

O MODELO AM1 NA PREVISÃO DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

João Carlos Silva Ramos e Eduardo Hollauer*

Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Morro do Valonguinho s/n - 24210-150 - Niterói - RJ.

Sheila Pressentin Cardoso

Escola Técnica Federal de Química (UnED) - Seção de Química - Rua Lúcio Tavares, nº 1045 - 26530-060 - Nilópolis - RJ

Recebido em 7/4/98; aceito em 29/1/99

THE VIBRATION FREQUENCIES PREDICTED BY THE AM1 MODEL. We analyse vibrational frequencies of 168 compounds with the AM1 model concerning its experimentally observed gasous frequencies. Stretching of CH, NH, OH and CO bonds, its related bending frequencies, and the CC frame movements are the studied vibrations. The results show problems with the AM1 vibrational splittings. Often symmetric stretching frequencies, like in CH_3 , CH_2 and NH_3 , appear switched with the corresponding antisymmetrical ones. Among the studied vibrations many stretchings are overestimated, while bendings oscillate around experimental values. Fluorine stretchings, NN, OO, CH, double and triples CC bonds and cyclic hydrocarbon breathing modes are always overestimated while torsions, umbrella modes and OH/SH stretching are, in average, underestimated. Graphical analysis show that compounds with the lowest molecular masses are the ones with the largest difference to the experimental values. From our results it is not possible to fit comfortably the calculated frequencies by a simple linear relationship of the type, $\nu(obs) = a * \nu(AM1)$. Better agreement is obtained when different curves are adjusted for the stretching and bending modes, and when a complete linear function is used. Among our studies the best obtained statistical results are for CH, NH and OH. The conclusions obtained in this work will improve the AM1 calculated frequencies leading to accurate results for these properties.

Keywords: AM1; frequencies; CH; NH; OH; CO; CC frequencies.

INTRODUÇÃO

Há cerca de uma década Dewar¹ et al. afirmavam que “os métodos de cálculo semi-empíricos eram ainda muito lentos para o uso em química”. Naquela oportunidade, cálculos moleculares envolvendo pouco mais de uma dúzia de átomos pesados consumiam apreciável volume de recursos computacionais, sendo realizados apenas em centros de computação. O desenvolvimento computacional das últimas décadas, com melhorias metodológicas, na velocidade dos processadores e, principalmente, pela difusão destes recursos dos centros de computação para os laboratórios, apagou o pessimismo contido nas palavras de Dewar, tornando a modelagem teórica uma ferramenta acessível e essencial na previsão de geometrias, energias termodinâmicas, energias de ativação, análise conformacional, estudo espectroscópico dentre outras propriedades. Um de seus usos mais freqüentes é no cálculo teórico de frequências de vibração, que vem encontrando tamanho sucesso, que alguns autores apontam para o fim da análise de coordenadas normais (ACN), tradicionalmente feita por espectroscopistas da área, e sua progressiva substituição pela atribuição de bandas assistida por cálculos². De fato, algumas revistas especializadas já estão recusando trabalhos restritos a ACN de moléculas simples. Na literatura encontramos amplas revisões do assunto para o modelo *ab initio*³⁻⁶ e também para vários modelos semi-empíricos⁷⁻¹⁰. O uso do modelo AM1 para este fim foi discutido por alguns autores. Healy e Holder⁸ analisaram as frequências AM1 de 42 moléculas orgânicas, enquanto Coolidge et al.⁹ compararam o comportamento dos modelos AM1, PM3, MNDO e MINDO/3 na previsão de frequências em 61 compostos orgânicos e inorgânicos. Fausto¹⁰ analisou o

desempenho dos modelos AM1, PM3 e MNDO no cálculo de frequências em compostos contendo o elemento enxofre.

Nosso trabalho analisou um *ensemble* significativamente maior (168 moléculas) e mais diversificado de moléculas, contendo íons, espécies diatômicas, compostos orgânicos e inorgânicos, para os quais a geometria¹¹ e frequências¹² em fase gasosa fossem conhecidas. Selecionamos compostos dos elementos H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, I e Br, para os quais as parametrizações publicadas são de uso disseminado na literatura, considerando especialmente a aplicação desta metodologia a moléculas de maior peso molecular, não estudadas anteriormente. Os compostos estudados por Healy e Holder⁸ e também por Fausto¹⁰ foram incorporados a nosso estudo. Analisamos nove tipos distintos de vibrações e, tendo em vista as estritas limitações de espaço, não analisamos pontes de hidrogênio, complexos intermoleculares, estados de transição e compostos com elementos cuja parametrização, no modelo AM1, prescinde de orbitais atômicos tais como o lítio, sódio e potássio. Realizamos também uma análise gráfica/estatística das frequências em moléculas poliatômicas, abordagem que julgamos permitir uma discussão mais rica e significativa que a análise caso-a-caso das moléculas modelo.

A TEORIA DO CÁLCULO DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS^{13,14}

As soluções harmônicas para as frequências e as respectivas representações dos modos normais de vibração podem ser obtidos através da mecânica de Lagrange. Neste formalismo constrói-se a Lagrangiana, definida como o excesso de energia cinética em relação a potencial, $L=T-V$, onde a energia potencial, uma função complexa dos 3N deslocamentos cartesianos arbitrários em torno da posição de equilíbrio, $x_i = x_i - x_i^{eq}$, é representada por uma expansão em série de Taylor restrita a segunda ordem, dada por:

E-mail: edu@risc2.rmn.uff.br

$$V(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N}) = V_0 + \sum_i dV/d\xi_i \Delta\xi_i + 1/2 \sum_i \sum_j d^2V/d^2\xi_i \xi_j \Delta\xi_i \Delta\xi_j \quad (1)$$

Adotando como ponto de expansão a geometria de equilíbrio, deve-se reconhecer que a primeira derivada do potencial tem valor nulo, simplificando a representação da energia potencial a dupla soma envolvendo as derivadas segundas do potencial.

