

AS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR NO HCN

B. de Barros Neto e R. E. Bruns

Instituto de Química
 Universidade Estadual de Campinas
 C.P. 1170 - Campinas, SP, Brasil

(Recebido em 28/07/80)

Dois anos atrás nós apresentamos nesta revista uma pequena revisão dos progressos recentes na interpretação de intensidades no infravermelho em termos de derivadas do momento dipolar¹. O ponto de partida de qualquer interpretação deste tipo é a remoção das ambigüidades de sinal nas derivadas $\partial p/\partial Q_i$ (derivadas do momento dipolar molecular em relação às coordenadas normais de vibração). Tais ambigüidades em geral são eliminadas recorrendo-se a dados experimentais para moléculas relacionadas isotopicamente à molécula de interesse e/ou a resultados de cálculos quânticos. Para a maioria das moléculas essas informações adicionais têm resolvido a ambigüidade de sinais, sendo a única exceção séria o cianeto de hidrogênio. Neste caso os resultados quânticos, tanto semiempíricos como *ab initio*, estiveram desde o começo em conflito com o conjunto de intensidades experimentais disponíveis para o HCN e o DCN. Depois da publicação do nosso artigo surgiram novas medidas e novos cálculos, dos quais trataremos aqui, que indicam claramente as limitações das descrições quânticas da molécula HCN e que resolvem de uma vez por todas as ambigüidades de sinal nas derivadas $\partial p/\partial Q_i$ para o par isotópico HCN/DCN. Esses novos resultados refletem também o considerável progresso na exatidão das medições de intensidades no infravermelho obtido nos últimos anos.

Hyde e Hornig², em 1952, foram os primeiros a publicar resultados experimentais para todas as intensidades fundamentais do HCN e do DCN. Transformando estes resultados em derivadas do momento dipolar em relação a coordenadas de simetria, $\partial p/\partial S_j$, e observando que conjuntos de sinais levavam a valores de $\partial p/\partial S_j$ idênticos para o HCN e o DCN (dentro do erro experimental, ~ 10%), Hyde e Hornig concluíram que as combinações de sinais compatíveis com a invariabilidade isotópica dos valores de $\partial p/\partial S_j$ apontavam para os estiramentos C-H e C≡N as polaridades mostradas nas Figs. 1a e 1b. Por outro lado, as funções de onda "quase Hartree-Fock" de McLean e Yoshimine³ indicavam que as polaridades corretas não eram estas e sim aquelas mostradas na fig. 1c. Estes e outros cálculos⁴, tendo-se em vista o erro relativamente alto dos valores de Hyde e Hornig, sugeriam a necessidade de nova medição das intensidades do HCN e do DCN.

Com o advento de espectrômetros FTIS (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) o trabalho de medir intensidades tornou-se muito menos tedioso e os erros experimentais foram consideravelmente reduzidos. Usando esta nova técnica Kim e King⁵ mediram as intensidades absolutas das bandas fundamentais do HCN e do DCN, com erros em torno de 1%, isto é, uma ordem de grandeza a menos que os erros de Hyde e Hornig, 30 anos atrás.

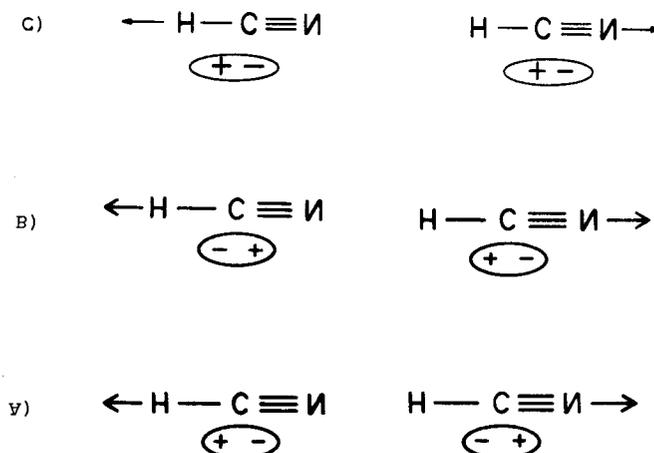


Fig. 1 - Polaridades criadas no HCN por estiramentos C-H e C≡N.

