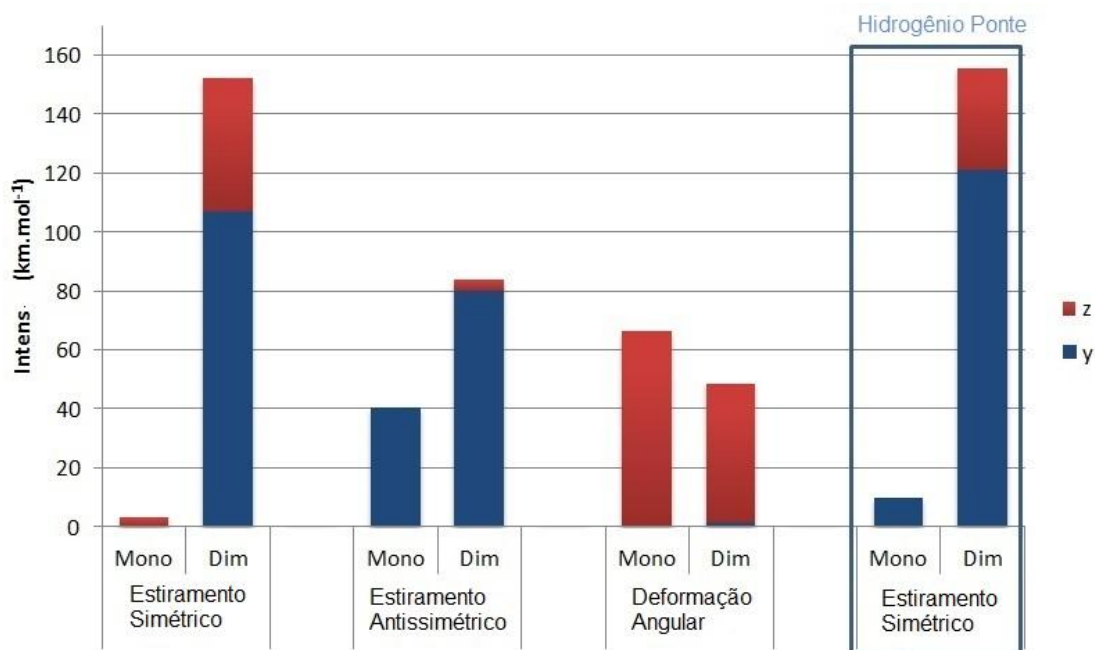


Figura 15. Gráfico de barras das componentes paralela e perpendicular do eixo principal C_{2v} do dímero e monômero de água para as intensidades fundamentais calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ através do modelo QTAIM/CCFDF. O hidrogênio diretamente envolvido na ligação de hidrogênio (“ponte”) está destacado, pois ele é capaz de representar quase todo o aumento de intensidade causado pela dimerização.

3.3.3. Monômero e dímero de fluoreto de hidrogênio

A Figura 16 mostra o sistema de coordenadas Cartesiano e as orientações do monômero e dímero de HF. Os valores das intensidades fundamentais de absorção no IV experimentais e calculados no nível QCISD/cc-pVTZ de ambas as espécies estão contidos na Tabela 7. A intensidade teórica do estiramento simétrico do monômero de HF está em excelente acordo com o experimento. Através da dimerização a intensidade do estiramento praticamente quadruplica para a molécula doadora, ainda que a intensidade para o estiramento do acceptor se mantenha praticamente constante.

