

N. T. 76

SADAO ISOTANI

CÁLCULO DE CONSTANTES DE FÔRÇA, APLICAÇÃO

E INTERPRETAÇÃO EM ALGUMAS MOLÉCULAS.

SBI-IFUSP



30M810T0076

Tese apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.



SÃO PAULO

1969

X

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, pela preciosa e paciente orientação que tornou possível este trabalho.

Ao Prof. Hans Stammreich, pelo fornecimento de dados referentes aos haletos mercurosos, e à Therezinha Teixeira Sans pelo mesmo motivo e pelas estimulantes discussões.

A Akiyoshi Mizukami pelo auxílio prestado na elaboração dos programas utilizados nesta Tese.

Ao C.C.E. da USP e ao S.E.M.A. pelo processamento dos dados.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio financeiro recebido sob a forma de Bolsa de Iniciação Científica e de Aperfeiçoamento, que possibilitou a realização de parte desta Tese.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o bom êxito da presente, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Descrevemos o tratamento em coordenadas normais de moléculas poliatômicas e o tratamento das matrizes GF de Wilson aplicando a teoria de grupos neste estudo.

Adaptamos o processo de cálculo iterativo, desenvolvido por Shimanouchi e outros, para matriz F com elementos fora da diagonal iguais a zero, calculando a matriz Jacobina, da normalização da matriz L.

Calculamos as constantes de força das moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$ , onde  $X = C, Si, Ga$ , na aproximação de campo de valência e com dados extras da substituição isotópica. Em adição, estudamos os efeitos da anharmonicidade nas constantes das moléculas  $CH_4$  e  $CD_4$ . Dêste estudo notamos que quando não é possível a correção de anharmonicidade, a aproximação de valência é suficiente.

Calculamos as constantes das moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$ , usando dois modelos de Potencial que diferem na definição das constantes de deformação de  $M-C\equiv N$ , e propomos tentativamente um modelo unificado de potencial na forma  $f_{\alpha}(\theta) = A+B\cos(2\theta)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o plano de simetria e o da deformação.

Calculamos as constantes de força dos haletos mercuriosos pelo interêsse na ligação metal-metal.

A análise das constantes de força das ligações  $C\equiv N$  e  $Hg-Hg$  mostram a influência da eletronegatividade nestas ligações. O aumento da eletronegatividade acarreta o fortalecimento destas ligações pela alteração na mistura de orbitais atômicos, que formam os orbitais híbridos envolvidos.

## ÍNDICE

I - Introdução	I-1
1- Vibrações em moléculas diatômicas	I-1
2- Análise em Coordenadas Normais	I-2
3- O cálculo de Constantes de Fôrça	I-4
4- Cálculos de Constantes de Fôrça em algumas moléculas	I-5
II - Vibrações em Moléculas Diatômicas	II-1
III - Vibrações Normais	III-1
1- Introdução	III-1
2- Vibrações Normais	III-2
3- Modelos de Potenciais	III-5
4- Tratamento semiquântico das Vibrações Normais	III-7
5- Método das Matrizes GF de Wilson	III-11
6- Construção da Matriz G pelo Método Vetorial	III-14
7- Simetria	III-16
8- Aplicação à Simetria Molecular	III-19
9- Atribuição de Frequências às Coordenadas Normais	III-22
10- Moléculas Tetraedrais XY de simetria T <sub>d</sub>	III-24
11- Moléculas X(YZ) <sub>3</sub> de simetria C <sub>3v</sub>	III-28
IV - Métodos utilizados no cálculo de Constantes de fôrça	IV-1
1- Introdução	IV-1
2- Matriz GF de dimensão dois	IV-4
3- Método dos mínimos quadrados	IV-7
4- Autovalores e Autovetores da Matriz GF	IV-10
5- Unidades	IV-12

## ÍNDICE (CONTINUAÇÃO)

V - Cálculos de Constantes de força	V-1
1- Introdução	V-1
2- Constantes de Força de algumas Moléculas Tetraédrais	V-2
3- Constantes de Força das Moléculas $P(CN)_3$ e $As(CN)_3$	V-8
4- Constantes de Força dos Haletos Mercurosos	v-14

### Bibliografia.

## I - Introdução

Esta tese tem como objetivos, uma descrição da análise vibracional em moléculas poliatômicas, acompanhada de procedimentos de cálculo e tentativa de interpretação associados a esta análise.

### I-1 Vibrações em moléculas Diatômicas

Para facilidade de interpretação das moléculas poliatômicas, vamos examinar primeiramente o caso de moléculas diatômicas.

Em uma molécula diatômica, na aproximação de Born-Oppenheimer, a equação que descreve o movimento dos núcleos é

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 + \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + U(R) \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{I} - 1)$$

onde  $U(R)$  é o potencial internuclear. Este potencial pode ser escrito na forma<sup>4-5</sup>

$$U(R) = D e f(R)$$

onde  $f(R)$  é uma função que dá a forma do potencial e  $D e$  é a energia de dissociação da molécula, e corresponde à energia molecular.

Como  $f(R)$  é da forma da figura (I - 1), quando a energia molecular é próxima ao mínimo, ela pode ser expandida em série de potências em torno do mínimo. A expansão até a segunda ordem nos leva à aproximação do oscilador harmônico.

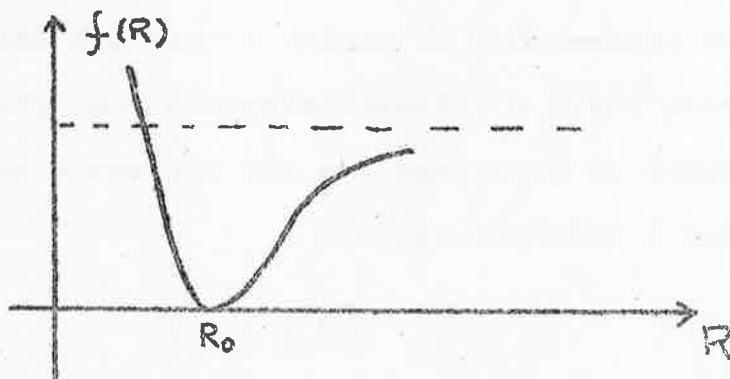


figura (I - 1)

Nesta aproximação a energia  $E$  da equação (I - 1) é da forma

$$E_{nr} = \left( nr + \frac{1}{2} \right) h \omega_e \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{I} - 3)$$

quando desprezamos o efeito da rotação, é onde

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$$

$$k_e = \frac{d^2 U(R)}{dR^2}$$

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Assim, do espectro vibracional, podemos calcular  $k_e$ .

Por outro lado,

$$k_e = \frac{d^2 f(R)}{dR^2} \quad \text{De} \quad (\text{I} - 4)$$

ou seja,  $k_e$  é diretamente proporcional à energia de dissociação da molécula. De modo que, em princípio, a partir de uma análise do espectro vibracional, é possível estudar a grandeza da ligação química.

## I-2 Análise em Coordenadas Normais

A análise vibracional em moléculas poliátômicas não assume uma forma simples como em moléculas diatômicas, mesmo numa aproximação harmônica. Este estudo se encontra formalizado na forma das matrizes  $\mathbf{GF}$  de Wilson. O potencial internuclear na aproximação harmônica, pode ser escrito na forma

$$2U = \mathbf{R}^t \mathbf{F} \mathbf{R} \quad (\text{I} - 5)$$

onde  $\mathbf{R}$  é matriz coluna de coordenadas dos deslocamentos dos núcleos definidos convenientemente, e  $\mathbf{F}$  é a matriz quadrada simétrica, cujos elementos são as constantes de força.

A energia cinética é escrita na forma

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^t \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \quad (\text{I} - 6)$$

onde  $G$  é matriz quadrada simétrica, cujos elementos são associados ao inverso das massas dos núcleos e à estrutura geométrica da molécula.

Em termos da formulação das matrizes  $GF$  de Wilson

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (I - 7)$$

onde  $\lambda_k = 4\pi^2 \omega_k^2$  onde os  $\omega_k$  são as frequências vibracionais.

Esta equação secular provém da relação

$$GF Q_k = \lambda_k Q_k \quad (I - 8)$$

onde  $Q_k$  e  $\lambda_k$  são respectivamente os autovetores e autovalores da matriz  $GF$ .

Em adição temos a condição de normalização

$$L^T F L = \Lambda \quad (I - 9)$$

onde  $L$  é matriz cujas colunas são os autovetores  $Q_k$  e  $\Lambda$  é matriz diagonal cujos elementos são os  $\lambda_k$ .

A aplicação da teoria dos grupos permite-nos reduzir a equação secular (I - 7), simplificando os cálculos.

Como em moléculas poliatômicas a medida de  $D_e$  é bastante difícil, as constantes de força podem em princípio dar uma idéia da grandeza das ligações químicas. Por outro lado o número de frequências vibracionais e suas características dependem da estrutura molecular, de modo que podemos utilizar o espectro vibracional na sua determinação. Para isto é preciso se fazer uma boa atribuição de frequências. O cálculo de constantes de força pode ser um auxiliar bastante útil neste procedimento.

Assim, temos uma dupla utilidade da análise das coordenadas normais de moléculas poliatômicas.



### I-3 O Cálculo das Constantes de Força

Como o número de frequências  $N$  <sup>na representação reduzida</sup> é menor do que o número de constantes de força  $N(N + 1)/2$  onde  $N \geq 2$ , em princípio não podemos calcular as últimas unívocamente.

A introdução de dados extra, ou de aproximações permite-nos este cálculo, embora neste último caso com incertezas. Contudo, existe em princípio tantos conjuntos igualmente soluções quantas forem as constantes, tornando-se necessário estabelecer um critério na escolha do conjunto solução.

Esta escolha pode ser feita por comparação com constantes de ligações análogas bem conhecidas. Por exemplo, com as das moléculas semelhantes, onde a constante de força possa ter sido calculada com mais segurança. Outras vezes, é possível decidir com base no resultado esperado em termos das ligações químicas.

Contudo, além destas dificuldades, existe a dificuldade do volume de cálculo.

No caso de  $N = 2$ , tomando a constante de força não diagonal, igual a zero, podemos relacionar algébricamente as constantes de força com as frequências facilmente. Caso a dimensão de  $G$  seja maior do que 2, a solução algébrica do determinante secular (I - 7), torna-se difícil. Adota-se então o método de tentativas no cálculo de constantes de força. Por processo de tentativas, modifica-se uma matriz  $F_0$  inicial, até que as frequências calculadas coincidam com as experimentais.

Este procedimento foi formalizado, usando as técnicas da teoria dos mínimos quadrados. Dadas as constantes de força  $f_k^0$  calcula-se o incremento à mesma por

$$\Delta f_k = \left[ (J^t W J)^{-1} J^t W (v^0 - v) \right]_k \quad (\text{I} - 10)$$

onde  $J$  é matriz de elementos  $a_{ik} = \partial \nu_i / \partial f_k$ ,  $W$  matriz diagonal de elementos  $(1/\nu_k^0)^2$ ,  $\nu_k^0$  e  $\nu_k$  são respectivamente as frequências experimentais e as calculadas.

Usando a condição de normalização (I - 9) podemos calcular

$$a_{ik} = I_{ki}^2 \quad (I - 11)$$

em caso de  $F$  ter elementos não zero somente na diagonal.

#### I-4 Cálculos de Constantes de Força em Algumas Moléculas

Como um primeiro exemplo do cálculo de constantes de força, calculamos as das moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$  onde  $X = C, Si, Ge$

Fizemos um estudo comparativo do cálculo feito com auxílio de dados extras, fornecidos pela substituição isotópica, com o baseado na aproximação de valência, ou seja, constante força <sup>fora</sup> da diagonal igual a zero.

Além disto, estudamos o efeito da correção anarmônica, nas constantes de força das moléculas  $CH_4$  e  $CD_4$ .

Completamos o cálculo de constantes de força de moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$ , usando dois modelos. Procuramos a seguir, interpretar os resultados dos cálculos em termos das ligações químicas envolvidas.

Calculamos, por fim, as constantes de força dos haleto-mercuroso em um modelo simples de valência, usando-as como um guia na interpretação da ligação  $Hg-Hg$ .

## II - Vibrações em Moléculas Diatômicas

A descrição do estudo sobre o movimento dos núcleos em moléculas diatômicas, visa nos dar uma introdução ao problema de vibrações moleculares<sup>6</sup>.

As constantes de força são calculadas a partir de frequências vibracionais. O relacionamento entre as frequências experimentais e as constantes de força pode ser calculado, tanto clássicamente como quânticamente. Vejamos a solução quântica do problema. Partimos da equação de movimento dos núcleos, da aproximação de Born-Oppenheimer:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \nabla_2^2 + U \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II} - 1)$$

onde  $U$  é o potencial internuclear. Expandindo este potencial, na forma da lei de Hooke teremos

$$U(R_1, R_2) = \frac{1}{2} k_e |R_1 - R_2|^2 \quad (\text{II} - 2)$$

onde  $k_e$  é a constante de força, e  $\Delta R_i = R_i - R_i^e$  é o deslocamento da posição de equilíbrio do  $i$ -ésimo núcleo.

Para separar o movimento translacional dos outros movimentos efetuamos a transformação de coordenadas cartesianas, para as coordenadas de centro de massa e coordenadas polares.

$$x = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}$$

$$z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}$$

(II - 3)

$$\begin{aligned} (R + R_e) \sin \theta \cos \phi &= x_2 - x_1 \\ (R + R_e) \sin \theta \sin \phi &= y_2 - y_1 \\ R \cos \theta &= z_2 - z_1 \end{aligned}$$

(II - 4)

Com estas transformações teremos

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)} \nabla_{\mathbf{x}}^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R \Psi + U \Psi = E \Psi \quad (\text{II} - 5)$$

onde  $\nabla_{\mathbf{x}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $\nabla_R = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial}{\partial R}) + \frac{1}{R^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\text{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{R^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$

e  $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  e  $R_e$  posição de equilíbrio.

Fazendo agora uma separação de variáveis

$$\Psi = F(x, y, z) \Psi(R, \theta, \phi) \quad (\text{II} - 6)$$

teremos

$$\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)} \nabla_{\mathbf{x}}^2 F + W_{\text{tr}} F = 0 \quad (\text{II} - 7)$$

que descreve o movimento de translação do centro de massa da molécula diatômica e

$$\nabla_R^2 \Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} [W_{\text{vib}, K} - U] \Psi = 0 \quad (\text{II} - 8)$$

onde  $W = W_{\text{vib}} + W_{\text{rot}}$ , e que descreve os movimentos dos núcleos do tipo vibracional e rotacional.

Reescrevendo  $\nabla_R^2$  na forma

$$\nabla_R^2 = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial}{\partial R}) - \frac{\hbar^2}{R^2} \quad (\text{II} - 9)$$

e supondo a separação

$$\Psi(R, \theta, \phi) = \Phi(R) Y_{K, m}(\theta, \phi) \quad (\text{II} - 10)$$

onde  $[Y_{K, m} = K(K+1) Y_{K, m}]$ ,  $Y_{K, m}$  é o esférico harmônico,  $K$  é o momento angular da molécula, teremos

$$\left\{ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \frac{\partial}{\partial R}) - \frac{K(K+1)}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [W_{\text{vib}, K} - U] \right\} \Phi(R) = 0 \quad (\text{II} - 11)$$

Efetuada a substituição  $S(R) = R \Phi(R)$  teremos

$$\frac{d^2 S}{dR^2} - \left\{ \frac{K(K+1)}{R^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [W_{\text{vib}, K} - \frac{1}{2} k_e (R - R_e)^2] \right\} S = 0 \quad (\text{II} - 12)$$

efetuando a substituição do tipo  $\tilde{z} = R - R_e$  teremos

$$\frac{d^2 S}{d\tilde{z}^2} - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ W_{\text{vib}, K} - \frac{1}{2} k_e \tilde{z}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{K(K+1)}{(R_e + \tilde{z})^2} \right] S = 0 \quad (\text{II} - 13)$$

Como estamos tomando termos até a segunda ordem em  $\epsilon$ , expandimos a expressão

$$\frac{1}{(R_0 + z)^2} = \frac{1}{R_0^2} \left[ 1 - \frac{2z}{R_0} + \frac{3z^2}{R_0^2} - \dots \right] \quad (II - 14)$$

e considerando termos até  $z^2$  teremos em (II - 13)

$$\frac{d^2 S}{dt^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ W_{0rk} - K(K+1)\sigma + \frac{2K(K+1)\sigma z}{R_0} - \frac{3K(K+1)\sigma z^2}{R_0^2} - \frac{1}{2} k_e z^2 \right\} S = 0 \quad (II - 15)$$

onde  $\sigma = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} = \frac{\hbar^2}{2I_e}$ ,  $I_e$  é o momento de inércia de equilíbrio.

Notamos que a equação (II - 15) tem um termo linear em  $z$ . Para eliminar este termo fazemos a transformação  $z = t + a$

onde

$$a = \frac{K(K+1)\sigma R_0}{3K(K+1)\sigma + \frac{1}{2} k_e R_0^2} \quad (II - 16)$$

e teremos a forma

$$\frac{d^2 S}{dt^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\{ [W_{0rk} - K(K+1)\sigma + \frac{a K(K+1)\sigma}{R_0}] + [\frac{1}{2} k_e + 3 K(K+1)\frac{\sigma}{R_0^2}] t^2 \right\} S = 0 \quad (II - 17)$$

Esta equação é a equação do oscilador harmônico da forma

$$\frac{d^2 \psi}{d\alpha^2} + (\lambda - \alpha^2) \psi = 0 \quad (II - 18)$$

que tem solução da forma

$$\lambda = (2m+1)\alpha \quad (II - 19)$$

$$\psi_m = N_m e^{-\frac{\alpha \alpha^2}{2}} H_m(\sqrt{\alpha} \alpha) \quad (II - 20)$$

Então por comparação das equações (II - 17) e (II - 18) e as soluções (II - 19) e (II - 20) teremos a energia

$$W_{0rk} = K(K+1)\sigma - \frac{\sigma}{R_0} K(K+1)\sigma + (v + \frac{1}{2}) \hbar \nu_e' \quad (II - 21)$$

onde  $\nu_e' = \left[ \frac{k_e R_0^2 + 6\sigma K(K+1)}{\mu R_0^2} \right]^{1/2}$

e a função de onda

$$S_{rv}(t) = N_{rv} e^{-\frac{\nu_e' t^2}{2}} H_{rv}(\sqrt{\nu_e'} t) \quad (II - 22)$$

onde  $\tau = R - R_e - a$  e  $\mu = \frac{2\pi^2 \mu R_e^2}{h}$

Para que a energia (II - 21) tenha a forma usada na espectroscopia, podemos fazer expansões da forma

$$\frac{1}{3K(K+1)\sigma + \frac{1}{2}k_e R_e^2} = \frac{1}{\frac{1}{2}k_e R_e^2} \left\{ 1 - \frac{6K(K+1)\sigma}{k_e R_e^2} + \dots \right\} \quad (II - 23)$$

pois o termo  $3K(K+1)\sigma$  é proporcional à energia rotacional que é menor que o termo proporcional à energia vibracional  $\frac{1}{2}k_e R_e^2$  e

$$\nu_K^1 = \left\{ \frac{k_e R_e^2 + 6K(K+1)\sigma}{\mu R_e^2} \right\}^{1/2} = \sqrt{\frac{k_e}{\mu}} \left\{ 1 - \frac{3K(K+1)\sigma}{k_e R_e^2} + \dots \right\} \quad (II - 24)$$

Então de (II - 23) e (II - 24) a expressão (II - 21) será

$$W_{v,K} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + K(K+1) \frac{h^2}{2I_e} - \frac{K^2(K+1)^2 h^2}{8\pi^2 \mu e^3 I_e^3} \quad (II - 25)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia vibracional, o segundo termo à rotacional rígida e o terceiro à correção ao rotor não rígido.

Escrevemos (II - 25) na forma

$$W_{v,K} = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e + B_e K(K+1) + DK^2(K+1)^2 \quad (II - 26)$$

onde  $\nu_e$  é a frequência vibracional,  $B_e = h^2/2I_e$  é o coeficiente de rotação e D é o coeficiente de distorção centrífuga. Usando o potencial mais complexo como a de Morse, pode-se mostrar que

$$\frac{W_{v,K}}{K} = \overline{\omega_e} \left( v + \frac{1}{2} \right) - \overline{\omega_e x_e} \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + K(K+1)B_e + DK^2(K+1)^2 - \overline{\omega_e} \left( v + \frac{1}{2} \right) K(K+1) \quad (II - 27)$$

onde  $\overline{\omega_e}$  é frequência medida em  $cm^{-1}$ ,  $\overline{\omega_e x_e}$  é o coeficiente de anharmonicidade,  $B_e$  coeficiente de rotação, D coeficiente de distorção centrífuga e  $\overline{\omega_e}$  coeficiente de interação vibração-rotação.

A expressão (II - 27) é a usualmente usada na análise dos espectros vibracionais, rotacionais e interações entre vibração e rotação.