A solução deste problema^{13,14} define uma equação de autovalores para as frequências de vibração e seus respectivos autovetores, os modos normais de vibração. Na prática, como estas soluções são obtidas em computadores, as equações devem ser escritas em modo matricial. Assim, na equação 2, os deslocamentos cartesianos de cada átomo, A_i^0 , em um particular modo de vibração constituem o vetor coluna N,

$$H N = M N \Lambda \quad (2)$$

onde M denota a matriz de massas atômicas, H é a matriz de segunda derivadas, denominada de hessiana, e cujos elementos são dados por $d^2V/d\xi_i d\xi_j$. A matriz de autovalores, Λ , cujo quadrado define a frequência angular de vibração. Vale ressaltar que M e Λ são matrizes diagonais. De modo a simplificar esta expressão levando-a a uma forma padrão das equações de autovalores, define-se os deslocamentos cartesianos ponderados por suas massas atômicas, ou coordenadas normais. O *referee* sugere alguns comentários acerca do uso de coordenadas normais. Nela a energia potencial é uma soma de termos de uma única coordenada enquanto a energia cinética é também separável, o que facilita a interpretação e a caracterização das vibrações em um ambiente molecular. A definição destas coordenadas em função dos deslocamentos cartesianos é dada pela eq. 3, i.e.:

$$Q = M^{1/2} N. \quad (3)$$

Representando a equação 2 matricialmente e multiplicando-a à esquerda por $M^{-1/2}$, identifica-se $M^{1/2} N$ à Q obtendo-se a equação final, na forma matematicamente mais adequada ao uso em computadores,

$$M^{-1/2} H M^{-1/2} M^{1/2} N = M^{1/2} N \Lambda$$

$$H^{eff} Q = Q L \quad (4)$$

O procedimento a ser seguido no sentido de obter frequências, consiste em eleger uma metodologia de cálculo da energia do sistema, sendo possível a escolha de métodos empíricos, semi-empíricos e aqueles de caráter *ab initio*. Eleita a metodologia, determinam-se as segundas derivadas, que podem ser calculadas de maneira analítica na segunda derivada, quando existir algoritmo para tal, ou a partir de diferença finita da primeira derivada analítica, ou ainda totalmente numérico em segunda derivada. Dependendo da forma de cálculo observam-se diferenças de até 20 cm^{-1} nos resultados, que tendem a aumentar com o tamanho da molécula. Definida a matriz Hessiana deve-se dividir todo elemento ij desta matriz por $\{m_i m_j\}^{1/2}$, a raiz quadrada do produto de suas massas atômicas, e então diagonalizar a matriz H^{eff} , obtendo-se as frequências e modo normais de vibração. É interessante observar que este procedimento é comum a todas as metodologias de modo que muitos dos comentários aqui apresentados sobre os erros da aproximação harmônica estarão presentes também com o uso de metodologias alternativas.

No processo de diagonalização é proveitoso tirar partido da simetria^{15,16}, transformando as equações acima para o espaço dos deslocamentos adaptados por simetria, onde pode ocorrer a diagonalização da matriz H^{eff} nos diferentes blocos de simetria. Este processo leva a ganhos proporcionais a terceira potência do número de átomos no sistema. Adicionalmente, a simetria também pode ser empregada em etapas prévias tais como no cálculo da matriz hessiana ou no ciclo SCF. Ao final

do processo, os modos normais expressos em função dos deslocamentos atômicos são obtidos por uma retro-transformação^{10,11} ao espaço original.

A matriz H^{eff} , simétrica de dimensão 3N, dá origem a igual número de modos normais, dos quais seis (ou cinco no caso de moléculas lineares) são representações das três translações e três (duas) rotações do sistema. Suas frequências são necessariamente nulas mas, devido a inconsistências no potencial, os valores obtidos são, em geral, pequenos e não-nulos. A teoria de grupo pode ser utilizada para identificar estas frequências e corrigir as inconsistências no potencial. Utilizando-se uma representação para as translações e rotações, é possível realizar uma transformação de base para um espaço onde estas coordenadas sejam perfeitamente definidas. Lá zeram-se suas contribuições à matriz de energia potencial e realiza-se uma transformação reversa ao espaço original. Normalmente este procedimento anula as frequências de translação e rotação afetando as demais por alguns poucos centímetros. As demais frequências são genuínas frequências de vibração do sistema, sendo todas positivas no caso de moléculas estáveis, e exibindo frequências negativas em pontos críticos como nos estados de transição.

Deve-se tecer algumas considerações com respeito as frequências calculadas por este método. Os níveis de energia para o potencial de Morse, no caso de momento angular molecular nulo, resultam da contribuição de dois termos apresentados na equação 5 a seguir:

$$E_n = h\nu_e(n + 1/2) - h\nu_e x_e(n + 1/2)^2 \quad (5)$$

que leva a seguinte expressão para as energias de excitação fundamentais ($D_n=1$),

$$\nu_e^{exp}(n \rightarrow n+1) = \nu_e - 2 \nu_e x_e(n + 1) \quad (6)$$

O primeiro termo é dito harmônico, pois está relacionado as segundas derivadas do potencial, e se constitui na contribuição dominante em pequenos números quânticos. O segundo, originado das derivadas em maior ordem, é dito anarmônico e dá contribuição negativa, respondendo por até 15% das frequências de vibração. Destes, apenas o primeiro deve ser comparado aos resultados oriundos da aproximação harmônica e assim, justifica-se, em parte, o fato das frequências de estiramento calculadas por quase todos os métodos⁶, p. ex. MNDO, PM3, DFT, *ab initio* e também as do AM1, em exibirem valores superestimados. Para as frequências de deformação e torsão, a aplicação destes argumentos é menos confiável, haja visto o caráter estendido desta vibração. Particularmente em moléculas com elementos leves, a contribuição anarmônica tende a ser elevada, o que deve ser considerado na comparação de frequências experimentais às calculadas no contexto da aproximação harmônica.

A Tabela 1 discrimina as frequências experimentais, suas contribuições harmônicas e anarmônicas, e os resultados calculados com o modelo AM1 em nível HF e também empregando o método AM1-CI. Nestes cálculos excitações simples e duplas foram realizadas dos 2 orbitais de valência mais externa para os primeiros 3 orbitais desocupados. Recomendamos a leitura do artigo de Duncan²⁸ que revisa os métodos de medida experimental das constantes de anarmonicidades.

Outro aspecto presente na Tabela 1 está ligado ao problema da dissociação Hartree-Fock em moléculas homonucleares. Neste tipo de sistema sabe-se que a solução RHF exhibe uma função de onda na dissociação molecular que arbitrariamente impõe o mesmo peso para configurações iônicas e covalentes. Este erro acarreta frequências superestimadas em todas as metodologias baseadas em um único determinante, e o modelo AM1 também está sujeito a este tipo de erro. Em moléculas heteronucleares este problema, que é inerente a simetria molecular no modelo RHF, é atenuado.

Para moléculas de caráter geral os resultados mostram-se mui-

Tabela 1. Frequências vibracionais experimentais, harmônicas e calculadas pelo modelo AM1 para moléculas diatômicas homonucleares. Os resultados empregam os isótopos mais abundantes.

