**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

JENNIFER DAYANA ROZENDO DE LIMA

**Interações do CS₂ com solventes
moleculares**

Versão original corrigida da dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
04/08/2015

JENNIFER DAYANA ROZENDO DE LIMA

Interações do CS₂ com solventes moleculares

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando

São Paulo
2015

**ESTA PÁGINA DEVERÁ FICAR EM BRANCO.
POSTERIORMENTE SERÁ ADICIONADA A FOLHA DE
ASSINATURA DOS MEMBROS DA BANCA**

Aos meus pais, Jerônimo e
Marta, pelo amor, confiança e
apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTO(S)

Ao prof. Oswaldo Sala pelos ensinamentos, conselhos, confiança e, principalmente pela amizade. Sem dúvida, um grande exemplo a ser seguido.

Ao prof. Rômulo Augusto Ando pela orientação, dedicação e amizade.

Aos demais professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) Márcia Temperini, Paulo Sérgio Santos, Mauro C. C. Ribeiro e Paola Corió, Dalva L. A. de Faria e Yoshio Kawano.

A todos os colegas e amigos do LEM: Naty, Michele, Fernanda, Rodrigo, Mônica, Alejandra, Felipe A., Klester, Cláudio M., Tati Penna, Marcelo, Isabella, Felipe F., Fernando, Natália, Raisal, Larissa, Clara, e, especialmente a Jaciara e PT pelo apoio e amizade incondicional.

Aos amigos Jocasta M. e Cássio P. pelas conversas e risadas nos momentos de descontração.

Aos funcionários Paulinho, Marcelo, Nivaldo e Lupita.

Ao CNPQ pela bolsa e apoio financeiro.

Eu lavo minhas mãos em relação àqueles que
imaginam que falar seja conhecimento,
que silêncio seja ignorância e que
simpatia seja capacidade.

(Khalil Gibran)

RESUMO

Lima, J. D. R. **Interações do CS₂ com solventes moleculares**. 2015. 76p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho realizou-se um estudo espectroscópico vibracional do dissulfeto de carbono, CS₂, puro e em misturas binárias com diferentes solventes moleculares, a fim de investigar as interações soluto/soluto e soluto/solvente. Os solventes utilizados para esse estudo foram diclorometano (CH₂Cl₂), clorofórmio (CHCl₃), clorofórmio deuterado (CDCl₃), benzeno (C₆H₆) e tetracloreto de carbono (CCl₄); e as técnicas utilizadas foram as espectroscopias Raman e infravermelho (IV). A análise das bandas Raman do CS₂ que formam o duplete de Fermi ($\nu_1-2\nu_2$) permite determinar uma série de valores empíricos, chamados de parâmetros de ressonância de Fermi, dentre os quais, o coeficiente de acoplamento de Fermi (W) foi o mais utilizado neste trabalho. Os diferentes valores de W nos diferentes meios são consequência das forças das interações intermoleculares existentes entre CS₂/CS₂ e CS₂/solvente. Os experimentos demonstraram que os valores de W em todas as misturas binárias investigadas aumentam à medida que a fração molar de CS₂ diminui. Isto sugere que quando o CS₂ é solvatado por diferentes moléculas, há um aumento da anarmonicidade, dependendo do tipo de interação. A análise da banda atribuída ao modo de deformação angular do CS₂, ν_2 , realizada a partir dos espectros no infravermelho sugere que em misturas binárias existem dois regimes de solvatação na solução, uma referente às interações CS₂/CS₂, onde as moléculas de CS₂ estão preferencialmente solvatadas por moléculas de CS₂ e outro regime de solvatação referente às interações CS₂/solvente, onde CS₂ está solvatado por moléculas do solvente em questão.

Palavras-chave: dissulfeto de carbono, espectroscopia Raman e infravermelho, ressonância de Fermi, interações intermoleculares.

ABSTRACT

Lima, J. D. R. **Interactions of CS₂ with molecular solvents**. 2015. 76p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work has performed a vibrational spectroscopic investigation of carbon disulphide, CS₂, neat and in binary mixtures with different molecular solvents, aiming at understanding the solute/solute and solute/solvent interactions. The solvents considered for this study were dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), deuterated chloroform (CDCl₃), benzene (C₆H₆) and carbon tetrachloride (CCl₄); and the techniques used were Raman and infrared (IR) spectroscopies. The analysis of the Raman bands that compose the Fermi doublet ($\nu_1-2\nu_2$) allows the determination of a series of empirical values, including the coefficient of Fermi coupling (W), used along this work. The different values of W within the different solvents are consequence of the intermolecular forces between CS₂/CS₂ and CS₂/solvent. The experimental data showed that the W values in all investigated binary mixtures increase as the CS₂ molar fraction decreases. It suggests that when CS₂ is solvated by different molecules, there is an increase of the anharmonicity, depending on the type of the interaction. The analysis of the band assigned to the CS₂ bending mode, ν_2 , performed from infrared spectra, suggests that in the binary mixtures there are two solvation regimes in solution, one related to the CS₂/CS₂ interactions, where the CS₂ molecule is preferentially solvated by CS₂ molecules, and one where the CS₂ is solvated by the respective solvent molecules.

Keywords: carbon disulphide, Raman and infrared spectroscopies, Fermi resonance, intermolecular interactions.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1: Variação do momento de dipolo elétrico com a coordenada q em uma molécula diatômica heteronuclear. (Figura adaptada da Referência 4)	15
Figura 2: Esquema de níveis de energia vibracional mostrando a) espalhamento Raman anti-Stokes, b) Rayleigh e c) Raman Stokes.....	17
Figura 3: Variação da polarizabilidade média com a coordenada interna q para uma molécula diatômica. (Figura adaptada da Referência 4)	18
Figura 4: Curva de energia potencial de um oscilador harmônico para uma molécula diatômica.	19
Figura 5: Curva potencial para o oscilador harmônico quântico para cada modo vibracional do CS_2 , lembrando que o modo de deformação angular é duplamente degenerado.	21
Figura 6: Curva potencial para o oscilador anarmônico.	22
Figura 7: Coordenadas de simetria do CS_2	25
Figura 8: Esquema de níveis de energia vibracional (Figura adaptada da Referência 9).	30
Figura 9: Espectro Raman do vapor de CS_2	37
Figura 10: Espectros do CS_2 na fase líquida e gasosa.	38
Figura 11: Espectros vibracionais IV e Raman.	40
Figura 12: Espectro vibracional IV do CS_2 com sua respectiva atribuição e espécies de simetria para cada modo vibracional.....	40
Figura 13: Espectro Raman detalhado do CS_2 evidenciando o aparecimento da banda referente ao modo ν_2	42
Figura 14: Esquema de interação entre duas moléculas de CS_2	43
Figura 15: Formação de dímeros de CS_2 , de simetria D_{2d} , interação cruzada entre duas moléculas. ¹⁸	43
Figura 16: Formação de trímeros de CS_2 de simetria D_3 , interação cruzada entre três	44
Figura 17: Formação de tetrâmeros de CS_2 de simetria D_{2d} , interação cruzada entre quatro moléculas. ¹⁹	44
Figura 18: Espectro Raman detalhado do CS_2 da região do modo ν_2 e da banda quente do modo $2\nu_2$	46
Figura 19: Poço de energia potencial do modo ν_2 do CS_2	47
Figura 20: Espectros Raman do CS_2 líquido na região da frequência $2\nu_2$ a) usando CHCl_3 e b) CH_2Cl_2 como solventes.	49
Figura 21: Variação de frequências do modo $2\nu_2$ do CS_2 na mistura binária com a) CHCl_3 e b) CH_2Cl_2 como solventes.	50
Figura 22: Espectros Raman do CS_2 líquido na região da frequência $\nu(\text{C-H})$ a) no CHCl_3 e b) no CH_2Cl_2	51
Figura 23: Variação de frequências do estiramento $\nu(\text{C-H})$ dos solventes indicados em misturas binárias com CS_2	52
Figura 24: Esquema de interação entre moléculas de a) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_2$ e b) $\text{CHCl}_3 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_3$	54

Figura 25: Espectro Raman na região do dubleto de Fermi do CS ₂ em misturas binárias a) em CCl ₄ e b) em C ₆ H ₆ .	55
Figura 26: Espectro Raman dos estiramentos C-H do C ₆ H ₆ em função da fração molar do CS ₂ .	56
Figura 27: Parâmetro da ressonância de Fermi W para as misturas binárias CS ₂ / CH ₂ Cl ₂ e CS ₂ / CHCl ₃ .	59
Figura 28: Parâmetro da ressonância de Fermi, W do CS ₂ em misturas binárias com CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ e CCl ₄ .	61
Figura 29: Coeficiente de acoplamento de Fermi em função da fração molar com os solventes indicados.	62
Figura 30: Frequência de vibração a) C-D da molécula de CDCl ₃ e b) harmônica 2v ₂ do CS ₂ em diferentes frações de CS ₂ na mistura binária CS ₂ / CDCl ₃ .	63
Figura 31: Coeficiente de acoplamento de Fermi em função da fração molar com os solventes indicados.	65
Figura 32: Espectro IV do CS ₂ na região da banda fundamental do modo de deformação angular em v ₂ é observado em aproximadamente 392 cm ⁻¹ .	66
Figura 33: Espectro IV da região do modo v ₂ do CS ₂ em soluções binárias com a) CH ₂ Cl ₂ e b) CHCl ₃ .	66
Figura 34: Estados de solvatação das misturas binárias CS ₂ / CS ₂ e CS ₂ /CH ₂ Cl ₂ .	68
Figura 35: Estados de solvatação das misturas binárias CS ₂ / CS ₂ e CS ₂ /CHCl ₃ .	68
Figura 36: Espectro IV da região do modo v ₂ do CS ₂ em soluções binárias com a) CCl ₄ e b) C ₆ H ₆ .	69
Tabela 1: Tabela de caracteres do grupo de ponto de grupo D _{∞h} . ⁸	26
Tabela 2: Parâmetros de ressonância de Fermi do CS ₂ puro em fase vapor e líquido.	39
Tabela 3: Atribuição dos espectros vibracionais IV e Raman do CS ₂ , espécie de simetria e atividade. ⁶	48
Tabela 4: Valores das frequências de 2v ₂ em função da fração molar do CS ₂ nos solventes indicados.	51
Tabela 5: Valores das frequências do estiramento C-H em função da fração molar do CS ₂ nos solventes indicados.	53
Tabela 6: Valores das frequências de 2v ₂ em função da fração molar do CS ₂ nos solventes indicados.	56
Tabela 7: Valores das frequências dos estiramentos v(C-H) em função da fração molar do CS ₂ em C ₆ H ₆ .	57
Tabela 8: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS ₂ em CH ₂ Cl ₂ .	58
Tabela 9: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS ₂ em CHCl ₃ .	59
Tabela 10: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS ₂ em CCl ₄ .	60
Tabela 11: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS ₂ em C ₆ H ₆ .	62
Tabela 12: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS ₂ em CDCl ₃ .	64

Sumário

Apresentação da dissertação	11
1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Espectroscopia vibracional.....	13
<i>1.1.2 Anarmonicidade</i>	<i>21</i>
1.2 Simetria e teoria de grupo	24
1.3 Ressonância de Fermi, FR	28
1.4 Interações Intermoleculares	32
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5. CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE I – Tabelas de caracteres C_{2v}, C_{3v}, D_{6h} e T_d.....	74

Apresentação da dissertação

Nesta dissertação procurou-se compreender os deslocamentos de frequências dos modos vibracionais observados nos espectros Raman do CS₂ em misturas binárias com vários solventes variando-se a fração molar. A ferramenta essencial utilizada para esse estudo foi a espectroscopia vibracional, e, portanto, previamente à discussão dos resultados, certas considerações devem ser feitas para melhor compreensão deste trabalho, como por exemplo, a correlação entre a espectroscopia vibracional e as propriedades de simetria molecular, ou seja, a teoria de grupo. Na introdução essas considerações são apenas apresentadas e mais adiante serão examinadas detalhadamente, embora de forma condensada, sendo expostas apenas como uma recordação para facilitar o entendimento do que será exposto.