Usando a formulação (II - 27), a relação entre as constantes de força e frequência é

$$k_e = 4\pi^2 c^2 \mu \overline{\omega_e}^2 = 5.8894 \times 10^{-7} \mu \overline{\omega_e}^2 \quad (II - 28)$$

onde  $\mu$  é dado em unidades de massa atômica (u.m.a.), com a massa do Oxigênio<sup>16</sup> é igual a 16 u.m.a., e  $\bar{\omega}$  é dado em  $\text{cm}^{-1}$ .

### III - Vibrações Normais

#### III-1 Introdução

O cálculo das constantes de força em moléculas diatômicas é simples e unívoco. Com moléculas poliatômicas isto nem sempre é verdadeiro. Em geral os cálculos são extremamente laboriosos e nem sempre unívocos. De modo que convém expormos uma sistematização acêrca do cálculo de vibrações normais de moléculas poliatômicas supondo conhecidos em princípio as constantes de força e a estrutura molecular.

O estudo das vibrações moleculares pode ser feita semiclássicamente. Sendo as vibrações de pequena amplitude podemos aproximar o potencial internuclear à lei de Hooke por expansão.

A resolução clássica deste problema em coordenadas retangulares nos leva a  $3N-6$  ( $3N-5$ ) soluções de vibrações em moléculas não lineares (lineares), e a 6 (5) soluções correspondentes à rotação e translação da molécula e onde  $N$  é o número de núcleos da molécula.

Usando as coordenadas internas são eliminadas as soluções correspondentes às rotações e translações. Além disso, tais coordenadas permitem uma interpretação das constantes de força em termos das ligações entre núcleos, sendo possível construir dois modelos básicos, o Campo Geral de Forças de Valência e o Campo Geral de Forças Centrais.

No estudo clássico das vibrações moleculares pelo tratamento das matrizes  $G$  e  $F$  de Wilson temos a equação

$$GF Q_k = \lambda_k Q_k$$

onde  $G$  é a matriz relacionada ao inverso das massas dos núcleos e a geometria molecular,  $F$  é a matriz das constantes de força,  $Q_k$  e  $\lambda_k$  são os autovetores e autovalores de  $GF$ . Em adição temos a condição de normalização

$$\sum_j F_{ij} L_{jk} L_{jk} = \lambda_k$$

onde  $L_{ij}$  é o  $i$ -ésimo elemento de  $Q_j$ .

O tratamento quântico leva à mesma solução que o tratamento clássico, com a vantagem da obtenção das regras de seleção para emissão e absorção de radiação.

Podemos simplificar o tratamento de Wilson, com o uso das coordenadas de simetria, separando a matriz  $GF$  em blocos, cujos autovalores e autovetores podem ser calculados separadamente. Além disto a atribuição de frequências é feita usando os resultados previstos em termos da estrutura molecular.

### III-2 Vibrações Normais

Vamos expor nesta secção um estudo sobre pequenas oscilações<sup>7,8,9</sup>. O potencial internuclear depende das posições relativas dos núcleos, e para pequenas vibrações em torno destas posições de equilíbrio, podem ser expandidas em série de potências. Numa expansão até a segunda ordem, desprezamos o termo constante, e pelo fato de se expandir em torno da posição de equilíbrio a derivada primeira será igual a zero. De modo que esta expansão equivale à Lei de Hooke. Como a Lei de Hooke se refere a potencial de molas, consideramos em realidade um modelo molecular em que as ligações internucleares são substituídas por molas.

Vamos usar inicialmente, coordenadas retangulares. A energia cinética dos núcleos em função de coordenadas retangulares desprezando os termos de rotação e rotação-vibração por



por não interessarem ao nosso estudo é

$$2T = \sum_{j=1}^N m_j \left[ \left( \frac{d}{dt} \Delta x_j \right)^2 + \left( \frac{d}{dt} \Delta y_j \right)^2 + \left( \frac{d}{dt} \Delta z_j \right)^2 \right] \quad (\text{III} - 1)$$

onde os  $\Delta x_j, \Delta y_j$  e  $\Delta z_j$  são os deslocamentos dos átomos em relação à posição de equilíbrio, N é o número de átomos, e  $m_j$  é a massa do j-ésimo átomo.

Usando agora coordenadas generalizadas do tipo  $q_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1, q_2 = \sqrt{m_2} \Delta y_1, q_3 = \sqrt{m_1} \Delta z_1, q_4 = \sqrt{m_2} \Delta x_2, \dots$ , podemos escrever a energia cinética na forma

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} (\dot{q}_i)^2 \quad (\text{III} - 2)$$

A energia potencial expandida em função das coordenadas  $q_i$  é

$$U(q_1) = U(0) + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (\text{III} - 3)$$

onde se expande em torno de equilíbrio. Como estamos considerando pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio, temos  $\left( \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 = 0$ . Visto  $U(0)$  não apresentar contribuição ao problema físico, consideramos zero. Desprezamos, por fim, todos os termos de ordem igual ou superior a 3 e teremos

$$2U(q_1) = \sum_{i,j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \quad (\text{III} - 4)$$

Definindo  $F_{ij} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$ , que são as constantes de força da lei de Hooke, podemos escrever (III - 4) na forma

$$2U(q_1) = \sum_{i,j=1}^{3N} F_{ij} q_i q_j \quad (\text{III} - 5)$$

Usando notação matricial teremos

$$2T = \dot{q}_1^t \mathbb{I} \dot{q}_1 \quad (\text{III} - 6)$$

$$2U = q_1^t \mathbb{F} q_1 \quad (\text{III} - 7)$$

onde  $\mathbb{I}$  é matriz unidade,  $q_1$  é matriz coluna de elementos  $q_i$ , e  $\mathbb{F}$  é a matriz de elementos  $F_{ij}$ . Da definição notamos que  $F_{ij} = F_{ji}$ , de

modo que a matriz  $F$  é simétrica. O Lagrangeano do sistema é

$$L = T + V = \frac{1}{2} \dot{q}_i^t |E| q_i + \frac{1}{2} q_i^t |F| q_i \quad (\text{III} - 8)$$

Resolvendo a equação de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{III} - 9)$$

chegamos à equação

$$\ddot{q}_i + |F| q_i = 0 \quad (\text{III} - 10)$$

Fazemos agora uma transformação que diagonalize a matriz  $|F|$ . Seja tal transformação escrita por

$$q_i = |B| Q \quad (\text{III} - 11)$$

e tal que  $|B|^t |F| |B| = \Lambda$ , sendo  $\Lambda$  uma matriz diagonal, com elementos  $\lambda_i$ . Então considerando que a transformação deve ser unitária, isto é  $|B|^{-1} = |B|^t$ , podemos escrever as equações (III - 6) e (III - 7) na forma

$$2T = \dot{q}_i^t |E| \dot{q}_i = \dot{Q}^t |B|^t |E| |B| \dot{Q} = \dot{Q}^t |E| \dot{Q} \quad (\text{III} - 12)$$

$$e \quad 2V = q_i^t |F| q_i = Q^t |B|^t |F| |B| Q = Q^t \Lambda Q \quad (\text{III} - 13)$$

As coordenadas  $Q$  são conhecidas como coordenadas normais. Efetuando a mesma transformação (III - 11), a equação (III - 10) será da forma

$$\ddot{Q} + \Lambda Q = 0 \quad (\text{III} - 14)$$

A solução desta equação é do tipo

$$Q_i = Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (\text{III} - 15)$$

onde  $Q_i^0$  é uma constante,  $\sqrt{\lambda_i} = 2\pi\nu_i$  em que  $\nu_i$  é a frequência de vibração normal e  $\delta_i$  é uma constante.

Para moléculas não lineares (lineares) com  $N$  núcleos, o número de vibrações normais é  $3N-6$  ( $3N-5$ ), visto que são necessários 6 (5) coordenadas para descrever o movimento translacional e rotacional da molécula como um todo. Isto significa que tomamos três coordenadas retangulares por núcleo e impomos que os núcleos estejam ligados à um todo, de modo que o grau de liberdade vibracional total do sistema caí, em número correspondente aos graus

de liberdade do sistema como um todo. Os  $\lambda_i$  correspondentes à rotação e translação serão iguais a zero, e neste caso  $Q_i = Q_i^0$ .

Escrevendo

$$q_k = \sum_i^{3N} B_{ki} Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) = \sum_i^{3N} L_{ki} \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (\text{III} - 16)$$

e substituindo na equação (III - 10)

$$\mathbf{L}^T \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{\Lambda} \quad (\text{III} - 17)$$

onde  $\mathbf{L} = \mathbf{B} \mathbf{Q}_0$ , em que  $\mathbf{Q}_0$  é matriz coluna dos elementos  $Q_i^0$ ,

A relação (III - 17) mostra que  $\mathbf{L}$  é uma transformação que diagonaliza  $\mathbf{F}$ . Da expressão (III - 16) podemos interpretar a matriz  $\mathbf{L}$  como matriz de amplitudes, em que cada coluna  $i$  corresponde ao autovetor associado à vibração normal  $\nu_i$ .

### III-3 Modêlos de Potenciais

O potencial internuclear de uma molécula depende essencialmente das posições relativas dos núcleos, ou seja, de sua configuração geométrica. De modo que na aproximação (III - 4) ou seja, oscilador harmônico, podemos usar quaisquer conjuntos de coordenadas em termos destas posições relativas. Estas coordenadas são chamadas coordenadas internas da molécula.

Expandindo o potencial em termos destas coordenadas internas, podemos estudar as vibrações moleculares de maneira análoga ao que fizemos na secção anterior.

A matriz  $\mathbf{F}$  tem mais elementos do que frequências vibracionais, isto é, se desejarmos calcular  $\mathbf{F}$  a partir de frequências observadas experimentalmente teremos mais incógnitas do que equações. De modo que recorre-se à escolha física conveniente de coordenadas internas e de constantes da matriz  $\mathbf{F}$ , isto é, são feitos modêlos aproximados.

Básicamente são utilizados dois tipos de mo-

dêlos<sup>7</sup>. O modelo do campo de forças centrais e o modelo do campo de forças de valência.

Quando usamos o modelo de campo de forças centrais, consideramos interação entre todos os núcleos na molécula e como coordenadas usamos as distâncias internucleares. Nesta aproximação não se consideram os termos que envolvem duas coordenadas diferentes, isto é, a matriz  $\mathbb{F}$  é assumida diagonal, sendo o número de elementos de  $\mathbb{F}$  igual ao número de frequências.

Entretanto, nem sempre é possível, apenas com  $\mathbb{F}$  diagonal, calcularmos as vibrações normais. Além disso, é possível acrescentar dados adicionais que permitem aumentar o número de equações em que os elementos de  $\mathbb{F}$  são as incógnitas. Nêstes casos, considera-se elementos fora da diagonal, e o modelo é conhecido por campo geral de forças centrais. Os termos  $\mathbb{F}_{ij}$  representam interações entre vibrações da ligação  $\pi_i$  com  $\pi_j$ .

O potencial pode também ser expresso em termos das variações nas distâncias entre as ligações químicas e ângulos entre ligações químicas, originando o modelo do campo de forças de valência. Nêste caso também consideramos os elementos de  $\mathbb{F}$  só na diagonal. Êste tipo de modelo está mais de acôrdo com a natureza das ligações químicas, de modo que uma interpretação em termos das energias eletrônicas se torna mais significativa. Êste modelo apresenta os mesmos problemas do modelo de campo de forças centrais. Podemos introduzir constantes fora da diagonal, e nêste caso chamamos campo geral de forças de valência.

Há ainda modelos intermediários. Um modelo dêste tipo, é o conhecido por campo de forças Urey-Bradley<sup>10</sup>, em que basicamente se toma um potencial do tipo de valência, incluindo termos devido a forças centrais entre átomos não ligados. Êste modelo procura levar em conta as forças do tipo Van der Waals entre átomos não ligados. Êste procedimento, pode reduzir o número de constantes de força, além de levar em conta interações entre caroços, que desprezados, podem trazer dificuldades, em alguns casos.

III-4 Tratamento Semi-Quântico das Vibrações Normais

A equação de Schroedinger, considerando a molécula como um sistema de pontos ligados por campo de forças, sem considerar a translação, a rotação e a interação-vibração pode ser escrita

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 \Psi + [E - U] \Psi = 0 \quad (\text{III} - 18)$$

onde  $M_i$  é a massa do  $i$ -ésimo núcleo. A solução desta equação é bastante simplificada se usarmos o tratamento feito na secção III em termos de coordenadas normais, com potencial de oscilador harmônico. Em coordenadas normais e usando (III - 13)

$$\sum_i \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + [E - \frac{1}{2} Q^T \Lambda Q] \Psi = 0 \quad (\text{III} - 19)$$

Fazendo separação de variáveis

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_N) = \prod_{i=1}^{\bar{N}} \psi_i(Q_i) \quad (\text{III} - 20)$$

onde  $\bar{N}$  é o número de coordenadas normais, obtemos

$$\frac{d^2 \psi_i}{dQ_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} [E_i - \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2] \psi_i = 0, \quad i = 1, \dots, \bar{N} \quad (\text{III} - 21)$$

onde  $E = \sum_{i=1}^{\bar{N}} E_i$

A solução das equações acima levam a<sup>11</sup>

$$E_i = h\nu_i (\nu_i + \frac{1}{2}) \quad (\text{III} - 22)$$

onde  $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$ , e  $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$ , e os  $E_i$  são as energias dos níveis vibracionais da molécula.

As funções de onda são da forma

$$\psi_{i,\nu_i}(Q_i) = N_{\nu_i} e^{-\xi_i^2/2} H_{\nu_i}(\xi_i) \quad (\text{III} - 23)$$

onde  $\xi_i = \sqrt{\lambda_i} Q_i$ ,  $h\nu_i = \nu_i$ , e  $N_{\nu_i}$  é fator de normalização, e  $H_{\nu_i}(\xi_i)$  é polinômio de Hermite de grau  $\nu_i$ .

A energia total da molécula é

$$E = \sum_{i=1}^{\bar{N}} h\nu_i (\nu_i + \frac{1}{2}) \quad (\text{III} - 24)$$

e a função de onda total é

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_N) = \exp\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \xi_i^2\right] \prod_{i=1}^N N_{Ni} H_{Ni}(\xi_i) \quad (\text{III} - 25)$$

Uma vez resolvida a equação de Schroedinger, na forma (III - 25), é necessário relacionar os resultados teóricos com as experiências feitas com as moléculas. Em primeiro lugar, é necessário explicar as transições entre os níveis de energia. Experimentalmente, se verifica a existência de dois fenômenos relacionados com as vibrações moleculares. Um é a absorção na região do infravermelho (IR); outra é espalhamento inelástico de luz, o efeito Raman.

A absorção na região do IR pelas moléculas depende da variação do momento de dipolo. Como o momento do dipolo é devido à diferenças na distribuição eletrônica e na diferença das cargas sobre os caroços, o movimento vibracional <sup>pode</sup> levar a uma oscilação no momento de dipolo. De modo que é possível uma absorção que se observa no IR. A intensidade da absorção é proporcional ao quadrado do momento de dipolo<sup>12</sup>

$$\langle m | M | m \rangle = \int \Psi_m^*(\xi) M \Psi_m(\xi) d^N Q \quad (\text{III} - 26)$$

onde  $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_N)$ ,  $d^N Q = dQ_1 \dots dQ_N$  e  $M$  é o vetor momento de dipolo que tem componentes em primeira aproximação.

$$\begin{aligned} M_x &= \sum_i \left( \frac{\partial M_x}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i = \sum_i e_{xi} Q_i \\ M_y &= \sum_i \left( \frac{\partial M_y}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i = \sum_i e_{yi} Q_i \\ M_z &= \sum_i \left( \frac{\partial M_z}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i = \sum_i e_{zi} Q_i \end{aligned} \quad (\text{III} - 27)$$

Deste modo a intensidade de absorção depende essencialmente dos termos

$$\int \Psi_m^*(\xi) Q_i \Psi_m(\xi) d^N Q \quad (\text{III} - 28)$$

Com  $\Psi_m(\xi)$  dado na forma (III - 25) e usando a condição de ortogonalização

$$\int \Psi_m^*(\xi) \Psi_m(\xi) d^N \xi = \delta_{mm} \quad (\text{III} - 29)$$

a expressão (III - 28) pode ser escrita na forma

$$a\langle m | Q_i | m \rangle = \sqrt{\frac{m\hbar}{2\nu_i}} J_{m,m-1} + \sqrt{\frac{(m+1)\hbar}{2\nu_i}} J_{m,m+1} \quad (\text{III} - 30)$$

onde  $a$  é constante. Isto nos leva à regra de seleção  $\Delta\nu_i = \pm 1$  onde  $\Delta\nu_i = +1$  representa absorção e  $\Delta\nu_i = -1$  representa uma emissão de fôtons. Contudo existe uma diferença na intensidade entre a absorção e a emissão. A população dos níveis de energia é proporcional a  $\exp[-E_{\nu_i}/kT]$  de modo que a população do nível  $n$  tem uma população  $\exp[h\nu_i/kT]$  vezes maior que a população do nível  $n + 1$ . A absorção leva a uma transição do nível  $n$  ao nível  $n + 1$ , e a emissão uma transição do nível  $n + 1$  ao nível  $n$ . Como a intensidade de absorção ou emissão está relacionada diretamente com a população dos níveis, a relação de intensidades entre a absorção e a emissão será  $\exp[h\nu_i/kT]$ . De modo que a absorção será  $\exp[h\nu_i/kT]$  vezes mais intensa que a emissão.

O efeito Raman é essencialmente um efeito de espalhamento inelástico de fôtons<sup>12</sup>. A sua intensidade depende essencialmente do quadrado da ~~polarizabilidade~~ polarizabilidade

$$\langle \Psi_m(Q) | \mathbb{P}^0 | \Psi_m(Q) \rangle = \int \Psi_m^*(Q) \mathbb{P}^0 \Psi_m(Q) d^N Q \quad (\text{III} - 31)$$

onde  $\mathbb{P}^0$  é a parte da polarização independente do tempo. Sob efeito de um campo elétrico, pode-se estabelecer uma polarização induzida, da qual  $\mathbb{P}^0$  é a parte independente do tempo. Podemos escrever, usando notação vetorial a relação entre a polarização e o campo elétrico na forma

$$\begin{bmatrix} P_x^0 \\ P_y^0 \\ P_z^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^0 \\ E_y^0 \\ E_z^0 \end{bmatrix} \quad (\text{III} - 32)$$

onde  $E_x^0, E_y^0, E_z^0$  são a parte independente do tempo do campo elétrico.

Os  $\alpha_{ij}$  são os tensores de polarização da molécula e dependem das posições dos núcleos no espaço, e podem ser escritas na forma

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k b_k Q_k \quad (\text{III} - 33)$$

A expressão (III - 31) será significativa, quando  $Q_k$  oscila, isto é há movimento nuclear, visto tomarmos  $E_x^0$ ,  $E_y^0$ ,  $E_z^0$ , como constantes, porque os fatores dependentes de  $\exp[i(k \cdot x)]$

para dimensões moleculares podem ser tomadas praticamente com constantes. É possível visualizar melhor esta aproximação considerando que a luz verde tem comprimento de onda da ordem de 5000 angstroms e as dimensões moleculares serem da ordem de alguns angstroms.

Então nesta aproximação

$$\langle m | P^0 | m \rangle = \begin{bmatrix} \langle m | P_x^0 | m \rangle \\ \langle m | P_y^0 | m \rangle \\ \langle m | P_z^0 | m \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle m | \alpha_{xx} | m \rangle & \langle m | \alpha_{xy} | m \rangle & \langle m | \alpha_{xz} | m \rangle \\ \langle m | \alpha_{yx} | m \rangle & \langle m | \alpha_{yy} | m \rangle & \langle m | \alpha_{yz} | m \rangle \\ \langle m | \alpha_{zx} | m \rangle & \langle m | \alpha_{zy} | m \rangle & \langle m | \alpha_{zz} | m \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^0 \\ E_y^0 \\ E_z^0 \end{bmatrix} \quad (\text{III} - 34)$$

Das relações (III - 33) e (III - 34) notamos o aparecimento de termos proporcionais a  $\langle m | Q_i | m \rangle$ , o que nos leva à regra de seleção  $\Delta v_i = \pm 1$ . Ainda, pela expressão (III - 34) notamos que a intensidade de espalhamento depende da polarização do campo elétrico. O efeito Raman é essencialmente uma interação da luz com a molécula onde o campo elétrico do foton induzindo uma polarização molecular que está associado à vibração molecular, produz um espalhamento inelástico. A diferença entre a energia do foton espalhado e do incidente corresponderá a energia de transição entre níveis vibracionais moleculares com a regra de seleção  $\Delta v_i = \pm 1$ . Do mesmo modo que no caso do IR a transição correspondente a  $\Delta v_i = +1$  isto é transição de um nível inferior para um superior será  $\exp[\hbar \nu_i / RT]$  vezes maior que a correspondente a  $\Delta v_i = -1$ .



III - 5. Método das Matrizes GF de Wilson

O tratamento em vibrações normais feito na secção III - 2, não nos permite separar as vibrações dos movimentos coletivos da molécula. Além disto as constantes de força calculadas por este método não permitem uma interpretação adequada. A introdução de coordenadas internas, permite-nos tais vantagens. Este tratamento, em coordenadas internas, foi sistematizado por E.B. Wilson e outros<sup>7,9,13,14</sup>.