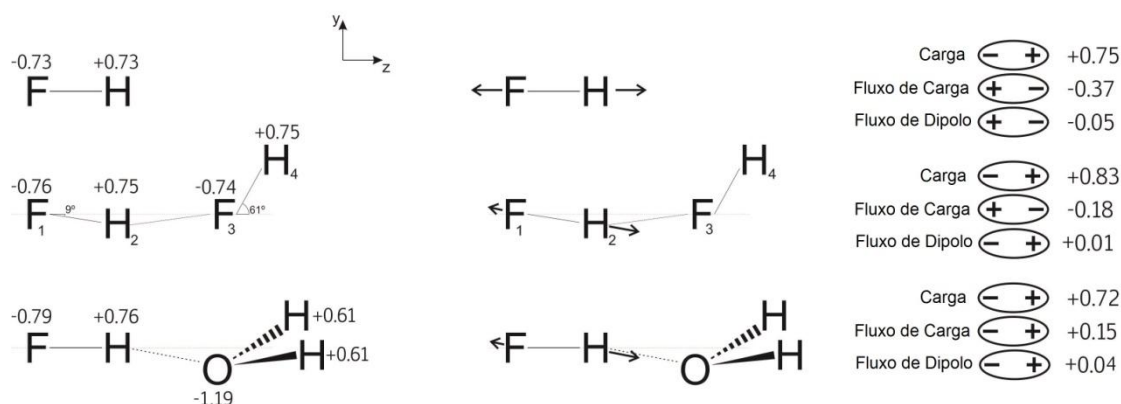


Figura 16. Sistema Cartesiano de coordenadas e orientação para o monômero e dímero de HF (e seu heterodímero com água), cargas QCISD/cc-pVTZ QTAIM de equilíbrio e contribuições para a derivada do momento dipolar para os estiramentos simétricos.

Como é possível notar pela Figura 16 a contribuição que sofre a mudança mais dramática é o fluxo de carga novamente, que possui uma magnitude menor no dímero, $-0,18 \text{ eu}^{-1/2}$ do que no monômero $-0,37 \text{ eu}^{-1/2}$. Já a contribuição de carga apresenta apenas um pequeno aumento devido à dimerização, de $+0,75 \text{ eu}^{-1/2}$ no monômero para $+0,83 \text{ eu}^{-1/2}$ no dímero. O fluxo de dipolo possui valores de menor magnitude para ambas as espécies. A Tabela 11 contém as contribuições CCFDF para as intensidades fundamentais do monômero e do dímero.

Tabela 11. Contribuições CCFDF para as intensidades fundamentais IV do monômero de HF, seu dímero e o heterodímero com água (km.mol^{-1}) no nível QCISD/cc-pVTZ.

	HF	HF dímero (PD)	HF:H ₂ O (PD)
Carga	555	677	505
Fluxo de Carga	137	31	21
Fluxo de Dipolo	3	0	1
Carga-Fluxo de Carga	-551	-291	122
Carga-Fluxo de Dipolo	-80	9	44
Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo Flux	40	-2	2
Intensidade Total	104	425	696
Δ	-	321	592

O aumento de intensidade de cerca de 300 km.mol^{-1} pode ser creditado principalmente a três fatores: um aumento na contribuição de carga (122 km.mol^{-1}), uma diminuição na contribuição de fluxo de carga (-106 km.mol^{-1}) e por fim um aumento da interação carga-fluxo de carga (260 km.mol^{-1}). Apenas esses três fatores correspondem a um aumento de 276 km.mol^{-1} .

A Tabela 10 também contém as contribuições CCFDF para o hidrogênio “ponte” do dímero de HF. Todas as contribuições atômicas do hidrogênio “ponte” para o monômero são parecidas com as contribuições totais CCFDF. O hidrogênio “ponte” no dímero é responsável por quase todo o aumento de intensidade, devido à sua diminuição na contribuição de fluxo de carga e aumento na interação carga-fluxo de carga. De fato, a diminuição na contribuição de fluxo de carga no átomo de hidrogênio “ponte” é de 102 km.mol^{-1} , que é quase exatamente o mesmo valor da diminuição total de intensidade no complexo, 106 km.mol^{-1} . A contribuição de carga para o hidrogênio “ponte”, no entanto, permanece praticamente inalterada pela dimerização. Como pode se observar na Figura 16, a maior mudança na carga de equilíbrio devido à dimerização ocorre no átomo de flúor que não está diretamente envolvido na ligação de hidrogênio. Esse átomo fica mais negativo, uma vez que a molécula de HF aceptora do próton transfere carga eletrônica para a molécula doadora. Como ocorre para o dímero de água, o hidrogênio “ponte” se torna mais positivo. Valores moderados de intensidade surgem das interações entre o hidrogênio “ponte” e o flúor da molécula doadora, e entre os dois átomos de hidrogênio, 28 km.mol^{-1} e 52 km.mol^{-1} , respectivamente. No entanto nenhuma contribuição ou interação é remotamente tão relevante quanto a contribuição do hidrogênio “ponte”, no valor de 330 km.mol^{-1} .