Através da espectroscopia vibracional analisamos as frequências referentes às vibrações, cujos valores dependem essencialmente das massas atômicas e das constantes de força de ligação. Entretanto tais constantes de força, e consequentemente as frequências, são afetadas pelas interações intermoleculares existentes em fase condensada. Em outras palavras, ao obtermos um espectro vibracional de uma substância na fase gasosa, podemos considerar que os valores das frequências dependem apenas das massas e das constantes de força, ou seja, podemos considerar o modelo de uma molécula isolada. Já em fase condensada, é necessário compreender de que maneira o potencial intramolecular é afetado por um potencial intermolecular. É importante mencionar que este aspecto será explorado apenas de forma qualitativa nesta dissertação, pois o tratamento matemático formal envolveria um estudo detalhado da forma de linha das bandas vibracionais.

Dentro deste contexto, além das frequências vibracionais, uma medida importante é a da intensidade das bandas, medida pela área e não somente pela altura

das bandas, pois devem ser consideradas as condições que produzem seu alargamento e/ou assimetria. A medida de intensidade exige tratamento cuidadoso, pois é extremamente importante nos espectros Raman em fase condensada.

Eventualmente observamos bandas de combinação ou harmônicas com intensidade maior do que a esperada, fato que se deve à proximidade desta banda com uma fundamental permitida de mesma simetria. Trata-se de um fenômeno de acoplamento, conhecido como Ressonância de Fermi (FR), cujo entendimento envolve certas considerações teóricas, que serão apresentadas adiante.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Espectroscopia vibracional

O estudo da dinâmica que envolve os núcleos ou os elétrons em qualquer sistema molecular é realizado considerando implicitamente a aproximação de Born-Oppenheimer. A aproximação de Born-Oppenheimer nos diz que a dinâmica dos elétrons é muito mais rápida do que a dinâmica dos núcleos, devido a grande diferença entre suas massas. Com isso podemos tratar o problema eletrônico considerando os núcleos estacionários.^{1,2} A parte nuclear, por sua vez possui três contribuições: a vibracional, a rotacional e a translacional. Novamente é possível tratar separadamente cada uma delas, devido à diferença de energia envolvida em cada uma dessas contribuições. Os espectros eletrônicos são observados na região do ultravioleta e visível (cerca de $12.000\text{-}50.000\text{ cm}^{-1}$), os espectros vibracionais na região do infravermelho (cerca de $100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), sendo que os espectros rotacionais são observados na região de microondas (cerca de $10\text{ a }150\text{ cm}^{-1}$).

No caso da espectroscopia vibracional, podemos prever quantos modos uma molécula terá levando em consideração seus graus de liberdade. Cada átomo em uma molécula possui três graus de liberdade (direções x, y e z, ou seja, $3N$, sendo N o número de átomos). Excluindo os graus de liberdade rotacionais e translacionais, temos somente os graus de liberdade vibracionais. Uma molécula não linear possui 3 graus de liberdade rotacionais e 3 graus de liberdade translacionais, e portanto, $3N-6$ graus de liberdade vibracionais. Para uma molécula linear temos 2 graus de liberdade rotacionais e 3 graus de liberdade translacionais e, portanto, $3N-5$ graus de liberdade vibracionais. As vibrações moleculares são estudadas por meio da espectroscopia vibracional Raman ou infravermelho (IV). A seguir serão apresentadas de forma resumida as regras de

seleção que permitem a observação de bandas nas duas espectroscopias, considerando primeiramente a aproximação do oscilador harmônico.

Na espectroscopia IV, assim como na espectroscopia eletrônica, a atividade IV dependerá do momento de dipolo elétrico de transição, já que também se trata de uma absorção. A uma transição vibracional, por exemplo, $v = 0 \rightarrow v = 1$, causada pela absorção de um fóton, está associada uma redistribuição de cargas. Tal redistribuição é chamada de momento de dipolo elétrico de transição. A transição entre dois estados adjacentes ocorre somente se o valor do momento de transição representado por uma integral na Equação 1 for diferente de zero.

$$\mu_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \hat{\mu} \psi_{v''} d\tau \quad (1)$$

Onde $\hat{\mu}$ é o operador de momento de dipolo elétrico e q é a coordenada interna, considerando uma molécula diatômica. Podemos considerar que $\hat{\mu}$ pode ser expresso como uma expansão em série de Taylor, conforme Equação 2.^{2,3}

$$\hat{\mu} = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \cdot q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dq^2} \right)_0 \cdot q^2 + \dots \quad (2)$$

Onde o primeiro termo, μ_0 é o momento de dipolo permanente da molécula e o segundo termo é a variação do momento de dipolo elétrico com a coordenada interna q em torno da posição de equilíbrio, representado pelo índice 0. Somente o primeiro e o segundo termo da expansão em série de Taylor serão considerados, pois em uma aproximação harmônica (pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio) pode-se considerar que o momento de dipolo tem uma dependência linear com a coordenada interna, q , conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1: Variação do momento de dipolo elétrico com a coordenada q em uma molécula diatômica heteronuclear. (Figura adaptada da Referência 4)

Substituindo $\hat{\mu}$ no momento de transição, o resultado será:

$$\mu_{v'v''} = \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 \int \psi_{v'}^* q \psi_{v''} dq \quad (3)$$

Ou seja, para que haja absorção no IV $\left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0$ deve ser diferente de zero, assim como a integral $\int \psi_{v'}^* q \psi_{v''} dq$. A intensidade da banda referente a esta transição é proporcional a $[\mu_{v'v''}]^2$.

Para a análise da integral deve-se considerar que as funções de onda para um oscilador harmônico possuem a seguinte forma: $\Psi_v = N_v \cdot H_v \cdot \sqrt{\alpha} \cdot e^{-\frac{\alpha q^2}{2}}$, onde N_v é o fator de normalização e H_v o polinômio de Hermite correspondente ao número quântico vibracional, v . Ao substituirmos as funções de onda de dois estados adjacentes e o operador de momento de dipolo chegamos à regra de seleção para o oscilador harmônico: $\Delta v = \pm 1$.^{2,3}

Como mencionado, outra técnica para se estudar as vibrações moleculares é a espectroscopia Raman. Na espectroscopia Raman, a amostra é submetida a uma fonte de

radiação monocromática, geralmente na região do visível do espectro⁴ ou do infravermelho próximo.² Ao incidir radiação na molécula, há uma perturbação de seus estados eletrônicos, fazendo com que ocorra o espalhamento de luz.^{2,4} Ou seja, a diferença fenomenológica entre a espectroscopia IV e Raman é que no IV se trata de uma absorção e no Raman se trata de espalhamento inelástico de luz. O espalhamento de luz está relacionado a um momento de dipolo induzido na molécula,⁵ e é diretamente proporcional à variação da polarizabilidade da molécula com a vibração em questão.

O espalhamento de luz pode ocorrer de duas maneiras: o espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) e o espalhamento inelástico (espalhamento Raman). Esse último por sua vez apresenta duas formas distintas, o espalhamento Stokes e o espalhamento anti-Stokes. No espalhamento Rayleigh, a molécula encontra-se no estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental, a perturbação do fóton a leva a um estado eletrônico virtual, i , (molécula+radiação), e em seguida o fóton é espalhado elasticamente e a molécula decai novamente para o estado vibracional fundamental (Figura 2).

No espalhamento Stokes, a molécula encontra-se em um estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental, a perturbação do fóton a leva a um estado virtual, e em seguida o fóton é espalhado inelasticamente e a molécula decai para o primeiro estado vibracional excitado. No espalhamento anti-Stokes, a molécula já encontra-se em um estado vibracional excitado do estado eletrônico fundamental, o fóton a perturba, levando-a a um estado virtual, i , e em seguida o fóton é espalhado inelasticamente e decai para o estado vibracional fundamental, conforme ilustra o esquema da Figura 2.²

Figura 2: Esquema de níveis de energia vibracional mostrando a) espalhamento Raman anti-Stokes, b) Rayleigh e c) Raman Stokes.

A atividade no IV depende do momento de dipolo elétrico de transição, já a atividade Raman depende do momento de polarizabilidade de transição, dado pela Equação 4:

$$\alpha_{v'v''} = \int \psi_{v'}^* \hat{\alpha} \psi_{v''} d\tau \quad (4)$$

Assim como no caso do IV, o operador $\hat{\alpha}$ também pode ser escrito como uma expansão em série de Taylor, dada pela Equação 5.

$$\hat{\alpha} = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \cdot q + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_0 \cdot q^2 + \dots \quad (5)$$

O primeiro termo corresponde a polarizabilidade intrínseca da molécula e o segundo termo é a variação da polarizabilidade com a coordenada interna q , o índice 0 indica a posição de equilíbrio. Novamente, somente o primeiro e o segundo termo da expansão em série de Taylor serão considerados, pois na aproximação harmônica a

polarizabilidade também terá uma dependência linear com a coordenada de vibração q , conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3: Variação da polarizabilidade média com a coordenada interna q para uma molécula diatômica. (Figura adaptada da Referência 4)

Substituindo $\hat{\alpha}$ no momento de transição:

$$\alpha_{v'v''} = \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \int \psi_{v'}^* q \psi_{v''} d\tau \quad (6)$$

Considerando que a integral é idêntica ao caso do IV chega-se a regra de seleção $\Delta v = \pm 1$. Portanto, para que haja atividade Raman é necessário que ocorra variação da polarizabilidade com a coordenada de vibração q , ou seja, $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$. A intensidade da banda referente a esta transição é proporcional a $(\alpha_{mn})^2$.

Até o momento, o tratamento das vibrações moleculares foi feito apenas para moléculas diatômicas, onde existe apenas uma coordenada de vibração q . A energia potencial pode ser escrita como uma expansão em série de Taylor, conforme Equação 7. Na aproximação do oscilador harmônico consideram-se apenas os três primeiros termos.

$$\hat{V} = V_0 + \left(\frac{dV}{dq_i}\right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2V}{dq_i^2}\right)_0 q_i^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3V}{dq_i^3}\right)_0 q_i^3 \dots \quad (7)$$

O primeiro termo da expansão em série de Taylor da Equação 7 corresponde à origem do sistema de coordenadas, e pode ser referenciado como zero. O segundo termo é a derivada no ponto de equilíbrio e portanto é zero. O terceiro termo (termo quadrático) consiste no valor da curvatura do poço de energia potencial e corresponde à constante de força de ligação. A Figura 4 mostra a curva potencial típica para uma molécula diatômica.

Figura 4: Curva de energia potencial de um oscilador harmônico para uma molécula diatômica.

Uma molécula diatômica possui apenas uma coordenada de vibração, ou seja, apenas uma coordenada interna, q . Para moléculas poliatômicas deve-se considerar as coordenadas de todos os átomos, que se escrito em termos de coordenadas internas (q)

possui dependência com todas as distâncias e ângulos de ligação, de acordo com a Equação 8.

$$\hat{V}_{(q)} = \sum_i \sum_k \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 V}{dq_i dq_k} \right)_0 \cdot q_i q_k + \sum_i \sum_j \sum_k \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dq_i dq_j dq_k} \right)_0 \cdot q_i q_j q_k + \dots \quad (8)$$

É possível perceber nesta equação que no termo quadrático, há o aparecimento de termos cruzados $q_i q_k$, o que dificulta a resolução da Equação de Schrödinger. A fim de evitarmos essa complicação matemática é conveniente a troca de coordenadas.