Molécula	ν^{exp}	Frequências (cm^{-1})			
		AM1	CI	harmônica ²²	anarmônica ²²
H ₂	4160	4341	4276	4395	118
H ₂ ⁺	2173	2260		2297	62
B ₂	1033	1132	1089	1051	9
C ₂	1618	2143	1998	1641	12
N ₂	2331	2743	2573	2360	14
N ₂ ⁺	2175	2678	2558	2207	16
O ₂	1556	2096	1987	1580	12
O ₂ ⁺	1843	2234	2066	1877	17
O ₂ ⁻	1071	1924	1842	1097	13
O ₂ ⁻²	768	1521	1428	794	13
F ₂	891	1365	1246	-	-
F ₂ ⁻	443	1061	-	475	16
Si ₂	750	851	334	-	-
P ₂	751	999	925	775	12
Cl ₂	556	788	750	565	4
Cl ₂ ⁻	211	351	-	247	18
Br ₂	321	413	377	323	1
Br ₂ ⁺	322	451	451	360	19
I ₂	213	255	222	215	0,6
I ₂ ⁺	196	261	261	238	21
I ₂ ⁻	75	188	-	115	22

to dependentes do modelo utilizado e, nos cálculos *ab initio*, do método de tratamento da energia de correlação, da base empregada, tipo de vibração e *ensemble* de moléculas estudadas. Apesar destas dificuldades, os valores obtidos por um particular método são reprodutíveis em uma família de moléculas, o que disseminou o comportamento de escalonar as frequências de vibração, $f(\text{AM1}) = a f(\text{exp})$, onde o fator a depende destas características (método, base, vibração) de cálculo. As frequências de vibração escalonadas são utilizadas na atribuição de diferentes sistemas moleculares.

Freqüentemente a literatura tem chamado a atenção quanto ao papel da geometria na qual o cálculo de frequências é realizado³⁻⁵. Normalmente as frequências podem exibir variações da ordem de 60 cm^{-1} para geometrias que diferem por apenas 0,005 Å nos estiramentos, e até 25 cm^{-1} em deformações angulares de 0,5°. Em nosso trabalho realizamos o cálculo desta propriedade nas geometrias de menor energia.

Neste artigo não discutiremos os efeitos de anarmonicidade, nem tampouco as características de cada metodologia empregada. Estas poderão ser analisadas em referências específicas e artigos de revisão que fogem ao escopo do presente trabalho^{1,3-7}. A análise dos resultados AM1 para as frequências vibracionais será realizada numa perspectiva utilitarista (prática) desta metodologia visando assistir a atribuição de bandas em laboratório. Quando não existir indicações específicas quanto a origem dos resultados experimentais, deve-se creditar ao artigo de Harmony¹¹ et al. a compilação de geometrias experimentais determinadas por espectroscopia de micro-ondas, e ao artigo de Shimanouchi¹² para a compilação crítica de frequências vibracionais de infravermelho e Raman. Os artigos de Duncan^{26,28} e Strey²⁷ também foram consultados quanto a frequências harmônicas experimentais. Todos os cálculos AM1 foram reproduzidos em nosso laboratório.

RESULTADOS

Moléculas Diatômicas

As moléculas diatômicas servem como referência na análise de estiramentos no modelo AM1. A Tabela 1 apresenta os resul-

tados teóricos e as respectivas decomposições para frequências harmônica e anarmônica experimentais. Em todas as moléculas homonucleares analisadas os resultados teóricos superestimam as frequências experimentais de vibração. Dentre estas, o nitrogênio, oxigênio e flúor molecular são as que exibem os maiores desvios, com erros em torno de 400-500 cm^{-1} . A molécula de N₂ é curiosa pois, apesar do modelo AM1 exibir distâncias e calores de formação em razoável concordância com os resultados experimentais, suas frequências são largamente superestimadas sugerindo que o erro de dissociação homolítica seja parcialmente responsável por este comportamento. Em compostos tais como diimida, hidrazina, ácido hidrazóico e sais de diazônio, as frequências das ligações duplas/triplas NN estão igualmente superestimadas, indicando uma leve tendência ($\cong 18\%$) do modelo AM1 em superestimar a força das ligações NN. Dewar reconhece problemas no uso dos modelos AM1 e MNDO^{1,17} no estudo de moléculas diatômicas, particularmente no oxigênio molecular. De fato, dentre os semi-empíricos PM3, MNDO e AM1, o último apresenta o pior resultado na previsão da geometria do oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e ozônio. As distâncias de ligação OO geradas são, via de regra, sempre menores que as observadas, aconselhando prudência no uso do modelo AM1 nestes sistemas. Também observa-se que as frequências calculadas para íons do oxigênio molecular são superestimadas, com o erro aumentando com a carga molecular. Outro problema patológico do modelo AM1 está ligado ao elemento flúor. Na molécula diatômica as frequências e calores de formação são calculados com grande erro. Curiosamente a distância de ligação calculada não segue este padrão, sendo superestimada por apenas 0,015 Å. Outras moléculas diatômicas halogênicas mostram distâncias de ligação subestimadas por 0,068 (Cl) e 0,099 (Br). No tocante as frequências vibracionais, a molécula de flúor é a que apresenta o maior erro que, como no oxigênio, cresce com a carga molecular. Este fator sugere uma dificuldade do modelo AM1 em descrever sistemas com cargas excessivamente concentradas, exibindo uma resposta mais reprodutível em sistemas moleculares de tamanho médio-grande. Outro fato a reforçar esta interpretação, é a diminuição no erro percentual ao longo da série F₂/Cl₂/Br₂/I₂.

Alguns resultados da Tabela 1 merecem comentários. Para o hidrogênio molecular os resultados são bons, muito embora a distância de ligação seja fortemente subestimada. Os resultados CI geram valores menores por cerca de $\cong 100-200 \text{ cm}^{-1}$, sendo uma medida da importância da energia de correlação estática na propriedade calculada.

A Tabela 2 exibe as frequências vibracionais calculadas pelo modelo AM1 e os valores experimentais para moléculas heteronucleares. Neste caso, frequências calculadas para moléculas heteronucleares com alto caráter polar (OH, HCl²⁸, HBr e BCl) são nitidamente subestimadas, consequência das contribuições iônicas que, neste caso, são bem descritas no modelo HF. O emprego de interações de configuração diminui as frequências, sem contudo alterá-las significativamente.

Compostos Binários

Os compostos binários fornecem um rico conjunto de informações envolvendo estiramentos, deformações angulares dentre outros movimentos. A sua análise é fundamental pois torna clara a contribuição do ambiente molecular sobre as vibrações analisadas. Estudamos compostos de pequeno e médio tamanho molecular analisando aspectos finos das frequências vibracionais calculadas pelo modelo AM1.

Carbono e Hidrogênio

Nos compostos binários de carbono e hidrogênio, o comportamento do modelo AM1 é sistematicamente superestimado no tocante a estiramentos e flutua no cálculo de deformações

Tabela 2. Frequências vibracionais experimentais, harmônicas e calculadas pelo modelo AM1 para moléculas diatômicas heteronucleares.

