

# Determinação de intensidades do infravermelho de moléculas $X_2CY$ ( $X = F, Cl; Y = O, S$ ) através do modelo CSSM/QCISD/cc-pVTZ

Sergio Henrique Dias Marques Faria<sup>\*1</sup> (PG) e Roy Edward Bruns<sup>1</sup> (PQ)

1. Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas CP 6154, CEP 13083-970, Campinas – SP

\*sehenrique@gmail.com

Palavras Chave: CSSM, intensidades infravermelho, QCISD,  $X_2CY$

## Introdução

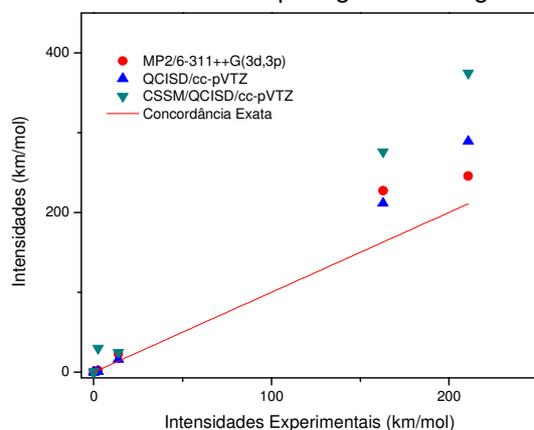
Na década de 70, alguns grupos de pesquisa<sup>1,2,3</sup> mostraram que deslocamentos nas energias de elétrons do carço podem ser expressos como a soma de deslocamentos característicos de átomos substituintes ou grupos químicos ligados a um átomo ionizante. Na mesma época em que as regras da soma para energias de ionização foram sendo estudadas, nosso grupo<sup>4,5,6,7,8</sup> notou que existe uma regra análoga para as derivadas médias do momento dipolar do grupo de moléculas  $X_2CY$  ( $X = F, Cl; Y = O, S$ ). Desse modo teremos:

$$P_x(CX_nA_m) - P_x(CX_nB_m) - [P_x(CY_nA_m) - P_x(CY_nB_m)] = 0 \quad (1)$$

Assim, o objetivo do presente trabalho é determinar se o modelo da regra da soma (CSSM – Characteristic Substituent Shift Model) é válido para prever as intensidades do infravermelho das moléculas  $X_2CY$  ( $X = F, Cl; Y = O, S$ ) no nível de cálculo QCISD/cc-pVTZ.

## Resultados e Discussão

As intensidades do infravermelho da molécula teste  $CSCl_2$  determinadas pelas funções de onda MP2/6-311++G(3d,3p), QCISD/cc-pVTZ e pelo modelo CSSM/QCISD/cc-pVTZ obtidas pelo tensor polar calculado pela equação (1), podem ser observadas na tabela 1 e pelo gráfico da figura 1.



**Figura 1:** Intensidades Experimentais e teóricas da molécula teste  $CSCl_2$ .

**Tabela 1:** Intensidades fundamentais do infravermelho das moléculas  $X_2CY$  ( $X = F, Cl; Y = O, S$ ).

	EXP.		MP2/6-311++G(3d, 3p)	QCISD/cc-pVTZ	CSSM/QCISD
	$\nu_i$ cm <sup>-1</sup>	$A_i$ km.mol <sup>-1</sup>	$A_i$ km.mol <sup>-1</sup>	$A_i$ km.mol <sup>-1</sup>	$A_i$ km.mol <sup>-1</sup>
1	1137	210,8	245,7	288,9	374,4
2	505	13,8	22,9	16,2	25,0
3	220	0,0	0,1	0,1	0,3
4	816	162,9	227,3	211,5	276,0
5	294	0,3	0,3	0,0	0,2
6	473	2,4	2,0	0,7	29,9

O erro rms de  $\pm 7,3$  km/mol para as intensidades CSSM/QCISD são quase o dobro do erro rms das intensidades QCISD/cc-pVTZ e MP2/6-311++G(3d,3p) de  $\pm 4,6$  km/mol e  $\pm 4,2$  km/mol respectivamente. O gráfico também mostra que a maior fonte de erro das intensidades CSSM são principalmente as bandas de maior intensidade, que ficaram bem distantes da concordância exata.

## Conclusões

Os resultados mostram que o modelo CSSM/QCISD é acurado para o cálculo de intensidades fundamentais de baixa intensidade, porém, em intensidades de bandas fortes, o modelo apresentou um alta discrepância em relação aos valores experimentais.

1. Gelius, U.; Heder, P., F.; Hedman, J.; Lindberg, B., J.; Manne, R.; Norberg, R.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Phys. Scr.* 1970, 2, 70.
2. Jolly, W., L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 3260.
3. Lindberg, B., J.; Hedman, J.; *Chim. Scr.* 1975, 7, 155.
4. Bruns, R., E.; Nair, R., K. *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 1849.
5. Bruns, R., E. *J. Chem. Phys.* 1973, 58, 1855.
6. Bruns, R., E.; Bassi, A., B., M., S. *J. Chem. Phys.* 1975, 62, 3235.
7. Bruns, R., E.; Bassi, A., B., M., S. *J. Chem. Phys.* 1975, 79, 1880.
8. Bruns, R., E. *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 3084.