Para tratarmos a vibração de moléculas poliatômicas é necessário introduzir o conceito de modo normal de vibração. O conceito de modo normal é bastante conveniente, pois permite que um movimento periódico complexo possa ser descrito como um somatório de osciladores harmônicos simples, ou seja, permite o desacoplamento dos osciladores, cada um com sua frequência e amplitude particulares. Isso permite tratar cada modo vibracional como um oscilador harmônico independente, descrito pela coordenada normal de vibração, denominada de Q. Do ponto de vista da Mecânica Quântica, a maior vantagem do uso de coordenadas normais é que o operador de energia potencial pode ser escrito como um somatório de variáveis independentes, como mostra a Equação 10. Em outras palavras, um problema que, escrito em coordenadas internas, q, consistia de 3N-6 dimensões, em coordenadas normais, Q, pode ser tratado como 3N-6 problemas unidimensionais.

$$\hat{V} = \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (9)$$

Onde $\lambda_i = (2\pi\nu_i)^2$ já envolve a massa dos átomos.

Enquanto uma molécula diatômica possui apenas uma coordenada de vibração, onde $Q = q$, uma molécula triatômica linear como CS_2 possui quatro modos normais de

vibração (3N-5), cada um desses modos são representados por um oscilador harmônico independente, conforme Figura 5.

Figura 5: Curva potencial para o oscilador harmônico quântico para cada modo vibracional do CS_2 , lembrando que o modo de deformação angular é duplamente degenerado.

No modelo do oscilador harmônico a regra de seleção é $\Delta v = \pm 1$ e todos os níveis são igualmente espaçados para cada modo normal. Por convenção, o modo de estiramento totalmente simétrico, estiramento antissimétrico e de deformação angular são chamados de modos ν_1 , ν_2 e ν_3 , respectivamente.

1.1.2 Anarmonicidade

Até o momento, a energia potencial da molécula foi tratada pela aproximação do oscilador harmônico, entretanto, esse modelo possui suas limitações. Uma delas é que a aproximação do oscilador harmônico é válida para números quânticos vibracionais baixos. À medida que aumentamos esses números a aproximação do oscilador harmônico passa a falhar, pois este não prevê a dissociação da molécula. Por isso, um potencial mais realístico seria o modelo do oscilador anarmônico.

Na aproximação do oscilador anarmônico, devido à quebra de simetria do problema, ou seja, das funções de onda, a regra de seleção é relaxada e as transições $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4$, etc agora são permitidas. Isso se deve a mudança no operador de energia potencial, $\hat{V}$, dado pela Equação 7, onde passamos a considerar o termo cúbico da expansão em série de Taylor. Tal anarmonicidade é denominada de mecânica. O termo cúbico da expansão em série de Taylor faz com que a dependência da energia potencial com a coordenada normal não seja mais quadrática e que a função comece a convergir para grandes amplitudes, ou seja, haverá um valor de energia em que ocorrerá a dissociação da molécula, conforme é possível observar na Figura 6.

Figura 6: Curva potencial para o oscilador anarmônico.

Como consequência, os níveis vibracionais em um oscilador anarmônico não são mais igualmente espaçados, a diferença de energia entre os níveis adjacentes diminui com o aumento do número quântico vibracional.

A anarmonicidade mecânica tem como consequência a alteração do valor das frequências harmônicas, entretanto para que as bandas correspondentes a tais frequências sejam observadas é necessário que o oscilador seja anarmônico

eletricamente. Para isso, é preciso considerar os termos de maior ordem nos operadores $\hat{\mu}$ e $\hat{\alpha}$, para as espectroscopias IV e Raman, respectivamente, que são dados em termos de coordenadas normais nas Equações 10 e 11.

$$\hat{\mu} = \mu_0 + \sum_i \left(\frac{d\mu}{dQ_i} \right)_0 \cdot Q_i + \sum_i \sum_k \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\mu}{dQ_i dQ_k} \right)_0 \cdot Q_i Q_k + \dots \quad (10)$$

$$\hat{\alpha} = \alpha_0 + \sum_i \left(\frac{d\alpha}{dQ_i} \right)_0 \cdot Q_i + \sum_i \sum_k \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2\alpha}{dQ_i dQ_k} \right)_0 \cdot Q_i Q_k + \dots \quad (11)$$

Considerando o caso em que i é igual a k : o termo quadrático é suficiente para determinar a intensidade da primeira banda harmônica. Termos de maior ordem são necessários para determinar a intensidade de harmônicas de ordem superior. Agora considerando o caso em que i é diferente de k : os termos cruzados $Q_i Q_k$ são responsáveis pela intensidade de bandas de combinação. Uma banda de combinação resulta da variação simultânea de dois números quânticos vibracionais, ou seja, um acoplamento de dois modos normais de vibração.

O conceito de modo normal é válido rigorosamente para amplitudes infinitesimais, quando somente o termo quadrático na energia potencial precisa ser considerado.⁶ A limitação desse conceito quando se considera um oscilador anarmônico mecânico está no fato de que se a energia potencial agora depende de termos cruzados ($Q_i Q_k$, por exemplo) não é mais possível considerar a energia como um somatório de termos independentes.

Em um espectro vibracional pode-se observar, além das bandas fundamentais, harmônicas e de combinação, as chamadas bandas quentes. Todas as bandas vibracionais em que a transição já parte de um estado vibracional excitado são chamadas bandas quentes. A intensidade dessas bandas aumenta com a temperatura,

pois os níveis vibracionais seguem a distribuição de Boltzmann, como mostra a Equação 12.⁷

$$\frac{N_V}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (12)$$

Onde ΔE é a diferença de energia entre dois estados, k é a constante de Boltzmann ($1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura em questão.

Uma estratégia bastante conveniente para discutir a atividade Raman e IV de modos vibracionais é utilizar a teoria de grupo, já que a integral contida no momento de transição de dipolo elétrico e de polarizabilidade será diferente de zero, se o produto for totalmente simétrico. A seguir, a teoria de grupo será apresentada de forma resumida.

1.2 Simetria e teoria de grupo

Conhecer as propriedades de simetria das moléculas é fundamental para analisar seu espectro vibracional. As operações de simetria são transformações que levam um sistema a uma configuração indistinguível da original. Os elementos de simetria podem ser um ponto, eixo ou plano no qual a operação de simetria é realizada, portanto operações e os elementos de simetria estão associados.²

A fim de evitar movimentos de translação, agrupamos as operações de simetria em conjuntos que seguem certas condições, de modo que haja um ponto invariante no espaço. Estes conjuntos constituem um grupo de ponto, que são representados nas tabelas de caracteres. Por exemplo, na molécula de CS_2 , que será o objeto de estudo desta dissertação, podemos aplicar as seguintes operações de simetria: identidade, I , rotações, C_∞ (em infinitos ângulos) e C_2 (em ângulo de 180°), reflexões no plano

vertical, σ_v , rotação imprópria em infinitos ângulos, S_∞ , além da inversão, i . Esse conjunto de operações classificará a molécula no grupo de ponto $D_{\infty h}$.

As operações de simetria podem ser representadas matematicamente por matrizes de transformação cuja dimensão depende da base escolhida. Por exemplo, na molécula de CS_2 podemos considerar a base formada pelas coordenadas de simetria. Uma propriedade bastante útil das matrizes é que a soma dos elementos na diagonal é invariante para qualquer transformação de coordenadas, sendo esta soma denominada caráter da matriz; como as matrizes, os caracteres também formam representações dos grupos, com a vantagem de se poder operar simplesmente com números, ao invés de matrizes.²

No exemplo do CS_2 , podemos escolher como base as coordenadas de simetria, que representam a simetria adequada dos modos normais de vibração, ou seja, os movimentos de estiramento simétrico (Σ_g^+), de deformação de ângulo (Π_u), e de estiramento antissimétrico (Σ_u^+), conforme Figura 7.

Figura 7: Coordenadas de simetria do CS_2 .

Aplicando as operações do grupo de ponto $D_{\infty h}$ a estas coordenadas de simetria, o caráter irreduzível associado às matrizes de transformação vai ser simplesmente [1] ou [-1]. Os símbolos (Σ_g^+), (Π_u) e (Σ_u^+) são comumente utilizados para descrever as espécies de simetria dos estados eletrônicos, cujas correspondentes vibracionais são A_{1g} , E_{1u} e A_{1u} respectivamente.

No exemplo do CS_2 , que estamos considerando, a tabela de caracteres do grupo $D_{\infty h}$ é exibida na Tabela 1.

Tabela 1: Tabela de caracteres do grupo de ponto $D_{\infty h}$.⁸

$D_{\infty h}$	I	$2C_{\infty}^{\phi}$	$2C_{\infty}^{2\phi}$	$2C_{\infty}^{3\phi}$	...	σ_h	∞C_2	$\infty \sigma_v$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$2S_{\infty}^{2\phi}$	...	$S_2 \equiv i$		
Σ_g^+	+1	+1	+1	+1	...	+1	+1	+1	+1	+1	...	+1	T_z R_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
Σ_u^+	+1	+1	+1	+1	...	-1	-1	+1	-1	-1	...	-1		
Σ_g^-	+1	+1	+1	+1	...	+1	-1	-1	+1	+1	...	+1		
Σ_u^-	+1	+1	+1	+1	...	-1	+1	-1	-1	-1	...	-1		
Π_g	+2	$2 \cos \phi$	$2 \cos 2\phi$	$2 \cos 3\phi$	...	-2	0	0	$-2 \cos \phi$	$-2 \cos 2\phi$	...	+2	(R_x, R_y) (T_x, T_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$ $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
Π_u	+2	$2 \cos \phi$	$2 \cos 2\phi$	$2 \cos 3\phi$	...	+2	0	0	$+2 \cos \phi$	$+2 \cos 2\phi$	...	-2		
Δ_g	+2	$2 \cos 2\phi$	$2 \cos 4\phi$	$2 \cos 6\phi$	...	+2	0	0	$+2 \cos 2\phi$	$+2 \cos 4\phi$	...	+2		
Δ_u	+2	$2 \cos 2\phi$	$2 \cos 4\phi$	$2 \cos 6\phi$	...	-2	0	0	$-2 \cos 2\phi$	$-2 \cos 4\phi$	...	-2		
Φ_g	+2	$2 \cos 3\phi$	$2 \cos 6\phi$	$2 \cos 9\phi$	...	-2	0	0	$-2 \cos 3\phi$	$-2 \cos 6\phi$	...	+2		
Φ_u	+2	$2 \cos 3\phi$	$2 \cos 6\phi$	$2 \cos 9\phi$	...	+2	0	0	$+2 \cos 3\phi$	$+2 \cos 6\phi$	...	-2		
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...		

A primeira linha contém as operações de simetria e a primeira coluna a representação de simetria. Para cada operação a representação irreduzível é associada a cada espécie de simetria. A penúltima coluna mostra para os vetores de translação e de rotação (em coordenadas cartesianas), a quais espécies de simetria eles podem ser associados. Os vetores de translação T_x , T_y e T_z se transformam de forma idêntica aos vetores de momento de dipolo μ_x , μ_y e μ_z , e portanto indicam quais espécies de simetria são ativas na espectroscopia IV. A última coluna mostra como o tensor de polarizabilidade (em coordenadas cartesianas) se transforma e, portanto, indica quais espécies de simetria são ativas na espectroscopia Raman.⁴ Isso será explicado em detalhes a seguir.

