

PREVISÃO DE INTENSIDADES VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO
POR TRANSFERÊNCIA DE TENSORES POLARES ATÔMICOS

Mozart N. Ramos* e Roy E. Bruns

Instituto de Química,
Universidade Estadual de Campinas,
CP 6154 Campinas, S.P., Brasil

(Recebido em 10/2/82)

A medida das intensidades vibracionais no infravermelho, especialmente em fase gasosa, é uma das tarefas mais espinhosas para o espectroscopista experimental. Por isso, acreditamos que métodos para se prever intensidades são sempre bem-vindos. Hoje em dia um número cada vez maior de pesquisadores têm focalizado suas atenções para este problema, em virtude da possibilidade de se conhecer mais acerca da estrutura molecular de espécies existentes apenas no espaço interestelar ou em ambientes inertes às temperaturas criogênicas.

De um modo geral, existem duas aproximações diferentes que são usadas na previsão de intensidades vibracionais no infravermelho. A primeira é relativa aos cálculos de mecânica quântica, especialmente "ab initio"¹; a outra é por transferência de parâmetros de intensidade^{2,3} (parâmetros eletro-óticos² ou tensores polares atômicos³). Neste trabalho usamos transferência de tensores polares atômicos para prever as intensidades do *trans*-difluoroetileno.

O tensor polar atômico foi introduzido por Biarge, Herranz e Morcillo⁴, contudo, algum tempo depois, Person e Newton⁵ deram uma nova roupagem ao formalismo. Neste formalismo cada átomo é representado por um tensor polar, assim:

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \begin{bmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{bmatrix} \quad (1)$$

onde $\underline{P}_X^{(\alpha)}$ é o tensor polar para o átomo α , cujos elementos de matriz representam derivadas do momento dipolar relativas a um sistema de coordenadas cartesianas fixo no espaço. Para uma molécula constituída de n átomos, o tensor polar molecular de dimensão $|3 \times 3n|$ é formado pela justaposição dos n tensores polares atômicos:

$$\underline{P}_X = \underline{P}_X^{(1)} \underline{P}_X^{(2)} \dots \underline{P}_X^{(\alpha)} \dots \underline{P}_X^{(n)} \quad (2)$$

A questão agora é: Como a transferência dos tensores polares atômicos de moléculas já estudadas podem prever as intensidades vibracionais de uma molécula de interesse? Isto é conseguido por uma transformação matricial de coordenadas cartesianas para coordenadas normais nas derivadas do momento dipolar:

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{A} \underline{U} \underline{L} \quad (3)$$

onde \underline{A} , \underline{U} e \underline{L} são as matrizes de transformação⁵ e são intrínsecas à molécula de interesse. Finalmente, as intensidades vibracionais desta molécula são calculadas através dos elementos da matriz \underline{P}_Q pela expressão⁶:

$$A_i = K(\partial \vec{p} / \partial Q_i)^2 \quad (4)$$

onde K é uma constante.

Até o momento não existe um critério bem definido de onde transferir os tensores para a molécula de interesse. Entretanto, acreditamos que entre isômeros a transferência de tensores tenha grandes chances de sucesso, uma vez que envolve o mesmo número e espécies de ligações químicas. Assim, transferimos os tensores polares atômicos do *cis*-C₂H₂F₂⁷ para o *trans*-C₂H₂F₂. Além disto, estes isômeros diferem apenas por uma rotação em torno do eixo C=C e portanto, não há quebra de ligação para passar de um para outro, como no caso do 1,1-C₂H₂F₂ para 1,2-C₂H₂F₂.

Tabela 1 – Intensidades Experimentais e calculadas para o *trans*-C₂H₂F₂ (Km . mol⁻¹).