Molécula	ν^{exp}	Frequências (cm^{-1})			
		AM1	CI	harmônica ²²	anarmônica ²²
HB	2366	3085	3027	2464	49
HC	2861	3031	2935	2989	64
HN	3300	3496	3371	-	-
HO	3735	3616	3526	3901	83
HF	3958	4459	4364	4139	90
HA1	1682	1911	1841	1740	29
HSi	2042	2235	2166	2114	36
HP	2380	2475	2399	-	-
HCl	2886	2658	2539	2989	52
HBr	2559	2438	2304	2650	45
HI	2230	2462	2305	2310	40
BO	1885	2078	2061	1909	12
BF	1377	1920	1938	1400	11
BCl	839	690	693	849	5
BBr	684	796	795	690	3
CO	2143	2267	2203	2170	13
CN	2069	2397	2282	2095	13
CP	1240	1504	1434	1254	7
CCI	846	977	974	848	1
NO	1876	2420	2304	1904	14
NS	1220	1241	1154	1236	8
NP	1337	1652	1546	1351	7
NAS	1068	1149	1043	1078	5
NBr	693	891	849	703	5
NSb	942	1365	1288	954	6
OS	1124	1036	966	1136	6
OCl	780	945	892	-	-
OBBr	713	925	865	-	-
OI	687	961	874	-	-

angulares e, principalmente, torsões. O metano²⁷, dentre todos, é aquele que exhibe os maiores problemas em relação as frequências previstas. Neste sistema observa-se uma importante inversão entre os estiramentos de simetria a_1/f_2 e os resultados experimentais. Os desdobramentos observados para as deformações angulares e/f também parecem ser afetadas por estes erros, pois o valor calculado, 31 cm^{-1} , difere drasticamente do resultado observado, 228 cm^{-1} . Comparando-se as frequências na série metano, eteno, etano, aleno e acetileno, o hamiltoniano AM1 reproduz corretamente os deslocamentos de 3497 a 3019 cm^{-1} no estiramento CH e de 2011 a 1247 cm^{-1} no estiramento CC. Os erros situam-se na faixa de 0-10%, sendo sempre superestimados e maiores para as ligações CC de caráter simples.

Uma análise do desdobramento das frequências de estiramento CH em outros membros da série, mostra uma tendência sistemática do modelo AM1 em exibir estiramentos simétricos com frequências maiores que os correspondentes anti-simétricos, em flagrante discordância com os resultados experimentais. Healy e Holder⁸ chamaram atenção para esta inversão nos estiramentos CH_2 . A título de comparação deve-se registrar que o modelo MINDO/3, parece prever melhor estes desdobramentos, muito embora tenha sido pouco empregado com esta finalidade. O cálculo *ab initio* RHF/6-31G* gera resultados parcialmente corretos para o eteno³ e em perfeita ordem em nível MP2/6-31G*. As frequências estão superestimadas por 10% no caso RHF e 7% no caso MP2. O caso do etano³ é particularmente ilustrativo, pois sequer o cálculo MP2/6-31G* é capaz de gerar a ordenação correta. Assim, deve-se reconhecer o problema dos desdobramentos vibracionais como uma dificuldade de cálculo comum a outros modelos.

No tocante as deformações angulares, registra-se o maior erro percentual para os movimentos de torsão, sempre subestimados por cerca de 16-30% em valor percentual. Isto deve ser creditado a um defeito patológico do modelo AM1 que é a subestimação de barreiras torcionais. Dewar¹, em seu artigo original, calculou barreiras de rotação/inversão para cerca de onze compostos tendo o modelo AM1 subestimado nove destes. Dos Santos et al¹⁸, realizou uma cuidadosa revisão das barreiras de rotação interna em cerca de 85 compostos orgânicos tendo identificado previsões subestimadas em todos os compostos estudados! Fabian¹⁹ analisou conformações ligadas a rotação em torno de ligações simples observando que o modelo AM1 não consegue prever sequer as conformações mais estáveis em compostos simples. Este autor também analisou resultados AM1 para 60 compostos conjugados com equilíbrio E/Z e suas conformações mais estáveis tendo determinado que o modelo AM1, sistematicamente, subestima as diferenças de energia, muito embora tenha um comportamento correto no tocante a caracterização das geometrias de melhor energia. Os modelos MNDO, MINDO/3 e PM3 exibem comportamento similar. Os resultados parecem indicar que para frequências de torsão, os cálculos *ab initio* ou campos de força são mais confiáveis que os modelos semi-empíricos.

Para as frequências CC observa-se um erro decrescente conforme o aumento da insaturação em moléculas simples, ou seja, $\Delta(\text{simples}) > \Delta(\text{dupla}) > \Delta(\text{tripla})$. O acetileno exhibe uma frequência CC superestimada por apenas 8%, enquanto no etano a superestimativa é de 30%! Entretanto, com o aumento no tamanho da cadeia carbônica, estes erros alteram o seu padrão, de modo que em compostos de maior peso molecular, as ligações CC duplas são aquelas com os maiores erros médios, sempre na faixa de 12%. Este resultado se confirma no estudo de Ohno²⁵ sobre o espectro de infravermelho do coroneno onde o método AM1 foi considerado aquele de pior desempenho quando comparado ao PM3 e cálculos *ab initio* com bases STO-3G e 4-31G. Este padrão de erro parece ter sido herdado do MNDO, onde as ligações duplas possuíam calor de formação (ΔH_f) com valores muito negativos. Este erro foi atenuado no AM1 onde os calores de formação são 40% menores em relação ao MNDO. Também o MINDO/3 erra conforme o grau de saturação, com frequências de ligações CC triplas fortemente superestimadas. Um composto teste, o dicianodiacetileno (C_6N_2), é ilustrativo pois quase todas as frequências de vibração envolvem modos insaturados que são superestimados por valores não menores que 20%. Estes dados confirmam o crescimento do erro com o aumento no grau de insaturação, sugerindo um leve desbalanceamento do modelo AM1, no tratamento das ligações simples/duplas e triplas.

Nos sistemas cíclicos, grande parte das frequências são superestimadas por valores próximos aos encontrados para os compostos acíclicos. Entretanto, a frequência do "modo de respiração" é superestimada por cerca de 27% no ciclo-butano, 12% no benzeno, 45% na anilina²⁰, exibindo valores similares em outros hidrocarbonetos cíclicos. Tal efeito também é observado no MINDO/3 que apresenta um erro inversamente proporcional ao tamanho do anel, com o ciclo-propano apresentando um erro de 500 cm^{-1} , o ciclo-pentano 30 cm^{-1} e ciclo-hexano 14 cm^{-1} . De fato, comparando os valores de ΔH_f de alguns sistemas cíclicos, observa-se que muitos exibem calores de formação sistematicamente maiores no modelo AM1 que nos modelos PM3 ou MNDO. Dentre eles citaríamos o ciclo-propeno, ciclo-propano, ciclo-buteno, fulveno e ciclo-hexano. O biciclobuteno é um caso especial, pois o erro do modelo AM1 é o dobro dos demais, superestimando o ΔH_f por 50% do valor final para esta propriedade. No caso de hidrocarbonetos cíclicos saturados, este erro é normal para o modelo AM1. Assim deve-se interpretar a superestimativa das frequências do modo de respiração como característica desta família de compostos. Coolidge et al⁹, verificou que as frequências nos anéis também são superestimadas nos modelos PM3 e MINDO/3, e que nos modelos AM1 e

MNDO, esta superestimativa é maior, fazendo com que este seja considerado um dos piores desempenhos do modelo AM1.