Conforme mencionado anteriormente na seção 1.1, para que haja atividade no Raman e infravermelho, é necessário que a integral do momento de transição seja diferente de zero. Fazendo uso da teoria de grupo é possível decidir quando as integrais de momento de transição são iguais ou diferentes de zero, levando em conta a simetria do sistema³. As funções de onda para cada nível vibracional se transformam de acordo

com a representação irredutível encontradas na tabela de caracteres, ou seja, classificadas de acordo com o grupo de ponto da molécula. Esse argumento é baseado no fato que a função de onda do estado vibracional fundamental é totalmente simétrica sob todas as operações de simetria.³

Para exemplificar como podemos fazer uso desse argumento vamos considerar a função de onda do estado fundamental e do primeiro estado excitado de um oscilador harmônico. A função de onda para o estado vibracional fundamental do oscilador harmônico é $(\psi_0(k) = N_0(k)e^{-\frac{1}{2}\alpha_k Q_k^2})$, como ψ_0 está em função de Q_k^2 é invariante para qualquer operação de simetria. A função de onda para o primeiro estado vibracional excitado $(\psi_1(k) = N_1(k)e^{-\frac{1}{2}\alpha_k Q_k^2} 2\sqrt{\alpha_k} Q_k)$, está em função de Q_k e se modifica conforme as operações de simetria. Substituindo essas funções de onda na equação 3 e tomando como exemplo o componente x do momento de transição temos a Equação 13:

$$(\mu_x)_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m \hat{\mu}_x \psi_n dQ \quad (13)$$

Escrevendo as componentes integrais como representações de simetria, temos:

$$\Gamma = \Gamma_{TS} \cdot \Gamma_{\mu_x} \cdot \Gamma_k \quad (14)$$

Para que essa transição seja permitida no infravermelho, o produto dessas representações deve ser totalmente simétrico. Isso só ocorre se Γ_{μ_x} pertencer à mesma espécie de simetria de modo normal, Γ_k . Com isso chega-se à regra: para que uma transição tenha atividade no IV, a coordenada normal deve pertencer à mesma espécie de simetria de um dos componentes do momento de dipolo elétrico.² Como mencionado, os componentes de dipolo elétrico μ_x , μ_y e μ_z se transformam da mesma forma do vetor de translação e são mostradas nas tabelas de caracteres como T_x , T_y e T_z .

Aplicando o mesmo argumento para determinar se um modo normal possui atividade Raman, mas agora considerando a polarizabilidade, chega-se à conclusão de que para que uma transição tenha atividade Raman, a coordenada normal deve pertencer a mesma espécie de simetria de uma das componentes de polarizabilidade.³ A polarizabilidade se transforma da mesma maneira das formas quadráticas (x^2, xy, etc), que também são mostradas na tabela de caracteres.³

No caso de moléculas que possuem como elemento de simetria, o centro de inversão, i , como é o caso do CS_2 , os modos ativos na espectroscopia Raman são inativos na espectroscopia IV e vice-versa. Tal regra é denominada de regra de exclusão.

1.3 Ressonância de Fermi, FR

Geralmente uma banda de combinação ou harmônica é observada no espectro com intensidade muito menor do que as fundamentais das quais ela se origina. Entretanto, uma banda de combinação ou harmônica pode apresentar intensidade tão grande quanto sua fundamental. Esse fato ocorre em virtude da proximidade entre a banda de combinação ou harmônica e uma fundamental, que apresentam a mesma simetria; esse fenômeno é conhecido como ressonância de Fermi.² As bandas envolvidas na FR são comumente chamadas de duplete de Fermi.

A FR pode ser entendida quanticamente como uma perturbação no operador hamiltoniano, $\hat{H}$, ou seja, é consequência da anarmonicidade, que pode ser tratada como uma pequena perturbação (teoria de perturbação de primeira ordem para estados degenerados). A FR ocorre quando dois modos vibracionais ω_a e ω_b de mesma simetria, caracterizados pelas funções de onda ψ_a^0 e ψ_b^0 , são acoplados na função

potencial intramolecular por um termo H' , cujo efeito é misturar tais funções de onda vibracionais, de acordo com a teoria de perturbação para estados degenerados. Esse efeito pode ser expresso pela integral da Equação 15, onde W é o coeficiente de acoplamento de Fermi.⁹

$$W = \langle \psi_a^0 | \hat{H}' | \psi_b^0 \rangle \quad (15)$$

Quanto maior for esse acoplamento, maior será a repulsão entre os níveis de energia dos estados envolvidos. Sabemos que para que essa integral não se anule, o produto direto das representações de simetria de cada um dos integrandos deve ser totalmente simétrico.

O operador de acoplamento, $\hat{H}'$, é dado pelos termos anarmônicos (cúbicos, quadráticos) da energia potencial.⁶ A energia potencial permanece invariante para qualquer operação de simetria, ou seja, a energia potencial e consequentemente o $\hat{H}'$, é totalmente simétrico então para que a integral não seja nula, as funções de onda ψ_a^0 e ψ_b^0 devem pertencer à mesma espécie de simetria. Logo, para que ocorra a FR, as duas funções de onda envolvidas devem pertencer à mesma espécie de simetria ou ainda, somente funções de onda de mesma simetria são capazes de perturbar uma à outra.⁶

A separação entre os níveis de energia envolvidos na FR é ilustrada no esquema da Figura 8, que mostra os níveis de energia partindo de um oscilador harmônico para o anarmônico e para FR.⁹

Figura 8: Esquema de níveis de energia vibracional (Figura adaptada da Referência 9).

Os níveis de energia que dão origem às frequências ν_a e ν_b são perturbados, sendo essa perturbação dada por:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}[(E_+^0 + H'_{++}) + (E_-^0 + H'_{--})] \pm \frac{1}{2}\Delta \quad (16)$$

Onde E_+^0 e E_-^0 são, respectivamente, os níveis harmônicos dos estados iniciais de maior e menor energia; H'_{++} e H'_{--} são as integrais do potencial anarmônico H' sobre as respectivas funções de onda harmônicas, e que é responsável pela separação entre os níveis de energia vibracionais na FR.⁹⁻¹¹ As separações entre as frequências perturbadas $\nu_a - \nu_b$ e as frequências não perturbadas $\omega_a - \omega_b$ são expressas como:

$$\Delta = \nu_a - \nu_b \quad (17)$$

$$\Delta_0 = \omega_a - \omega_b \quad (18)$$

que estão relacionados pelo coeficiente de acoplamento de Fermi, da seguinte maneira:

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 + 4W^2 \quad (19)$$

As funções de ondas perturbadas podem ser expressas pela combinação linear das funções de onda harmônicas:

$$\psi_a = m\psi_a^0 \mp n\psi_b^0 \quad (20)$$

$$\psi_b = n\psi_a^0 \pm m\psi_b^0 \quad (21)$$

Onde o sinal superior corresponde a valores de $W < 0$ e o inferior para valores de $W > 0$.

Os coeficientes de peso, m e n podem ser expressos por:

$$m^2 = \frac{(\Delta + \Delta_0)}{2\Delta} \quad (22)$$

$$n^2 = \frac{(\Delta - \Delta_0)}{2\Delta} \quad (23)$$

A razão de intensidades entre as bandas originadas dos níveis vibracionais envolvidos na FR para moléculas simples como CS_2 pode ser expressa de acordo com a seguinte aproximação:¹⁰

$$R = \frac{I_+}{I_-} = \frac{\Delta + (\Delta^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}}{\Delta - (\Delta^2 - 4W^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (24)$$

Chamamos de parâmetros de ressonância de Fermi: o coeficiente de acoplamento de Fermi, W; a separação entre as frequências perturbadas, Δ ; a separação entre as

frequências não perturbadas, Δ_0 ; e a razão de intensidades entre as bandas das frequências perturbadas, R .¹⁰

Os métodos experimentais utilizados para determinar FR são: substituição isotópica, variação de pressão e a variação de fração molar de solvente em misturas binárias.

A substituição isotópica pode ser um método válido, entretanto possui alguns inconvenientes tais como: o pequeno efeito sobre as vibrações envolvidas na ressonância e a possibilidade do aparecimento de uma nova ressonância na espécie substituída. A variação da pressão tem como inconveniente a dificuldade experimental para o controle preciso da pressão em uma faixa razoável. Portanto, o método de variação de concentração de solvente é o mais utilizado.¹⁰

Em resumo, as interações intermoleculares afetam significativamente a energia potencial de uma molécula e, conseqüentemente seu espectro vibracional. Portanto, na seção de resultados e discussão, iniciaremos nossa discussão sobre as interações intermoleculares do CS₂ puro passando da fase vapor para a fase líquida e analisaremos o efeito em seu espectro vibracional.

1.4 Interações Intermoleculares

A variação das frequências vibracionais associados à transição de fase gás-líquido pode ser entendida como uma consequência dos potenciais de anarmonicidade e de interação intermolecular. Portanto, o operador Hamiltoniano vibracional de uma molécula na fase líquida pode ser considerado como:¹²

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' + \hat{U} \quad (25)$$

Onde $H^{(0)} + H'$ são a parte harmônica e anarmônica da energia potencial (mostradas na Equação 10) e $\hat{U}$ é o potencial de interação intermolecular. O operador $\hat{U}$ é dado pelo somatório das energias potencial das interações presentes entre as moléculas.

A energia potencial das interações intermoleculares pode ser considerada como um somatório da energia potencial de interações de indução, dispersão, repulsão e eletrostática. Quanto maior for o valor da energia associada a essas interações maior a contribuição de $\hat{U}$ no hamiltoniano total.

Em misturas binárias de CS_2 , que é o foco dessa dissertação, podemos escrever a expressão para energia potencial da seguinte forma:¹³

$$\begin{aligned}\phi_i^{\text{el}} &= \frac{\mu_{\text{CS}_2} \mu_i}{4\pi\epsilon_0 R_i^3} k_i, & \phi_i^{\text{ind}} &= \frac{\alpha_{\text{CS}_2} \mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R_i^6} \\ \phi_i^{\text{dis}} &= -\frac{3I_{\text{CS}_2} I_i}{2(I_{\text{CS}_2} + I_i)} \frac{\alpha_{\text{CS}_2} \alpha_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 R_i^6} & \phi_i^{\text{rep}} &= \frac{C_i}{R_i^6}\end{aligned}$$

Onde μ é o momento de dipolo elétrico, α é polarizabilidade, I é a energia de ionização, R é a distância entre duas moléculas, k é a geometria associada a orientação de duas moléculas e o índice i indica a molécula vizinha.

Em resumo, as interações intermoleculares afetam significativamente a energia potencial de uma molécula e, conseqüentemente seu espectro vibracional. Portanto, na seção de resultados e discussão, iniciaremos nosso estudo considerando o caso do CS_2 puro passando da fase vapor para fase líquida e analisaremos o efeito das interações intermoleculares no seu espectro vibracional.

O objetivo principal desta dissertação é compreender de que maneira as interações intermoleculares influenciam nos espectros vibracionais Raman e infravermelho, mais especificamente, compreender de que maneira a ressonância de Fermi do CS₂ pode ser utilizada como uma “sonda” molecular.

2. OBJETIVOS

- Realizar um estudo espectroscópico sistemático do CS₂ puro e de suas misturas binárias com solventes com o intuito de compreender as interações intermoleculares nesses sistemas;
- Analisar qual o efeito das interações moleculares na Ressonância de Fermi do CS₂ e avaliar se é possível utilizar tal parâmetro para se obter informações sobre interações específicas;

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os solventes utilizados foram clorofórmio (CHCl_3 , Merk, 99,5%), diclorometano (CH_2Cl_2 , Merk, 99-99,4%), benzeno (C_6H_6 , Merck, 99%), tetracloreto de carbono (CCl_4 , Merck, 99,5%), clorofórmio deuterado (CDCl_3 , Sigma-Aldrich, 99.96 atom % D) e dissulfeto de carbono (CS_2 , Merck, 99,9%). Todos os solventes eram de grau espectroscópico, e portanto, foram utilizados sem purificação prévia. Foram preparadas soluções binárias com CS_2 , variando a fração molar de 0,1 a 1,0.

Os espectros FTIR (espectro IV com transformada de Fourier) das soluções binárias foram obtidos no Bruker-Alpha, em placas de KRS-5 para líquidos. Foram feitas 24 acumulações com 2 cm^{-1} de resolução.