De maneira geral, as alterações das distribuições eletrônicas que ocorrem sobre o estiramento simétrico do HF devido à dimerização parecem ser semelhantes as que ocorrem no dímero de água, com o hidrogênio “ponte” contribuindo com 156 km.mol^{-1} e as interações OH e HH da molécula doadora participando com 19 e -24 km.mol^{-1} respectivamente. Em resumo, a maior parte do aumento de intensidade para o estiramento H-F pode ser explicada pela soma das contribuições de carga, fluxo de carga e interação carga-fluxo de carga, ao contrário do que ocorre para a água, onde essa soma praticamente se anula. No entanto, para ambos os monômeros e dímeros de água e HF o hidrogênio “ponte” é responsável majoritariamente pelo aumento de intensidade.

3.3.4. Heterodímero $\text{HF} \cdots \text{H}_2\text{O}$

A Figura 16 também contém as contribuições para a derivada do momento dipolar para o heterodímero $\text{HF} \cdots \text{H}_2\text{O}$. As contribuições de carga no monômero e heterodímero são semelhantes, assim como suas pequenas contribuições de fluxo de dipolo. A única mudança substancial que ocorre através da dimerização é sobre a contribuição de fluxo de carga. Surpreendentemente, a polaridade da contribuição de fluxo de carga é invertida durante a hetero dimerização, de maneira que a contribuição carga-fluxo de carga tem o mesmo sinal das contribuições de carga e fluxo de carga. A soma dessas três contribuições no heterodímero é de 648 km.mol^{-1} e corresponde a um aumento de intensidade de 507 km.mol^{-1} (86% do aumento total) em comparação com o monômero de HF. As contribuições de fluxo de dipolo em ambos o monômero e heterodímero são pequenas (3 e 1 km.mol^{-1}), mas ainda sim termos cruzados envolvendo fluxo de dipolo somam 84 km.mol^{-1} para o aumento de intensidade durante a dimerização.

O hidrogênio “ponte” contribui com um aumento de intensidade de 574 km.mol^{-1} e é responsável por quase todo o fenômeno. Os valores individuais para as contribuições CCFDF do hidrogênio “ponte” são muito parecidos com as contribuições da intensidade total. A contribuição para a intensidade do hidrogênio ponte de 668 km.mol^{-1} no heterodímero é praticamente a única contribuição relevante, seguida pelas interações do hidrogênio “ponte” com o átomo de flúor e com os hidrogênios livres da água, que somam 55 e -11 km.mol^{-1} .

3.3.5. Trímero de água

A geometria mais estável proposta experimentalmente⁹⁰ para o trímero de água não apresenta simetria molecular (isto é, C_1) e é constituída por três moléculas de água ligadas ciclicamente, com os átomos de hidrogênio livres orientados acima e abaixo do plano definido pelos átomos de oxigênio. Outra geometria aproximada usada muitas vezes consiste em um complexo planar C_{3h} . A barreira de torção do trímero de água livre é bastante pequena^{91,92} (variando de 0-20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fazendo essa geometria C_{3h} uma aproximação útil e simplificando a análise. Ambas as geometrias foram utilizadas neste trabalho e são apresentados na Figura 17.

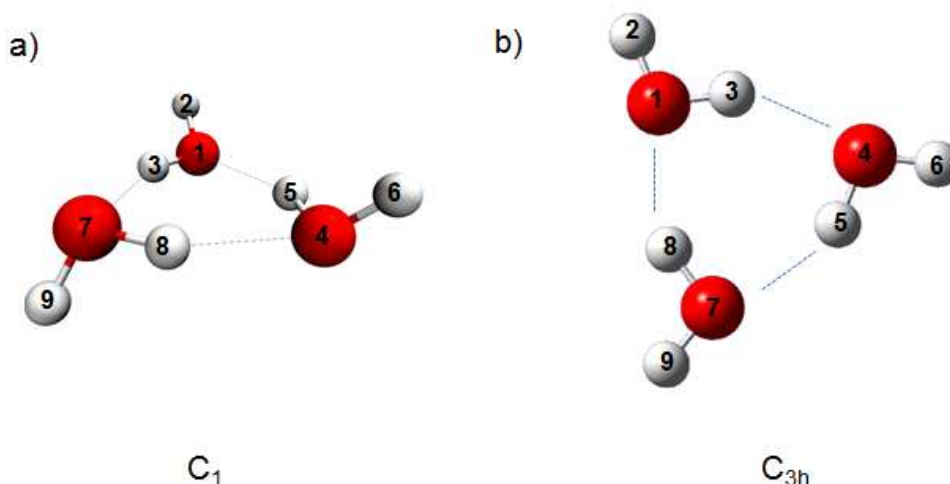


Figura 17. a) Geometria otimizada e b) Geometria aproximada C_{3h} do trímero de água.