Oxigênio e Hidrogênio

O menor membro desta família é o radical hidroxila cuja frequência é subestimada no modelo AM1. Na água, apesar do bom resultado para as frequências de estiramento, a deformação angular é fortemente superestimada (19%). Embora as frequências assimétricas apareçam com frequências maiores que as correspondentes simétricas, o desdobramento destas bandas é errático.

O erro encontrado para os estiramentos OH no peróxido de hidrogênio segue os mesmos padrões encontrados na água, com os estiramentos levemente subestimados e deformação angular fortemente superestimada (28%). A frequência de estiramento OO simples é intensamente superestimada por cerca de 60%.

Ao analisarmos o comportamento de compostos similares com o enxofre e hidrogênio, observaremos que o modelo AM1 gera frequências SH e CS menores que as correspondentes OH e CO. Fausto¹⁰, estudando compostos contendo o elemento enxofre, concluiu que os modelos AM1 e PM3 subestimam as frequências SH, enquanto no modelo MNDO, o melhor resultado encontrado, a mesma é superestimada. Já as frequências CS são calculadas de forma superestimada nos três modelos, com o PM3 apresentando o melhor resultado. Esforços deverão ser realizados no estudo dos elementos do segundo período, para os quais a qualidade dos resultados para frequências vibracionais é menos confiável.

Nitrogênio e Hidrogênio

A primeira espécie desta família, a amônia, apresenta uma freqüente anomalia nos cálculos dos estiramentos AM1. Nele, as frequências de estiramento NH simétrico e anti-simétrico possuem valores invertidos²⁶. Os modos de deformação angular, embora exibindo uma ordem correta de frequências, são muito superestimados, particularmente o modo de inversão que apresenta um valor 20% maior que o resultado experimental. Considerando-se que a tendência normal em movimentos de deformação angular é de subestimativa no modelo AM1, deve-se mencionar esta irregularidade. A barreira de inversão calculada para a amônia possui valor de 4,24 Kcal/mol contra o resultado experimental^{22,29} de 5,79 Kcal/mol. Na anilina o resultado é o oposto pois o método AM1 prevê um resultado maior que o dobro do resultado experimental da barreira de inversão²³. Deve-se comentar que o cálculo RHF/6-31G sequer é capaz de prever o grupo amino não-planar e que os "métodos PM3 e MNDO geram resultados ainda piores"^{20,24}. A comparação dos resultados com o modelo PM3 mostra que este último prevê corretamente o desdobramento nos modos de estiramento da

amônia (3662 e e 3460 a₁). No caso dos estiramentos NH os cálculos *ab initio* MP2/6-31G** preveem as frequências acuradamente, com seus desdobramentos (3504; 3659) levemente maiores que o dos resultados experimentais (3337; 3444). Com o emprego de resultados experimentais harmônicos a concordância é ainda melhor em relação aos cálculos MP2/6-31G**.

O ácido hidrazóico (HNNN) exibe forte superestimativa tanto para o estiramento NN tripla (19%) como na ligação simples (31,1%). A análise da família constituída pela amônia, diimida, ácido hidrazóico, hidrazina e dicianogênio torna evidente que o método AM1 superestima as frequências na ordem $\Delta\nu(\text{simples}) > \Delta\nu(\text{dupla}) > \Delta\nu(\text{tripla})$.

Uma molécula relacionada a esta família, a fosfina (PH₃), possui frequências calculadas em razoável concordância com os resultados experimentais. A geometria mostra distâncias de ligação PH um pouco menores e ângulos HPH bem maiores. Os defeitos discutidos no caso da amônia mostram-se mais atenuados, e o desdobramento também é invertido na fosfina. O modo guarda-chuva, ao contrário da amônia, é bem descrito nesta molécula. Coolidge⁹ sugere que o modelo AM1 superestime fortemente esta ligação. Infelizmente o *ensemble* analisado contém apenas quatro moléculas. Claramente é necessário analisar conjuntos mais representativos.

Moléculas poliatômicas

Discutiremos nesta seção frequências de vibração de interesse espectrocópico, analisando seu comportamento em uma molécula complexa. Dado o grande número de frequências estudadas, realizaremos uma análise gráfica das frequências AM1 contra os resultados experimentais. Julgamos que os resultados assim obtidos, coeficientes angulares, linear e de correlação, permitam uma análise mais significativa que a discussão caso-a-caso das moléculas estudadas. Apresentaremos na Tabela 3 o número de compostos e vibrações analisadas em cada caso, assim como os resultados para coeficientes angulares, linear, e de correlação para o ajuste dos resultados calculados e experimentais na forma:

$$f(\text{AM1}) = a f(\text{exp}) + b \quad (7)$$

em nove tipos de vibração molecular. Adicionalmente, para efeito de comparação entre os resultados e as frequências experimentalmente determinadas, realizaremos o cálculo do desvio percentual médio, formalmente definido pela fórmula 8, e o desvio percentual médio corrigido entre os resultados experimentais e os resultados de nosso ajuste de dados, eq. 9.

$$\% \text{erro} = 100/N \sum_i \text{ABS}(f_i(\text{exp}) - f_i(\text{AM1}))/f_i(\text{exp}) \quad (8)$$

$$\% \text{corr.} = 100/N \sum_i \text{ABS}(f_i(\text{exp}) - a f_i(\text{exp}) - b)/f_i(\text{exp}) \quad (9)$$

Tabela 3. Coeficiente angular (a), linear (b), de correlação (r), número de frequências consideradas, número de moléculas analisadas e o erro percentual das frequências analisadas. Entre parenteses o erro corrigido.

	a	b (cm ⁻¹)	r	n. vibs.	n. mol.	erro % (% corr.)
<i>Estiramento</i>						
CH	0,764	840,2	0,793	195	64	4,22 (1,86)
NH	0,689	1099,0	0,793	22	15	2,61 (1,83)
CC	1,073	51,5	0,978	114	46	13,97 (6,62)
CO	0,840	553,5	0,975	22	20	15,70 (3,31)
<i>Def. ang.</i>						
HGX	0,871	169,3	0,954	277	58	8,04 (7,05)
HGX	1,049	27,45	0,933	29	15	14,8 (12,3)
XOH ^a	0,856	359,8	0,992	30	19	9,04 (4,29)
XCO	0,911	61,3	0,682	19	11	11,64 (11,04)

^a Este caso apresenta uma única reta contendo os estiramentos e deformações angulares.

Enquanto a primeira variável indica o erro percentual decorrente do uso direto do modelo AM1, a segunda relata o erro percentual modificado segundo este trabalho.