Os espectros Raman das soluções foram obtidos no Bruker usando laser de Nd/YAG ($\lambda_0 = 1064\text{ nm}$), 100 mW de potência e resolução de 1 cm^{-1} , em que foram feitas 256 acumulações para cada espectro.

Os espectros Raman também foram obtidos no espectrômetro Jobin-Yvon T-64000 (no modo triplo subtrativo) com detector CCD refrigerado com nitrogênio líquido. Resolução de 1 cm^{-1} e utilizando laser de Ar^+/Kr^+ (radiação de excitação $\lambda_0 = 488\text{ nm}$) com 70 mW de potência e 10 acumulações de 10 s para cada espectro na região de 200 a 3500 cm^{-1} .

Para a obtenção de todos os espectros Raman, as amostras foram colocadas em frascos de vidro, com volume de 4 mL. Todas as medidas foram feitas imediatamente após o preparo das soluções (devido à volatilidade dos reagentes) em temperatura e pressão ambiente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia vibracional do CS₂ puro

Para a molécula de CS₂ são esperados quatro modos vibracionais (3N-5): modo de estiramento totalmente simétrico, ν_1 , estiramento antissimétrico, ν_3 , e modo de deformação angular, ν_2 , que é duplamente degenerado. A classificação de simetria dos modos é feita de acordo com o grupo de ponto ao qual a molécula pertence (D_{∞h}). O modo ν_1 pertence a espécie Σ_g^+ , ν_2 a Π_u e ν_3 a Σ_u^+ .⁶ De acordo com a tabela de caracteres os modos ativos na espectroscopia IV seriam os modos ν_2 e ν_3 , enquanto na espectroscopia Raman apenas o modo ν_1 seria ativo. Portanto, deveríamos esperar duas bandas no espectro IV e apenas uma banda no espectro Raman. Como veremos adiante, os espectros não são tão simples como a teoria prevê.

A Figura 9 mostra o espectro Raman do CS₂ em fase vapor.

Figura 9: Espectro Raman do vapor de CS₂.

Observa-se no espectro não apenas uma, mas pelo menos quatro bandas com intensidade razoável. Pela regra de seleção, todas as bandas ativas no Raman devem ser Σ_g^+ para o CS_2 . Como esperado, a banda mais intensa em 649 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento totalmente simétrico, ν_1 . A banda em 795 cm^{-1} é atribuída à banda harmônica do modo ν_2 , ou seja, ao modo $2\nu_2$. A intensidade dessa banda é uma evidência clara da ressonância de Fermi, pois geralmente bandas harmônicas não aparecem com intensidade mensurável em espectros Raman, a não ser no caso de Raman ressonante.

Conforme mencionado na introdução, um dos principais objetivos deste trabalho é verificar a influência das interações intermoleculares na ressonância de Fermi do CS_2 . Portanto a primeira comparação a ser feita é do espectro Raman do CS_2 vapor com o do CS_2 líquido, como mostra a Figura 10.

Figura 10: Espectros do CS_2 na fase líquida e gasosa.

Pode-se notar que há uma diferença significativa dos valores de número de onda das bandas dos espectros na fase vapor e líquida. Em fase vapor espera-se que os números de ondas das bandas estejam em regiões maiores do que no líquido, entretanto não é o que observamos experimentalmente. É possível explicar esse fato analisando os parâmetros de ressonância de Fermi, mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de ressonância de Fermi do CS₂ puro em fase vapor e líquido.

	R	Δ (cm⁻¹)	W (cm⁻¹)	Δ_0 (cm⁻¹)
CS ₂ vapor	6,6	147,2	49,8	108,4
CS ₂ líquido	8,4	140,5	43,3	110,6

A diferença de energia entre as bandas do dubleto de Fermi observadas no espectro (Δ) é maior no vapor do que no líquido. Isso quer dizer que W (o acoplamento entre os modos ν_1 e $2\nu_2$) é maior na fase vapor, com valor de 49,8 cm⁻¹. Quanto ao líquido, que é mais afetado pelo potencial intermolecular, ou seja, interações intermoleculares, o W é menor. Portanto, a energia potencial das interações intermoleculares tende a diminuir a ressonância de Fermi.

Antes de discutirmos o comportamento da ressonância de Fermi do CS₂ em diferentes solventes, é importante realizar uma análise detalhada de seus espectros vibracionais Raman e IV em fase líquida (Figura 11).

Figura 11: Espectros vibracionais IV e Raman.

Para facilitar, cada espectro vibracional será analisado separadamente. O espectro IV do CS_2 , agora em absorbância, é exibido na Figura 12.

Figura 12: Espectro vibracional IV do CS_2 com sua respectiva atribuição e espécies de simetria para cada modo vibracional.

No espectro IV dos CS₂ é possível observar a bandas fundamentais ν_2 , em 392 cm⁻¹ e ν_3 em 1524 cm⁻¹. A banda ν_2 possui intensidade menor do que a ν_3 , além de frequência menor, o que é esperado para bandas de deformação angular.¹⁴

Além das bandas fundamentais ν_2 e ν_3 observa-se também duas outras bandas. Essas são bandas de combinação do tipo soma ($\nu_1 + \nu_3$) e ($2\nu_2 + \nu_3$), em 2155 e 2295 cm⁻¹, respectivamente. A simetria das bandas de combinação é a mesma da fundamental permitida ν_3 , Σ_u^+ . Neste caso podemos dizer que estas bandas aparecem com intensidade razoável devido a uma FR da banda de combinação ($\nu_1 + \nu_3$) com a fundamental permitida ν_3 , mas em virtude da diferença de energia entre as duas bandas (631 cm⁻¹) esse efeito é pequeno.

A banda atribuída ao modo ν_2 no IV com frequência em 392 cm⁻¹ é mostrada em detalhes na Figura 13. Isso será importante para a análise da banda do mesmo modo no espectro Raman.

A Figura 13 mostra o espectro Raman do CS₂. Ampliando a região de baixa frequência observamos em 391,9 cm⁻¹ uma banda muito fraca e assimétrica, atribuída ao modo vibracional ν_2 , que teoricamente deveria ser proibida no espectro Raman, já que a molécula de CS₂ possui centro de inversão. O aparecimento dessa banda pode ser atribuído ao efeito das interações intermoleculares. As moléculas de CS₂ possuem alta polarizabilidade e momento de dipolo da ligação intramolecular C⁺=S⁻ é alto⁹, e, portanto ocorrem interações intermoleculares fortes. Essas interações são responsáveis pela relaxação da regra de seleção e, conseqüentemente pela atividade do modo ν_2 no Raman. Isto ocorre porque o potencial intermolecular perturba o potencial intramolecular, tornando-o mais anarmônico, lembrando que a regra de exclusão é

estritamente válida apenas para uma molécula isolada. O espectro Raman do CS_2 com a ampliação na região da banda ν_2 e as espécies de simetria dos modos são mostrados na Figura 13.

Figura 13: Espectro Raman detalhado do CS_2 evidenciando o aparecimento da banda referente ao modo ν_2 .

A relaxação da regra de exclusão se deve as interações intermoleculares entre as moléculas de CS_2 no líquido.^{15,16} Evans and Bernstein¹⁶ propõe que as interações no líquido ocorrem entre um átomo de carbono de uma molécula e um átomo de enxofre de outra, conforme esquema da Figura 14.

Figura 14: Esquema de interação entre duas moléculas de CS_2 .

As interações intermoleculares perturbam a simetria da molécula, podendo até mesmo alterar o seu grupo de ponto para C_{2h} ou C_s .¹⁵ Para Rezaei et al¹⁷⁻¹⁹ e Farrokhpour et al²⁰ as interações entre as moléculas de CS_2 ocorrem de forma cruzada, forma dímeros, trímeros e tetrâmeros, com simetria D_{2d} , D_3 e D_{2d} , respectivamente, como mostra a Figura 15, 16 e 17.

Figura 15: Formação de dímeros de CS_2 , de simetria D_{2d} , interação cruzada entre duas moléculas.¹⁸

Figura 16: Formação de trímeros de CS_2 de simetria D_{3h} , interação cruzada entre três moléculas.¹⁷

Figura 17: Formação de tetrâmeros de CS_2 de simetria D_{2d} , interação cruzada entre quatro moléculas.¹⁹

As interações intermoleculares também são responsáveis pela assimetria da banda ν_2 . Para Teixeira e Lobato¹⁵ a assimetria da banda ν_2 é consequência da quebra da degenerescência devido a formação de aglomerados de moléculas na fase líquida que transformam a simetria da molécula. Já para Ikawa e Whalley²¹ que registrando o espectro Raman do CS_2 em alta pressão, constatou que a banda tornou-se simétrica, o que contradiz a formação de aglomerados. Pois se ocorresse, a pressão favoreceria a formação desses aglomerados e observaríamos o desdobramento dessa banda.

Entretanto, com a pressão aplicada pelos autores (10 kbar), as moléculas podem ter ficado tão próximas ocasionando a repulsão entre as moléculas de CS₂, portanto não favorecendo a formação de aglomerados. Desta forma a explicação anterior sugerida por Teixeira e Lobato estaria correta.

O potencial de interação intermolecular de uma mistura de líquidos será diferente do potencial intermolecular de um líquido puro, pois dependerá do tipo de interação intermolecular que ocorre entre os líquidos, o que envolve carga, momento de dipolo elétrico e polarizabilidade dos líquidos em questão. Nas interações de repulsão, por exemplo, a interação varia com inverso de R⁶. Para investigar o comportamento das interações intermoleculares em misturas de líquidos, a maneira mais adequada é variar a fração molar de solventes.

A banda referente ao modo ν_1 é a que possui maior intensidade Raman, pois durante o estiramento totalmente simétrico a massa reduzida é maior e a quantidade de elétrons envolvidos também é maior e, conseqüentemente, ocorre maior variação da polarizabilidade com a vibração. Além disso, possui maior constante de força, k ($8,1 \times 10^5 \text{ dinas. cm}^{-1}$).⁶ As bandas restantes do espectro Raman são: uma banda harmônica ($2\nu_2$), uma banda quente ($2\nu_{2\text{hot}}$) do modo $2\nu_2$ e uma banda fundamental (ν'_1).

Ampliando a região de mais alta frequência do espectro Raman do CS₂ é possível observar que a banda $2\nu_2$ possui intensidade relativamente alta. Esse fato que se deve ao acoplamento entre os modos de mesma simetria, ν_1 e $2\nu_2$, ou seja, ocorre FR. Esses modos vibracionais são acoplados pelos termos de anarmonicidade do operador hamiltoniano,²¹ como mostra a equação 29.

$$W = \langle \psi_{\nu_1}^0 | H' | \psi_{2\nu_2}^0 \rangle \quad (29)$$

onde $\psi_{v_1}^0$ e $\psi_{2v_2}^0$ são as funções de onda não perturbadas dos modos v_1 e $2v_2$, respectivamente. Essas funções de onda têm a mesma simetria, A_{1g} . O operador de anarmonicidade H' , é responsável pelo acoplamento dos modos vibracionais v_1 e $2v_2$. Adiante analisaremos o efeito desse acoplamento no espectro Raman da banda $2v_2$.

Vamos analisar a região de frequência mais alta do espectro Raman, que está expandida na Figura 18.

Figura 18: Espectro Raman detalhado do CS_2 da região do modo v_2 e da banda quente do modo $2v_2$.

Na região de frequência 811 cm^{-1} há uma banda com intensidade muito fraca, que é marcada na Figura 18 com um asterisco. Kroto e Teixeira²² atribuem essa banda como consequência da transição de $V=2$ para $V=4$ do modo v_2 .