Espécie	Banda	ν_i , cm ⁻¹	(A _i)exp.	(A _i)calc.	θ^a
A _u	6	873	56,7	40,0	
	7	325	12,7	9,1	
B _u	9	3116	9,5	9,9	127,7°
	10	1274	14,7	6,0	197,7°
	11	1160	217,7	205,1	220,9°
	12	338	1,5	9,1	311,7°

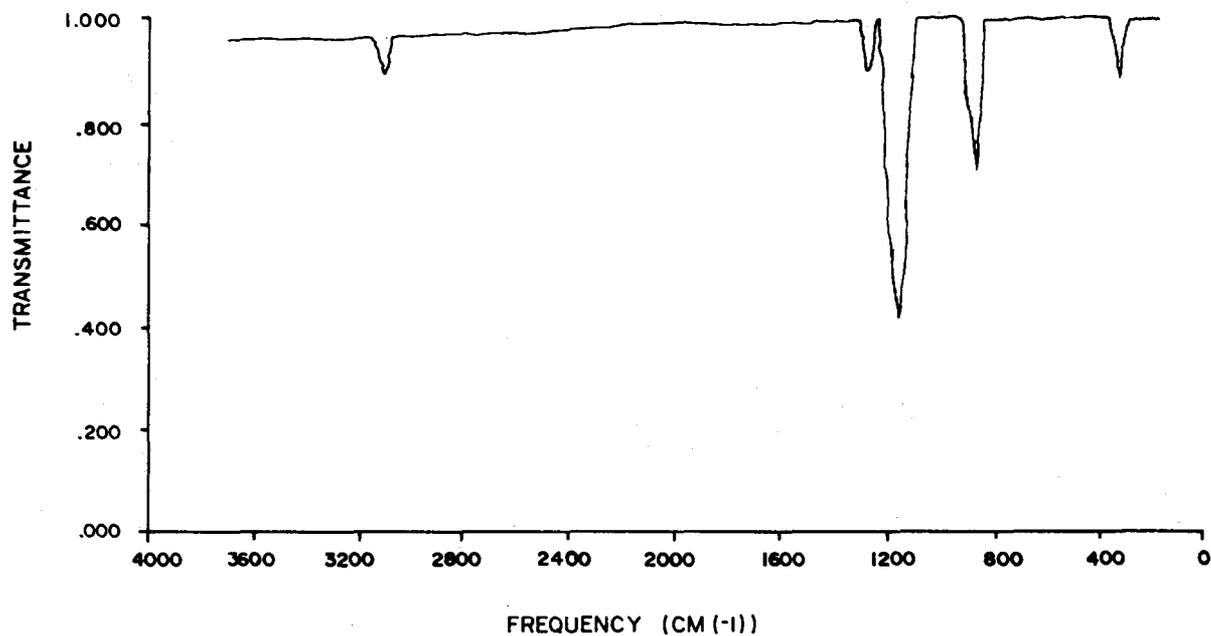
^a $\theta = \frac{(\partial \vec{p} / \partial Q_i)_y}{(\partial \vec{p} / \partial Q_i)_x}$; θ é o ângulo relativo aos movimentos ativos dentro do plano molecular que não possuem derivadas do momento dipolar situadas ao longo dos eixos principais de inércia; i.e. o ângulo entre a direção da derivada do momento dipolar e a direção definida pela ligação C=C.

Na Tabela I mostramos os valores das intensidades experimentais^{7,8} e calculadas por este processo para o *trans*-difluoroetileno. Para um melhor efeito de comparação, os espectros experimental e calculado foram simulados