Carbono e Hidrogênio

O modelo AM1 prevê corretamente o deslocamento na frequência de vibração do estiramento CH em ambientes químicos tão diversos quanto o metano, clorofórmio, benzeno ou acetileno. Contudo, deve-se reconhecer que os erros observados são muito sensíveis a presença de ligações/átomos vizinhos, bem como ao próprio tamanho molecular. A família de compostos incluindo o formaldeído, H_2CCO e trans-glioxal mostra desdobramentos invertidos e erros que diminuem com o aumento da cadeia carbônica. Observam-se grandes regularidades em famílias de compostos onde um átomo ligado ao carbono de origem é substituído sem que haja alteração na hibridação e/ou ambiente químico, tal como ilustra o comportamento da vibração CH na família CH_3F , CH_3Cl e CH_3Br . Nesta família, os erros no estiramento CH possuem valores bem próximos (5,31; 6,18; 6,39) e comportamento similar também ocorre na família do clorofórmio, fluorofórmio e bromofórmio. Por outro lado, quando há uma significativa mudança no ambiente químico, os erros apresentam maior variação, tal como observado no $H_2C=NH$, para o qual a vibração CH_2 é largamente superestimada (11%), na acetonitrila onde o erro vale 6,2% e no metanol no qual o erro situa-se entre 3,2 e 8,1%. Na metil-amina (CH_3NH_2) o erro cresce a 6,3/10,5%, mostrando que os grupamentos amino levam o modelo AM1 a superestimar as frequências CH contíguas.

A Figura 1 apresenta a análise gráfica de 195 frequências de estiramento CH em 64 compostos, lançadas contra as frequências experimentais. A reta média é definida por um coeficiente angular (a) de 0,764, um coeficiente linear (b) de $840,2\text{ cm}^{-1}$ e coeficiente de correlação (r) de valor igual a 0,793. Os resultados mostram que o procedimento largamente seguido pela comunidade, que adota escalonamento linear simples, não é o que oferece o melhor resultado quando analisado com um grande número de frequências. Nossos resultados mostram que o melhor ajuste ocorre quando o coeficiente linear tem um grande valor ($840,2\text{ cm}^{-1}$) no caso das frequências de estiramento CH e, via de regra, observaremos comportamento semelhante em outros estiramentos. Conclusões similares foram apontadas por Dewar em seu trabalho sobre as frequências de vibração no modelo MINDO/3. Em linhas gerais confirma-se a tendência do modelo AM1 em superestimar levemente os estiramentos CH mas deve-se registrar que, dentre as frequências estudadas, esta e o estiramento NH foram aquelas com melhores resultados obtidos segundo o critério do erro percentual médio e erro corrigido percentual médio. A figura 1 apresenta a sua direita um cluster de frequências superestimadas para ligações CH acetilênicas além de algumas espécies distanciadas da melhor reta, correspondendo a compostos de pequena massa molecular. Este último dado confirma nossa conclusão de que o modelo AM1 tende a comportar-se melhor em compostos de grande massa molecular. Citamos como exemplo o radical HCF que se destaca como o ponto de menor frequência calculada, além do 3-cloro-propino, 3-bromo-propino, eteno, metano, metil-amina, formaldeído e o propeno.

O trabalho de Coolidge⁹ et al. mostra que os modelos semi-empíricos superestimam as frequências de estiramento CH, com os modelos AM1 e PM3 apresentando os melhores resultados com erros de, respectivamente, 4,7 e 3,4%, enquanto no MNDO e MINDO/3 os erros médios valem de 11,2 e 15,1%. A análise das frequências vibracionais da anilina realizada por Castellá-Ventura²⁰ com modelos semi-empíricos e *ab initio*, revela que os métodos semi-empíricos apresentam uma melhora na ordem MNDO, AM1 e PM3. Os

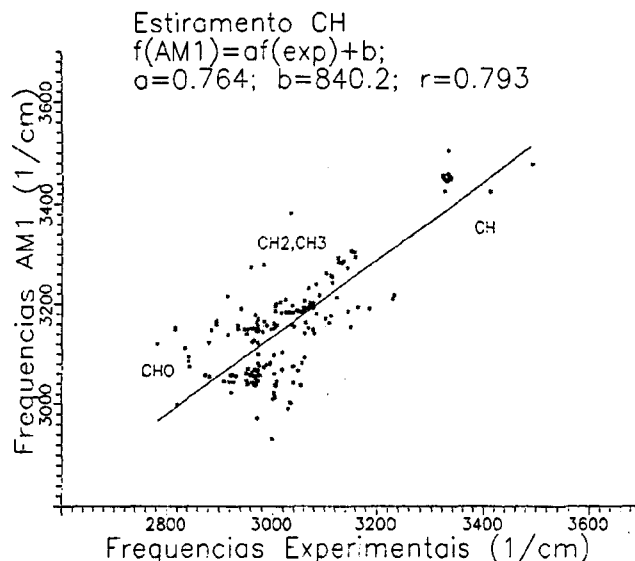


Figura 1. Gráfico das frequências de estiramento CH previstas pelo modelo AM1 contra as frequências experimentais. A melhor reta é definida por $n(AM1) = 0,764 * n(EXP) + 840,2$, com coeficiente de correlação (r) igual a 0,793.

resultados AM1 mostraram-se melhores que os respectivos *ab initio*, que quando empregam bases double-zeta preveem o grupo amino planar!, em flagrante desacordo com os resultados experimentais. O emprego de bases 6-31G* corrige este problema.

A Figura 2 apresenta 277 frequências relacionadas a deformações angulares do tipo *wagging*, *rocking* e *torsões CHX* em 58 compostos. A figura ilustra algumas diferenças marcantes entre as deformações angulares e os correspondentes estiramentos, reproduzidos na parte superior direita do gráfico. Enquanto os estiramentos respondem por uma região de 600 cm^{-1} , as deformações respondem por uma região espectral cerca de duas vezes maior, além do fato de que a energia de deformações serem naturalmente menores, o que acarreta vibrações estendidas e sensíveis ao ambiente molecular. Assim a previsão destas frequências tende a ser mais difícil e irregular. Healy e Holder⁸ creditam este notório mal comportamento à falta de flexibilidade do modelo NDDO/ZDO na descrição das interações 1,3. A Figura 2 mostra a melhor reta para este conjunto de pontos com um coeficiente de correlação igual a 0,954. O maior valor obtido para o coeficiente angular nos movimentos de deformação mostra que o modelo AM1 é mais sensível a variações nas frequências de deformação angular que nos estiramentos CH. Já os coeficientes de correlação sugeririam que os valores dos desvios padrões, significativamente mais próximos da unidade mostram que as frequências de deformação angular HCX são estatisticamente melhor descritas por um ajuste linear que os estiramentos. Entretanto, este resultado pode ser creditado a estrutura de *cluster* encontrada para os estiramentos, quando comparado ao amplo espectro existente nas deformações angulares. Os pontos mais claramente fora da reta média correspondem, assim como no gráfico do estiramento, a sistemas de pequeno tamanho molecular.

Healy e Holder⁸ analisando o comportamento do modelo AM1 no cálculo das frequências de 42 compostos orgânicos, calcularam como sendo de 13,7% o erro na previsão dos estiramentos, 7,9% o erro de deformações como *wagging*, *twistings*, *rockings* e *scissors* e de 19,1% o erro de deformações angulares simples. Os nossos resultados apontam para um erro significativamente menor para os estiramentos, 4,2%, e deformações 8,0%.