Observa-se um fato interessante quando analisamos a banda quente, $2v_{2\text{hot}}$ e a harmônica $2v_2$ do espectro Raman, ocorre o seguinte: a frequência do modo $2v_2$ está em 796 cm^{-1} e se origina do modo v_2 que está em 392 cm^{-1} . Já a frequência do modo $2v_{2\text{hot}}$

está em 806 cm^{-1} , é referente a uma transição de $V=1$ para $V=3$ do modo ν_2 . Logo, todas as bandas observadas na região de baixa frequência do espectro da Figura 8 e fazem parte da mesma curva de energia potencial, conforme mostra o esquema da Figura 19.

Figura 19: Poço de energia potencial do modo ν_2 do CS_2 .

Através da curva potencial do modo ν_2 é fácil perceber que devido ao efeito da anarmonicidade, a banda $2\nu_2$ deveria estar em frequência maior do que a banda quente $2\nu_{2\text{hot}}$, entretanto, não é o que observamos. No espectro Raman do CS_2 todas as bandas possuem a mesma simetria, Σ_g^+ , o que faz com que haja FR não apenas entre ν_1 e $2\nu_2$ mas também entre ν_1' e $2\nu_{2\text{hot}}$, causando repulsão entre os níveis de energia, e consequentemente, afastamento entre as bandas. Isso também explica a intensidade relativamente alta dessas bandas. O mesmo é válido para a banda quente $3\nu_{2\text{hot}}$.

Fazendo uso da teoria de grupo, que nos diz que a simetria do modo vibracional é sempre a simetria do estado excitado, podemos prever a simetria das bandas harmônicas e de combinação do CS_2 . Como já foi dito, a banda ν_2 possui representação

de simetria Π_u . Para sabermos a representação de simetria do modo $2\nu_2$ basta fazer a operação Π_u^2 , logo o modo $2\nu_2$ é totalmente simétrico, Σ_g^+ .

Nos espectros vibracionais IV e Raman do CS_2 observamos nove bandas, valor acima do $3N-5$ esperado para uma molécula linear, as perturbações causadas pela anarmonicidade e interações intermoleculares é o motivo pelo qual é possível observar essas bandas. A Tabela 3 contém a atribuição dos espectros vibracionais do CS_2 bem como as espécies de simetria das bandas e atividade.

Tabela 3: Atribuição dos espectros vibracionais IV e Raman do CS_2 , espécie de simetria e atividade.⁶

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Espécie de simetria	Atividade
392	ν_2	Π_u	IV
646	ν_1'	Σ_g^+	Raman
656	ν_1	Σ_g^+	Raman
795	$2\nu_2$	Σ_g^+	Raman
806	$2\nu_{2hot}$	Σ_g^+	Raman
1524	ν_3	Σ_u^+	IV
2155	$\nu_1 + \nu_3$	Σ_u^+	IV
2295	$2\nu_2 + \nu_3$	Σ_u^+	IV

As informações sobre os espectros vibracionais do CS_2 obtidas até agora estão condensadas na Tabela 3. As representações das espécies de simetria dos modos vibracionais fundamentais são importantes, pois através dela é possível determinar a espécie de simetria das bandas harmônicas e de combinação, fazendo uso da tabela de caracteres do grupo de ponto da molécula em questão.

Como já foi mencionado, FR é um fenômeno de acoplamento no qual uma banda de combinação ou harmônica sofre intensificação por estar próxima a uma fundamental permitida de mesma simetria. FR é um fenômeno intramolecular e a

utilizamos para estudar as interações intermoleculares CS_2/CS_2 (líquido puro) e $\text{CS}_2/\text{solventes}$.

Os primeiros solventes utilizados, CH_2Cl_2 e CHCl_3 são polares, possuem momento de dipolo diferente de zero e são líquidos em temperatura ambiente. Analisamos os espectros Raman das soluções binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$, começando pelas bandas que formam o duplete de Fermi, como é mostrado na Figura 20.

Figura 20: Espectros Raman do CS_2 líquido na região da frequência $2\nu_2$ a) usando CHCl_3 e b) CH_2Cl_2 como solventes.

Percebemos que a frequência do modo ν_1 não apresenta variação significativa. Esse fato experimental indica que o modo ν_1 praticamente não é afetado pela anarmonicidade e pelas interações intermoleculares, possui um comportamento

harmônico, ou seja, o valor da primeira derivada da polarizabilidade (equação 11) é alto em relação aos termos de maiores ordens da expansão e do potencial de interação intermolecular.

A frequência do modo $2\nu_2$ passa para menor número de onda quando aumentamos a fração molar de CS_2 . Isso indica que o modo $2\nu_2$ é mais suscetível a perturbações, ou seja, o modo $2\nu_2$ é mais anarmônico. O valor da primeira derivada da polarizabilidade não é alto em relação aos outros termos da expansão. Além disso, os resultados mostram que o modo $2\nu_2$ do CS_2 é afetado por interações intermoleculares nas misturas binárias.

A variação de frequência do modo $2\nu_2$, em ambas as soluções, não é linear. Esse comportamento que as interações intermoleculares nas misturas binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ dependem da fração molar do solvente, como é observado no gráfico da Figura 21.

Figura 21: Variação de frequências do modo $2\nu_2$ do CS_2 na mistura binária com a) CHCl_3 e b) CH_2Cl_2 como solventes.

Podemos detalhar esses resultados. Os valores da frequência do modo $2\nu_2$ para cada fração molar de CS_2 nas misturas binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ registradas são listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Valores das frequências de $2\nu_2$ em função da fração molar do CS_2 nos solventes indicados.

CH_2Cl_2		CHCl_3	
X_{CS_2}	$2\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	X_{CS_2}	$2\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0,1	800,5	0,1	800,4
0,2	799,9	0,2	800,3
0,3	799,5	0,3	799,6
0,4	799,3	0,4	799,5
0,5	798,8	0,5	799,1
0,6	798,7	0,6	798,8
0,7	797,6	0,7	798,4
0,8	797,3	0,8	797,8
0,9	796,2	0,9	797,3
1	795,9	1	795,9

A variação da frequência $2\nu_2$ é de cerca de 4,6 para o CHCl_3 e 4,7 para o CH_2Cl_2 . Para Dong-Fei Li et al.³ a variação da banda $2\nu_2$ do duplete de Fermi está associado inteiramente a ligações de hidrogênio “não-convencionais” entre o átomo de enxofre do CS_2 e os hidrogênios das moléculas dos solventes. Essa explicação parece se confirmar quando observamos a variação da frequência vibracional do estiramento $\nu(\text{C-H})$ dos solventes em função da fração molar de CS_2 , mostrados na Figura 22.

Figura 22: Espectros Raman do CS_2 líquido na região da frequência $\nu(\text{C-H})$ a) no CHCl_3 e b) no CH_2Cl_2 .

A frequência vibracional do estiramento $\nu(\text{C-H})$ do CHCl_3 e do CH_2Cl_2 diminui à medida que se aumenta a fração molar de CS_2 . Essa variação não é linear, como mostra a Figura 23. As frequências vibracionais que possuem números de onda elevados, como é o caso do estiramento $\nu(\text{C-H})$, são muito sensíveis a qualquer mudança de meio, por isso, vamos analisar o que acontece com a FR nas misturas binárias em diferentes frações molares de CS_2 .

Figura 23: Variação de frequências do estiramento $\nu(\text{C-H})$ dos solventes indicados em misturas binárias com CS_2

Os valores de frequência de estiramento $\nu(\text{C-H})$ para cada fração molar de CS_2 é mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Valores das frequências do estiramento C-H em função da fração molar do CS₂ nos solventes indicados.

CH ₂ Cl ₂		CHCl ₃	
X _{CS₂}	$\nu(\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$	X _{CS₂}	$\nu(\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$
0	2986,9	0	3017,8
0,1	2985,2	0,1	3017,5
0,2	2983,9	0,2	3016,1
0,3	2983,8	0,3	3014,7
0,4	2982,9	0,4	3013,7
0,5	2982,2	0,5	3012,9
0,6	2982,1	0,6	3011,9
0,7	2981,9	0,7	3010,9
0,8	2979,8	0,8	3009,8
0,9	2977,3	0,9	3008,8

A variação na frequência de estiramento $\nu(\text{C-H})$ para CH₂Cl₂ é de 9,6 e para CHCl₃ é de 9. São valores relativamente altos e justificariam as formações de ligações de hidrogênio não convencionais. Entretanto as ligações de hidrogênio não parecem plausíveis se levarmos em consideração as características dos solventes. Em uma solução que contém átomos de cloro e hidrogênio, seria mais provável que houvesse ligações entre os átomos de hidrogênio e o átomos de cloro do CH₂Cl₂ e CHCl₃ do que entre o átomo de hidrogênio dos solventes e o átomo de enxofre do CS₂. O efeito indutivo dos átomos de cloro atrai a densidade eletrônica, tornando os hidrogênios da molécula com caráter mais positivo, o que facilitaria a interação Cl $\cdots$ H, conforme ilustra o esquema da Figura 24.

Figura 24: Esquema de interação entre moléculas de a) $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_2$ e b) $\text{CHCl}_3 \cdots \text{CH}_2\text{Cl}_3$.

A fim de investigar o mecanismo responsável pelo descolamento da banda $2\nu_2$ e o que provoca a variação na frequência de estiramento $\nu(\text{C-H})$ das moléculas de CH_2Cl_2 e CHCl_3 foram realizados estudos com misturas binárias de CS_2 com C_6H_6 e CCl_4 . A impossibilidade desse solvente em fazer ligações de hidrogênio nos esclarecerá qual as interações intermoleculares responsáveis pela variação observada nas bandas $2\nu_2$ e $\nu(\text{C-H})$.

Os experimentos realizados utilizando o C_6H_6 e CCl_4 em misturas binárias com CS_2 , demonstraram que houve variação da frequência da banda $2\nu_2$ em função da fração molar do CS_2 embora essa variação não seja tão acentuada quanto no caso de misturas binárias utilizando CH_2Cl_2 e CHCl_3 . A Figura 25 mostra os espectros das misturas binárias CS_2/CCl_4 e $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ em diferentes frações molares de CS_2 , na região do duplete de Fermi.

Figura 25: Espectro Raman na região do duplete de Fermi do CS_2 em misturas binárias a) em CCl_4 e b) em C_6H_6 .

A frequência vibracional do modo ν_1 não apresenta variação significativa, já a frequência do modo $2\nu_2$ diminui à medida que se aumenta a fração molar do CS_2 . No caso de soluções binárias de CS_2 com CCl_4 a variação total da banda $2\nu_2$ é de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que se tratando de soluções binárias de CS_2 com C_6H_6 a variação é de $6,2 \text{ cm}^{-1}$, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6: Valores das frequências de $2\nu_2$ em função da fração molar do CS_2 nos solventes indicados.

CCl_4		C_6H_6	
X_{CS_2}	$2\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	X_{CS_2}	$2\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0,1	797,8	0,1	801,8
0,2	797,7	0,2	801,1
0,3	797,4	0,3	800,6
0,4	797,2	0,4	799,9
0,5	797,0	0,5	799,6
0,6	796,8	0,6	799,5
0,7	796,2	0,7	799,0
0,8	796,1	0,8	798,5
0,9	795,7	0,9	797,9
1	795,3	1	795,6

Ao analisar o efeito da variação na fração molar do CS_2 em misturas binárias de C_6H_6 , onde não há possibilidade de ligações de hidrogênio, percebe-se que as bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ sofrem variação de frequência. Os espectros da Figura 26 exibem a variação das bandas referentes aos estiramentos C-H do C_6H_6 em função da fração molar de CS_2 .

Figura 26: Espectro Raman dos estiramentos C-H do C_6H_6 em função da fração molar do CS_2 .

É possível observar que houve variação da frequência vibracional das bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ do C_6H_6 . Os valores da banda atribuída ao $\nu(\text{C-H})$ em função da fração molar estão listados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores das frequências dos estiramentos $\nu(\text{C-H})$ em função da fração molar do CS_2 em C_6H_6 .