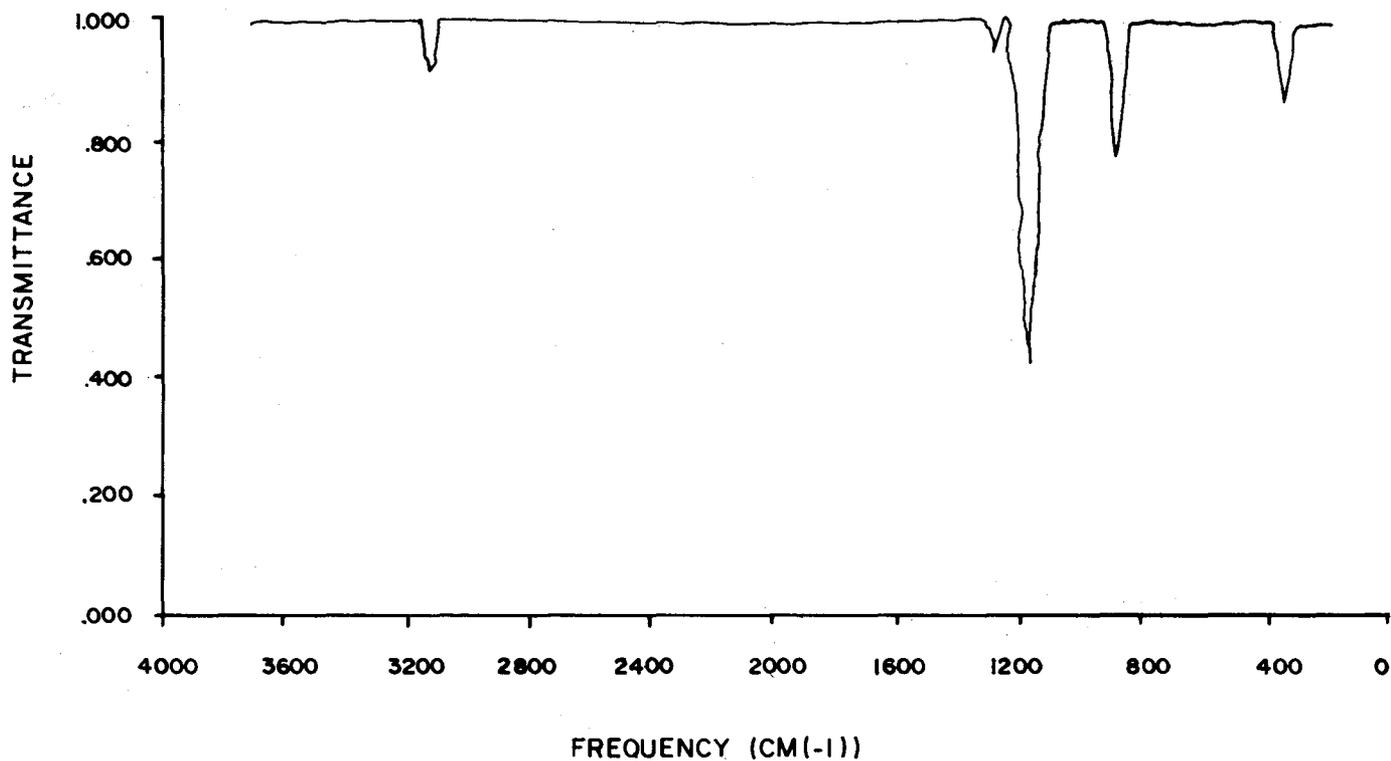
* Endereço permanente: Departamento de Química,
Universidade Federal de Pernambuco,
Recife, PE, Brasil

por um programa computacional que usa uma combinação linear de funções Gaussianas (Fig. 1). Dentro do erro

experimental podemos dizer que os resultados estão em excelente concordância. Isto indica que os tensores polares



(A)



(B)

Figura 1 - Espectros Simulados do *trans*-C₂H₂F₂: (A) experimental e (B) calculado.

atômicos do *cis*-C₂H₂F₂ podem fornecer uma boa estimativa dos sinais e direções dos $\partial p/\partial S_j$ para o *trans*-C₂H₂F₂.

Enfim, apesar da ausência de um critério, a transferência de tensores polares atômicos tem sido bem sucedida e útil em muitos casos. Como já citamos anteriormente, ela pode prever os espectros de moléculas ou fragmentos de moléculas existentes no espaço interestelar que são instáveis ou raros na Terra, e isto, é de grande interesse para os astrofísicos e astroquímicos; pode ainda auxiliar ao químico no que diz respeito à concentração molar aproximada de intermediários de vida curta em certas reações químicas. O grande sucesso da transferência de tensores polares atômicos reside na regra de seleção. Isto porque a regra de seleção prevê a existência de um certo número de fundamentais no espectro de uma molécula, entretanto, muitas vezes elas têm baixas intensidades e que não são observadas experimentalmente. Um exemplo típico do problema é o *cis*-dicloroetileno *d*₀ e *d*₂ onde das 5 bandas ativas previstas pela regra de seleção de espécie A₁ apenas 2 são observadas experimentalmente⁹. Finalmente, não podemos esquecer as dificuldades envolvidas nas

medidas das intensidades em fase gasosa, mesmo para moléculas quimicamente estáveis em temperaturas e pressões padrões.