A Tabela 12 contém valores experimentais para as frequências e intensidades fundamentais IV para o trímero de água, assim como valores calculados no nível QCISD/cc-pVTZ. É possível notar uma discrepância entre as frequências experimentais e calculadas devido, provavelmente, à anarmonicidade, que não deve afetar tanto as intensidades quanto as frequências. Ainda assim, há uma grande discrepância entre a medida de intensidade experimental disponível⁷⁹ para os estiramentos simétricos ($440 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$) e o valor calculado por nosso grupo no nível QCISD/cc-pVTZ ($818 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$).

⁹⁰B. Tremblay, B. Madebène, M. E. Alikhani, J. P. Perchard, *Chem. Phys.*, 2010, **378**, 27.

⁹¹G. Ceponkus, B. Karlström, J. Nelander, *Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 7859.

⁹²D. J. Wales, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11180.

Essa medida consiste na soma de duas bandas intensas quase degeneradas de estiramento simétrico do trímero, comparáveis à soma das duas bandas de maior frequência calculadas. No entanto é importante ressaltar que as medidas experimentais do trímero possuem erros associados ao tamanho e distribuição das gotículas de gás-nobre⁷⁹, gerando uma imprecisão de 30%. Outros cálculos teóricos presentes na literatura reforçam a dificuldade em obter um acordo próximo com o valor experimental para o trímero. Trabalhos reportam intensidades calculadas através de MP2⁹³ (950 km.mol⁻¹) e DFT⁹⁴ (1110 km.mol⁻¹) presentes na literatura, superestimando o valor experimental por fatores de dois e três respectivamente.

Tabela 12. Informações vibracionais para o trímero de água calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ. Existem três coordenadas normais para cada vibração correspondente ao monômero (além de outros modos de baixa frequência).

		Frequências (cm ⁻¹)		Intensidades (km.mol ⁻¹)	
		Calc.	Exp. ^b	Calc.	Exp.
Trímero	δ	1693	1602	49	-
	ν (sim.)	3681	3517	4	-
	ν' (anti.)	3937	3703	89	-
Trímero	δ	1698	1620	95	-
	ν (sim.)	3741	3525	421	220 ^a
	ν' (anti.)	3941	-	83	-
Trímero	δ	1715	1632	22	-
	ν (sim.)	3745	3612	397	220 ^a
	ν' (anti.)	3942	-	53	-

a) Intensidade da Ref. 79, dividida por dois. b) Dados da Ref. 95

A Tabela 13 contém as contribuições e interações QTAIM/CCFDF para as intensidades fundamentais do trímero de água no nível QCISD/cc-pVTZ. É notável que cada molécula adicional em um complexo de ligação de hidrogênio gera três novas coordenadas normais comparáveis às do monômero (deformação angular, estiramento simétrico e antissimétrico), assim como várias outras vibrações de baixa frequência. As intensidades calculadas através desses parâmetros QTAIM são um pouco diferentes das calculadas diretamente da função de onda, devido a erros numéricos de integração do programa MORPHY98. As coordenadas normais para os estiramentos simétricos estão

⁹³S. S. Xantheas and T. H. Dunning, Jr., *J Chem. Phys.*, 1993, **99**, 8874.

⁹⁴K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, and Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.

⁹⁵R. M. Bentwood, A. J. Barnes, and W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectrosc.*, 1980, **84**, 391.

presentes na Figura 18. Duas dessas coordenadas têm uma das moléculas de água vibrando em fase oposta das demais duas moléculas. São essas duas coordenadas que possuem a maior intensidade de absorção no IV, i.e., aumento de intensidade, com valores de 397 e 421 km.mol^{-1} . Essas bandas, quando calculadas na geometria C_{3h} , são duplamente degeneradas (E'), com as intensidades de absorção iguais a 400 km.mol^{-1} . A coordenada normal restante consiste nas três moléculas de água vibrando em fase, e ela não apresenta aumento de intensidade algum, com 4 km.mol^{-1} . Essa coordenada normal, quando calculada na geometria C_{3h} é totalmente simétrica (A') e inativa na região do infravermelho.