As coordenadas internas podem ser expressas na forma

$$\mathbf{R} = \mathbf{B} \mathbf{x} \quad (\text{III} - 35)$$

onde  $\mathbf{R}$  é matriz coluna de coordenadas internas,  $\mathbf{x}$  é matriz coluna de coordenadas cartesianas e  $\mathbf{B}$  é matriz de transformação com elementos  $B_{ij}$ . Da definição das coordenadas  $q_i$  teremos

$$\mathbf{R} = \mathbf{D} \mathbf{q}_i \quad (\text{III} - 36)$$

onde  $D_{ij} = B_{ij} / \sqrt{m_j}$

Ao escrevermos a expressão da energia cinética, levando em conta a translação e rotação, introduzimos uma matriz coluna  $\mathbf{m}$ , visto que  $\mathbf{R}$  é igual ao número de vibrações normais <sup>a dimensão de</sup> ou seja  $3N-6$  ( $3N-5$ ) em moléculas não lineares (lineares). Então

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{R} \\ \mathbf{r} \end{pmatrix} = \mathbf{D} \mathbf{q}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{D} \\ \mathbf{D}_0 \end{pmatrix} \mathbf{q}_i \quad (\text{III} - 37)$$

onde  $\mathbf{D}_0$  é tal que  $\mathbf{r} = \mathbf{D}_0 \mathbf{q}_i$  e definimos a relação

$$\mathbf{D}^{-1} = (\mathbf{Q} \mathbf{Q}_0) \quad (\text{III} - 38)$$

Podemos então escrever a energia cinética

(III - 6) na forma

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^t (\mathbf{D}^{-1})^t \mathbf{D}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \quad (\text{III} - 39)$$

Usando as definições reescrevemos

$$2T = (\dot{\mathbf{R}}^t \dot{\mathbf{r}}^t) \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_0^t \\ \mathbf{Q}_0^t \end{pmatrix} (\mathbf{Q} \mathbf{Q}_0) \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{R}} \\ \dot{\mathbf{r}} \end{pmatrix} \quad (\text{III} - 40)$$

Expandindo esta forma teremos

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^t \mathbf{Q}^t \mathbf{Q} \dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{R}}^t \mathbf{Q}_0^t \mathbf{Q}_0 \dot{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{r}}^t \mathbf{Q}_0^t \mathbf{Q} \dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{r}}^t \mathbf{Q}_0^t \mathbf{Q}_0 \dot{\mathbf{r}} \quad (\text{III} - 41)$$

Como as coordenadas  $\mathbf{r}$  não variam com o tempo, supondo translação e rotação constantes no tempo

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^t \mathbf{Q}^t \mathbf{Q} \dot{\mathbf{R}} \quad (\text{III} - 41a)$$

Vamos procurar agora uma relação entre  $Q$  e  $P$

Consideremos as condições de ortonormalidade

$$E = D^{-1}D = (Q Q_0) \begin{pmatrix} D \\ D_0 \end{pmatrix} = (QD + Q_0 D_0) \quad (\text{III} - 42)$$

$$E = DD^{-1} = \begin{pmatrix} D \\ D_0 \end{pmatrix} (Q Q_0) = \begin{pmatrix} DQ & DQ_0 \\ D_0 Q & D_0 Q_0 \end{pmatrix} \quad (\text{III} - 43)$$

Da expressão (III - 42) teremos transpondo multiplicando por  $D$  a esquerda e por  $Q$  à direita

$$DD^t Q^t Q + DD_0^t Q_0^t Q = DQ \quad (\text{III} - 44)$$

Como as coordenadas internas são base para a descrição de vibrações puras das moléculas, e portanto são ortogonais àquelas que descrevem a rotação e translação. Então  $D D_0^t = (0)$ . Demodo que

$$DD^t Q^t Q = DQ \quad (\text{III} - 45)$$

Da expressão (III-43)  $DQ = E$ , de modo que

$$Q^t Q = (DD^t)^{-1} = G^{-1} \quad (\text{III} - 46)$$

podemos agora escrever as energias cinética e potencial

$$2T = \dot{R}^t G^{-1} \dot{R} \quad (\text{III} - 47)$$

$$2U = R^t F R \quad (\text{III} - 48)$$

Usando a definição (III -36) para  $D$ , a expressão de  $G$  será

$$G_{kl} = \sum_{i=1}^n \frac{B_{ki} B_{li}}{m_i} \quad (\text{III} - 49)$$

onde  $G$  tem a dimensão igual ao numero de vibrações normais.

A solução da equação de Lagrange, em termos das coordenadas internas, usando

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{R}_m} \right) = \sum_i G_{mi}^{-1} \dot{R}_i \quad (\text{III} - 50)$$

$$\frac{\partial U}{\partial R_m} = \sum_i F_{mi} R_i \quad (\text{III} - 51)$$

nos leva à expressão

$$\sum_i [G_{mi}^{-1} \ddot{R}_i + F_{mi} R_i] = 0$$

(III - 52)

Usando uma solução da forma  $R_i = A_i \sin(\sqrt{\lambda} t + \delta)$

teremos

$$(IF - G^{-1} \lambda) Q = 0$$

(III - 53)

Para que o sistema acima tenha soluções

não triviais

$$|GF - I\lambda| = 0$$

(III - 54)

que tem soluções  $\lambda_k$ .

Então podemos reescrever (III - 53) na

forma

$$(GF - I\lambda_k) Q_k = 0$$

(III - 55)

Definindo a matriz  $L$  como aquela formado por todos os  $Q_k$  como colunas

$$GFIL = L\Lambda$$

(III - 56)

onde  $\Lambda$  é matriz diagonal cujos elementos são os  $\lambda_k$ .

Por outro lado a solução do  $R_k$  serão

$$R_k = \sum_i L_{ki} \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i)$$

(III - 57)

De modo que reescrevendo essa transformação

na forma

$$IR = ILQ$$

(III - 58)

• substituindo em (III - 48) teremos

$$L^t IFIL = \Lambda$$

(III - 59)

Temos então para vibrações harmônicas das moléculas duas relações fundamentais

$$GFIL = L\Lambda$$

$$L^t IFIL = \Lambda$$

III -6 Construção da Matriz G pelo Metodo Vetorial

A construção da matriz G usando a expressão (III - 49) é feita calculando os elementos da matriz  $B$  da transformação  $R=BX$ . Para simplificar o calculo da matriz G foi introduzido por Wilson um método que considera as propriedades da matriz de transformação  $B$  usando notação vetorial. Definimos inicialmente

$$P_t = (x_t, y_t, z_t) \quad (III - 60)$$

$$S_{kt} = (B_{kx,t}, B_{ky,t}, B_{kz,t}) \quad (III - 61)$$

onde o índice t refere-se aos átomos e k refere-se às coordenadas internas. Podemos então escrever

$$R_k = \sum_{t=1}^N S_{kt} \cdot P_t \quad (III - 62)$$

De maneira que a matriz G terá elementos da forma

$$G_{kl} = \sum_{t=1}^N \frac{1}{m_t} S_{kt} \cdot S_{lt} \quad (III - 63)$$

Este tipo de formulação só poderá ser usada se pudermos determinar os vetores  $S_{kt}$  que representam as contribuições de cada átomo t à coordenada  $R_k$ .

Definimos o vetor  $E_{\alpha\beta}$  ao longo das ligações unitário e orientado de  $\alpha$  para  $\beta$ . Usando este vetor podemos escrever os vetores  $S_{kt}$ , dividindo em tres tipos :

a) Distensão de Ligação. Este caso se refere a variação na distância entre dois átomos e neste caso

$$\begin{aligned} S_{k\alpha} &= -E_{k\beta} \\ S_{k\beta} &= E_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (III - 64)$$

b) Deformação de angulo. Neste caso a variação ocorre no angulo formado por duas ligações com um átomo em comum e neste caso

$$\begin{aligned} S_{k1} &= \frac{\cos\varphi E_{31} - E_{32}}{r_{31} \sin\varphi} \\ S_{k2} &= \frac{\cos\varphi E_{32} - E_{31}}{r_{32} \sin\varphi} \\ S_{k3} &= \frac{(r_{31} - r_{32} \cos\varphi) E_{31} + (r_{32} - r_{31} \cos\varphi) E_{32}}{r_{31} r_{32} \sin\varphi} \end{aligned} \quad (III - 65)$$

conforme a figura III - 1b

c) Torção. Neste caso a variação de ângulo  $\phi$  entre dois planos com dois átomos em comum. Neste caso conforme a figura III - 1c temos os vetores  $\epsilon_{1\alpha}, \epsilon_{2\alpha}, \epsilon_{2\beta}, \epsilon_{1\beta}$  onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os átomos em comum aos dois planos e 1 e 2 estão nos planos 1 e 2 respectivamente. Então

$$\delta R_1 = - \frac{\epsilon_{12} \times \epsilon_{\alpha\beta}}{m_1 \alpha \sin^2 \phi_1}$$

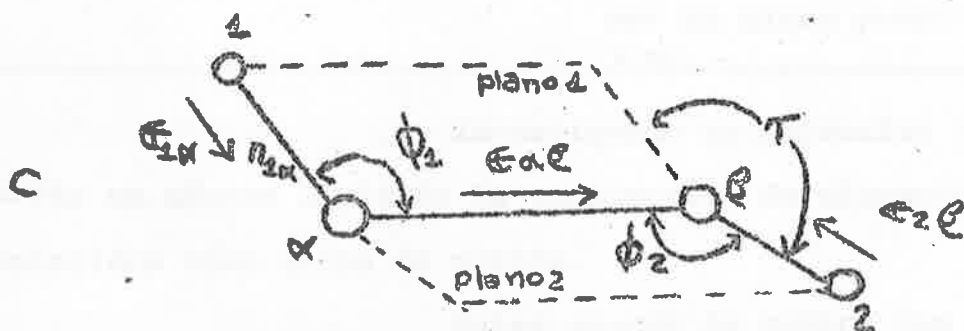
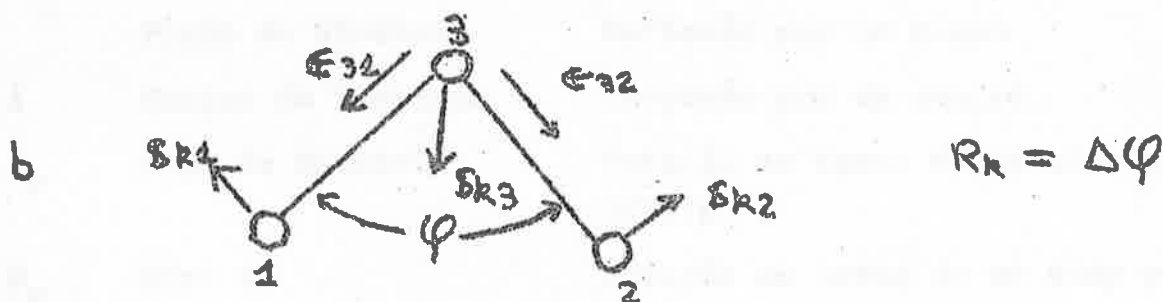
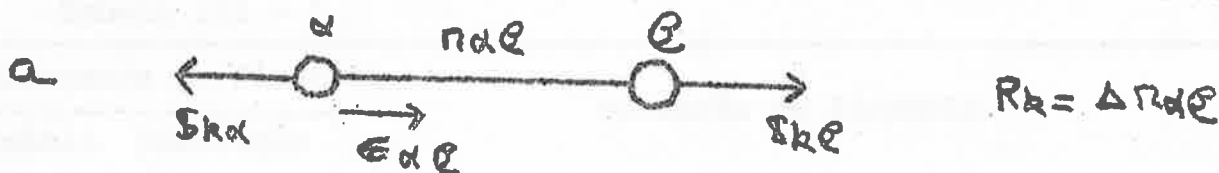
$$\delta R_2 = - \frac{\epsilon_{2\beta} \times \epsilon_{\alpha\beta}}{m_2 \beta \sin^2 \phi_2}$$

$$\delta R_\alpha = \frac{m_1 \beta - m_1 \alpha \cos \phi_1}{m_1 \alpha \sin \phi_1} \frac{\epsilon_{1\alpha} \times \epsilon_{\alpha\beta}}{\sin \phi_1} + \frac{\cos \phi_2}{m_1 \beta \sin \phi_2} \frac{\epsilon_{2\beta} \times \epsilon_{\alpha\beta}}{\sin \phi_2} \quad (\text{III} - 66)$$

$$\delta R_\beta = \frac{m_1 \alpha - m_2 \beta \cos \phi_2}{m_1 \alpha \sin \phi_2} \frac{\epsilon_{2\beta} \times \epsilon_{\alpha\beta}}{\sin \phi_2} + \frac{\cos \phi_1}{m_2 \beta \sin \phi_1} \frac{\epsilon_{1\alpha} \times \epsilon_{\alpha\beta}}{\sin \phi_1}$$

onde  $\phi_1$  é o ângulo entre os átomos 1,  $\alpha, \beta$  e  $\phi_2$  é o ângulo entre os  $\alpha, \alpha, \beta$ .

Figura III - 1



III - 7 Simetria

Em princípio o número de vibrações normais é  $3N-6$  ( $3N-5$ ). Contudo devido à simetria molecular, muitas delas podem ser degeneradas, reduzindo-se assim o número de frequências observadas. Além disto as atividades das transições dependem da simetria molecular. De modo que é possível prever a atividade no espectro infravermelho e no Raman assim como a polarização deste último, baseado na simetria molecular. Convem então fazer um estudo da aplicação da teoria de grupos nas moléculas<sup>7,8,9</sup>.

A simetria molecular é determinada pela configuração geométrica de equilíbrio, e pode ser discutida em termos dos elementos de simetria que a molécula tem na configuração de equilíbrio. A cada elemento de simetria estão associados operações de simetria exemplificados na tabela III - 1.

Tabela III - 1

Elementos de Simetria		Operação de Simetria
Símbolo	Descrição	
E	Identidade	Nenhuma mudança
	Plano de Simetria	Reflexão por um Plano
i	Centro de Simetria	Inversão por um centro
$C_p$	Eixo de Simetria	Rotação em torno de um eixo por $360^\circ/p$
$S_p$	Eixo de Rotação-Reflexão	Rotação em torno de um eixo por $360^\circ/p$ seguido por uma reflexão por um plano perpendicular ao eixo

Investigando as moléculas nota-se que existe um número limitado de combinações de elementos de simetria conhecidos como grupo de pontos.

Estes grupos de pontos tem todas as propriedades que caracterizam os grupos matemáticos.

As operações de simetria associados aos elementos de simetria podem ser representados por matrizes. Ao conjunto de matrizes associados aos elementos de simetria que podem representar apropriadamente multiplicações entre os elementos do grupo é atribuído o nome de representação do grupo. A dimensão e a forma destas matrizes depende do elemento matemático na qual é aplicado.

As matrizes  $A, B, C, \dots$ , da representação de um grupo são as vezes muito grandes e podem ser reduzidos por transformações de semelhança. A aplicação destas transformações sobre as matrizes  $A, B, C, \dots$ , levam as matrizes  $A', B', C', \dots$ , quebradas em elementos  $a_1, b_1, c_1, \dots, a_2, b_2, c_2, \dots$ , e assim por diante e tal que formam também representações. Os elementos  $a_1, b_1, c_1, \dots$ , tem a mesma dimensão.

Quando não é possível encontrar uma transformação  $\mathcal{C}$  que seja capaz de reduzir as matrizes de uma dada representação esta é dita irredutível. Os termos  $a_1, b_1, c_1, \dots$ , formam a  $i$ -ésima representação irredutível do grupo.

Um teorema fundamental sobre as representações nos leva a

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{m,m} \Gamma_j(R)_{m',m'} = \frac{g}{l_i} \delta_{ij} \delta_{m,m'} \delta_{m,m'} \quad (\text{III} - 68)$$

onde  $\Gamma_i(R)_{m,m}$  é a  $mn$ -ésima componente da  $i$ -ésima representação da operação de simetria  $R$ ,  $g$  é a ordem do grupo e  $l_i$  é a dimensão da  $i$ -ésima representação irredutível, e a soma é sobre todas as operações de simetria.

Somando a expressão (III - 68) em  $m$  até  $l_i$  e tomando  $n = n'$  pode-se mostrar que

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R) = g \delta_{ij} \quad (\text{III - 69})$$

onde  $\chi_i(R)$  é o carater da  $i$ -ésima representação irredutível. Definimos o carater de uma representação qualquer por

$$\chi(R) = \sum_m \Gamma(R)_{mm} \quad (\text{III - 70})$$

onde pelo fato que  $e \equiv e^t$

$$\chi_Q(R) = \chi_P(R) \quad (\text{III-71})$$

$$\bullet Q = e^{-1} P e$$

A aplicação do conceito de classes simplifica os calculos. Uma classe é um conjunto de elementos  $P, Q, R, \dots$ , de um grupo que quando submetidas a operações do tipo

$$x^{-1} P x \quad (\text{III - 72})$$

são ainda elementos do conjunto, e onde  $x$  são todos os elementos do grupo.

Da definição (III - 70) todos elementos da mesma classe tem o mesmo carater. De modo que podemos (III - 69) na forma

$$\sum_j g_j \chi_k(j) \chi_l(j) = g \delta_{kl} \quad (\text{III - 73})$$

onde a soma é sobre todas as classes do grupo e  $g_j$  é o número de operações da  $j$ -ésima classe.

Vamos agora calcular o número de vezes que a  $i$ -ésima representação ocorre, em termos dos caracteres.

O carater  $\chi(R)$  da representação de uma operação  $R$  é

$$\chi(R) = \sum_{j=1}^c a_j \chi_j(R) \quad (\text{III - 74})$$

onde  $c$  é o número de representações irredutíveis,  $a_j$  é o número de vezes que a  $j$ -ésima representação ocorre. Então multiplicando por



$\chi_i(R)$  e somando sobre todos R

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) \quad (\text{III} - 75)$$

A utilização desta expressão é consideravelmente facilitada com a tabeação dos  $\chi_i(R)$  em tabelas conhecidas como tabelas de caracteres. A cada grupo está associado um tipo de tabela, e podem ser extensivamente encontradas na referencia 20. Nessas tabelas a cada i-ésima representação irredutível é designado um nome ou seja a espécie.

As representações constituem matrizes de dimensão 1, 2, 3, ..., e correspondem a espécies não degeneradas (designadas A ou B), duplamente degeneradas (E), triplamente degeneradas (F ou T).

Em termos de classes a (III - 75) será

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi(j) \chi_i(j) \quad (\text{III} - 76)$$

onde j e  $g_j$  tem o significado da (III - 73).

### III - 8 Aplicação à Simetria Molecular

O número de vibrações moleculares de cada espécie i é calculado usando a expressão

$$a_i = m(i) = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi(j) \chi_i(j) \quad (\text{III} - 77)$$

onde  $\chi(j)$  é o caráter da representação das coordenadas normais da j-ésima classe.

O calculo do número de vibrações de cada coordenada equivalente K e cada espécie i é feita usando a expressão

$$a_i^K = m_K(i) = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi^K(j) \chi_i(j) \quad (\text{III} - 78)$$

onde  $\chi^K(j)$  é o caráter da representação das coordenadas internas equivalentes K: De K podemos obter as coordenadas internas da molecula por transformações associadas à simetria molecular.

As vibrações serão ativas no Raman e no IR se temos valores não nulos de

$$a_i^\alpha = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi^\alpha(j) \chi_i(j) \quad (\text{III} - 79)$$

$$a_i^M = \frac{1}{g} \sum_j g_j \chi^M(j) \chi_i(j) \quad (\text{III} - 80)$$

onde  $\alpha$  refere-se à polarizabilidade e M a indução de momento elétrico.

O calculo dos caracteres das varias representações se faz da seguinte maneira:

a) O caracter  $\chi^k(j)$  da coordenada interna  $K$  é determinada pelo número de coordenadas equivalentes que são permutadas por qual quer uma das operações da classe  $j$ .

b) Os caracteres  $\chi(j)$  das coordenadas normais são calculados pelas expressões

$$\chi(c) = (u_c - 2)(1 + 2 \cos \varphi) \quad (\text{III} - 81)$$

$$\chi(s) = u_s (-1 + 2 \cos \varphi) \quad (\text{III} - 82)$$

onde  $\chi(c)$  é usada em caso das operações próprias e  $\chi(s)$  no caso das impróprias,  $\varphi$  é o ângulo de rotação determinado pela operação de simetria,  $u_c$  e  $u_s$  são respectivamente o número de átomos não deslocados quando efetuamos as operações de simetria próprias e impróprias. Operações próprias são as do tipo  $C_n$  e  $E$ , e as impróprias são do tipo  $\sigma$ ,  $i$  e  $S_p$ .

c) Os caracteres  $\chi^x(j)$  e  $\chi^m(j)$  para a polarizabilidade e momento elétrico são determinados respectivamente por

$$\chi^x(j) = 2 \cos \varphi_j (\pm 1 + 2 \cos \varphi_j) \quad (\text{III} - 83)$$

$$\chi^m(j) = \pm 1 + 2 \cos \varphi_j \quad (\text{III} - 84)$$

onde o sinal + vale para operações próprias e - para as impróprias.

