

Decomposições em carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo das derivadas do momento de dipolo molecular de moléculas X_2CY .

Sergio H. D. M. Faria¹ (PG)*, João Viçozo S. Jr.¹ (PG), Roberto L. A. Haiduke (PQ)² Roy E. Bruns¹ (PQ)

*sehenrique@gmail.com

1) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brasil

2) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

Palavras Chave: Carga, Fluxo de Carga, Fluxo de Dipolo

Introdução

As intensidades fundamentais do infravermelho de moléculas gasosas são relacionadas às variações no momento de dipolo molecular durante movimentos vibracionais e pode providenciar informações importantes sobre a estrutura eletrônica de moléculas.¹ Utilizando a teoria quântica QAIM² proposta por Bader, as derivadas do momento de dipolo molecular podem ser descompostas em carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Essa decomposição é muito útil, pois descreve muito bem a assimetria da densidade eletrônica ao redor dos átomos nas moléculas durante as vibrações, permitindo assim uma melhor descrição das intensidades fundamentais do infravermelho.

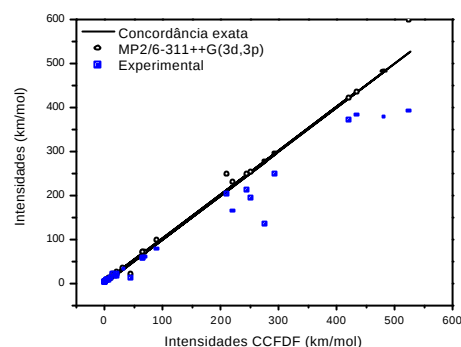
Nesse trabalho, as derivadas do momento dipolar molecular foram descompostas em carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo (CCFDF) para interpretação das intensidades do infravermelho de moléculas X_2CY ($X = Cl, F$; $Y = O, S$). As geometrias de equilíbrio, cargas e dipolos atômicos de fluxo zero foram calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) no programa Gaussian 98 numa estação DEC ALPHA DS20. Os cálculos de fluxos de cargas e dipolos com variações do equilíbrio nos comprimentos de ligações de 0,01 Å ou menor, os tensores polares e as respectivas intensidades vibracionais foram realizados em uma série de programas em Fortran desenvolvidos em nosso laboratório.

Resultados e Discussão

Analisando a figura 1, observa-se a boa concordância das intensidades do infravermelho das moléculas X_2CY em relação àquelas obtidas diretamente pela função de onda MP2/6311++G(3d,3p). Essa concordância mostra que o modelo CCFDF é confiável na descrição da densidade eletrônica.

Já a figura 2 mostra a correção do fluxo de dipolo em relação ao fluxo de carga. Como pode ser observada, a correlação entre os dois fluxos é negativa.

Isso provavelmente ocorre, pois quando há transferência de carga, ou seja, um fluxo de carga, a



densidade eletrônica molecular relaxa se polarizando (fluxo de dipolo) no sentido contrário.

Figura 1.: Intensidades fundamentais do infravermelho de moléculas X_2CY ($X = Cl, F$; $Y = O, S$) calculadas pela função de onda MP2/6-311++G(3d,3p) e medidas experimentalmente com relação às calculadas pelo modelo CCFDF.

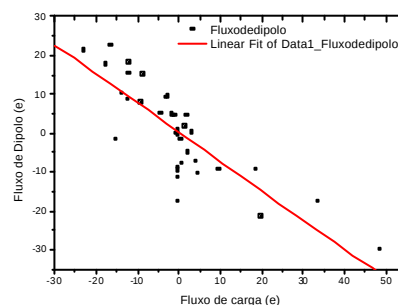


Figura 2.: Fluxo de dipolo em relação ao fluxo de carga de todos os modos vibracionais.

Conclusões

As intensidades do infravermelho podem ser descritas pelo modelo CCFDF. Com esse modelo, observou-se que o fluxo de dipolo tem uma correlação negativa em relação ao fluxo de carga devido à relaxação da densidade eletrônica das moléculas X_2CY .

Agradecimentos

À FAPESP

¹ Martins, H., P., F.; Bruns, R., E., *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, 53, 2115.

² Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*", Clarendon Press: Oxford, UK, **1990**.