Como já observamos em várias ocasiões⁶, uma representação gráfica da regra G de Crawford⁷ em termos de cargas efetivas atômicas permite atacar convenientemente a questão das ambigüidades de sinais e avaliar a exatidão de intensidades experimentais no infravermelho para um conjunto de moléculas isotopicamente relacionadas. Nesta representação cada molécula corresponde a uma faixa, enquanto cada conjunto de sinais possível é representado por uma área localizada sobre a faixa da molécula a que se refere, as dimensões dessas figuras refletindo a extensão dos erros experimentais nos valores das intensidades. Como as cargas efetivas atômicas não devem variar com a substituição isotópica⁸, podemos concluir que: a) a interseção das faixas correspondentes a moléculas isotopicamente relacionadas deve ser única e b) as áreas correspondentes aos conjuntos de sinais corretos devem situar-se sobre ou, pelo menos, perto da interseção das faixas. Como a interseção de duas faixas é necessariamente única, o item a) não vem ao caso aqui. Entretanto, para três ou mais moléculas isotopicamente relacionadas a interseção das faixas é um importante critério para avaliar a exatidão das intensidades experimentais³.

As faixas e áreas da regra G correspondentes aos dados experimentais de Kim e King para o HCN e o DCN são mostradas na Fig. 2 e indicam que os conjuntos de sinais preferidos são (\pm -) para o HCN e ($\pm\pm$ -) para o DCN*.

*Sinais de $\partial p/\partial Q_1$, $\partial p/\partial Q_2$, $\partial p/\partial Q_3$ e $\partial p/\partial Q_4$, nesta ordem. Para a banda ν_2 do HCN observou-se uma intensidade nula, dentro do erro experimental, de modo que para esta molécula o sinal de $\partial p/\partial Q_2$ não precisa ser levado em consideração.