Usando as propriedades de simetria da molécula podemos fazer combinações lineares de coordenadas internas de maneira que esta combinação seja simétrica ou antissimétrica com respeito as operações de simetria. Estas combinações são as coordenadas de simetria, e podem ser calculadas a partir da expressão

$$S_i(K_m) = \frac{1}{n} \sum_j R_j(K_m) \chi_i(R_j) \quad (\text{III} - 85)$$

onde  $i$  é a espécie a qual pertence a coordenada de simetria,  $n$  é fator de normalização, a somatória é sobre todas operações de simetria  $R_j$  e  $R_j(K_m) = K'_m$  é uma transformação  $R_j$  aplicada á coordenada equivalente  $K_m$ . A coordenada  $S_i(K_m)$  é calculada em cada espécie  $i$ , para todas as coordenadas equivalentes  $K_m$  e são ortonormais quando se trata de coordenadas de espécies diferentes.

As coordenadas  $S_i(K_j)$  definem uma transformação  $\mathcal{S} = UR$  tal que  $\mathcal{F}$  e  $G$  são reduzidos a blocos, cada bloco correspondente a uma espécie  $i$ , de modo que podemos fatorar o determinante (III - 54) em determinantes menores. A transformação  $U$  é tal que  $U^t = U^{-1}$ .

Substituindo esta transformação em  $S = UR$

(III - 47) e (III - 48) teremos

$$2T = \dot{S}^t G^{-1} \dot{S} \quad G^{-1} = U G^{-1} U^t \quad \text{(III - 86)}$$

$$2U = S^t F S \quad F = U F U^t \quad \text{(III - 87)}$$

Por ser uma transformação unitária os autovalores não são alterados por esta transformação.

A representação vetorial em coordenadas de

simetria de  $G$  é

$$G = \sum_{t=1}^N \left[ \frac{1}{m_t} \sum_{k,k'} U_{ek} U_{e'k'} S_{kt} \cdot S_{k't} \right] \quad \text{(III - 88)}$$

onde  $n = 3N-6$  ou  $3N-5$ .

Escrevendo

$$S_{et} = \sum_{k=1}^3 U_{ek} S_{kt} \quad \text{(III - 89)}$$

podemos escrever (III - 88) na forma

$$G_{ee'} = \sum_{t=1}^N \frac{1}{m_t} S_{et} \cdot S_{e't} \quad \text{(III - 90)}$$

Reescrevendo a expressão (III - 88) usando

a definição

$$g_{R_i R_j} = \sum_{t=1}^N \frac{1}{m_t} S_{it} \cdot S_{jt} \quad \text{(III - 91)}$$

teremos

$$G_{ee'} = \sum_{i,j} U_{ei} U_{e'j} g_{R_i R_j} \quad \text{(III - 92)}$$

Esta última forma é mais conveniente para os cálculos do que (III-90) desde que conheçamos  $g_{R_i R_j}$ . Os valores de  $g_{R_i R_j}$  se encontram tabelados<sup>7,15</sup>.

A expressão (III - 92) pode ser simulado

usando a definição  $S = UR$ . Expandindo esta expressão

$$S_e = \sum_{k=1}^3 U_{ek} R_k \quad \text{(III - 93)}$$

O produto  $S_1 S_1$  será

$$S_e S_{e'} = \sum_{i,j} U_{ei} U_{e'j} R_i R_j \quad \text{(III - 94)}$$

que tem os mesmos coeficientes de (III - 92). De modo que se fizermos uma relação direta  $G_{ee'} \rightarrow S_e S_{e'}$  teremos  $R_i R_j \rightarrow g_{R_i R_j}$ . O produto  $S_1 S_1$  pode ser feito por uma tabela em que na vertical escrevemos as componentes de  $S_1$  e na horizontal as de  $S_1$ , fazendo os produtos cruzados. Levando em conta a correspondência  $R_i R_j \rightarrow g_{R_i R_j}$  em lugar de usarmos  $R_i R_j$  substituímos por  $g_{R_i R_j}$ . Efetuando a soma de todos produtos teremos o elemento  $G_{ee'}$ .

A matriz  $F$  simetrizada (III - 87) expandi

da toma a forma

$$F_{ee'} = \sum_{i,j} U_{ei} U_{e'j} F_{ij} \quad \text{(III - 95)}$$

de modo que usando o produto  $S_1 S_1$ , e fazendo a correspondência

$F_{ij} \rightarrow S_i S_j, F_{ij} \rightarrow R_i R_j$  podemos calcular os elementos da matriz  $F_{ij}$

### III - 9 Atribuição de Frequências às Coordenadas Normais

A atribuição de frequências às coordenadas normais, é um processo de visualização esquemática, em que uma frequência é associada ao movimento de uma coordenada interna.

Da solução (III - 57)  $R_k = \sum L_{ki} \text{Sen}(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i)$  notamos que a contribuição de  $Q_k$  a  $R_k$  depende da amplitude  $L_{ki}$ . Em geral há um  $L_{ki}$  que é maior que todos outros de modo que podemos fazer a aproximação

$$R_k \approx L_{kj} \text{sen}(\sqrt{\lambda_j} t + \delta_j) \tag{III - 96}$$

e neste sentido atribuímos a frequência  $\nu_j$  ao movimento da coordenada  $R_k$ .

Para a atribuição de frequências é útil então conhecermos os elementos da matriz  $L$ , que podem ser calculados usando as equações (III - 56) e (III - 59).

Entretanto Morino e Kuchitsu<sup>16</sup> mostraram que a distribuição de energia é mais apropriada para a análise da atribuição.

A energia potencial da molécula em termos das coordenadas internas é dada pela expressão

$$2U = \sum_k Q_k^2 \lambda_k \tag{III - 97}$$

A contribuição da coordenada  $Q_k$  para a energia potencial é

$$U_k = \frac{\lambda_k}{2} Q_k^2 \tag{III - 98}$$

Esta expressão pode ser reescrita usando

(III - 59)

$$U_k = \frac{Q_k^2}{2} \sum_{ij} F_{ij} L_{ik} L_{jk} \tag{III - 99}$$

onde  $F_{ij} L_{ik} L_{jk}$  indica a contribuição para a energia potencial da constante  $F_{ij}$ , no  $k$ -ésimo modo de vibração. A contribuição percentual será dada por

$$\frac{F_{ij} L_{ik} L_{jk}}{\lambda_k} \tag{III - 100}$$

e pode ser interpretada como a contribuição da constante de força  $F_{ij}$  para a vibração correspondente a  $\lambda_k$ .

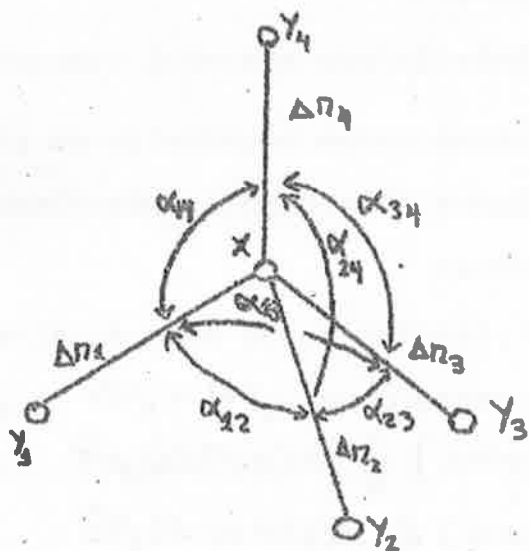
Calculando os termos (III - 100) na forma  $F_{ik} L_{ik}^2 / \lambda_k$  e variando  $\lambda_k$ , estaremos calculando a contribuição à coordenada  $R_i$ , das amplitudes  $L_{ik}$  correspondentes às frequências  $\nu_k$ . Quando a atribuição  $R_i \rightarrow \nu_k$  é correta espera-se que esta contribuição seja maior. Assim calculando as constantes de força podemos nos certificar da atribuição feita.

Entretanto por vezes temos dois termos da forma  $F_{kk} L_{kk}^2 / \lambda_k$  e  $F_{kk} L_{kl}^2 / \lambda_l$  que correspondem a contribuição a  $R_k$ , com valores aproximados e grandes. Neste caso a atribuição não é unívoca. Em geral  $F_{11} L_{11}^2 / \lambda_1$  e  $F_{11} L_{1k}^2 / \lambda_k$  tem o mesmo comportamento. De modo que as vibrações  $\nu_k$  e  $\nu_l$  são atribuídos às vibrações acopladas das coordenadas  $R_k$  e  $R_l$ .

Nestes casos fisicamente significa que movimentos das coordenadas  $R_k$  e  $R_l$  não são independentes ou seja há interação entre as coordenadas  $R_k$  e  $R_l$ .

III - 10 Moléculas Tetraedrais  $XY_4$  de simetria  $T_d$ 

Vamos exemplificar os estudos anteriores em uma molécula tetraédral  $XY_4$  do grupo de pontos  $T_d$ <sup>8</sup>. Na figura III - 2 observamos as coordenadas internas  $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4, \Delta \alpha_{12}, \Delta \alpha_{23}, \Delta \alpha_{34}, \Delta \alpha_{41}, \Delta \alpha_{13}, \Delta \alpha_{24}$



O número total de coordenadas internas esperadas é 9. Contudo a existência de 10 coordenadas indica que há redundância, no caso

$$\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{34} + \Delta \alpha_{41} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{34} = 0$$

Da tabela de caracteres para o grupo de pontos  $T_d$  e dos itens a, b, c, da secção III - 7, calculamos os  $\chi^k(i), \chi^l(j), \chi^m(i), \chi^n(j)$

Os  $n_k(\gamma), n(\gamma), a_k(\gamma)$  e  $a_n(\gamma)$  são calculados usando as fórmulas III - 77 a 80.

Estes resultados são apresentados na tabela III - 2. A construção das coordenadas de simetria é feita usando a expressão III - 85.

A escolha das coordenadas internas equivalentes  $K_m$  é importante em caso de redundância.

Nas espécies  $A_1$  e  $E$  não há problemas de modo que

$$S_{R_1}(\Delta R_1) = \frac{1}{2} (\Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 + \Delta n_4)$$

$$S_{R_1}(\Delta \alpha_{12}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{31} + \Delta \alpha_{41} + \Delta \alpha_{24} + \Delta \alpha_{34}) = 0$$

$$S_E(\Delta \alpha_{12}) = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2 \Delta \alpha_{22} + 2 \Delta \alpha_{34} - \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{44} - \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{24})$$

Na espécie  $F_2$  temos dois conjuntos de coordenadas internas contribuindo. Neste caso devemos ter uma coerência na orientação entre estes conjuntos, e devemos tomar como  $K_m$  combinações lineares de coordenadas convenientemente orientadas.

Escolhendo a coordenada  $\Delta \alpha_{12}$  como um conveniente meio de orientação, usaremos então como  $K_m$  as coordenadas  $\Delta \alpha_{12}$  e  $\Delta n_1 + \Delta n_2$ , para gerar as coordenadas de simetria

$$S_{F_2}(\Delta \alpha_{12}) = \frac{1}{2} (\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{34})$$

$$S_{F_2}(\Delta n_1 + \Delta n_2) = \frac{1}{2} (\Delta n_1 + \Delta n_2 - \Delta n_3 - \Delta n_3)$$

As matrizes  $G$  e  $F$ , em coordenadas de simetria podem então ser calculadas, segundo procedimento indicado na secção III - 7. Como exemplo deste procedimento apresentamos nas tabelas III - 3 e 4, o cálculo de elementos de  $G(A_1)$  e  $F(A_1)$ , esquematizando em tabela a soma III - 92, e fazendo uso da correspondência  $R_i R_j \rightarrow \begin{cases} f R_i R_j \\ g R_i R_j \end{cases}$  indicada pela comparação das equações III - 92 e III - 94.

Assim calculamos os elementos da matriz  $G$

$$G_{11}(A_1) = g_{nn}^2 + 3g_{n1}^2 = \mu_Y$$

e de maneira análoga

$$G_{11}(E) = g_{\alpha\alpha}^3 + g_{\alpha\alpha}^4 \left(\frac{1}{2}\right) - 2g_{\alpha\alpha}^2 \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3\mu_Y}{n^2}$$

$$G_{11}(F_2) = g_{nn}^2 - g_{nn}^1 = \mu_Y + \frac{4}{3}\mu_X$$

$$G_{22}(F_2) = g_{\alpha\alpha}^3 - g_{\alpha\alpha}^4 \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{2\mu_Y}{n^2} + \frac{16}{3}\frac{\mu_X}{n^2}$$

$$G_{12}(F_2) = \sqrt{2} [g_{n\alpha}^2 - g_{n\alpha}^1 \left(\frac{1}{2}\right)] = -\frac{8}{3}\frac{\mu_X}{n}$$

onde  $r$  é a distância  $X-Y$  e  $\mu_X$  e  $\mu_Y$  são os recíprocos das massas de  $X$  e de  $Y$  respectivamente.

Tabela III - 2

$T_d$	I	$8C_3$	$6C_2$	$6S_4$	$3S_4^2=3C_2$	$m_{\Delta\alpha}(\delta)$	$m_{\Delta\alpha}(\gamma)$	$m(\gamma)$	atividade
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1*	1	R(pol.)
$A_2$	1	1	-1	-1	1	0	0	0	---
$E$	2	-1	0	0	2	0	1	1	R
$F_1$	3	0	-1	1	-1	0	0	0	---
$F_2$	3	0	1	-1	1	1	1	2	R, IR
$\chi^{\Delta\alpha}(j)$	4	1	2	0	0				
$\chi^{\Delta\alpha}(j)$	6	0	2	0	2				
$\chi(j)$	9	0	3	-1	1				
$\chi^{\Delta\alpha}(j)$	6	0	2	0	2				
$\chi^{\Delta\alpha}(j)$	3	0	1	-1	-1				

Tabela III - 3

$G(A_1)$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_1$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_2$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_3$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_4$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^2$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_2$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^2$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_3$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^2$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_4$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^1$	$\frac{1}{4} g_{nn}^2$

Tabela III - 4

$F(A_1)$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_1$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_2$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_3$	$\frac{1}{2} \Delta\alpha_4$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_1$	$\frac{1}{4} f_n$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_{nr}$	$\frac{1}{4} f_{nn}$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_2$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_n$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_{nn}$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_3$	$\frac{1}{4} f_{nr}$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_n$	$\frac{1}{4} f_{nr}$
$\frac{1}{2} \Delta\alpha_4$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_{nn}$	$\frac{1}{4} f_n$



Do mesmo modo

$$F_{11}(A_1) = f_r + 3 f_{rr}$$

$$F_{11}(E) = f_{\alpha} + f_{\alpha\alpha}' - 2 f_{\alpha\alpha}''$$

$$F_{11}(F_2) = f_r - f_{rr}$$

$$F_{22}(F_2) = f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}'$$

$$F_{12}(F_2) = 2 (f_{r\alpha}' - f_{r\alpha}'')$$

onde as constantes de força correspondem a

$f_r$  distensão da ligação X-Y

$f_{rr}$  interação entre duas distensões X-Y

$f_{\alpha}$  deformação do ângulo de valência Y-X-Y

$f_{\alpha\alpha}$  interação entre duas deformações Y-X-Y com dois átomos em comum

$f_{\alpha\alpha}'$  interação entre duas deformações Y-X-Y com um átomo em comum

$f_{r\alpha}$  interação entre uma distensão X-Y e uma deformação Y-X-Y com dois átomos em comum

$f_{r\alpha}'$  interação entre uma distensão X-Y e uma deformação Y-X-Y com um átomo em comum

O determinante secular é separado em

$$|G_{11}(A_1) F_{11}(A_1) - \lambda| = 0$$

$$|G_{11}(E) F_{11}(E) - \lambda| = 0$$

$$\left| \begin{pmatrix} G_{11}(F_2) & G_{12}(F_2) \\ G_{12}(F_2) & G_{22}(F_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11}(F_2) & F_{12}(F_2) \\ F_{12}(F_2) & F_{22}(F_2) \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = 0$$

III - 11 Moléculas  $X(YZ)_3$  de Simetria  $C_{3v}$ 

Apresentamos nesta secção o tratamento das matrizes GF de Wilson das moléculas do tipo  $X(YZ)_3$  de simetria  $C_{3v}$  onde X-Y-Z foi considerado linear. Usaremos este tratamento no cálculo de constantes de força das moléculas  $M(CN)_3$  onde M=P e As.

Neste tratamento usaremos dois modelos de potencial que terão sua interpretação física discutidas posteriormente.

Modelo I

Num primeiro modelo as coordenadas internas de valência escolhidas são  $r_1, r_2, r_3, R_1, R_2, R_3, \pi_1, \pi_2, \pi_3, \delta_{12}, \delta_{23}, \delta_{31}, \alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}$ , conforme indicadas na figura III - 3.

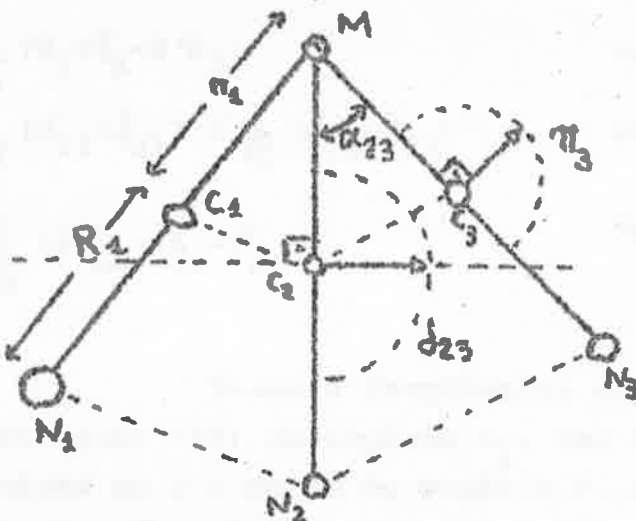


Figura III - 3

$\pi_i$  { significa a deformação de ângulos M-C-N no plano de simetria

$\delta_{ij}$  { significa a deformação de ângulos M-C-N no plano perpendicular ao plano de simetria

$\alpha_{ij}$  significa deformação de ângulo C-M-C

$r_i$  significa a distensão da ligação M-C

$R_i$  significa a distensão da ligação C-N

As coordenadas de simetria são

Espécie  $A_1$

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (R_1 + R_2 + R_3)$$

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3)$$

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\pi_1 + \pi_2 + \pi_3)$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{31})$$

Descrição aproximada

distensão C-N

distensão M-C

deformação M-CN

deformação MC<sub>2</sub>

Espécie  $A_2$

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\delta_{12} + \delta_{23} + \delta_{31})$$

deformação M-CN

Espécie E

$$S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (R_1 + R_2 - 2 R_3)$$

distensão C-N

$$S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}} (r_1 + r_2 - 2 r_3)$$

distensão M-C

$$S_8 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\pi_1 + \pi_2 - 2 \pi_3)$$

deformação M-CN

$$S_9 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{12} + \delta_{21}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{12} - \delta_{23})$$

deformação M-CN

$$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{31})$$

deformação MC<sub>2</sub>

Temos 4 frequências ativas no Raman (R) e no infravermelho (IR) de espécie  $A_1$ , uma inativa de espécie  $A_2$  e 5 ativas no R e no IR de espécie E. As frequências de espécie  $A_1$  são polarizadas e as E não.

