Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para as intensidades vibracionais dos difluoro e dicloroetilenos

João Viçozo da Silva Júnior[1] (PG)*, Roberto Luiz Andrade Haiduke[2] (PQ), Roy Edward Bruns[1] (PQ) e Sérgio Henrique Dias Marques Faria[1] (PG). ***e_mail: joaojr@iqm.unicamp.br***

[1]Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP: 13083-970, Campinas-SP, Brasil.
[2]Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP: 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

Palavras Chave: *CCFDF, QTAIM, intensidades vibracionais.*

Introdução

Estudos recentes têm mostrado que o modelo CCFDF[1] possibilita o cálculo das intensidades de bandas no infravermelho de maneira a fornecer uma interpretação simples para as alterações na densidade eletrônica durante vibrações moleculares. Este modelo consiste na decomposição das derivadas do momento dipolar molecular em contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, utilizando cargas e dipolos atômicos determinados através da Teoria Quântica Átomos em Moléculas (QTAIM).[2]

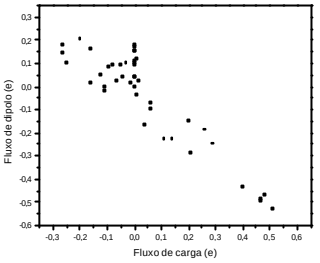
Neste trabalho, o modelo CCFDF/QTAIM foi utilizado para estudar os difluoro (cis, trans e vicinal) e dicloroetilenos (cis e trans).

Resultados e Discussão

A análise das intensidades vibracionais calculadas através do modelo CCFDF/QTAIM mostra que apesar das intensidades referentes aos estiramentos CF e CC sobreestimarem os valores experimentais, o erro rms entre todos os valores calculados e os experimentais é de 19,6 km/mol, sendo que as intensidades calculadas variam de 0 à 217,7 km/mol. O erro rms entre as intensidades calculadas por este modelo e aquelas obtidas diretamente da função de onda MP2/6-311++G(3d,3p) é de 1,8 km/mol.

Uma elevada correlação negativa (r=-0.91), a qual pode ser observada na Fig. 1, foi detectada entre as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo.

As contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo possuem valores característicos para os modos vibracionais de estiramento (CF, CCl e CH), conforme ilustra a Fig. 2. Também foi observado que estas contribuições podem ser transferíveis das espécies cis para os isômeros trans, sendo que o erro rms obtido foi de 8,6 km/mol para as intensidades dos difluoetilenos e de 5,9 para as intensidades dos dicloroetilenos.



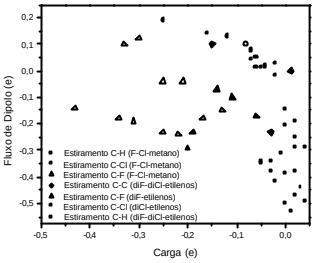


Figura 1. Fluxo de carga versus fluxo de dipolo de todos os modos normais.
Figura 2. Carga versus fluxo de dipolo para os estiramentos CC, CH, CF e CCl.

Conclusões

As intensidades vibracionais calculadas através do modelo CCFDF/QTAIM estão em excelente acordo com as obtidas diretamente da função de onda MP2/6-311++G(3d,3p) e em bom acordo com as intensidades experimentais.

A correlação negativa entre as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo mostra que a transferência de carga para uma dada região da molécula durante o movimento vibracional é compensada por uma polarização da nuvem eletrônica no sentido oposto.

Os movimentos vibracionais de estiramento (CF, CCl e CH) podem ser facilmente identificados através de valores característicos das 3 contribuições do modelo CCFDF.

As contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo das espécies cis dos difluoro e dicloroetilenos podem ser utilizadas para se estimar estas mesmas quantidades nos seus isômeros trans.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq.

[1] Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.
[2] Bader, R. F. W. *"Atoms in Molecules: A Quantum Theory"*, Clarendon Press: Oxford, UK, **1990.**