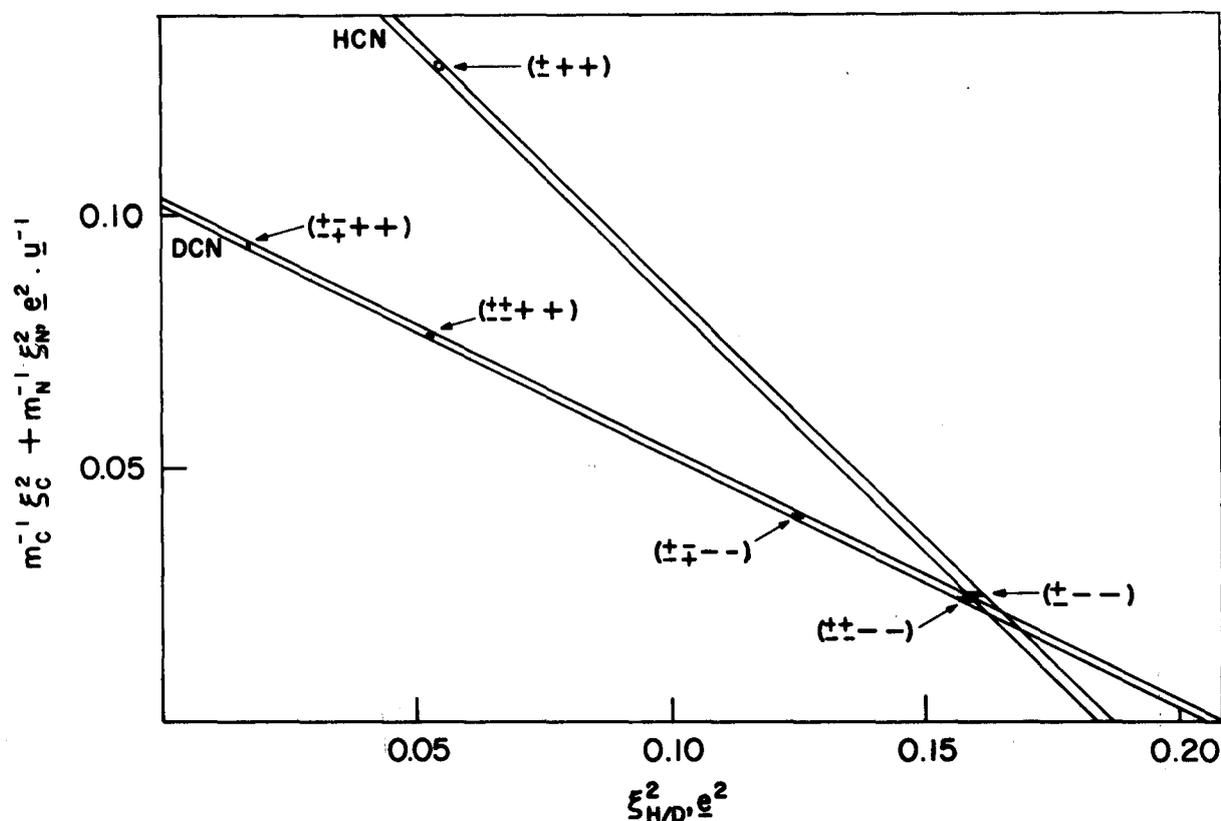


Fig. 2 - Faixas da regra G e retângulos para o HCN e o DCN.

Estas escolhas correspondem precisamente às polaridades indicadas nas figs. 1a e 1b, que já tinham sido apontadas por Hyde e Hornig. É agradável notar que, embora o erro experimental nas medidas das intensidades do HCN e do DCN tenha sido drasticamente reduzido no último quarto de século, os valores médios das intensidades mudaram apenas um pouco. Esta constatação sugere que as polaridades indicadas pela invariabilidade isotópica (Figs. 1a e 1b) repousam sobre uma base segura, sendo-se então forçado a questionar a validade das funções de onda “quase Hartree-Fock” para descrever as redistribuições eletrônicas provocadas pelas vibrações no cianeto de hidrogênio.

De fato, dois grupos de pesquisa^{10,11} investigaram recente e simultaneamente as limitações da descrição “quase Hartree-Fock” da molécula HCN. Usando-se funções de onda com interação de configurações (incluindo determinantes correspondendo a excitações simples e duplas) foram obtidos novos valores teóricos para as derivadas do momento dipolar. Essas novas derivadas são semelhantes em valor absoluto àquelas obtidas a partir das funções “quase Hartree-Fock” (cujos módulos estão próximos dos módulos experimentais) mas a inclusão de configurações excitadas provoca uma diferença de sinais, indicando como corretas as polaridades apresentadas na Fig. 1a.

Embora seja gratificante constatar que um grande obstáculo na interpretação de intensidades no infravermelho foi

finalmente removido, estando finalmente de acordo os resultados teóricos e experimentais para o HCN, duas questões importantes ficam no ar. Primeiro, porque será que as funções de onda “quase Hartree-Fock” são inadequadas para descrever o comportamento eletrônico do HCN, embora pareçam suficientemente acuradas para outras moléculas? Em segundo lugar, como explicar de forma quimicamente intuitiva as polaridades mostradas na Fig. 1a?

- ¹R. E. Bruns e B. B. Neto, *Química Nova* 1 (3), 6 (1978).
- ²G. E. Hyde e D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.* 20, 647 (1952).
- ³A. D. McLean e M. Yoshimine, *IBM J. Res. Develop. supp.*, 12, (1968).
- ⁴A. B. M. S. Bassi, *J. Chem. Phys.* 68, 5667 (1978), por exemplo.
- ⁵K. Kim e W. T. King, *J. Chem. Phys.* 71, 1967 (1979).
- ⁶a) R. E. Bruns e B. B. Neto, *J. Chem. Phys.* 68, 847 (1978).
b) B. B. Neto e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 68, 5451 (1978).
c) B. B. Neto e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 71, 5042 (1979).
- ⁷B. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.* 20, 977 (1952).
- ⁸W. T. King, G. B. Mast e P. P. Blanchette, *J. Chem. Phys.* 56, 4440 (1972).
- ⁹a) R. E. Bruns e B. B. Neto, *J. Chem. Phys.* 69, 3374 (1978).
b) B. B. Neto e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 69, 4147 (1978).
- ¹⁰J. E. Gready, G. B. Backsay e N. S. Hush, *Chem. Phys.* 31, 467 (1978).
- ¹¹B. Liu, K. M. Sando, C. S. North, H. B. Friederich e D. M. Chipman, *J. Chem. Phys.* 69, 1425 (1978).