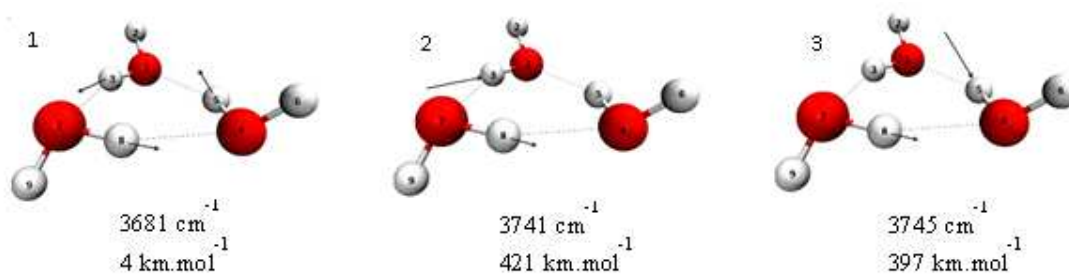


Figura 18. Coordenadas normais para os estiramentos simétricos do trímero de água.

Tabela 13. Contribuições de Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo para as intensidades das vibrações fundamentais do trímero de água, calculadas no nível QCISD/cc-pVTZ através de parâmetros QTAIM/CCFDF.

Estiramento Simétrico	Trímero E ^a	Trímero E ^a	Trímero A ^a
Carga (C)	6,4	611,5	590,7
Fluxo de Carga (CF)	12,4	158,9	127,4
Fluxo de Dipolo (DF)	0,5	30,2	29,2
2 CxCF	-0,1	-554,5	-477,2
2 CxDF	3,1	259,2	244,8
2 CFxDF	2,6	-112,5	-88,2
Intensidade Total	24,8	392,8	426,8
Estiramento Antissimétrico	Trímero	Trímero	Trímero
Carga (C)	496,1	345,8	428
Fluxo de Carga (CF)	449,5	277,4	448,2
Fluxo de Dipolo (DF)	66,1	43,9	54,6
2 CxCF	-928,6	-607,5	-867,3
2 CxDF	361,4	246	305,6
2 CFxDF	-342	-218,9	-310,8
Intensidade Total	102,5	86,8	58,3
Deformação Angular	Trímero	Trímero	Trímero
Carga (C)	470,9	980	250,6
Fluxo de Carga (CF)	34,3	63,6	19,3
Fluxo de Dipolo (DF)	76,3	183,5	43,8
2 CxCF	-252	-497,3	-139,1
2 CxDF	-378,5	-846,5	-209,2
2 CFxDF	100,8	214,1	58
Intensidade Total	51,8	97,3	23,5

a) Respectivo à geometria C_{3h} da Figura 18.

Ocorre um aumento de intensidade de 296 km.mol⁻¹ no trímero, quando comparados os valores experimentais de intensidade de 440 e 144 km.mol⁻¹. Considerando a soma das intensidades para os estiramentos de maior frequência calculados para o trímero no nível QCISD/cc-pVTZ (Tabela 12) o aumento de intensidade do dímero para o trimero é de 655 km.mol⁻¹. Essa diferença superestima muito a observação experimental, mas prevê corretamente o dramático aumento de intensidade, principalmente com o erro experimental levado em conta. Não se espera que a análise seja comprometida.

Como observado na análise anterior realizada para o dímero de água, as maiores mudanças nos estiramentos de maior frequência, que ocorrem pela complexação, são nas contribuições de carga, fluxo de carga e na interação carga-fluxo de carga. A interação

CxCF tem um valor negativo, uma vez que as contribuições de carga e fluxo de carga têm sinais contrários. Dessa maneira, a diminuição da contribuição de fluxo de carga (relativa ao seu valor no monômero) é majoritariamente cancelada pelo aumento da interação carga-fluxo de carga.