Os elementos da matriz G são

Espécie  $A_1$

$$G_{11} = g_{RR}^2 = \mu_C + \mu_N$$

$$G_{12} = g_{NR}^2 = -\mu_C$$

$$G_{13} = G_{14} = 0$$

$$G_{22} = g_{NR}^2 + 2g_{n\pi}^2 = \mu_C + \mu_N (1 + 2 \cos \alpha)$$

$$G_{23} = 2g_{n\pi}^2 \left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{2\mu_M}{r} \sin \alpha \sqrt{\frac{2+2 \cos \alpha}{2(1+\cos \alpha)}}$$

$$G_{24} = 2g_{n\alpha}^2 + g_{n\alpha}^2 \left(\frac{1}{4}\right) = -\frac{2\mu_M}{r} \sin \alpha \left(\frac{1+2 \cos \alpha}{4+\cos \alpha}\right)$$

$$G_{33} = g_{\pi\pi}^3 + 2g_{\pi\pi}^{2'} \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{2\mu_M}{r^2} (1 - \cos\alpha) + \frac{\mu_N}{R^2} + \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right)^2 \mu_C$$

$$G_{34} = 2g_{\pi\alpha}^{2'} + g_{\pi\alpha}^{1'} = \left[ \frac{4\mu_M}{r^2} (1 - \cos\alpha) + \frac{2\mu_C}{r} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right) \right] \sqrt{\frac{1+2\cos\alpha}{2(1+\cos\alpha)}}$$

$$G_{44} = g_{\alpha\alpha}^3 + 2g_{\alpha\alpha}^{2'} \left(\frac{1}{2}\right) = \left[ \frac{2\mu_C}{r^2} + \frac{4\mu_M}{r^2} (1 - \cos\alpha) \right] \left( \frac{1+2\cos\alpha}{1+\cos\alpha} \right)$$

Espécies E

$$G_{66} = g_{RR}^2 = \mu_C + \mu_M$$

$$G_{67} = g_{rR}^1 = -\mu_C$$

$$G_{68} = G_{69} = G_{610} = 0$$

$$G_{77} = g_{rr}^2 - g_{rr}^1 = \mu_C + \mu_M (1 - \cos\alpha)$$

$$G_{78} = g_{r\pi}^2 - g_{r\pi}^1 \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\mu_M}{r} \operatorname{sen}\alpha \sqrt{\frac{1+2\cos\alpha}{2(1+\cos\alpha)}}$$

$$G_{79} = \frac{1}{\sqrt{3}} g_{rd}^2 + \sqrt{3} g_{rd}^1 \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\mu_M}{r} \sqrt{3} \operatorname{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$G_{7,10} = g_{rd}^2 - g_{rd}^1 \left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{\mu_M}{r} \operatorname{sen}\alpha \left( \frac{1 - \cos\alpha}{1 + \cos\alpha} \right)$$

$$G_{88} = g_{\pi\pi}^3 - g_{\pi\pi}^{1'} \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\mu_M}{r^2} \left(\frac{4}{2} + \cos\alpha\right) + \frac{\mu_N}{R^2} + \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right)^2 \mu_C$$

$$G_{89} = \sqrt{3} g_{\pi d}^{1'} \left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}} g_{\pi d}^3 = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\mu_M}{r^2} \sqrt{1+2\cos\alpha}$$

$$G_{9,10} = g_{\pi\alpha}^2 - g_{\pi\alpha}^{1'} = - \left[ \frac{\mu_M}{r^2} (1 - \cos\alpha) - \frac{\mu_C}{r} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right) \right] \sqrt{\frac{1+2\cos\alpha}{2(1+\cos\alpha)}}$$

$$G_{99} = g_{dd}^2 + g_{dd}^{1'} \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{\mu_M}{r^2} + \frac{\mu_N}{R^2} + \mu_C \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right)^2$$

$$G_{9,10} = \sqrt{3} g_{d\alpha}^2 - \frac{1}{\sqrt{3}} g_{d\alpha}^{1'} = -\frac{\sqrt{3}}{2 \cos(\frac{\alpha}{2})} \left[ \frac{\mu_C}{r} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right) + \frac{\mu_M}{r^2} (1 - \cos\alpha) \right]$$

$$G_{10,10} = g_{\alpha\alpha}^3 - g_{\alpha\alpha}^2 \left(\frac{1}{2}\right) = \frac{4}{r^2 (1 + \cos\alpha)} \left[ \mu_M (1 - \cos\alpha)^2 + \mu_C (2 + \cos\alpha) \right]$$

onde  $\mu_C = 1/m_C$ ,  $\mu_N = 1/m_N$ ,  $\mu_M = 1/m_M$ ,  $m_C$  é a massa do carbono,  $m_N$  a do nitrogênio,  $m_M$  a do metal.

Os elementos da diagonal da matriz  $F$  são

Espécie  $\lambda_1$

$$F_{11} = f_R + 2 f_{RR}$$

$$F_{22} = f_r + 2 f_{rr}$$

$$F_{33} = f_\pi + 2 f_{\pi\pi}$$

$$F_{44} = f_\alpha + 2 f_{\alpha\alpha}$$

Espécie E

$$F_{66} = f_R - f_{RR}$$

$$F_{77} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{88} = f_\pi - f_{\pi\pi}$$

$$F_{99} = f_\delta - f_{\delta\delta}$$

$$F_{10,10} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$$

onde as constantes de força correspondem a

$f_R$                 distensão da ligação C=N

$f_r$                 distensão da ligação M-C

$f_\pi$                 deformação do ângulo  $\pi$

$f_\delta$                 deformação do ângulo  $\delta$

$f_\alpha$                 deformação do ângulo  $\alpha$

$f_{RR}$                 interação entre duas distensões C=N

$f_{rr}$                 interação entre duas distensões M-C

$f_{\pi\pi}$                 interação entre duas deformações  $\pi$

$f_{\delta\delta}$                 interação entre duas deformações  $\delta$

$f_{\alpha\alpha}$                 interação entre duas deformações  $\alpha$

Modelo II

Num segundo modelo as coordenadas internas de valência escolhidas são  $r_1, r_2, r_3, R_1, R_2, R_3, d_{12}, d_{21}, d_{23}, d_{32}, d_{31}, d_{13}, \alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}$  definidas conforme a figura III - 4 .

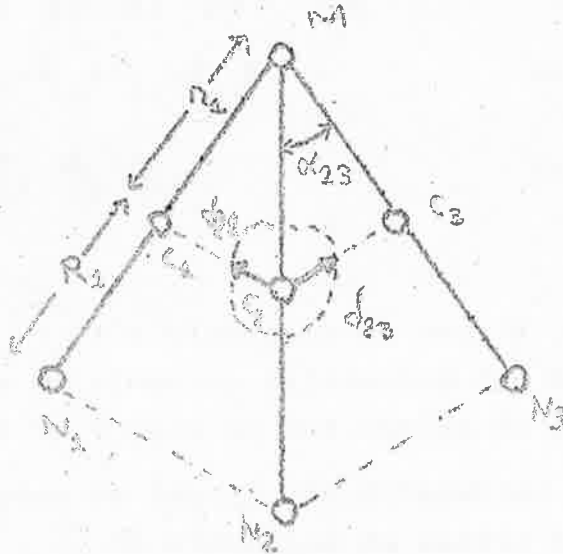


Figura III - 4

$d_{ij}$  significa a deformação de ângulo N-C\*N no plano formado pelos eixos i e j na direção de i para j .

Outras coordenadas tem o mesmo significado dado na figura III - 3

As coordenadas de simetria são

Espécie  $A_1$

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (R_1 + R_2 + R_3)$$

Descrição aproximada

distensão C\*N

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (r_1 + r_2 + r_3)$$

distensão M-C

$$S_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (d_{12} + d_{13} + d_{21} + d_{23} + d_{31} + d_{32})$$

deformação M-C\*N

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{31})$$

deformação M-C<sub>2</sub>

Espécie  $A_2$

$$S_5 = \frac{1}{\sqrt{6}} (d_{12} - d_{13} + d_{23} - d_{21} + d_{31} - d_{32})$$

deformação M-C\*N

Espécie F	Descrição aproximada
$S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (R_1 + R_2 - 2 R_3)$	distensão C≡N
$S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}} (r_1 + r_2 - 2 r_3)$	distensão M-C
$S_8 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\delta_{12} + \delta_{13} + \delta_{21} + \delta_{23} - 2 (\delta_{31} + \delta_{32}))$	deformação M-C≡N
$S_9 = \frac{1}{2} (\delta_{12} - \delta_{13} + \delta_{21} - \delta_{23})$	deformação M-C≡N
$S_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2\alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{31})$	deformação MC <sub>3</sub>

Os elementos da matriz G que correspondem às coordenadas de simetria diferentes das do modelo I são as de índice 3, 8, e 9, pois as definições de  $S_3$ ,  $S_8$  e  $S_9$ , em virtude das definições de ângulo, são diferentes nos dois modelos.

Os elementos da matriz G diferentes das do modelo I são

Espécie A<sub>1</sub>

$$G_{23} = \sqrt{2} (g_{n\delta}^{2'} + g_{n\delta}^{1'} + g_{n\delta}^{1''}) = -\sqrt{2} \frac{KM}{n} \operatorname{sen} \alpha \left( \frac{1+2 \cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right)$$

$$G_{33} = g_{\delta\delta}^{2'} + g_{\delta\delta}^{1'} + 2 g_{\delta\delta}^{1''} + 2 g_{\delta\delta}^{1''} = \left[ \frac{2KM}{n^2} (1 - \cos \alpha) + K \left( \frac{1}{n} + \frac{1}{R} \right)^2 + \frac{KN}{R^2} \right] \left( \frac{1+2 \cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right)$$

$$G_{34} = \sqrt{2} (g_{\delta\alpha}^{2'} + g_{\delta\alpha}^{1''} + g_{\delta\alpha}^{1'}) = \sqrt{2} \left[ \frac{2KM}{n^2} (1 - \cos \alpha) + \frac{K}{n} \left( \frac{1}{n} + \frac{1}{R} \right) \right] \left( \frac{1+2 \cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right)$$

Espécie E

$$G_{78} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2g_{n\delta}^{2'} - g_{n\delta}^{1'} \left( \frac{1}{2} \right) - g_{n\delta}^{1''} \left( \frac{1}{2} \right)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{KM}{n} \operatorname{sen} \alpha \left( \frac{1+2 \cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right)$$

$$G_{79} = \frac{\sqrt{3}}{2} (g_{n\delta}^{1'} \left( \frac{1}{2} \right) - g_{n\delta}^{1''} \left( \frac{1}{2} \right)) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{KM}{n} \frac{\operatorname{sen} \alpha}{1+\cos \alpha}$$

$$G_{88} = g_{\delta\delta}^{2'} + g_{\delta\delta}^{1'} - g_{\delta\delta}^{1''} - g_{\delta\delta}^{1''} = \left( \frac{KM}{n^2} \left( \frac{1}{2} + \cos \alpha \right) + \frac{KN}{n^2} + K \left( \frac{1}{n} + \frac{1}{R} \right)^2 \right) \left( \frac{1+2 \cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right)$$

$$G_{89} = -\frac{KM}{n^2} \frac{\sqrt{3}}{2} \left( \frac{1+2 \cos \alpha}{1+\cos \alpha} \right)$$



$$G_{8,10} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\mu M}{R^2} (1 - \cos \alpha) - \frac{\mu C}{R} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) \right) \left( \frac{1 + 2 \cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \right)$$

$$G_{99} = \left( \frac{3}{2} \frac{\mu M}{R^2} + \mu C \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right)^2 + \frac{\mu N}{R^2} \right) \frac{1}{1 + \cos \alpha}$$

$$G_{9,10} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ \frac{\mu M}{R^2} (1 - \cos \alpha) + \frac{\mu C}{R} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) \right] \frac{1}{1 + \cos \alpha}$$

Os elementos da diagonal da matriz  $F$  são

Espécie  $A_1$

$$F_{11} = f_r + 2 f_{RR}$$

$$F_{22} = f_r + 2 f_{rr}$$

$$F_{33} = f + f_d' + f_{dd}' + 2 f_{dd}'' + f_{dd}'''$$

$$F_{44} = f_\alpha + 2 f_{\alpha\alpha}$$

Espécie  $F$

$$F_{66} = f_R - f_{RR}$$

$$F_{77} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{88} = f_d + f_d' + f_{dd}' - f_{dd}'' - 2 f_{dd}'''$$

$$F_{99} = f_d - f_d' + f_{dd}' - f_{dd}''$$

$$F_{10,10} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$$

onde  $f_R, f_r, f_{RR}, f_{rr}, f, f_\alpha$  e  $f$  tem o mesmo significado que as do modelo I e

$f_d$  deformação de ângulo

$f_d'$  interação entre deformações dos ângulos  $d_{ij}$  e  $d_{ik}$

$f_{dd}'$  interação entre deformações dos ângulos  $d_{ij}$  e  $d_{ji}$

$f_{dd}''$  interação entre deformações dos ângulos  $d_{ij}$  e  $d_{jk}$

$f_{dd}'''$  interação entre deformações dos ângulos  $d_{ij}$  e  $d_{kj}$



## IV - Metodos Utilizados no Calculo de Constantes de Força

### IV - 1 Introdução

A energia potencial nos modelos de pequenas vibrações pode ser escrito na forma

$$2U = R^t F R$$

onde R são as coordenadas internas e F é a matriz simétrica cujos elementos são as constantes de força. O número destas constantes é dado por  $N(N+1)/2$  onde N é o número de vibrações normais. Em princípio o número de constantes de força é igual ao número de vibrações apenas quando  $N=1$ . Há então uma dificuldade intrínseca com relação ao cálculo de constantes de força a partir de frequências experimentais, pois o número das primeiras, exceto no caso  $N=1$ , são em geral maiores do que as segundas.

Como há um número maior de incógnitas do que equações, não existe uma solução unívoca se basearmos apenas nas frequências experimentais. São necessários portanto dados extra para que possamos calcular as constantes de força, ou alternativamente aproximações que reduzam o número de constantes.

As constantes de vibração-rotação podem fornecer dados extra. Entre elas temos a relação entre as constantes de coriolis e as constantes de força conforme os trabalhos de Boyd e Higgins<sup>17</sup> e de Meal e Polo<sup>18</sup>. A descrição da relação entre as constantes de força e as de disteção centrífuga foram feitos por Kivelson e Wilson<sup>19</sup>. Estes métodos podem ser utilizados quando podemos medir a interação entre a vibração e a rotação, isto é quando podemos obter espectros em gás ou em qualquer outro meio que deixe a molecula livre para girar.

Outra medida experimental que pode fornecer novos subsídios à análise vibracional é a difração eletrônica. A medida das amplitudes medias de vibração por metodos de difração eletrônica foram desenvolvidos por Long e Seibold<sup>20</sup> e Long e Chau<sup>21</sup>.

Por fim temos a substituição isotópica. Supondo que o que altera com a substituição isotópica são as frequências, conservando as constantes de força, obtemos novas equações para o calculo das constantes de força. Este método vai bem quando a substituição isotópica é bem marcante, por exemplo quando substituímos o hidrogênio por um deuterio. Quando a substituição é menos marcante surgem dificuldades.

Pequenos deslocamentos de frequência por substituição isotópica são mascarados se não fizermos a correção anarmônica<sup>22</sup>. Este tipo de correção é conhecido em moléculas diatômicas e em poucas moléculas poliatômicas, de modo que se usa em geral, as relações empíricas de Dennison<sup>23,23a</sup>.

Contudo em grande número de moléculas de estudo atual por vários motivos não podemos obter dados extras. Nêstes casos, torna-se necessário o uso de aproximações. Histôricamente, os primeiros cálculos de constantes de força em moléculas poliatômicas foram, em geral, com aproximações na função potencial, sendo recente o desenvolvimento do uso de dados extras.

Dentre as aproximações, a mais simples é tomar todas as constantes de interação iguais a zero. A introdução das constantes de interação neste modelo pode ser feita à medida que o cálculo as tornem necessárias.

Como existe em princípio tantos conjuntos solução, quantas foram as constantes, se estas puderem ser determinadas a partir de igual número de equações gerais, torna-se necessário estabelecer um critério na escolha do conjunto solução.

Esta escolha pode ser feita por comparação com as constantes de ligações análogas conhecidas. Por exemplo, com as das moléculas semelhantes onde a constante de força possa ter sido calculada com mais segurança. Outras vezes é possível decidir com base em resultados esperados em termos das ligações químicas envolvidas.

Como o objetivo inicial de nosso estudo foi a análise do comportamento geral das constantes de força, cálculos muito precisos não foram os procurados, dedicando-nos a processos de cálculos mais simplificados, sem contudo perdermos seu significado físico.

Desenvolvemos então estudos envolvendo apenas vibrações normais. Para o caso de matriz GF de dimensão dois, consideramos a correção anarmônica e a substituição isotópica. Em casos gerais consideramos estudos envolvendo apenas vibrações normais, sem correções.

O caso mais simples no cálculo de constantes de força é o caso em que a matriz GF tem dimensão dois. Neste caso é possível obter uma solução analítica do determinante secular da qual se obtém relação para duas constantes em função dos elementos da matriz G, das frequências e de uma terceira constantes. As duas constantes em termos da terceira geram uma elipse. Assim duas aproximações podem ser feitas. Uma é tomar a terceira constante igual a zero, e outra é tomar valores nos extremos da elipse. Além da possibilidade de efetuar analiticamente aproximações, podemos ainda deduzir equações que permitem calcular as constantes de força por substituição isotópica. Este tipo de estudo é o primeiro item de estudo deste capítulo.

Em casos gerais, a solução analítica do problema é extremamente complicado, pois se torna necessário calcular analiticamente raízes de determinantes de ordem  $N(N+1)/2$ , com igual número de conjuntos-solução.

Considerando as dificuldades de cálculo inerentes e as possibilidades de cálculo introduzidos pelo uso de computadores, adotamos um procedimento diverso daquele adotado para matrizes GF de dimensão dois.

Em lugar de procurar soluções analíticas para  $\lambda$ , usamos métodos iterativos de cálculo, partindo de um conjunto estimado de constantes de força e por comparação com as frequências experimentais ajusta-se o conjunto de constantes. A formalização deste procedimento é feita usando o método dos mínimos quadrados. Quando F é diagonal é possível estabelecer relações entre os incrementos nas constantes de força iniciais, e as amplitudes.

Para o uso de computadores pequenos estudamos um procedimento de cálculo, de  $\lambda$  e das amplitudes bem como dos incrementos. O cálculo de  $\lambda$  é feito por expansão do determinante secular em polinômios, calculando-se as raízes pelo método da falsa posição. As amplitudes são calculadas usando a equação de normalização (III - 55). Os incrementos são calculados usando a relação

$$\Delta F = [J^t W J]^{-1} J^t W [\nu^0 - \nu]$$

onde J é matriz cujos elementos são  $\partial \nu_i / \partial f_k$ , W é matriz diagonal cujos elementos são  $\sqrt{\nu_i^0}$  e  $\nu_i^0$  e  $\nu_i$  são respectivamente as frequências experimentais e teóricas.

Para o conveniente uso destes processos apresentamos as unidades usadas normalmente nos cálculos.

Vamos estudar o caso em que a matriz GF tem dimensão dois antes de passarmos a um estudo mais geral de cálculo de constantes de força.

Moléculas, por exemplo do tipo  $XY_4$  de simetria  $T_d$  ou  $XY_3$  de simetria  $C_{3v}$ , apresentam tais matrizes. Como iremos estudar moléculas do primeiro tipo, tanto com aproximações como com substituição isotópica convém termos este tipo de desenvolvimento.

É possível, neste caso expandir o determinante secular, e escrever duas constantes de força em função das frequências, dos elementos da matriz G, e de uma terceira constante de força, e que em nosso caso será a constante de interação.

O determinante secular se escreve

$$\left| \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right| = 0 \quad (\text{IV} - 1)$$

Desenvolvendo este determinante chegamos à expressão

$$\lambda^2 - \lambda [G_{11} F_{11} + 2G_{12} F_{12} + G_{22} F_{22}] + [G_{11} G_{22} - G_{12}^2] [F_{11} F_{22} - F_{12}^2] = 0 \quad (\text{IV} - 2)$$

Definindo agora as expressões

$$\begin{aligned} A &= G_{11} F_{11} + 2G_{12} F_{12} + G_{22} F_{22} \\ B &= [G_{11} G_{22} - G_{12}^2] [F_{11} F_{22} - F_{12}^2] \\ XK &= G_{11} G_{22} - G_{12}^2 \end{aligned} \quad (\text{IV} - 3)$$

podemos escrever a equação (IV - 2) na forma

$$\lambda^2 - A\lambda + B = 0 \quad (\text{IV} - 4)$$

Desta última notamos que

$$\begin{aligned} A &= \lambda_1 + \lambda_2 \\ B &= \lambda_1 \lambda_2 \end{aligned} \quad (\text{IV} - 5)$$

onde  $\lambda_i = 2\pi \nu_i^2$ , são os valores obtidos experimentalmente.

A partir das equações (IV - 3) usando como valores de A e B as expressões (IV - 5), vamos procurar expressões de  $F_{11}$  e  $F_{22}$  em função de  $F_{12}$ . Das duas últimas equações (IV - 3) teremos

$$B/XK = F_{11} F_{22} - F_{12}^2 \quad (\text{IV} - 6)$$

de modo que

$$F_{11} = \frac{1}{F_{22}} \left[ \frac{B}{XK} + F_{12}^2 \right] \quad (\text{IV} - 7)$$

é uma equação para  $F_{11}$ . Substituindo esta expressão na primeira das

(IV - 3) teremos

$$G_{22} F_{22}^2 - (A - 2G_{12} F_{12}) F_{22} + G_{11} \left[ \frac{B}{XK} + F_{12}^2 \right] = 0 \quad (\text{IV} - 8)$$

A solução desta equação é

$$2 G_{22} F_{22} = (A - 2 G_{12} F_{12}) \pm \sqrt{(A - 2 G_{12} F_{12})^2 - 4 G_{11} G_{22} \left[ \frac{B}{XK} + F_{12}^2 \right]} \quad (\text{IV} - 9)$$

A relação acima permite-nos calcular  $F_{22}$  em função das frequências experimentais, dos elementos da matriz  $G$  e de  $F_{12}$ . De modo que uma vez calculado  $F_{22}$ , podemos calcular  $F_{11}$  de (IV - 7).