REFERÊNCIAS

- ¹ A. Komornicki e J. McIver, Jr., *J. Chem. Phys.*, **70**, 2014 (1979); Y. Hamada, M. Tsuboi e H. Umeyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 48 (1980); P. Pulay e W. Meyer, *Mol. Phys.*, **27**, 473 (1974).
- ² L. A. Gribov, M. E. Elyashberg e M. M. Raikhshtat, *J. Mol. Struct.*, **53**, 81 (1979); S. Abbate, M. Gussoni, G. Masetti e G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **67**, 1519 (1977).
- ³ R. E. Bruns, Y. Hase e I. M. Brinn, *J. Phys. Chem.* **84**, 205 (1980); J. H. Newton e W. B. Person, *J. Phys. Chem.* **82**, 226 (1978); B. J. Krohn, W. B. Person e J. Overend, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5091 (1977).
- ⁴ J. F. Biarge, J. Herranz e J. Morcillo, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **57**, 81 (1961).
- ⁵ W. B. Person e J. H. Newton, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1040 (1974).
- ⁶ B. L. Crawford, Jr., *J. Chem. Phys.*, **20**, 977 (1952).
- ⁷ R. O. Kagel, D. L. Powell, J. Overend, M. N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* (1982).
- ⁸ R. O. Kagel, Ph. D. Dissertation, University of Minnesota, USA, 1964.
- ⁹ M. J. Hopper, J. Overend, M. N. Ramos, A. B. M. S. Bassi e R. E. Bruns, *J. Chem. Phys.* (1982).

EDUCAÇÃO

EXPERIÊNCIAS E ANALOGIAS SIMPLES PARA O ENSINO DE CONCEITOS EM QUÍMICA I – PRESSÃO DE VAPOR DE LÍQUIDOS

Dácio Rodney Hartwig

*Departamento de Tecnologia Educacional
Universidade Federal de São Carlos
13.560 – São Carlos – SP*

Romeu Cardozo Rocha Filho e Roque Rodrigues

*Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos
13.560 – São Carlos – SP*

(Recebido em 24/9/81; rev. em 12/4/82)

INTRODUÇÃO

O ensino de química no 2º grau é raramente desenvolvido através de aulas experimentais ou demonstrativas, o que preocupa indistintamente alunos e professores. Os alunos lamentam a ausência de aulas de laboratório¹ e demonstram possuir um nível baixo de conhecimento da química². Os professores, por sua vez³⁻⁵, além de relatarem que a aprendizagem dos alunos é reduzida ou praticamente nula, valorizam muito as aulas experimentais e as reivindicam constantemente, visto que observam que elas produzem os seguintes efeitos: a) maior retenção dos conteúdos correspondentes, pois os alunos ainda os recordam no ano seguinte; b) aumento do interesse dos

alunos em estudar química; c) maior compreensão dos assuntos abordados.

A carência de aulas experimentais no ensino de química do 2º grau é decorrente de diversos fatores⁵. Entre estes, deve-se destacar o fato de que o professor encontra dificuldades para selecionar experimentos simples relacionados com os conteúdos abordados. Tal fato é natural, uma vez que o livro didático é o recurso mais comum no ensino de química do 2º grau, utilizado pelos professores para estudar, sendo que os livros didáticos mais recentes se caracterizam pela ausência de ênfase no aspecto experimental do ensino da química⁶. Daí que o conteúdo da química no 2º grau vem sendo transmitido basicamente através de aulas expositivas. Esta situação do ensino atual de química