É razoável supor que, se os mesmo efeitos responsáveis pelo aumento de intensidade observados no dímero ocorressem também no trímero para os modos de maior frequência. O estiramento restante, que não apresenta aumento em sua intensidade, deveria ter contribuições CCFDF parecidas com as do monômero. A Tabela 13, no entanto, mostra que o estiramento de menor frequência possui contribuições CCFDF muito modestas e dramaticamente diferentes do monômero. Esses valores são consequência da alta simetria da coordenada normal, uma vez que as contribuições se cancelam individualmente. As cargas e os dipolos dos átomos são muito semelhantes no trímero, e a alta simetria da coordenada normal resulta em uma derivada do momento dipolar quase nula.

A Tabela 14 contém as contribuições atômicas para as intensidades fundamentais dos três estiramentos simétricos do trímero de água. As contribuições mais importantes para os estiramentos são oriundas dos hidrogênios diretamente envolvidos nas ligações de hidrogênio (3, 5 e 8) e suas interações. Os hidrogênios em todos os casos contribuem com boa parte da intensidade de absorção, enquanto as interações podem somar ou subtrair intensidade dependendo do movimento relativo entre dois átomos de hidrogênio. De fato, praticamente toda a intensidade de absorção para essas coordenadas normais pode ser expressa somente através desses átomos de hidrogênio e suas interações. Para os modos de maior frequência os átomos de hidrogênio somam 388 e 421 km.mol^{-1} respectivamente. A vibração restante é o estiramento simétrico de menor frequência, que possui uma intensidade de absorção de aproximadamente 25 km.mol^{-1} . Novamente, os hidrogênios envolvidos na ligação de hidrogênio (3, 5 e 8) são os átomos que mais contribuem para a intensidade total. Porém, nesse último caso, a intensidade que $\text{H}(3)+\text{H}(5)+\text{H}(8)$ (282 km.mol^{-1}) somam é subtraída pelas suas interações $\text{H}(3)\text{H}(5)+\text{H}(3)\text{H}(5)+\text{H}(5)\text{H}(8)$ (-260 km.mol^{-1}), resultando em uma pequena intensidade total de 22 km.mol^{-1} . Esse valor é muito próximo do valor obtido através do modelo QTAIM/CCFDF, de aproximadamente 25 km.mol^{-1} .

Tabela 14. Contribuições atômicas para as intensidades fundamentais dos três estiramentos simétricos do trímero de água, calculados no nível QCISD/cc-pVTZ, através de parâmetros QTAIM.

	3681 cm ⁻¹		3741 cm ⁻¹		3745 cm ⁻¹	
	Peso Mec.	Intensidade	Peso Mec.	Intensidade	Peso Mec.	Intensidade
O(1)	0,001	0,5	0,002	0,8	0,000	0,0
H(2)	0,016	0,5	0,032	1,0	0,000	0,0
H(3)	0,342	121,4	0,526	188,7	0,027	9,5
O(4)	0,001	0,3	0,000	0,0	0,002	0,6
H(5)	0,237	63	0,045	12,3	0,607	163,4
H(6)	0,012	0,4	0,006	0,2	0,037	1,3
O(7)	0,001	0,5	0,001	0,4	0,001	0,3
H(8)	0,318	97,1	0,320	98,2	0,255	78,4
H(9)	0,016	0,8	0,015	0,7	0,019	0,9
H(3)H(5)	-0,149	-85,2	0,080	46,4	0,065	37,8
H(3)H(8)	-0,164	-71,2	0,202	89	-0,042	-18,3
H(5)H(8)	-0,131	-103,7	-0,059	-46,6	0,187	149,9
Outros	-	0,5	-	1,6	-	2,9
Total	-	24,8	-	392,8	-	426,8

Uma vez que as cargas atômicas e dipolos dos três átomos de hidrogênio são muito semelhantes⁹⁶, seria de esperar que as grandes diferenças entre as suas contribuições atômicas não fossem devidos aos fatores eletrônicos. Assim, a razão pela qual os átomos de hidrogênio contribuem com diferentes parcelas para o total das intensidades deve estar relacionada a fatores mecânicos, ou seja, seus deslocamentos relativos em coordenadas normais. Portanto, se a amplitude de deslocamento de um átomo para aquela vibração é grande, a sua contribuição deve ser muito relevante para a intensidade total de absorção no infravermelho. Além disso, o sinal da interação atômica entre dois átomos vai ser determinado pelo seu movimento relativo em coordenadas normais. Quando dois átomos se movem na mesma direção, sua interação irá reforçar a intensidade (sinal positivo), enquanto que se eles se movem em sentidos opostos a intensidade é reduzida (sinal negativo). Uma vez que a coordenada normal atômica possui componentes x , y e z , os pesos mecânicos totais para uma parcela atômica e para uma interação entre dois átomos foram definidos respectivamente:

⁹⁶ A. F. Silva, W. E. Richter, R. E. Bruns, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **14**, 610.