A equação (IV - 8) nos mostra que tendo  $F_{22}$  e  $F_{12}$  como variáveis, é uma equação de elipse. Tendo tomado, como variável  $F_{12}$  e como função  $F_{22}$  em (IV - 9), podemos desta calcular o intervalo de variação  $F_{12}$ . Para isto basta tomarmos  $\Delta = 0$  onde

$$\Delta = (A - 2 G_{12} F_{12})^2 - 4 G_{11} G_{22} \left( \frac{B}{XK} + F_{12}^2 \right) \quad (\text{IV} - 10)$$

Com a condição  $\Delta = 0$  chegamos à equação

$$F_{12}^2 + \frac{G_{12} A}{XK} F_{12} + \left[ \frac{G_{11} G_{22}}{XK^2} B - \frac{A^2}{4XK} \right] = 0 \quad (\text{IV} - 11)$$

ou seja

$$? F_{12} = -\frac{G_{12} A}{XK} \pm \sqrt{\left( \frac{G_{12} A}{XK} \right)^2 - 4 \left[ \frac{G_{11} G_{22}}{XK} B - \frac{A^2}{4XK} \right]} \quad (\text{IV} - 12)$$

As duas raízes definidas por (IV - 12) dão o intervalo de variação possível para  $F_{12}$ .

Do mesmo modo a relação entre  $F_{11}$  e  $F_{12}$  é uma elipse, com o mesmo intervalo de variação (IV - 12), pois as soluções  $F_{11}$  e  $F_{22}$  são simétricas, como se vê de (IV - 6).

Assim temos valores possíveis de  $F_{11}$  e  $F_{22}$ , num certo intervalo, portanto, sem dados adicionais é impossível obter dois conjuntos solução esperados.

Para contornar este problema fazemos aproximações. Uma imediata é fazermos  $F_{12} = 0$ , que é razoável em muitos casos. Neste caso temos as equações

$$F_{22} = \frac{A \pm \sqrt{A^2 - 4 G_{11} G_{22} B / XK}}{2 G_{22}} \quad (\text{IV} - 13)$$

$$F_{11} = \frac{B}{F_{22} XK} \quad (\text{IV} - 14)$$

onde temos agora dois conjuntos solução.

Quando  $\Delta(F_{12} = 0) < 0$ , tomamos  $\Delta = 0$ , e calculamos  $F_{12}$  pela equação (IV - 12). Assim calculamos  $F_{11}$  e  $F_{22}$  pelas equações

$$F_{22} = \frac{A - 2 G_{12} F_{12}}{2 G_{22}}$$

$$F_{11} = \frac{1}{F_{22}} \left[ \frac{B}{XK} + F_{12}^2 \right] \quad (\text{IV} - 15)$$

e obtemos dois conjuntos solução, pois  $F_{12}$  tem dupla solução.

O calculo de  $F_{12}$ , pode ser feito com dados extra fornecidos pela substituição isotópica. Neste caso supomos que os elementos da matriz F não são alterados pela substituição. Nestas condições temos dois conjuntos de equações do tipo :

$$A = G_{11} F_{11} + 2 G_{12} F_{12} + G_{22} F_{22} \quad (a)$$

$$B = XK [ F_{11} F_{22} - F_{12}^2 ] \quad (b)$$

$$XK = G_{11} G_{22} - G_{12}^2 \quad (c)$$

(IV - 16)

$$A' = G'_{11} F_{11} + 2 G'_{12} F_{12} + G'_{22} F_{22} \quad (d)$$

$$B' = XK' [ F_{11} F_{22} - F_{12}^2 ] \quad (e)$$

$$XK' = G'_{11} G'_{22} - G'^2_{12} \quad (f)$$

onde G e G' são as matrizes substituídas, A, B e A', B' as correspondentes relações do tipo (IV - 3), das moléculas substituídas.

Reescrevendo as equações (IV - 16) (a) e

(d) nas formas

$$F_{11} = (A - 2 G_{12} F_{12} - G_{22} F_{22}) / G_{11} \quad (a)$$

$$F_{11} = (A' - 2 G'_{12} F_{12} - G'_{22} F_{22}) / G'_{11} \quad (b)$$

$$F_{22} = (A - 2 G_{12} F_{12} - G_{11} F_{11}) / G_{22} \quad (c)$$

(IV - 17)

$$F_{22} = (A' - 2 G'_{12} F_{12} - G'_{11} F_{11}) / G'_{22} \quad (d)$$

e da igualdade das duas primeiras e das duas últimas teremos

$$A - 2 G_{12} F_{12} - G_{22} F_{22} = D_{11} [ A' - 2 G'_{12} F_{12} - G'_{22} F_{22} ] \quad (a)$$

(IV - 18)

$$A - 2 G_{12} F_{12} - G_{11} F_{11} = D_{22} [ A' - 2 G'_{12} F_{12} - G'_{11} F_{11} ] \quad (b)$$

onde  $D_{11} = \frac{G_{11}}{G'_{11}}$  ,  $D_{22} = \frac{G_{22}}{G'_{22}}$

Resolvendo estas equações em  $F_{11}$  e  $F_{22}$

teremos

$$F_{11} = (D_{22} A' - A + (2 G_{12} - 2 D_{22} G'_{12}) F_{12}) / (D_{22} G'_{11} - G_{11})$$

$$F_{22} = (D_{11} A' - A + (2 G_{12} - 2 D_{11} G'_{12}) F_{12}) / (D_{11} G'_{22} - G_{22}) \quad (IV - 19)$$

Substituindo estas duas expressões na

(IV - 16a) teremos

$$F_{12} = \frac{A - G_{22} \left[ \frac{D_{11} A' - A}{D_{11} G'_{22} - G_{22}} \right] - G_{11} \left[ \frac{D_{22} A' - A}{D_{22} G'_{11} - G_{11}} \right]}{G_{22} \left[ \frac{2 G_{12} - 2 D_{11} G'_{12}}{D_{11} G'_{22} - G_{22}} \right] + G_{11} \left[ \frac{2 G_{12} - 2 D_{22} G'_{12}}{D_{22} G'_{11} - G_{11}} \right] + 2 G_{12}}$$

(IV - 20)

Esta expressão permite-nos calcular a constante  $F_{12}$  a partir da substituição isotópica.

Cumpra por fim notar que a condição  $\Delta=0$  equivale a fazermos  $\frac{\partial F_{12}}{\partial F_{22}} = 0$  ou  $\frac{\partial F_{12}}{\partial F_{22}} = 0$ <sup>24</sup>.

Esta condição de minimização poderia ser usada como uma condição alternativa. Contudo este método a não ser em casos que  $\Delta < 0$  parece não trazer bons resultados.

#### IV - 3 Método dos Mínimos Quadrados

Os métodos de cálculo de constantes de força sofrem uma limitação no que se refere á unicidade dos calculos como já observamos anteriormente. Embora muitos métodos que usam dados adicionais, como substituição isotópica, constantes de interação vibração-rotação, difração eletrônica, tenham sido desenvolvidos, nem sempre é possível utilizá-los. E atualmente com a complexidade das moléculas a serem estudadas, seja por aumento do número de núcleos, seja pelo fato de não existirem em forma gasosa, seja pela dificuldade de preparação, seja por instabilidade ou por outros motivos dados adicionais se tornam mais difíceis de obtenção em moléculas de interesse.

Contudo pode-se fazer calculos aproximados, a partir de todas frequências experimentais possíveis. Parte-se de modelos bem simplificados, e tornando-os mais complexos na medida que isto é necessário.

Convém lembrar que temos  $N$  frequências e  $N(N+1)/2$  constantes de força. Haverá então  $N$  equações a resolver e  $N(N+1)/2$  incógnitas. Isto significa que podemos tomar  $N$  constantes significativas como constantes independentes entre si, mas dependentes de outras  $N(N-1)/2$ . Como as constantes de maior significado são os elementos da diagonal que representam mais diretamente as forças de ligação entre átomos, assumimos serem estas as constantes independentes.

Devido a complexidade dos calculos adota-se o seguinte procedimento, que facilita sobremaneira os cálculos. Toma-se uma matriz  $F$  aproximada, e a seguir calcula-se os  $\lambda_k$ . Compara-se com os valores experimentais, e de acordo com os resultados modifica-se a matriz  $F$  inicial.

Neste tipo de cálculo é conveniente fixar todas constantes menos uma. Esta será variada um pouco, e analisa-se a influência nas frequências calculadas. Fazendo este procedimento sucessivamente para todo elementos da matriz F, poderemos ter uma compreensão de como as variações nas constantes influenciam nas frequências calculadas. Com isto podemos procurar um conjunto de valores que melhor reproduzam as frequências experimentais. Este procedimento pode ser formalizado matematicamente, e podemos calcular analiticamente as variações, que devem ser feitas na matriz F usada como ponto de partida. Este procedimento consiste em usar o método de mínimos quadrados desenvolvido por Shimanouchi e outros<sup>25,26</sup>.

Escrevemos como ponto de partida uma relação entre a i-ésima frequência experimental  $\nu_i^0$ , e a correspondente calculada na forma

$$\nu_i = \nu_i^0 + \sum_k a_{ik} \Delta f_k \quad (\text{IV} - 21)$$

onde  $a_{ik}$  é função de  $f_k$  somente e representa um elemento da matriz Jacobina. Podemos escrever a expressão (IV - 21) na forma modificada

$$\sum_i (\nu_i + \sum_k a_{ik} \Delta f_k - \nu_i^0)^2 = \sum_i \epsilon_i^2 = S \quad (\text{IV} - 22)$$

onde  $\epsilon_i$  representa o erro na aproximação do valor teórico ao i-ésimo valor experimental. Vamos minimizar a expressão S. Em tal expressão a quantidade variável é  $\Delta f_k$  de modo que

$$\frac{\partial S}{\partial f_k} = 0 \quad k=1, \dots, n \quad (\text{IV} - 23)$$

onde n é o número de constantes de força que se quer ajustar.

Nesta última expressão a frequência calculada é confrontada diretamente com o experimental. Para termos uma comparação percentual introduzimos um fator de peso  $(1/\nu_i^0)^2$ .

Então a variança S pode ser escrita na forma

$$S = [\nu - \nu^0 + J \Delta f]^t W [\nu - \nu^0 + J \Delta f] \quad (\text{IV} - 24)$$

onde  $w_{kj} = (1/\nu_i^0)^2 \delta_{kj}$ , J é a matriz de elementos  $a_{ij}$ ,  $\Delta f$  é a matriz coluna de elementos  $\Delta f_k$ ,  $\nu - \nu^0$  é a matriz coluna cujos elementos são as diferenças  $\nu_i - \nu_i^0$ .

Expandindo a expressão (IV - 24) teremos

$$S = [\nu - \nu^0]^t W [\nu - \nu^0] + 2 [\nu - \nu^0]^t W J \Delta f + \Delta f^t W J \Delta f \quad (\text{IV} - 25)$$

Derivando agora S com respeito a  $\Delta f$ , e impondo a condição (IV - 23)

$$[\nu - \nu^0]^t W J + \Delta f^t J^t W J = 0 \quad (\text{IV} - 26)$$

De modo que a expressão da variação que deve ser dada à matriz F será

$$\Delta f = [J^t W J]^{-1} J^t W [\nu^0 - \nu] \quad (\text{IV} - 27)$$



Para o cálculo da matriz  $J$ , podemos notar da expressão (IV - 21) que

$$a_{ik} = \partial \nu_i / \partial f_k \quad (\text{IV} - 28)$$

Podemos aproximar a expressão acima à

$$a_{ik} = \Delta \nu_i / \Delta f_k \quad (\text{IV} - 29)$$

Este termo pode ser calculado, variando os elementos de  $F$ , e calculando as variações nas frequências, como foi descrito anteriormente. Shimanouchi e colaboradores sugeriram um incremento de 0.01 milidina/Angstrom nas constantes de força. Este procedimento foi seguido também por Alt<sup>26</sup>.

Uma outra maneira de se computar  $J$ , usado por Overend e Scherer<sup>27-30</sup> é usar a equação de normalização da matriz  $L$  (III - 59). Aqui apresentamos uma forma simplificada do uso desta equação e adaptada ao caso de matriz  $F$  com elementos fora da diagonal iguais a zero.

Escrevendo a (III - 59) na forma extensiva

$$\sum_j F_{ij} L_{ik} L_{jk} = \lambda_k \quad (\text{IV} - 30)$$

e em lugar de usarmos  $\nu^0$  e  $\nu$  na equação (IV - 27) usamos  $\lambda^0$  e  $\lambda$

Derivando esta equação em relação a  $F_{ij}$

$$\frac{\partial \lambda_k}{\partial F_{ij}} = \sum_m \left[ \frac{\partial F_{em}}{\partial F_{ij}} L_{ek} L_{mk} + F_{em} \frac{\partial L_{ek}}{\partial F_{ij}} L_{mk} + F_{em} \frac{\partial L_{mk}}{\partial F_{ij}} L_{ek} \right] \quad (\text{IV} - 31)$$

Supondo agora que todas as constantes de interação são zero

$$\frac{\partial \lambda_k}{\partial F_{ic}} \approx L_{ik}^2 \approx a_{ki} \quad (\text{IV} - 32)$$

Esta relação só pode ser usada com segurança quando todas as constantes de interação são zero. Entretanto nem sempre é possível fazer todas as constantes de interação iguais a zero. Nestes casos a expressão (IV - 31) pode ser um pouco simplificada mas mesmo assim a quantidade de cálculo é bastante grande. Teríamos que usar a expressão (III - 56) derivando-o em relação a  $F_{ij}$  e obtendo as equações necessárias.

Caso seja necessário a introdução de constantes de interação, podemos usar a relação (IV - 27) calculando  $J$  de (IV - 29) ou ainda efetuar o ajuste por tentativas das constantes de força. Este último processo foi utilizado na secção (V - 3).

Vamos por fim sugerir aqui o seguinte procedimento. Calculando a matriz  $L_0$  com  $F_0$  diagonal, podemos supondo que  $L \approx L_0$  calcular a matriz  $F$  a partir da equação (III - 59). Neste processo supomos que a introdução de interações não altera muito  $L_0$ , isto é as interações são pequenas, e automaticamente fica imposta a autoconsistência das equações (III - 56) e (III - 59).

IV - 4 Autovalores e Autovetores da Matriz GF

Uma vez que temos um processo de ajuste de constantes de força convém discutirmos os métodos que utilizamos no cálculo dos autovalores e autovetores da matriz GF.

Um dos processos usados neste cálculo é a simetrização da matriz GF segundo processo descrito por Wilson<sup>17</sup> e a seguir diagonalização pelo método de Jacobi. Conhecendo a transformação que simetriza GF podemos calcular os autovetores.

Contudo este processo exigiria um programa de cálculo muito extenso para o computador utilizado, o IBM 1620 do Centro de computação Eletrônica do I.P.M.U.S.P. Assim optamos por um outro processo, que mesmo no IBM 360/44 do S.E.M.A. revelou ter vantagens.

Expandimos a equação secular (III - 54) em polinômios pelo método de Frame<sup>8</sup>, e a seguir calculamos as raízes desta. O cálculo dos autovetores é feito usando relações de normalização (III - 59).

O determinante secular é expandido na forma

$$|GF - E\lambda| = \lambda^n - C_1 \lambda^{n-1} - C_2 \lambda^{n-2} \dots - C_{n-1} \lambda - C_n = 0 \quad (IV - 33)$$

onde n é a dimensão de GF. O primeiro coeficiente é

$$C_1 = \text{traço}(GF) \quad (IV - 34)$$

o segundo coeficiente é

$$C_2 = \text{traço} \left[ (GF)(GF)_1 / 2 \right] \quad (IV - 35)$$

e onde

$$(GF)_1 = (GF) - C_1 E \quad (IV - 36)$$

O termo geral dos coeficientes da expansão

$$C_k = \text{traço} \left[ (GF)(GF)_{k-1} / k \right] \quad (IV - 37)$$

onde

$$(GF)_{k-1} = (GF)(GF)_{k-2} - C_{k-1} E \quad (IV - 38)$$

de modo que os coeficientes são calculados iterativamente.

Uma vez desenvolvido o determinante secular em polinômio, calculamos suas raízes. Dos vários métodos que existem adotamos o método da falsa posição, embora haja o inconveniente de termos que determinar o intervalo que contém raízes. Por conveniência tomamos o número de raízes igual a n, dimensão de GF, de modo que em nossos programas consideramos matrizes GF tal que as raízes  $\lambda_k$  sejam não degeneradas.

O intervalo que contém raiz é calculado por meio de comparações. A seguir calculamos a raiz de cada intervalo por meio do método da falsa posição que consiste em procurar as raízes do polinômio analisando a inclinação da função

$$F(\lambda) = \lambda^m - c_1 \lambda^{m-1} - \dots - c_{m-1} \lambda - c_m \quad (\text{IV} - 39)$$

Dado um intervalo  $\Delta\lambda$  que contém uma única raiz calculamos os valores de  $F(\lambda)$  nos extremos deste intervalo. Como o intervalo contém uma única raiz, um dos valores de  $F(\lambda)$  por exemplo  $F(\lambda_1)$  será positiva e outro  $F(\lambda_2)$  será negativo. Esta situação é esquematizada na figura (IV - 1)

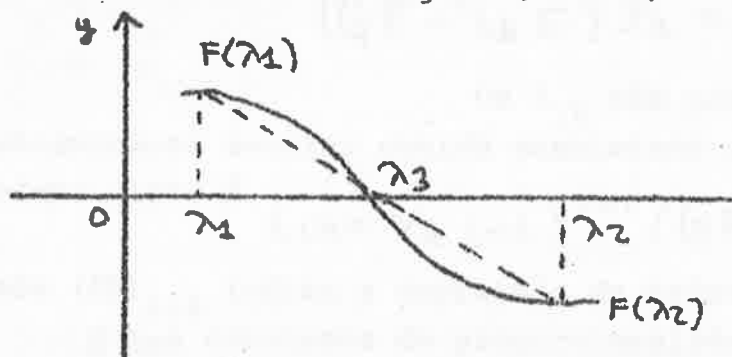


Figura IV - 1

A reta que une  $F(\lambda_1)$  a  $F(\lambda_2)$  cortará o eixo  $y=0$ , na posição correspondente a  $\lambda_3$ . Este valor de  $\lambda$  estará mais próximo da solução  $F(\lambda)=0$ . Tomando agora como intervalo  $\lambda_1$  e  $\lambda_3$  efetuamos idêntica operação. Assim iterativamente obtemos menores valores de  $F(\lambda)$ , ou seja valores de  $\lambda$  que se aproximam da raiz do polinômio.

A fórmula de recorrência é obtida a partir da situação descrita na figura IV - 1

$$\frac{\lambda_3 - \lambda_1}{R(\lambda_3) - F(\lambda_1)} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{F(\lambda_2) - F(\lambda_1)} \quad (\text{IV} - 40)$$

onde  $R(\lambda_3)$  é uma função residual. Num processo de aproximação fazemos  $R(\lambda_k)=0$ , de modo que chegamos à expressão de recorrência

$$\lambda_k = \lambda_{k-2} - F(\lambda_{k-2}) \left[ \frac{\lambda_{k-1} - \lambda_{k-2}}{F(\lambda_{k-1}) - F(\lambda_{k-2})} \right] \quad (\text{IV} - 41)$$

Então expandindo em polinômios o determinante secular, procurando os intervalos que contém raiz e para cada intervalo calculando iterativamente as raízes, teremos os autovalores de GF.

Vamos agora calcular os autovetores de GF, segundo a equação (III - 59). Iniciamos o cálculo usando-a na forma

$$\sum_{i,j} F_{ij} L_{ik} L_{jk} = \lambda_k$$

e dividindo e multiplicando o primeiro membro por  $L_{kk}^2$  teremos

$$L_{kk}^2 \left[ \sum_{i,j} F_{ij} \frac{L_{ik}}{L_{kk}} \frac{L_{jk}}{L_{kk}} \right] = \lambda_k \quad (\text{IV} - 42)$$

Desta equação podemos escrever  $L_{kk}$  na forma

$$L_{kk} = \left[ \frac{\lambda_k}{\sum_{ij} F_{ij} \frac{L_{ik}}{L_{kk}} \frac{L_{jk}}{L_{kk}}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV} - 43)$$

O sinal é positivo pois é levado em conta que a orientação das coordenadas internas é tal que a sua amplitude seja um número positivo.

Vamos determinar agora as relações  $L_{ik} / L_{kk}$  a partir da equação (III - 53) escrito na forma

$$(GF - \lambda_k E) \mathcal{L}_k = 0$$

Os  $L_{ik}$  são proporcionais aos menores do determinante secular obtido suprimindo a primeira linha e a  $i$ -ésima coluna, isto é

$$L_{ik} = \alpha_k (-1)^{1+i} (GF)_{1,i} \quad (\text{IV} - 44)$$

onde  $(GF)_{1,i}$  indica a supressão da primeira linha e da  $i$ -ésima coluna e  $\alpha_k$  é uma constante de proporcionalidade. Então

$$\frac{L_{ik}}{L_{kk}} = (-1)^{i+k} \frac{(GF)_{1,i}}{(GF)_{1,k}} \quad (\text{IV} - 45)$$

Uma vez calculado  $L_{kk}$  com o uso destas relações calcula-se os  $L_{ik}$  restantes, voltando à expressão acima.