X_{CS_2}	$\nu(\text{C-H})/\text{cm}^{-1}$	X_{CS_2}	$\nu(\text{C-H})/\text{cm}^{-1}$
0	2949	0	3062
0,1	2949	0,1	3062
0,2	2949	0,2	3061
0,3	2948	0,3	3061
0,4	2948	0,4	3061
0,5	2948	0,5	3061
0,6	2947	0,6	3060
0,7	2947	0,7	3060
0,9	2947	0,9	3060

Houve variação de frequência nas duas bandas referentes ao estiramento C-H do C_6H_6 de 2 cm^{-1} . A frequência diminui à medida que aumenta a fração molar do CS_2 . É importante notar que a frequência $2\nu_2$ e de estiramento $\nu(\text{C-H})$ varia na mesma proporção, cerca de 2 cm^{-1} , fato que não ocorreu em misturas binárias de $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ou $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$.

Fazendo uso dos parâmetros de ressonância de Fermi podemos entender o que acontece com a ressonância de Fermi do CS_2 durante a diluição nos diferentes solventes. Trata-se de uma medida indireta das interações intermoleculares através do parâmetro fundamental, W .

Para determinar o valor de W , é necessário considerar primeiramente os dados empíricos, R e Δ (o método de obtenção dos valores foi detalhado na seção 1.3). Os

valores dos parâmetros de ressonância de Fermi calculados nas misturas binárias CS₂/CH₂Cl₂ seguem na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS₂ em CH₂Cl₂.

X _{CS₂}	R	Δ (cm ⁻¹)	Δ_0 (cm ⁻¹)	W (cm ⁻¹)
0,1	4,4	144,8	90,8	56,4
0,2	5,4	144,4	99,3	52,4
0,3	5,8	144,1	101,8	51,0
0,4	6,3	143,7	104,2	49,5
0,5	6,8	143,2	106,3	48,0
0,6	7,3	143,2	108,9	46,5
0,7	7,6	143,1	109,9	45,8
0,8	7,9	141,9	110,1	44,8
0,9	8,4	141,8	111,6	43,8
1	8,9	140,8	112,4	42,5

Os dados R e Δ_0 fornecem uma ideia do que acontece com a FR em diferentes soluções binárias. R se aproxima mais de 1 quanto maior for a FR entre os modos ν_1 e $2\nu_2$ enquanto Δ_0 se aproxima mais de 0. Entretanto, é W que mede o quão acoplado estão esses modos.

Com o aumento da fração molar de CS₂ nas misturas binárias percebemos o decréscimo de W, indicando a diminuição do acoplamento entre ν_1 e $2\nu_2$. Os valores dos parâmetros de ressonância de Fermi calculados nas misturas binárias CS₂/CHCl₃ mostraram um comportamento semelhante, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS₂ em CHCl₃

X _{CS₂}	R	Δ (cm ⁻¹)	Δ ₀ (cm ⁻¹)	W (cm ⁻¹)
0,1	4,7	143,5	93,0	54,7
0,2	5,1	143,1	96,1	53,0
0,3	5,5	142,9	98,9	51,6
0,4	5,7	142,8	100,3	50,8
0,5	5,9	142,5	101,6	50,0
0,6	6,5	142,3	104,2	48,5
0,7	7,5	142,1	108,8	45,7
0,8	7,7	141,7	109,1	45,2
0,9	8,2	141,5	110,6	44,1
1	8,4	140,5	110,6	43,3

Os valores de R e Δ₀ crescem com o aumento da fração molar de CS₂ nas duas soluções binárias, com isso os valores dos outros parâmetros de Fermi decrescem. Esse efeito fica mais evidente quando se analisa detalhadamente a variação do W com a fração molar de CS₂, como se observa na Figura 27.

Figura 27: Parâmetro da ressonância de Fermi W para as misturas binárias CS₂/ CH₂Cl₂ e CS₂/ CHCl₃.

Os valores de W não tem comportamento linear em função da fração molar de CS_2 , mas vemos um comportamento semelhante em ambas as soluções binárias. A variação total do W em função da fração molar de CS_2 foi de 11,4 em misturas binárias $CS_2/CHCl_3$ e em CS_2/CH_2Cl_2 o valor foi ainda maior, de 13,9. Esses resultados indicam que em frações molares elevadas de CS_2 as perturbações causadas pelas interações intermoleculares são maiores.

A molécula de CS_2 , como já foi mencionado, possui alto momento de dipolo de ligação intramolecular $C^+=S^-$, enquanto os momentos de dipolo elétrico das moléculas de CH_2Cl_2 e $CHCl_3$ são baixos. Além disso, a molécula de CS_2 possui alta polarizabilidade.²³ Os resultados experimentais indicam que quanto mais forte as interações intermoleculares $CS_2/$ solvente, menor o valor de W . Em outras palavras, as interações vão enfraquecendo à medida que diminui-se a fração molar do CS_2 em misturas binárias de com CH_2Cl_2 e $CHCl_3$.

Utilizando o CCl_4 como solvente calculou-se os valores dos parâmetros de ressonância de Fermi, que são listados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS_2 em CCl_4 .

X_{CS_2}	R	Δ (cm ⁻¹)	Δ_0 (cm ⁻¹)	W (cm ⁻¹)
0,1	7,1	144,5	108,7	47,6
0,2	7,3	143,9	109,1	46,9
0,3	7,4	143,3	109,0	46,5
0,4	7,4	143,2	109,3	46,3
0,5	7,5	142,9	109,3	46,0
0,6	7,6	142,7	109,8	45,6
0,7	7,9	142,2	110,4	44,8
0,8	8,1	141,9	110,7	44,4
0,9	8,6	141,3	111,9	43,1
1	8,9	140,5	112,1	42,4

Os valores de W diminuem conforme se aumenta a fração molar de CS_2 . A variação total de W na mistura binária CS_2/CCl_4 foi de 5,2, valor baixo em relação as misturas binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$, indicando que as interações intermoleculares nas misturas binárias CS_2/CCl_4 são mais fortes, porém mais fracas que no CS_2 puro.

O gráfico da Figura 28 mostra a variação de W com a fração molar de CS_2 nas misturas binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ e CS_2/CCl_4 .

Figura 28: Parâmetro da ressonância de Fermi, W do CS_2 em misturas binárias com CH_2Cl_2 , CHCl_3 e CCl_4 .

A variação nos valores de W nas misturas binária é inversamente proporcional à energia potencial das interações intermoleculares $\text{CS}_2/\text{solventes}$.

Os parâmetros de ressonância de Fermi foram calculados para a mistura binária $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e listados na Tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS₂ em C₆H₆.

X_{CS_2}	R	Δ_0 (cm ⁻¹)	Δ (cm ⁻¹)	W (cm ⁻¹)
0,1	4,8	94,1	143,5	54,2
0,2	5,9	101,9	143,1	50,3
0,3	6,5	104,7	142,9	48,6
0,4	7,1	107,7	142,8	46,9
0,5	7,6	109,5	142,5	45,6
0,6	8,1	110,9	142,3	44,5
0,7	8,2	111,3	142,1	44,2
0,8	8,5	111,7	141,5	43,5
1	8,9	112,1	140,5	42,4

No caso das mistura binárias CS₂/ C₆H₆ a variação de W é de 11,8, valor muito parecido com o encontrado para misturas binárias CS₂/ CHCl₃ (11,4). Diferentemente do CHCl₃, o C₆H₆ possui momento de dipolo nulo, porém um elevado momento de quadrupolo. As interações de multipolo entre CS₂ e C₆H₆ são favoráveis.²⁴ O gráfico da Figura 29 mostra a variação de W com a fração molar de CS₂ nas misturas binárias CS₂/ CH₂Cl₂, CS₂/ CHCl₃, CS₂/ CCl₄ e CS₂/ C₆H₆.

Figura 29: Coeficiente de acoplamento de Fermi em função da fração molar com os solventes indicados.

Os valores observados de W para as misturas binárias de CS_2 com diferentes solventes possuem um comportamento semelhante, todos diminuem à medida que se aumenta a fração molar de CS_2 . A fim de investigar mais detalhadamente esse fato experimental, foi realizado o mesmo estudo utilizando a mistura binária $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$. A variação dos estiramentos C-D do CDCl_3 e da harmônica $2\nu_2$ do CS_2 em função da fração molar de CS_2 nessa mistura binária é mostrada no gráfico da Figura 30.

Figura 30: Frequência de vibração a) C-D da molécula de CDCl_3 e b) harmônica $2\nu_2$ do CS_2 em diferentes frações de CS_2 na mistura binária $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$.

Os resultados observados nos gráficos da Figura 30 mostram um comportamento semelhante aos das soluções binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$, CS_2/CCl_4 e $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, deixando claro que a causa da variação da banda harmônica $2\nu_2$ não é consequência de ligações de hidrogênio, mas sim do efeito energia potencial associada a cada interação intermolecular, ou seja, o somatório das energias eletrostáticas, dispersão, indução e repulsão entre as moléculas.

Os valores dos parâmetros de ressonância de Fermi calculados para essa mistura é mostrado na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros da ressonância de Fermi para CS₂ em CDCl₃.

X_{CS_2}	R	Δ (cm ⁻¹)	Δ_0 (cm ⁻¹)	W (cm ⁻¹)
0,1	5,5	144,7	100,2	52,2
0,2	5,8	143,0	101,4	50,9
0,3	6,2	143,5	103,6	49,6
0,4	6,7	143,1	105,9	48,1
0,5	6,9	142,8	106,6	47,5
0,6	7,2	142,7	107,9	46,7
0,7	7,4	142,7	108,7	46,2
0,8	7,5	141,8	108,4	45,7
0,9	7,8	141,8	109,6	45,0
1,0	8,4	140,5	110,6	43,3

É possível observar na Tabela 12 que os valores dos parâmetros de ressonância de Fermi da mistura binária CS₂/ CDCl₃ segue a mesma tendência das outras misturas binárias. A variação nos valores de W na mistura binária CS₂/ CDCl₃ é de 8,9 cm⁻¹ valor menor que da mistura binária CS₂/ CHCl₃, o que indica que as interações intermoleculares são maiores entre CS₂/ CDCl₃ do que em CS₂/ CHCl₃.

A variação no valor de W na mistura binária CS₂/ CDCl₃ é comparada com os valores nas outras misturas e mostrada no gráfico da Figura 31.

Figura 31: Coeficiente de acoplamento de Fermi em função da fração molar com os solventes indicados.

A diminuição do coeficiente de ressonância de Fermi à medida que se aumenta a concentração de CS_2 é esperada, pois os modos ν_1 e $2\nu_2$ são acoplados através dos termos de perturbação do operador H .

A fim de se obter mais informações sobre o sistema e o tipo de interações existentes entre as moléculas de CS_2 e os solventes nas misturas binárias examinamos o que acontece com a fundamental ν_2 do CS_2 durante a diluição.

A banda fundamental ν_2 do CS_2 , mostrada na Figura 32 é permitida no IV, de modo que não houve dificuldade em observá-la nas soluções binárias, já que os solventes não apresentam bandas coincidentes nessa região.

Figura 32: Espectro IV do CS_2 na região da banda fundamental do modo de deformação angular em ν_2 é observado em aproximadamente 392 cm^{-1} .

Os espectros da banda fundamental ν_2 normalizada do CS_2 em soluções binárias com CHCl_3 e CH_2Cl_2 seguem na Figura 33.

Figura 33: Espectro IV da região do modo ν_2 do CS_2 em soluções binárias com a) CH_2Cl_2 e b) CHCl_3 .

É possível observar que há variação de frequência da banda ν_2 em função da fração molar do CS_2 em ambas as soluções.