Equações 19

$$\sum_{\sigma=\chi}^z \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial Q_k} \right)^2 \quad e \quad \sum_{\sigma=\chi}^z \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial \sigma_j}{\partial Q_k} \right)$$

(a)

(b)

A Figura 19 representa graficamente os pesos mecânicos dos átomos de hidrogênio que participam das ligações de hidrogênio dessas coordenadas normais vs a respectiva contribuição atômica ou interação. Nota-se que existe uma tendência linear entre estas duas quantidades, que têm um coeficiente de correlação de 0,93. Fica clara a importância dos fatores mecânicos para determinar as contribuições atômicas, bem como as intensidades totais dos estiramentos simétricos das ligações de hidrogênio.

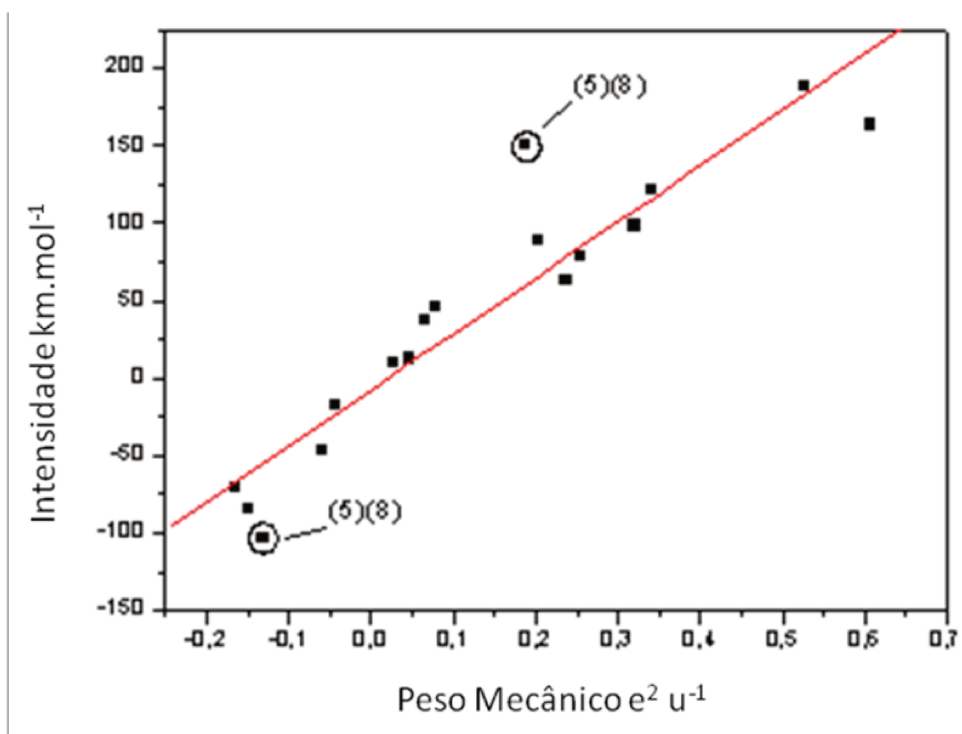


Figura 19. Peso mecânico vs. as contribuições e interações atômicas para intensidades para os átomos de hidrogênio envolvidos diretamente na ligação de hidrogênio, para o trímico de água.