#### IV 5 Unidades

Vamos fazer uma observação sobre unidades. A frequência experimental é medida em geral em  $\text{cm}^{-1}$ . Isto se deve ao fato que o que se mede em geral é o comprimento de onda. A relação entre estes comprimentos de onda e a energia é

$$E = \frac{hc}{\lambda_c} = h\nu$$

onde  $\lambda_c$  é o comprimento de onda medido em cm e  $\nu$  em  $\text{seg}^{-1}$ . (IV - 46)

A relação entre  $\lambda_c$  e  $\nu$  é

$$\nu = c / \lambda_c$$

Definindo  $\nu \equiv \nu(\text{seg}^{-1})$  e  $\bar{\nu} \equiv \nu(\text{cm}^{-1})$  teremos

$$\nu(\text{seg}^{-1}) = c \nu(\text{cm}^{-1}) \quad (\text{IV} - 48)$$

Costuma-se em espectroscopia medir-se  $\lambda_c$  em cm e apresentar como resultado experimental o  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda_c$

A relação entre  $\lambda$  e  $\nu$  é

$$\lambda = 2\pi \nu^2(\text{seg}^{-1}) = 2\pi c^2 \nu^2(\text{cm}^{-1}) \quad (\text{IV} - 49)$$

onde  $\lambda$  é a raiz do determinante secular.

Considerando agora o determinante secular cabe agora ver como estabelecer a unidade dos elementos da matriz GF. Os elementos da matriz G são calculados em recíprocos das massas. De modo que se as massas dos núcleos forem dadas em unidades de massa atômica, os elementos da matriz G terão unidades que serão os recíprocos da unidade de massa atômica (u.m.a.). Nestas condições

$$G = G (\text{uma})^{-1} M^{-1} \quad (\text{IV} - 50)$$

onde M é a massa de uma unidade atômica de massa. Então

$$|M^{-1} G (\text{uma})^{-1} F - \lambda E| = 0 \quad (\text{IV} - 51)$$

de modo que a unidade de F será a unidade de  $\lambda$  vezes M, ou seja se a massa do Oxigênio 16 é igual a 16 u.m.a.

$$\lambda' = \lambda M = 2\pi c^2 M \nu^2 (\text{cm}^{-1}) = 5.8894 \times 10^{-7} \nu^2 (\text{cm}^{-1}) \frac{\text{md}}{\text{Å}} \quad (\text{IV} - 52)$$

portanto temos de (IV - 52) a conversão de  $\lambda$  para unidades convenientes e a unidade de F é em milidina/Ångstron  $\frac{\text{md}}{\text{Å}}$ .

No entanto há alguns elementos da matriz G que estão em unidades  $(M\text{Å})^{-1}$ . Neste caso os elementos da matriz F relacionados com estes elementos de matriz, devem ser multiplicados por fatores convenientes em angstroms. No caso multiplica-se por distâncias interatômicas. Este produto se justifica em termos de conversão de constantes de força à mesma unidade.

V-1 Introdução

Nêste capítulo apresentamos constantes de força, por nós calculadas, das moléculas tetraédrais  $XH_4$  e  $XD_4$ , onde  $X = C, Si$  e  $Ge$ , das piramidais  $M(CN)_3$  onde  $M = P$  e  $As$ , e das lineares  $Hg_2X_2$  onde  $X = F, Cl, Br, I$ .

Em primeiro lugar calculamos as constantes de força das moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$ , comparando os resultados obtidos na aproximação de valência com aquêles feitos com dados extra fornecidos pela substituição isotópica. Em adição, estudamos os efeitos nas constantes de forças devido à anarmonicidade nas moléculas  $CH_4$  e  $CD_4$ .

Completamos os cálculos das constantes de força das moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  usando os dois modelos descritos na seção III-11. Estes modelos diferem essencialmente na definição das constantes de deformação de  $M - C \equiv N$ . Com êstes cálculos, procuramos compreender a natureza da estrutura molecular envolvida na formação destas moléculas.

As ligações  $M - C$  e as deformações decresceram do fósforo para o arsênico segundo indicam as constantes de força. Este comportamento é o esperado, visto que os orbitais do fósforo tem energia mais próxima do híbrido  $sp$  do carbono, do que o  $As$ .

A ligação  $C \equiv N$  se torna mais forte do fósforo para o arsênico. Isto é explicado pelo fato que a eletronegatividade desta última sendo maior que a do fósforo, a hibridação  $sp$  do carbono também é maior e em consequência a ligação  $CN$  é mais forte.

Para explicar o comportamento das constantes de deformação  $M - C \equiv N$ , englobando os dois modelos usados, propomos uma constante de deformação da forma aproximada

$$f_{\alpha}(\theta) = A + B \cos(2\theta)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes e  $\theta$  é o ângulo entre o plano de simetria e a direção de deformação.

Por fim, efetuamos o cálculo das constantes de força dos haletos mercuriosos  $Hg_2X_2$ . Com este estudo, juntamente com a análise da distância internuclear da ligação Hg-Hg, confirma-se o fato que estas se tornam mais fortes à medida que a eletronegatividade de X aumenta.

Da mesma maneira que no caso da ligação  $C \equiv N$  o aumento da eletronegatividade de X aumenta a hibridação sp ou/e sd do mercúrio e conseqüentemente aumenta a grandeza da ligação Hg-Hg.

### V-2 Constantes de Força de Algumas Moléculas Tetraedrais $XY_4$

Vamos fazer um estudo comparativo de vários métodos de cálculos de constantes de força desenvolvidos nas secções anteriores para moléculas que levam a matrizes  $Gf$  de simetria de dimensão 2. Neste estudo utilizamos as moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$ , onde  $X = C, Si$  e  $Ge$ . Estas moléculas são convenientes ao nosso estudo, pois podemos utilizar o método da substituição isotópica que nos permite o cálculo de todas as constantes de força de simetria. Além disto é conhecida a correção anarmônica para o  $CH_4$  e  $CD_4$ .

Na tabela (V - 1) apresentamos as frequências das moléculas  $YH_4$  e  $YD_4$ , sem correção harmônica, em  $cm^{-1}$ . Ao mesmo tempo apresentamos as distâncias internucleares de equilíbrio em Angstroms.

Tabela V - 1. Frequências Vibracionais e Distâncias Internucleares de Moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$ . Referências 31 e 32.

Molécula	$\nu_1 (cm^{-1})$	$\nu_2 (cm^{-1})$	$\nu_3 (cm^{-1})$	$\nu_4 (cm^{-1})$	$r_e (\text{Å})$
$CH_4$	2915	1534	3019	1306	1.091
$CD_4$	2108	1092	2259	996	1.091
$SiH_4$	2180	970	2183	910	1.478
$SiD_4$	(1545)	(689)	1597	681	1.478
$GeH_4$	2106	931	2114	819	1.527
$GeD_4$	1504	665	1522	596	1.527

As frequências apresentadas estão de acordo com a notação  $\nu_1(A) = \nu_3(XY)$ ,  $\nu_2(E) = \delta_d(YXY)$ ,  $\nu_3(F_2) = \nu_d(XY)$  e  $\nu_4 = \delta_d(YXY)$ . Na tabela V - 2 apresentamos as frequências do  $CH_4$  e  $CD_4$  com correção anarmônica em  $cm^{-1}$ .

Tabela V - 2. Frequências vibracionais do  $CH_4$  e  $CD_4$  com correção anarmônica em  $cm^{-1}$ . Referência 31.

Molécula	$CH_4$			$CD_4$			
$w_1$	3137	$x_1$	0.071	$w_1$	2219	$x_1$	0.050
$w_2$	1567	$x_2$	0.021	$w_2$	1109	$x_2$	0.015
$w_3$	3158	$x_3$	0.044	$w_3$	2337	$x_3$	0.033
$w_4$	1357	$x_4$	0.038	$w_4$	1026	$x_4$	0.029

A anarmonicidade é obtida por meio de dados de 2a ordem. Entretanto nem sempre é possível obtê-los. Para a maioria das moléculas poliatômicas podem ser usadas as regras empíricas de Dennison<sup>23,23a</sup>

$$\nu = \omega(1 - \alpha)$$

$$\nu' = \omega'(1 - \alpha')$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} \approx \frac{\omega'}{\omega} \approx \frac{\nu'}{\nu}$$

(V - 1)

onde  $\nu$  e  $\nu'$  correspondem a frequências para espécies isotópicas. Este tipo de correção foi empregada para o cálculo da correção anarmônica do  $CH_4$  e  $CD_4$  por Mills, conforme tabela V - 2.

Com os dados apresentados, supondo as moléculas citadas perfeitamente tetraédricas calculamos as constantes de força de simetria. Conforme capítulo III, seção 9, as constantes de espécie A e E tem a forma

$$F_A = F(A_1) = f_r + 3 f_{rr}$$

(V - 2)

$$F_E = F(E) = (f_\alpha + f_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha'}) r^2$$

As constantes de força de espécie  $F_2$  são elementos de uma matriz  $F(F_2)$  de dimensão dois onde

$$F_{11} = f_r - f_{rr}$$

$$F_{22} = (f_\alpha - f_{\alpha\alpha'}) r^2$$

(V - 3)

$$F_{12} = (f_{r\alpha} - f_{r\alpha'}) r$$



Tabela V - 3. Constantes de Força de Moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$  (mdina/a)

Molécula	$F_A$	$F_E$	$F_{11}$	$F_{22}/r^2$	$F_{12}/r$	Método
$CH_4$	5.0444	0.4657	4.8541	0.4233	0.0	$F_{12} = 0$
			0.9318	2.2010	0.0	
			3.2159	1.4609	1.6271	$\Delta = 0$
			2.6692	1.2126	-1.0880	
$CD_4$	5.2760	0.4719	4.8779	0.4376	0.0	$F_{12} = 0$
			1.0354	2.0619	0.0	
			3.6365	1.5371	1.8588	$\Delta = 0$
			2.6312	1.1122	-0.8897	
$(CH_4, CD_4)$			4.9510	0.4383	0.3453	Substituição isotópica
			0.9648	2.6869	0.3453	
$SiH_4$	2.8213	0.1862	2.6974	0.2254	0.0	$F_{12} = 0$
			0.4714	1.2898	0.0	
			1.6616	0.7945	0.8438	$\Delta = 0$
			1.5200	0.7268	-0.7048	
$SiD_4$	2.8341	0.1879	2.7546	0.2351	0.0	$F_{12} = 0$
			0.5513	1.2666	0.0	
			1.7921	0.8240	0.9106	$\Delta = 0$
			1.5203	0.6990	-0.6473	
$(SiH_4, SiD_4)$			2.6228	0.2449	-0.1853	Substituição isotópica
			0.5222	2.7395	-0.1853	
$GeH_4$	2.6330	0.1745	2.6045	0.1921	0.0	$F_{12} = 0$
			0.3913	1.2790	0.0	
			1.5271	0.7499	0.8030	$\Delta = 0$
			1.4706	0.7222	-0.7494	
$GeD_4$	2.6857	0.1750	2.6510	0.1969	0.0	$F_{12} = 0$
			0.4099	1.2798	0.0	
			1.5890	0.7671	0.8349	$\Delta = 0$
			1.4774	0.7132	-0.7292	
$(GeH_4, GeD_4)$			2.4473	0.2566	-0.3571	Substituição isotópica
			0.5225	2.8023	-0.3571	

O cálculo de  $F_A$  e  $F_E$  são imediatos, a partir de  $\nu_1$  e  $\nu_2$ . O cálculo de  $F(F_2)$  leva ao problema da solução de um determinante secular de dimensão dois. O cálculo de constantes de força para matriz  $F$  de dimensão dois foi tratado na secção IV - 2. Segundo os métodos descritos nesta secção, calculamos as constantes de força usando as aproximações  $F_{12} = 0$ ,  $\Delta = 0$  e substituição isotópica, das moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$  onde  $X=C, Si, Ge$ . Estas constantes estão apresentadas na tabela V - 3.

Um primeiro fato que se observa na tabela V - 3 é que as constantes  $F_A$  e  $F_E$  das moléculas hidrogenadas são diferentes das deuteradas. Na tabela V - 4 comparamos relações entre as constantes. Notamos que os valores de  $F_A$  e  $F_E$  entre os hidrogenados e deuterados, são diferentes percentualmente no máximo 5%.

Tabela V - 4. Relações  $F(XD_4)/F(XH_4)$  e  $\Delta F/F(XH_4)$

X	$F_A$	$F_E$	$\Delta F_A/F_A\%$	$\Delta F_E/F_E\%$
C	1.046	1.013	4.6	1.3
Si	1.005	1.009	0.5	0.9
Ge	1.020	1.020	2.0	2.0

Estas diferenças se devem essencialmente à anarmonicidade. Para testar esta possibilidade calculamos constantes de força das moléculas  $CH_4$  e  $CD_4$  usando frequências com correção anarmonica. Estas constantes são apresentadas na tabela V - 5, comparados com os calculos feitos sem correção.

Tabela V - 5. Constantes de força de  $CH_4$  e  $CD_4$  em mdina/A

Molécula	$F_A$	$F_E$	$F_{11}$	$F_{22}$	$F_{12}$	
$CH_4$	5.0444	0.4657	4.8451	0.4233	0.0	
$CD_4$	5.2760	0.4719	4.8779	0.4376	0.0	sem
$(CH_4, CD_4)$			4.9510	0.4383	0.3543	anarmonica
$CH_4$	5.8420	0.4859	5.3019	0.4570	0.0	
$CD_4$	5.8462	0.4867	5.2214	0.4643	0.0	sem
$(CH_4, CD_4)$			5.3658	0.5795	0.8286	anarmonica

Com as frequências corrigidas,  $F_A$  e  $F_E$  podem ser considerados iguais. De modo que as diferenças observadas nas tabelas V - 3 e V - 4, são provavelmente devido a anharmonicidade. Entretanto a correção anarmônica nem sempre é possível de se fazer. Para ver ordem de grandeza do erro introduzido pela correção anarmônica, calculamos relações entre as constantes com correção  $F(w)$  e sem correção  $F(\nu)$  na tabela V - 6. Comparando as relações da tabela V - 4 com as da V - 6 notamos que o erro das diferenças V - 4 estão dentro dos erros introduzidos por tomar frequências não corrigidas.

Tabela V - 6. Relações  $F(\nu)/F(w)$  e  $\Delta F/F(w)$

Molécula	$F_A(\nu)/F_A(w)$	$F_E(\nu)/F_E(w)$	$\Delta F_A/F_A(w)$	$\Delta F_E/F_E(w)$
CH <sub>4</sub>	0.363	0.958	15.8%	4.3%
CD <sub>4</sub>	0.902	0.970	10.8%	3.1%

Outro fato que se observa da tabela V - 3 é qual conjunto tomar para  $F(F_2)$ , nas várias aproximações. Em primeiro lugar procuramos conjuntos tais que  $F_{11} \sim F_A$  pois fazendo  $f_{rr}=0$   $F_{11}=F_A$ . O conjunto que satisfaz esta condição é tal que  $F_{11} > F_{22}/r^2$ . Note-se que  $F_{22}$  corresponde às constantes de deformação de ângulo. De modo que em base aos conhecimentos que temos das ligações químicas a relação entre  $F_{11}$  e  $F_{22}/r^2$  acima indicada é esperado.

Comparamos agora relações entre as constantes de força obtidas usando substituição isotópica, e usando  $F_{12}=0$ . A comparação com este último se deve ao fato que a primeira vista, a aproximação  $F_{12}=0$  é melhor que a  $\Delta=0$ . As relações são apresentadas na tabela V - 7, e referem-se a conjuntos tais que  $F_{11} > F_{22}/r^2$ , onde  $F(F_{12}=0)/F(SI)$  são relações entre as constantes obtidas pela aproximação  $F_{12}=0$  e substituição isotópica e  $\Delta F = |F(F_{12}=0) - F(SI)|$ .

Tabela V - 7. Relações  $R=F(F_{12}=0)/F(SI)$  e  $D=\Delta F/F(SI)$ 

Molécula	$R_{11}$	$R_{22}$	$D_{11\%}$	$D_{22\%}$
$CH_4$	0.980	0.966	2.0	3.4
$CD_4$	0.985	0.998	1.5	0.2
$SiH_4$	1.028	0.920	2.8	8.0
$SiD_4$	1.050	0.960	5.0	4.0
$GeH_4$	1.064	0.749	6.4	25.1
$GeD_4$	1.083	0.767	8.3	23.3

Notamos que a correção anarmônica tem importância relativa. No caso de  $CH_4$  e  $CD_4$  o erro introduzido pelo uso de frequências não corrigidas é maior do que o erro da introdução da aproximação  $F_{12}=0$ .

Objetivamos aqui, mostrar que a correção isotópica melhora os dados mas não é tão crucial. Ainda mais quando os átomos substituídos são pesados, a correção isotópica fica difícil de se usar. De modo que a aproximação  $F_{12}=0$  pode ser usada sem grandes problemas desde que não haja dados extra ou se  $\Delta < 0$ .

Calculamos então constantes de força  $f_r$ ,  $f_{rr}$ ,  $f_\alpha$  e  $f_{\alpha\alpha}$  das moléculas  $XH_4$  e  $XD_4$ , sem usar correção anarmônica e com a aproximação  $F_{12}=0$ , apresentando-as na tabela V - 8.

Tabela V - 8. Constantes de força em coordenadas internas, na aproximação  $F_{12}=0$ , e em milidina/angstrom.

Molécula	$f_r$	$f_{rr}$	$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$
$CH_4$	4.9017	0.0476	0.4445	0.0212
$CD_4$	4.9774	0.0995	0.4548	0.0172
$SiH_4$	2.7284	0.0310	0.2058	-0.0196
$SiD_4$	2.7745	0.0199	0.2115	-0.0236
$GeH_4$	2.6116	0.0071	0.1818	-0.0103
$GeD_4$	2.6600	0.0037	0.1860	-0.0110

### V - 3 Constantes de Força das Moléculas $P(CN)_3$ e $As(CN)_3$

Vamos exemplificar a interpretação das constantes de força, por meio do cálculo destas em moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$ .

O cálculo das constantes de força das moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  já foram apresentadas parcialmente por Oswaldo Sala e Sadao Isotani<sup>33</sup>.

Este cálculo foi feito baseado na crítica e reinterpretação das atribuições de frequências destas moléculas feitas por Miller, Frankiss e Sala<sup>34</sup>. As frequências observadas por estes autores bem como uma nova atribuição já apresentada<sup>33</sup> podem ser encontradas na tabela V - 10.

As constantes de força foram calculadas, segundo os métodos descritos anteriormente, e na medida do possível assumindo todas constantes de força fora da diagonal iguais a zero. Apenas no caso do  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  no modelo I foi introduzido uma constante de interação  $F_{9,10}$  que corresponde a interação entre a deformação de ângulo  $\delta$  e a deformação de ângulo  $\alpha$ .

Além disto usamos os dois modelos apresentados na secção III - 10.

Nestes cálculos usamos  $R=1.15 \text{ \AA}$ , para a ligação CN nas duas moléculas,  $r=1.78 \text{ \AA}$  e  $\alpha=92^\circ$  para o  $P(CN)_3$   $r=1.88 \text{ \AA}$  e  $\alpha=93^\circ$  para o  $As(CN)_3$ .

Na tabela V - 11 apresentamos as constantes de simetria em milidina/angstrom. As constantes de força de deformação de ângulo são multiplicadas por distâncias internucleares apropriadas. Isto é as constantes de deformação  $MC_3$  por  $r^2$ , a  $M-CN$  por  $Rr$  e a  $F_{9,10}$  por  $r\sqrt{Rr}$ . As constantes de força levaram ao cálculo de frequências teóricas dentro de uma precisão da ordem de 1%.

Na tabela V - 12 apresentamos constantes de força em coordenadas internas, usando relações entre as constantes em coordenadas de simetria com estas, da secção III - 11. No modelo II fizemos  $f_{\delta\delta} = f_{\alpha\alpha} = f_{\delta\alpha} = 0$

As constantes de força  $f_R$ ,  $f_r$ ,  $f_\alpha$  que tem a mesma definição nos dois modelos empregados, são bastante semelhantes, apresentando um mesmo comportamento ao passarmos de  $M=P$  para o  $As$ .

Tabela V - 9 . Freqüências experimentais do  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  em  $cm^{-1}$

$P(CN)_3$				$As(CN)_3$	
Raman		Infravermelho		Sólido	
Sólido	Solução	Sólido	Solução	Raman	Infravermelho
110 (1)		110 w			80 m
145 (1)	430 (10)	145 m			106 m
		459 m			222 m
		303			140 s
315 (3)	312 (1)	314 m			276 w
451 (1)	453 (3)	452 w			280 m
468 (5)	463 (3) p	468 w	463 vw		406 w
577 (3)	581 (1)	586 m	575 vw	416 (3)	415 vw
604 (4)	603 (4) p	603 vs	601 vw	443 (10)	446 s
630 (1)	630 (7) p	630 vs	630 vs	454	457 s
		2201 s	2197 s	2204 (5)	2199 m
2206 (10)	2206 (10) p				2203 w
2208 (0)					2210 m
2210 (0)		2210 w			
		2214 w			

w, m, s, vw, vs = fraco, medio, forte, muito fraco, muito forte  
 p = polarizado.

Tabela V - 10. Vibrações fundamentais do  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  em  $cm^{-1}$ .