Analisando o que ocorre na mistura binária $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ observa-se que no CS_2 puro a frequência vibracional da banda ν_2 está em $391,6\text{ cm}^{-1}$, em fração molar menor a banda muda ligeiramente de forma e a frequência passa a ser $392,7\text{ cm}^{-1}$. Em fração molar 0,6, observa-se o que parece ser duas bandas, uma em menor intensidade em $393,8\text{ cm}^{-1}$ que é característica da banda ν_2 em CS_2 puro e outra banda em maior intensidade em $395,8\text{ cm}^{-1}$ que é característica da frequência da banda ν_2 do CS_2 em solução mais diluída.

No caso de misturas binárias $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$, ocorre algo similar. A banda ν_2 do CS_2 que está em $391,6\text{ cm}^{-1}$ vai ficando cada vez mais assimétrica com o aumento da fração molar de CS_2 até chegar em fração molar igual a 0,5, quando isso acontece a banda ν_2 se desdobra em frequências $392,8\text{ cm}^{-1}$ de menor intensidade (característica do CS_2 puro) e $395,9\text{ cm}^{-1}$ (característico da frequência da banda ν_2 em soluções mais diluídas).

Os resultados obtidos para as misturas binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ mostram que há diferença de frequência do modo ν_2 do CS_2 , que pode ser consequência de diferentes formas de interações. Pode-se sugerir que quando as moléculas de CS_2 estão interagindo com outras moléculas de CS_2 em solução mais diluída das misturas binárias, haverá dois estados de solvatação no líquido, conforme esquema da Figura 34 e 35.

Figura 34: Estados de solvatação das misturas binárias CS_2/CS_2 e $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Figura 35: Estados de solvatação das misturas binárias CS_2/CS_2 e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$.

As interações intermoleculares presentes entre moléculas de CS_2 são responsáveis por um estado de solvatação, a banda ν_2 possui frequência em menor número de onda. Já as interações intermoleculares presentes entre as moléculas de CS_2 e

CH_2Cl_2 e CS_2 e CHCl_3 , que forma outro estado de solvatação, a banda ν_2 possui frequência em maior número de onda.

Resumindo, as interações intermoleculares presentes entre as moléculas de CS_2 e dos solventes são mais fracas do que as interações entre CS_2 e CS_2 . Isso faz com que em frações molares mais elevadas de CS_2 haja o desdobramento da banda ν_2 .

Nas soluções binárias de CS_2 com C_6H_6 e CCl_4 percebe-se que há variação da simetria da banda ν_2 do CS_2 e em frações molares mais elevadas há o surgimento de uma “nova” banda em frequência próxima do CS_2 puro. A Figura 36 mostra o comportamento da banda ν_2 do CS_2 em função da fração molar.

Figura 36: Espectro IV da região do modo ν_2 do CS_2 em soluções binárias com a) CCl_4 e b) C_6H_6 .

Nas soluções binárias CS_2/CCl_4 observa-se o seguinte: em fração molar de CS_2 em 0,1 a frequência vibracional da banda ν_2 do CS_2 é de $395,33\text{ cm}^{-1}$, a banda continua com a mesma simétrica até a fração molar 0,5. Ao chegar em 0,5 a banda fica assimétrica, em 0,7 recupera a simetria e em fração molar 0,8 pode-se observar a formação de duas bandas que ficam mais evidentes em 0,9. Já nas soluções binárias $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ observamos o seguinte: em fração molar de CS_2 em 0,1 a frequência

vibracional da banda ν_2 do CS_2 é de 396 cm^{-1} , o maior deslocamento registrado. Em fração molar de 0,2 a 0,4 a frequência da banda diminui e a banda fica assimétrica. Quando chegamos à fração molar 0,6 começa a se formar discretamente uma banda em frequência menor que vai se expandindo até fração molar 0,9 onde se observa nitidamente duas bandas: a primeira está em menor frequência, aproximadamente 393 cm^{-1} (valor próximo da banda do CS_2 puro) e a segunda está em maior frequência, aproximadamente $396,5\text{ cm}^{-1}$ (valor próximo do obtido em fração molar 0,1).

Os valores dos parâmetros de FR exibidos nas Tabelas 7, 8, 9, 10 e 11 mostram que em soluções mais diluídas de CS_2 , o valor de W é maior nas soluções binárias $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ do que nas soluções CS_2/CCl_4 e $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, onde as interações intermoleculares são mais fracas. Os valores de W juntamente com os resultados obtidos no IV dizem que as interações intermoleculares entre $\text{CS}_2\cdots\text{CS}_2$ são mais fortes do que entre $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$ e $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ e CS_2/CCl_4 e que as interações intermoleculares são responsáveis pelos diferentes regimes de solvatação.

5. CONCLUSÕES

Utilizando a espectroscopia vibracional, foi possível perceber de que maneira as forças intermoleculares afetam as frequências, o formato e a largura das bandas observadas nos espectros Raman e IV do CS₂ puro e em diferentes misturas binárias. Em particular foi possível verificar a influência de diferentes meios no acoplamento de Fermi, bastante característico na molécula de CS₂.

Em todas as misturas binárias, observou-se um aumento do coeficiente de acoplamento de Fermi com a diminuição da fração molar de CS₂, o que significa que as interações entre o CS₂ e os respectivos solventes aumentam a anarmonicidade do meio e, conseqüentemente, a Ressonância de Fermi.

Conforme demonstrado, nas soluções binárias CS₂/ CH₂Cl₂ e CS₂/ CHCl₃, a variação nas frequências da banda 2v₂ do CS₂ não é consequência de formação de ligações de hidrogênio “não-convencionais”, como proposto na literatura, mas sim da energia potencial das interações intermoleculares presentes nas misturas binárias.

Os estudos da banda v₂ realizados no infravermelho apontam para a existência de dois regimes de solvatação nas misturas binárias do CS₂, caracterizados por diferentes interações intermoleculares: um referente às interações CS₂/ CS₂, no qual as moléculas de CS₂ estão solvatadas preferencialmente por outras moléculas de CS₂; e outro referente às interações CS₂/ solventes, no qual as moléculas de CS₂ estão solvatadas preferencialmente por moléculas de solventes.

REFERÊNCIAS

1. Atkins, P. & Paula, J. D. E. *Physical Chemistry*. 8ed. Oxford, 2006.
2. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ed. Unesp, 2008.
3. Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*. 5ed. Oxford, 2005.
4. Oliveira, G. M. *Simetria de moléculas e cristais: fundamentais da espectroscopia vibracional*. 1ed. Bookman, 2009.
5. Shapiro, S. L; Broida, H. P. *Light Scattering from Fluctuations in Orientations of CS₂ in liquids*. Phys. Rev. **154**, 129 (1967).
6. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. 7 ed. D. Van Nostrand Company, 1950.
7. Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4ed. Wiley, 2004.
8. Ferraro Nakamoto Brown - *Introductory raman spectroscopy* 1ed. Academic Press Ltda, 2003.
9. Li, D. *et al.* Raman spectroscopy study on the Fermi resonance of liquid carbon disulfide in binary solutions: Effect of the weak hydrogen bond formation on the Fermi resonance. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **96**, 193–199 (2012).
10. Bertran, J. F. N., Ballester, L. & Dobrihalova, L. Study of Fermi resonance by the method of solvent variation. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc* **24**, 1765–1776 (1968).
11. Li, D., Jiang, X., Cao, B., Li, Z. & Gao, S. Study of asymmetric wavenumber shift of the Fermi doublet $\nu_1 - 2\nu_2$ in the Raman spectrum of liquid carbon disulfide. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **2009**, 776–779 (2010).
12. Buckingham, a D. Solvent Effects in Infra-Red Spectroscopy. *Proc. R. Soc. London. Ser. A* **248**, 169–182 (1958).
13. Ishibashi, Y., Mishina, T. & Nakahara, J. Intermolecular interaction of carbon disulfide under pressure. *Physica status solid.* **243**, 1159–1164 (2006).
14. Plyler, E. K. & Humphreys, C. J. Infrared absorption spectrum of carbon disulfide. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **39**, 59–65 (1947).
15. Teixeira-Dias, J. J. C. & Lobato, M. T. B. Further observations on the effects of intermolecular interactions in the raman spectrum of liquid CS₂. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **35**, 127–130 (1979).
16. Holzer, W. & Moser, H. Intensity in the Raman effect. *J. Mol. Spectrosc.* **20**, 188–190 (1966).

17. Rezaei, M., Norooz Oliaee, J., Moazzen-Ahmadi, N. & McKellar, a. R. W. Infrared spectrum of the CS₂ trimer: observation of a structure with D₃ symmetry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12635–12639 (2011).
18. Rezaei, M., Norooz Oliaee, J., Moazzen-Ahmadi, N. & McKellar, a. R. W. Spectroscopic observation and structure of CS₂ dimer. *J. Chem. Phys.* **134**, 1–6 (2011).
19. Rezaei, M., Norooz Oliaee, J., Moazzen-Ahmadi, N. & McKellar, a. R. W. Infrared spectrum of the CS₂ tetramer: observation of a structure with D_{2d} symmetry. *Chem. Phys. Lett.* **570**, 12–15 (2013).
20. Steffen, C. *et al.* Intermolecular potential energy surface for CS₂ dimer. *J. Comput. Chem.* **31**, 2967–2970 (2010).
21. Whalley, E. Polarized and depolarized Raman spectra of liquid carbon disulfide in the pressure range 0–10 kbar. I. Vibration frequencies, C–S bond length, and Fermi resonance. *The Journal of Chemical Physics* **85**, 2538 (1986).
22. Kroto, H. W. Teixeira, J. J. *Spectrochimica Acta part A-Molecular Spectroscopy*. **28**, 1497–1502 (1972).
23. Bosque, R. & Sales, J. Polarizabilities of solvents from the chemical composition. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **42**, 1154–1163 (2002).
24. Dani, S. Stassen, H. Computer simulation studies of equilibrium properties in CS₂/C₆H₆ liquid mixtures. *Journal of Physical chemistry B* **50**, 14000–14006 (2003).

APÊNDICE I – Tabelas de caracteres C_{2v} , C_{3v} , D_{6h} e T_d

C_{2v}	E	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	+1	+1	+1	+1	T_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_1	+1	-1	+1	-1	T_x, R_y	α_{xz}
B_2	+1	-1	-1	+1	T_y, R_x	α_{yz}

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$		
A_1	+1	+1	+1	T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_2	+1	+1	-1	R_z	
E	+2	-1	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}), (\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$

D_{6h}	E	$2C_6(z)$	$2C_6^2 \equiv 2C_3$	$C_6^3 \equiv C_2$	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_6^5 \equiv S_2 \equiv i$		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	R_z T_z	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2g}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	+1		
A_{2u}	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1		
B_{1g}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1		
B_{1u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1		
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	(R_x, R_y) (T_x, T_y)	$(\alpha_{yz}, \alpha_{xz})$ $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1		
E_{1g}	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	+1	+2		
E_{1u}	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	0	0	+1	-1	-2		
E_{2g}	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	0	0	-1	-1	+2		
E_{2u}	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	0	0	+1	+1	-2		

T_d	E	$8C_3$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3S_4^2 \equiv 3C_2$		
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	(R_x, R_y, R_z) (T_x, T_y, T_z)	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	+1	+1	-1	-1	+1		
E	+2	-1	0	0	+2		$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
F_1	+3	0	-1	+1	-1		
F_2	+3	0	+1	-1	-1		$(\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz})$

Fonte: Referência [6].

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Jennifer Dayana Rozendo de Lima
Guarulhos, 15 de março de 1989.

EDUCAÇÃO

Escola Estadual Pedro Roberto Vaghi, Guarulhos, 2006.

Universidade Guarulhos, Guarulhos, 2012.
Graduação (Bacharel)

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015
Mestrado em Química

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPQ, 02/ 2013 – 03/ 2015

FICHA DE ALUNO EGRESSO

Nome: Jennifer Dayana Rozendo de Lima

Telefone: (11)97613-1163

E-mail: jennifer@iq.usp.br

Facebook: jennyfer_dayana@hotmail.com