

Intensidades de absorção no infravermelho, calculadas através do modelo CCFDF (Charge, Charge Flux, Dipole Flux) e de cargas CHELPG.

Thiago C. F. Gomes*¹ (PG), Luciano N. Vidal¹ (PG), Roy E. Bruns¹ (PQ), Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ)

1 – DFQ - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) , CP 6154, CEP 13084-862

*tgomes@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Intensidades, Infravermelho, CCFDF, CHELPG, QTAIM

Introdução

O modelo CCFDF, proposto por Bruns e cols.¹ permite calcular e interpretar as intensidades de absorção no infravermelho em termos de alterações na distribuição de densidade eletrônica durante as vibrações moleculares. Estas alterações são analisadas em termos de contribuições de cargas, fluxos de cargas e fluxos de dipolos atômicos que, de acordo com o modelo CCFDF, compõem os tensores polares atômicos cuja justaposição, após ser projetada em coordenadas normais, resulta nas derivadas do momento dipolar molecular em relação aos modos normais, cujo quadrado é proporcional às intensidades fundamentais. Os fluxos de carga e os fluxos de dipolo são obtidos através de derivadas numéricas das cargas e dos dipolos atômicos respectivamente. Neste estudo, as cargas e dipolos atômicos são calculados através do método CHELPG (de sua sigla em inglês Charges from Electrostatic Potential - Grid)², utilizando o programa GAUSSIAN 98, e as derivadas numéricas das cargas e dipolos atômicos são obtidas utilizando uma versão do programa PLACZEK³ adaptada para o cálculo de intensidades no infravermelho segundo o modelo CCFDF.

Resultados e Discussão

As intensidades fundamentais na região do infravermelho calculadas para metano, amônia e água de acordo com o modelo CCFDF e utilizando cargas CHELPG são apresentadas na Tabela 1.

Estas intensidades mostram boa concordância com os resultados obtidos por Bruns e cols.¹ utilizando cargas QTAIM (Quantum Theory Atoms in Molecules) e também com as intensidades analíticas obtidas por estes mesmos pesquisadores no nível de teoria MP2 / 6-311++G(3d,3p).

Outros resultados obtidos com o modelo CCFDF/CHELPG, ainda que preliminares, sugerem uma correlação estatística negativa entre o fluxo de carga e o fluxo de dipolo referente a cada modo normal de vibração, fato que já foi verificado utilizando cargas e dipolos atômicos QTAIM¹.

Tabela 1. Intensidades de absorção na região do infravermelho (em km/mol) para metano, amônia e água, obtidas através dos modelos CCFDF/CHELPG, CCFDF/QTAIM, analiticamente no nível MP2 e intensidades experimentais.

CH₄				
ν_i (cm ⁻¹)	Chelpg	QTAIM ¹	MP2 ¹	Experimental ¹
3019 (F2)	54.8	45.9	54.4	68.8
1306 (F2)	30.3	28.8	30.8	34.2
NH₃				
ν_i (cm ⁻¹)	Chelpg	QTAIM ⁴	MP2 ⁴	Experimental ⁴
3337 (A1)	3.0	5.0	3.6	7
950 (A1)	158.9	155.6	147.8	131.0
3444 (E)	16.0	9.0	14.6	3.3
1627 (E)	27.1	31.6	29.0	27.7
H₂O				
ν_i (cm ⁻¹)	Chelpg	QTAIM	MP2	Experimental ⁵
3657 (A1)	5.5	5.3	0.58	2.93
1595 (A1)	68.5	69.8	41.2	62.5
3756 (B2)	71.1	70.1	75.7	41.7

* Conjunto de funções base: 6-311++G (3d,3p).

Conclusões

O modelo CCFDF/CHELPG produz intensidades de absorção no infravermelho com valores próximos àqueles calculados analiticamente no nível MP2, e aos do modelo CCFDF/QTAIM, com a vantagem de serem computacionalmente mais baratos.

Agradecimentos

T.C.F.G e L.N.V. agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas, de mestrado e doutorado respectivamente (processos 132571/2006-4 e 141888/2004-0).

¹Viçoso, J. S.; Haiduke, R. L. A. e Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4839.

²Breneman C. M. e Wiberg K. B., *J. Comput. Chem.*, **1990**, *11*, 361.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³Vidal, L. N. e Vazquez, P. A. M., *Quimica Nova* **2003**, 26, 507.

⁴César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; Viçoso, J. S.; Haiduke, R. L. A. e Bruns, R. E., *Chem. Phys.* **2005**, 317, 35.

⁵Bishop, D. M. e Cheung L. M., *J. Phys. and Chem. Ref. Data* **1982**, 11, 119.