Espécie	Nº	Descrição	$P(CN)_3$				$As(CN)_3$			
			(*)	(**)	(I)	(II)	(*)	(**)	(I)	(II)
$A_1$	1	dist. $C\equiv N$	2206	2206	2206	2206	2199	2204	2204	2204
	2	dist. $M-C$	(620)	(620)	625	622	445	457	460	467
	3	def. $M-C\equiv N$	468	468	465	465	440	415	404	411
	4	def. $MC_3$	145	145	147	144	106	106	103	104
$A_2$	5	def. $M-C\equiv N$								
E	6	dist. $C\equiv N$	2202	2202	2202	2202	2210	2299	2204	2199
	7	dist. $M-C$	584	584	584	583	451	446	446	446
	8	def. $M-C\equiv N$	452	452	454	458	280	406	417	404
	9	def. $M-C\equiv N$	314	314	315	322	122	280	286	288
	10	def. $MC_3$	159	110	109	110	80	80	81	83

(\*) atribuição publicado por Miller, Frankiss e Sala<sup>34</sup>.

(\*\*) atribuição proposta por Sala e Isotani<sup>33</sup>.

(I) frequências calculadas com constantes da tabela V - 11, modelo I.

(II) frequências calculadas com constantes da tabela V - 11, modelo II.

dist. = distensão.

def. = deformação.

Tabela V - 11. Constantes de força em coordenadas de simetria das moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  em mdina/A.

Molécula	Modelo	$F_{11}$	$F_{22}$	$F_{33}$	$F_{44}$	$F_{66}$	$F_{77}$	$F_{88}$	$F_{99}$	$F_{10,10}$
$P(CN)_3$	I	17.67	2.77	0.24	0.25	17.61	2.77	0.24	0.08	0.25
										$F_{9,10} = 0.01$
	I	17.69	2.72	0.26	0.24	17.60	2.78	0.26	0.08	0.21
$As(CN)_3$	I	17.81	2.28	0.18	0.13	17.81	2.28	0.21	0.07	0.13
	II	17.80	2.31	0.20	0.13	17.71	2.31	0.20	0.08	0.10

Tabela V - 12. Constantes de força em coordenadas internas das moléculas  $P(CN)_3$  e  $As(CN)_3$  em mdina/A.

Modelo I			Modelo II		
Constante	$P(CN)_3$	$As(CN)_3$	Constante	$P(CN)_3$	$As(CN)_3$
$f_R$	17.63	17.81	$f_R$	17.63	17.74
$f_n$	2.77	2.28	$f_n$	2.76	2.31
$f_m$	0.24	0.20	$f_d$	0.17	0.14
$f_\alpha$	0.25	0.13	$f_\alpha$	0.22	0.11
$f_\delta$	0.08	0.07	$f_{RR}$	0.03	0.03
$f_{RR}$	0.02	0.00	$f_{nn}$	-0.02	0.00
$f_{nn}$	0.00	-0.01	$f_{\delta\delta}$	0.03	0.06
$f_{\delta\alpha}$	0.01	0.00	$f_{\alpha\alpha}$	0.01	0.01



Nota-se em primeiro lugar que a constante  $f_R$  cresce de M=P para o As e a constante  $f_x$  decresce nesse mesmo sentido em ambos modelos.

Além disto as constantes de deformação de ângulo de  $\delta$  de ambos modelos decrescem de M=P para o As.

Vamos interpretar estes comportamentos em termos da natureza das ligações químicas envolvidas além de procurar relacionar os dois modelos usados.

A ligação M-C resulta do recobrimento de um orbital p do metal M, com um orbital híbrido sp do carbono, de ponto de vista esquemático, formando um orbital molecular  $\sigma$ . A ligação tripla C≡N tem um orbital molecular  $\sigma$  formado pelo recobrimento de um orbital híbrido sp do carbono com um orbital  $p_z$  do nitrogênio, e dois orbitais moleculares  $\pi$ , formados por recobrimento dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  do nitrogênio respectivamente.

A energia de ligação M-C será maior quando M=P pois a energia do orbital p do fósforo é mais próxima da do orbital sp do carbono do que a do arsênico.

Supondo que a constante de força seja proporcional à energia de ligação devemos esperar então que  $f_x$ , a constante da ligação M-C seja maior caso M=P.

A constante de força  $f_R$  referente à distensão da ligação C≡N cresce do fósforo para o arsênico. Contudo convém notar que o metal não pertence à ligação em questão. Sua influência é indireta. A eletronegatividade do arsênico é maior do que a do fósforo. Assim a contribuição do orbital p ao orbital sp, do carbono é maior quando o metal M é o arsênico. De modo que a ligação C≡N é mais forte neste caso do que quando M é o fósforo. Conseqüentemente  $f_R$  é maior no caso M=As.

Vamos agora procurar entender o comportamento das constantes de deformação de ângulos.

Em primeiro lugar o decrescimento das constantes de deformação de ângulo  $MC_3$  do fósforo para o arsênico pode ser explicada pelo fato que a densidade eletrônica da ligação M-C é maior no primeiro caso.

Na tabela V - 12 observamos que

$f_{\pi}(I) > f_{\delta}(II) > f_{\delta}(I)$ , onde o índice I se refere ao modelo I e o II ao modelo II.

Isto e mais a simetria da molécula sugerem que a ligação  $M-C\equiv N$  se encontra dentro de um poço de potencial da forma da figura V-1, onde o ângulo  $\theta$  é o ângulo entre o plano de simetria e o de deformação da ligação com intervalo de variação  $45^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$

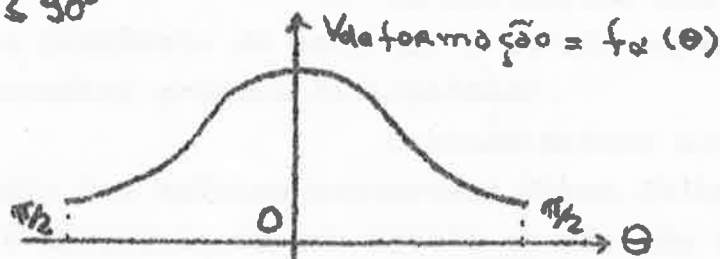


Figura V-1

Para a deformação no plano de simetria o potencial é máximo, e mínimo quando a deformação se faz num plano perpendicular, e assume um valor intermediário quando o movimento se faz no plano de duas ligações  $M-C\equiv N$ .

Por exemplo, o potencial poderia ser da forma

$$f_{\alpha}(\theta) = A + B \cos(2\theta)$$

que apresenta máximo em  $\theta = 0^\circ$  e mínimo  $\theta = 90^\circ$ , correspondendo respectivamente a  $f_{\pi}(I)$  e  $f_{\sigma}(I)$ , e  $f_{\sigma}(II)$  seria um valor intermediário com  $\theta = 45^\circ$ . Com este potencial, ajustamos  $A=0.16$  e  $B=0.08$  para o  $P(CN)_3$  e  $A=0.135$  e  $B=0.065$  para o  $As(CN)_3$ . Calculando em  $\theta = 45^\circ$  teremos  $f_{\alpha}(45^\circ) = 0.20$  para  $M=P$  e  $f_{\alpha}(45^\circ) = 0.17$  para  $M=As$ . Comparando com os  $f_{\sigma}(II)$  da tabela V-12 notamos serem da ordem de grandeza. Contudo devido a diferenças de cálculo e erros, o potencial acima proposto deve ser melhor estudado posteriormente.

O modelo de potencial acima proposto pode ser interpretada em termos dos orbitais moleculares, da seguinte maneira. O orbital molecular da ligação  $M-C\equiv N$  na deformação paralela ao plano de simetria interage com os orbitais de outras duas  $M-C\equiv N$  mais do que a deformação no plano perpendicular. Assim  $f_{\pi}(I)$  é esperado ser maior do que  $f_{\sigma}(I)$ .

Por outro lado a deformação no plano de duas ligações  $M-C\equiv N$ , visto que o movimento se faz na direção de uma das  $M-C\equiv N$  e se afasta de outra, a interação resultante é menor que no caso da deformação no plano de simetria. Contudo deve ser maior que a deformação no plano perpendicular.

#### V - 4 Constantes de Força dos Haletos Mercurosos

Os mercurosos são substâncias pouco solúveis e instáveis de modo que o estudo experimental destas substâncias encontra grandes dificuldades.

Contudo muitos estudos das frequências vibracionais dos haletos mercurosos foram feitas, tendo recentemente crescido o interesse em seu estudo em virtude do interesse despertado nas ligações metal-metal.

As frequências vibracionais dos haletos mercurosos são designados por  $\nu_1$  a distensão simétrica da ligação Hg-X,  $\nu_2$  a distensão simétrica da ligação Hg-Hg,  $\nu_3$  a distensão assimétrica da ligação Hg-X,  $\nu_4$  a deformação de ângulo Hg-Hg-X simétrico e  $\nu_5$  a deformação de ângulo assimétrico.

Em nosso estudo vamos nos dedicar apenas na análise vibracional das distensões em virtude de incertezas na medida das frequências de deformação.

As frequências  $\nu_1$  e  $\nu_2$  usadas em nosso estudo foram obtidas por R. Stammreich e T. Teixeira Sans<sup>35,36</sup>, em - bora haja dúvidas quanto às frequências do  $Hg_2F_2$ .

A frequência  $\nu_3$  do  $Hg_2Cl_2$  é de autoria de Poulet e Mathieu<sup>37</sup> e as do  $Hg_2Br_2$  e  $Hg_2I_2$  de Gager, Lewis e Ware<sup>38</sup>.

A molécula  $Hg_2X_2$  é uma molécula linear de simetria  $D_{\infty h}$ . Os modos duplamente degenerados deste tipo de moléculas são movimentos puros de deformação e os modos não degenerados são movimentos puros de distensão, de modo que interação de deformação-distensão são proibidas.

Em virtude da simetria dos mercurosos só existe uma constante de deformação de ângulo e uma de interação entre deformações. Assim de  $\nu_4$  e  $\nu_5$  podemos determinar o campo de potencial unívocamente para as deformações.

Temos ainda duas constantes de distensão e duas de interação entre distensões e tres frequências de modo que não é possível uma solução unívoca. Contudo considerando que uma das interações, a de interação entre distensões Hg-X deve ser pequena, vamos tomá-las como sendo zero ( $k_{23}=0$ ).

As coordenadas internas dos mercuriosos conforme<sup>39</sup> a figura V - 2 são  $\Delta n_1, \Delta n_2, \Delta d, \Delta K_1, \Delta K_2$

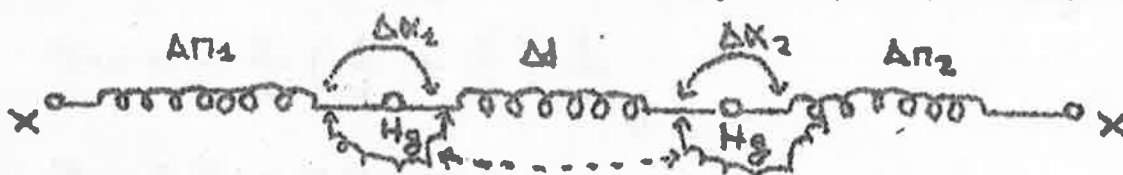


Figura V - 2

As coordenadas de simetria são

$$S_1(\Sigma_g^+) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta n_1 + \Delta n_2)$$

$$S_2(\Sigma_g^+) = \Delta d$$

$$S_3(\Sigma_u^+) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta n_1 - \Delta n_2)$$

$$S_4(\Pi_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta K_1 + \Delta K_2)$$

$$S_5(\Pi_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta K_1 - \Delta K_2)$$

As matrizes G são

Espécie  $\Sigma_g^+$

$$G_{11} = \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_{Hg}} - \frac{\sqrt{2}}{m_{Hg}}$$

$$G_{22} = \frac{1}{m_{Hg}} + \frac{1}{m_{Hg}}$$

$$G_{12} = 0$$

Espécie  $\Sigma_u^+$

$$G_{11} = \frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_{Hg}}$$

Espécies  $\Pi_g$  e  $\Pi_u$

$$G_{11} = \frac{1}{2} (g_{44} + g_{55}) + g_{45}$$

$$G_{22} = \frac{1}{4} (g_{66} + g_{77}) - g_{67}$$

~~g\_{11} = \frac{1}{m\_x} + \frac{1}{m\_{Hg}}~~

onde

$$g_{44} = \frac{1}{m_x l^2} + \frac{1}{m_{Hg} d^2} + \left[ \frac{1}{l^2} + \frac{1}{d^2} + \frac{2}{ld} \right] \frac{1}{m_{Hg}}$$

$$g_{45} = -\frac{2}{d} \left( \frac{1}{d} + \frac{1}{l} \right) \frac{1}{m_{Hg}}$$

$$g_{44} = g_{55} = g_{66} = g_{77}$$

$$g_{45} = g_{67}$$

O potencial é da forma

$$2V = k_1 \Delta d^2 + k_2 (\Delta n_1^2 + \Delta n_2^2) + k_3 (\Delta \alpha_1^2 + \Delta \alpha_2^2) + 2k_3' \Delta \alpha_1 \Delta \alpha_2 + 2k_{12} (\Delta n_2 \Delta d + \Delta n_1 \Delta d) + 2k_{23} \Delta n_1 \Delta n_2$$

Fazendo  $k_{23}=0$  e resolvendo o determinante secular teremos

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \frac{2k_1 - 4k_{12}}{m_{Hg}} + \left( 1 + \frac{m_x}{m_{Hg}} \right) \frac{k_2}{m_x}$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = \frac{2k_1 k_2 - 4k_{12}^2}{m_{Hg} m_x}$$

$$\lambda_3 = \left( 1 + \frac{m_x}{m_{Hg}} \right) \frac{k_2}{m_x}$$

$$\lambda_4 = \frac{k_3 - k_3'}{l^2 d^2} \left( \frac{d^2}{m_x} + \frac{(d+2l)^2}{m_{Hg}} \right)$$

$$\lambda_5 = \left( 1 + \frac{m_x}{m_{Hg}} \right) \frac{k_3 + k_3'}{m_x l^2}$$

onde  $l$  é a distância Hg-X e  $d$  a Hg-Hg.

As frequências usadas no cálculo das constantes de força são apresentadas na tabela V-13, onde as frequências  $\nu_4$  e  $\nu_5$  tem caráter precário.

As constantes de força calculadas tomando  $k_{12}$  e  $k_3'$  iguais a zero são apresentadas na tabela V - 14. Na tabela V - 15 apresentamos um cálculo com  $k_{12}$  diferente de zero. Nestas tabelas as constantes de força de deformação tem caráter precário.

Tabela V - 13. Frequências da Moléculas  $Hg_2X_2$  em  $cm^{-1}$ 

	F	Cl	Br	I
$\nu_2 (\Gamma_g^+)$	279	275	218	192
$\nu_2 (\Sigma_g^+)$	185.9	166.5	132.2	112.5
$\nu_3 (\Sigma_g^+)$		257	180	134
$\nu_5 (\Pi_u)$		110		
$\nu_4 (\Pi_g)$		137	91	49

Tabela V - 14. Constantes de força dos Haletos Mercurosos em mdina/angstron.  $l_1=R(Hg-Hg)$   $l_2=R(Hg-X)$ 

Molécula	$k_1$	$k_2$	$k_d / l_1 l_2$	$R(Hg-Hg)$	$R(Hg-X)$
$Hg_2F_2$	2.44	0.73	...	2.43	2.31
$Hg_2Cl_2$	2.22	1.16	0.152	2.53	2.52
$Hg_2Br_2$	1.93	1.09	0.085	2.58	2.57
$Hg_2I_2$	1.86	0.82	0.027	2.69	2.68

Tabela V - 15. Constantes de força de  $Hg_2Cl_2$  e  $Hg_2Br_2$  em mdina/A.

Molécula	$k_1$	$k_2$	$k_{12}$	$k_d / l_1 l_2$	$k_d' / l_1 l_2$
$Hg_2Cl_2$	2.15	1.21	0.035	0.183	0.031
$Hg_2Br_2$	2.14	1.09	0.110	...	...

Observamos na tabela V - 14 que a distância internuclear Hg-Hg decresce do iôdo para o flúor. Na mesma tabela nota-se que as constantes de força correspondente à distensão Hg-Hg cresce do iôdo para o flúor.

Isto indica que a força de ligação Hg-Hg cresce do iôdo para o flúor.

Acredita-se que os mercurosos são formados por duas hibridações<sup>40</sup> sp ou/e sd em torno dos átomos de mercúrio.

O aumento da eletronegatividade dos átomos X acarreta aumento da contribuição p ou/e d aos orbitais que envolvem estes orbitais. Portanto a ligação Hg-Hg que é formada pelo recobrimento de dois orbitais híbridos sp ou/e sd se torna mais forte com aumento da eletronegatividade de X.

Um estudo mais completo sobre o problema da natureza das ligações químicas nos mercurosos deverá ser posteriormente levado a efeito.

## REFERÊNCIAS

- (1) D.Steele, E.P. Lippincott, J.T.Vanderslice, Rev.Mod.Phys., 34, 239 (1962).
- (2) E.R.Lippincott, J.Chem. Phys., 23, 603 (1955).
- (3) E.P.Lippincott, J.Chem. Phys., 26, 1678 (1957).
- (4) E.R. Lippincott, M.O.Dayhoff, Spect. Acta, 16, 807 (1960).
- (5) Marisa Scrocco, Spect. Acta, 22, 201 (1966).
- (6) L. Pauling e E.B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics McGraw-Hill Book Company, Inc. (1935).
- (7) E.B. Wilson, J.C.Decius, P.C.Cross, Molecular Vibrations McGraw-Hill, Book Company Inc. (1955).
- (8) K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc. (1963).
- (9) G.M.Barrow, Introduction to Molecular Spectroscopy McGraw Hill Book Company, Inc. (1962).
- (10) H.C.Urey e C.A. Bradley, Phys.Rev., 38, 1969 (1931).
- (11) A.S. Davydov, Quantum Mechanics, Traduzido por D.Ter Haar Addison, Wesley (1965).
- (12) G.Herzberg, Infrared and Raman Spectra, D.Van Nostrand Co.Inc. (1945).
- (13) E.B.Wilson, J.Chem.Phys., 7, 1047 (1937).
- (14) E.B.Wilson, J.Chem. Phys., 9, 76 (1941).
- (15) J.C.Decius, J.Chem. Phys., 16, 1025 (1948).
- (16) Y.Morino e K. Kuchitsu, J.Chem. Phys., 20, 1809 (1952).
- (17) D.Boyd e H.C. Longuet Higgins, Proc. Roy. Soc., A213, 55 (1952).
- (18) J.H. Mead e S.E. Polo, J.Chem. Phys., 24, 1126 (1956).
- (19) D.Kivelson e E.B. Wilson, J.Chem. Phys., 21, 1229 (1953).
- (20) D.A.Long e E.A. Seibold, Trans. Faraday Soc., 56, 1105 (1960).
- (21) D.A. Long e J.V.H.Chau, Trans. Faraday, Soc., 58, 2328 (1962).



REFERÊNCIAS (CONTINUAÇÃO)

- (22) A.A. Chalmers e D.C. McKean, *Spect. Acta*, 22, 251 (1966).
- (23) D.M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, 12, 175 (1940).
- (23a) G.E. Hansen e D.M. Dennison, *J. Chem. Phys.*, 20, 313 (1952).
- (24) G. Glockler e Jo-Yun Tung, *J. Chem. Phys.*, 113, 388 (1945).
- (25) D.E. Mann, T. Shimanouchi e L. Fano, *J. Chem. Phys.*, 27, 43 (1957).
- (26) G. de Alti, *Annali di Chimica*, 53, 948 (1963).
- (27) J. Overend e J.R. Scherer, *J. Chem. Phys.*, 32, 720 (1960).
- (28) J. Overend e J.R. Scherer, *J. Chem. Phys.*, 32, 1289 (1960).
- (29) J. Overend e J.R. Scherer, *J. Chem. Phys.*, 33, 1681 (1960).
- (30) J. Overend e J.R. Scherer, *J. Opt. Soc. Am.*, 50, 1203 (1960).
- (31) I.M. Mills, *Spect. Acta*, 16, 35 (1960).
- (32) *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, nº 11, Special Publication pela "The Chemical Society" Burlington House, London (1958).
- (33) Comunicação à XIX Reunião da S.B.P.C. (1967).
- (34) Foil A. Miller, Stephen, G. Frankiss e Oswaldo Sala, *Spect. Acta*, 21, 775 (1965).
- (35) H. Stammreich e T. Teixeira Sans, *J. Mol. Structure*, 1, 55 (1968).
- (36) H. Stammreich e T. Teixeira Sans, Comunicação Particular interna.
- (37) H. Poulet e J.P. Mathieu, *J. Chimie Physique*, 60, 442 (1963).
- (38) H.M. Gager, J. Lewis, M.J. Ware, *Chem. Commun. (London)*, 616 (1966).
- (39) J.R. Duris, K.F. Lau, G. Nagarajan, M. Walker e J. Bragin, *J. Chem. Phys.*, 50, 2130 (1969).
- (40) R.S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.*, 273 (1961).