4. CONCLUSÕES

Os resultados do modelo QTAIM/CCFDF obtidos no primeiro capítulo indicam o quão difícil pode ser extrair informações de cargas atômicas a partir das intensidades fundamentais vibracionais. Essa dificuldade é devido à importância das parcelas dinâmicas (fluxo de carga e fluxo de dipolo) do modelo CCFDF, e reiteram a importância do movimento para a descrição de sistemas moleculares. Mesmo para as vibrações mais promissoras, os estiramentos e deformações C-F, onde as cargas atômicas fornecem as contribuições dominantes para as intensidades totais, as suas interações com os fluxos de carga e de dipolo ainda são importantes. Ainda assim, a soma das contribuições de carga com essas interações permite estimativas muito precisas para as intensidades dos estiramentos C-F. Para os estiramentos e deformações C-H e C-Cl as contribuições de carga nem mesmo são dominantes. Para os estiramentos e deformações C-H as contribuições de carga são diminuídas pelas contribuições fluxo de carga e fluxo de dipolo, bem como por suas interações. Isto é também o caso para o acetileno, que possui um dos hidrogênios mais ácidos entre todos os hidrocarbonetos.

O fenômeno de transferência de carga - contrapolarização apresentado no segundo capítulo foi na realidade proposto pela primeira vez pelo Professor Richard Bader⁶⁶, para explicar o momento dipolar quase nulo da molécula de CO. Naquele caso, a contribuição para o momento dipolar devido à transferência de carga do carbono para o oxigênio era compensada por polarizações da densidade eletrônica em direção oposta. Aqui, esse fenômeno foi utilizado para determinar com precisão a intensidade de 30 vibrações (estiramentos e deformações C-H) para átomos de carbono hibridizados sp^3 e sp^2 . No entanto, a carga de equilíbrio também deve ser levada em consideração para descrever intensidades envolvendo hidrogênios ligados aos carbonos hibridizados sp , ainda que efeitos de transferência de carga – contrapolarização sejam importantes. Na verdade, o efeito transferência de carga - contrapolarização parece ser o mais importante para a maioria das vibrações, embora a carga de equilíbrio seja a contribuição dominante para estiramentos C-F. Na verdade, o momento de dipolo do monóxido de carbono pode apenas ser explicado por uma combinação das cargas de equilíbrio e os efeitos de transferência de carga - contrapolarização. Uma vez que efeitos de transferência de carga

- contrapolarização são preponderantes para as intensidades de absorção no infravermelho de vibrações C-H, é esperado que tais contribuições também sejam importantes para explicar fenômenos mais complicados, como reatividades químicas, onde distorções de ligações são muito mais pronunciadas.

O Capítulo 3 também reforça a importância de fenômenos dinâmicos para a descrição das vibrações moleculares. No entanto, apesar dos resultados QTAIM/CCFDF confirmarem a importância do fluxo de carga para o aumento de intensidade de estiramentos durante a dimerização, o aumento na contribuição da carga de equilíbrio provou ser ainda mais importante. Para os complexos tratados neste capítulo, a diminuição do fluxo de carga causa um aumento na intensidade de absorção devido às interações entre termos cruzados. Para os estiramentos simétrico e antissimétrico para a água, o fluxo de dipolo é determinante para o aumento de intensidade, porque os termos de carga e fluxo de carga se cancelam quase inteiramente com sua interação. Os estudos QTAIM sugerem que para as intensidades dos trímeros, dímeros e monômeros de água e HF existem funções muito complexas de parâmetros eletrônicos, mas que essas funções podem ser representadas de maneira simplificada por contribuições CCFDF do hidrogênio “ponte”, responsável pela maior parte das flutuações eletrônicas.

Os fenômenos observados para os átomos e ligações são regidos principalmente por simetria molecular. No caso do dímero de água a quebra da simetria C_{2v} causada pela dimerização é responsável por gerar uma nova componente para a derivada do momento dipolar, aumentando amplamente a intensidade de absorção do estiramento simétrico O-H. No caso do trímero, entre os três estiramentos simétricos O-H, apenas os dois modos quase degenerados apresentam aumento de intensidade, uma vez que a alta simetria da vibração restante resulta em uma intensidade quase nula.

De maneira geral, através da união dos três capítulos, foi possível fazer uma descrição de sistemas moleculares, compostos por átomos e ligações em movimento e foi proposta uma maneira de reinterpretar o modelo QTAIM/CCFDF. A reformulação de transferência de carga - contrapolarização é baseada exatamente na ideia de átomos e ligações em movimento e é mais conectada com a maneira como o fenômeno ocorre na natureza.