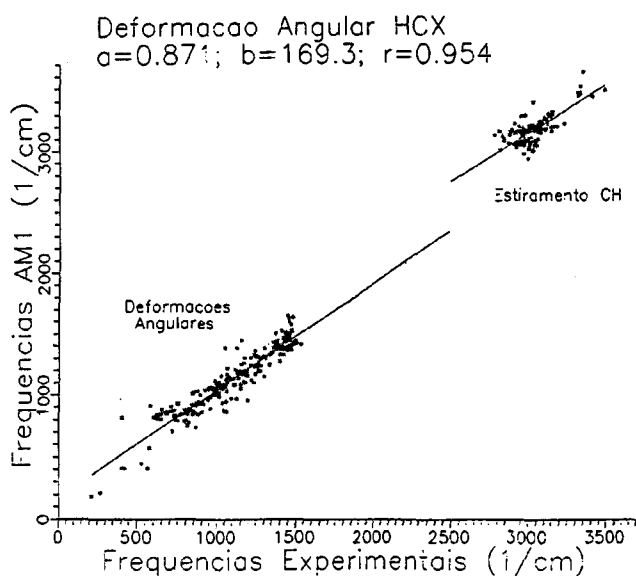


Figura 2. Gráfico das frequências de estiramento e deformações CH previstas pelo modelo AM1 contra as frequências experimentais. A melhor reta para as deformações é definida por $n(\text{AM1}) = 0,871 * n(\text{EXP}) + 169,3$ e coeficiente de correlação (r) igual a 0,954.

Vibrações do Esqueleto CC

Analisamos o estiramento CC em 46 compostos incluindo hidrocarbonetos alifáticos e cíclicos. A Figura 3 apresenta as frequências calculadas e os respectivos resultados experimentais. Observa-se excelente concordância tanto para ligações simples quanto para duplas e/ou triplas. Os resultados apontam para uma relação linear cujos coeficientes angular e linear valem respectivamente 1,07 e $51,5 \text{ cm}^{-1}$ e com um excelente valor para o coeficiente de correlação (0,977). Considerando-se que a região espectral abrange 1800 cm^{-1} , uma das maiores em nosso estudo, e o excelente erro percentual corrigido, deve-se atestar a boa qualidade dos resultados AM1 quanto a previsão de frequências de estiramentos CC.

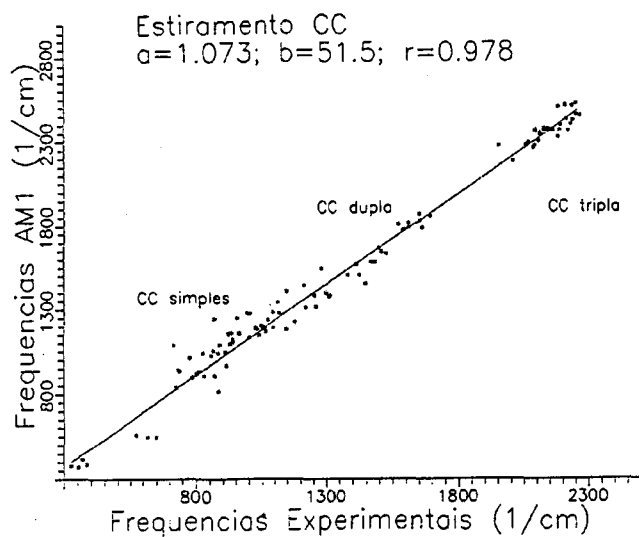


Figura 3. Gráfico das frequências de estiramento CC previstas pelo modelo AM1 contra as frequências experimentais. A melhor reta é definida por $n(\text{AM1}) = 1,073 * n(\text{EXP}) + 51,5$ e coeficiente de correlação (r) igual a 0,978.

Estiramento e Deformações NH

Um total de 22 distintas frequências em 15 compostos incluindo aminas primárias, secundárias e terciárias foram analisadas quanto ao estiramento NH e deformações angulares HNX como apresentado na Figura 4. Não foi possível acomodar de maneira confortável os estiramentos e deformações angulares em uma mesma curva. A análise gráfica mostra que o modelo AM1 prevê com boa acuracidade os estiramentos NH, tal como observado nos estiramentos analisados anteriormente, onde o melhor ajuste linear é obtido quando o coeficiente angular é sensivelmente reduzido em relação a unidade e o coeficiente linear possui um grande valor. Castellá-Ventura e Kassab²⁰ comparando as frequências vibracionais da anilina prevista por cálculos *ab initio* (6-31G e 6-31G*) e semi-empíricos (MINDO/3, MNDO, AM1 e PM3), concluíram que os estiramentos NH possuem boa concordância com os resultados experimentais em todos os modelos usados e, dentre todos os modelos analisados, o melhor resultado foi obtido com o AM1. Coolidge⁹ et al. também observaram o mesmo comportamento ao analisarem as frequências NH com modelos semi-empíricos. Os modelos MNDO e MINDO/3 forneceram as frequências com maior superestimativa, sendo os melhores resultados fornecidos pelos modelos AM1 e PM3 com um erro de, respectivamente, 2,4% e 2,9%. Outra peculiaridade dos estiramentos, o valor afastado da unidade para o coeficiente de correlação, deve ser creditado a estrutura de *cluster* encontrada para os estiramentos, quando comparado ao amplo espectro existente nas deformações angulares.

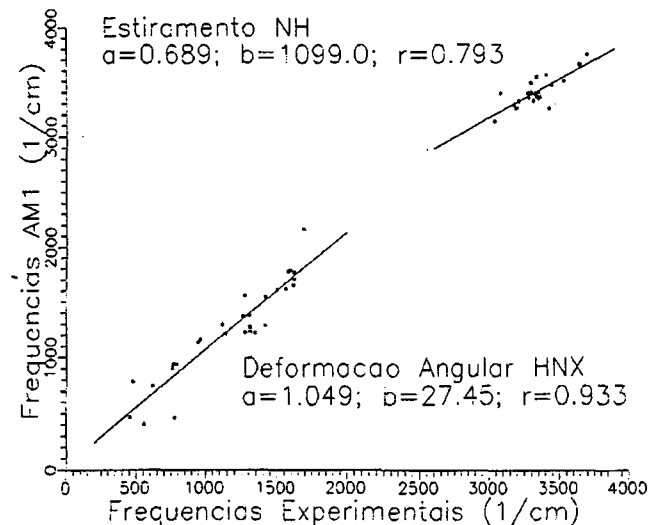


Figura 4. Gráfico das frequências de estiramento e deformações NH previstas pelo modelo AM1 contra as frequências experimentais. A melhor reta para o estiramento é definida por $n(\text{AM1}) = 0,689 * n(\text{EXP}) + 1099,0$ e coeficiente de correlação (r) igual a 0,793. A reta para as deformações é definida por $n(\text{AM1}) = 1,049 * n(\text{EXP}) + 27,45$ com coeficiente de correlação de 0,933.

As deformações angulares HNX mostram erros maiores quando comparadas aos estiramentos NH. Castellá-Ventura e Kassab²⁰ concluíram que o modelo PM3 apresenta os melhores resultados para esta vibração. Healy e Holder⁸, comparando os modelos AM1 e MNDO, observaram que ambos subestimam as deformações angulares, com o último apresentando o pior resultado. No gráfico é possível observar que as deformações angulares respondem por uma região com cerca de 1500 cm^{-1} regida por uma relação linear com coeficiente angular de valor 1,049 e linear de 27,4 enquanto o coeficiente de correlação vale 0,933.

Estiramento e Deformações OH

Embora a vibração OH não fosse o alvo principal de nossos estudos, analisamos estas frequências em um *ensemble* contendo 30 frequências em 19 diferentes compostos, onde não distinguiremos os movimentos de estiramento e deformação, Figura 5. Apesar disso, nosso *ensemble* contém álcoois primários, secundários, terciários, além de fenólicos e algumas frequências OD. Eximimo-nos de tratar problemas de complexa natureza estrutural tal como encontrado no equilíbrio ceto-enólico e outros tautomerismos.

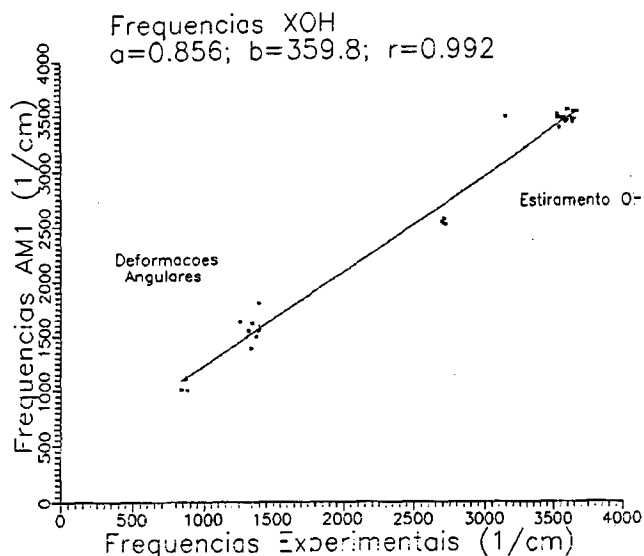


Figura 5. Gráfico das frequências de deformação e estiramento OH contra as frequências experimentais. A melhor reta é definida por $n(\text{AM1}) = 0,856 * n(\text{EXP}) + 359,8$ possuindo coeficiente de correlação (r) igual a 0,992.

O Gráfico 5 é aquele que abrange a maior região espectral (cerca de 3000 cm^{-1}) e nele destaca-se a formação de um cluster superior a direita representado pelas frequências de estiramento OH em halogeno-fenóis. Algumas frequências aparecem nitidamente fora da curva, tal como exemplo o etileno-glicol que se identifica como o ponto isolado na extrema direita superior do gráfico e o peróxido de hidrogênio e metanol ligeiramente "fora da reta" na região de 1400 cm^{-1} . Em ambos os casos credita-se à reduzida massa molecular este insuficiente desempenho do modelo AM1.

Alguns trabalhos na literatura discutem a eficiência dos modelos semi-empíricos no cálculo das vibrações OH. Nestes, o estiramento OH é sempre subestimado pelo modelo AM1, enquanto nos modelos MINDO/3, MNDO e PM3 os mesmos são superestimados. Coolidge⁹ et al. calculou em 4% o erro apresentado pelo AM1 e em 6% o erro no PM3. Já as deformações angulares são superestimadas, com os modelos AM1 e PM3 apresentando resultados bem próximos e os modelos MNDO e MINDO/3 exibindo resultados piores.

Estiramento e Deformações CO

A frequência de vibração CO é uma das mais bem conhecidas frequências no infravermelho, quer por sua importância como frequência de monitoramento em muitos sistemas químicos quer por sua intensidade, o que via de regra, amplifica as qualidades anteriores. Analisamos 19 frequências em 11 diferentes moléculas envolvendo estiramentos, deformações e torsões. A Figura 6 apresenta o gráfico das frequências experimentais de estiramento e deformações angulares contra as calculadas pelo modelo

AM1. Também neste caso não foi possível o ajuste de apenas uma reta para as deformações angulares e estiramentos. Para o estiramento o ajuste de mínimos quadrados gerou um coeficiente angular de 0,839, linear de $553,47 \text{ cm}^{-1}$ e coeficiente de correlação igual a 0,975. Os desvios padrões são apresentados na figura. Na região de 1000 cm^{-1} são visíveis duas frequências destacadas de estiramento da ligação simples CO no metanol. A conformidade à relação linear observada para os estiramentos, definida para a ligação CO dupla, atesta a boa qualidade dos resultados AM1 para este sistema.

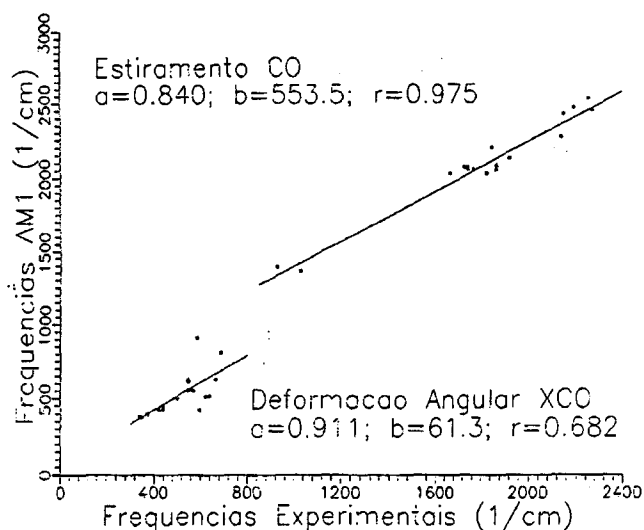


Figura 6. Gráfico das frequências de estiramento e deformações CO contra as frequências experimentais. A melhor reta para o estiramento é definida por $n(\text{AM1}) = 0,839 * n(\text{EXP}) + 553,5$ com coeficiente de correlação (r) igual a 0,975. A reta para as deformações é definida por $n(\text{AM1}) = 0,911 * n(\text{EXP}) + 61,3$, com coeficiente de correlação de 0,682.

Analisando o trabalho de Healy e Holder⁸, verificamos que tanto os estiramentos quanto as deformações são superestimadas pelos modelos AM1 e MNDO. As deformações são calculadas com uma superestimativa menor em relação aos estiramentos, com o AM1 apresentando os melhores resultados.

CONCLUSÕES

Analisamos cerca de 168 compostos contendo 5 frequências de interesse a saber; estiramento CH, deformações angulares CHX, vibrações do esqueleto CC, estiramento e deformações NH, OH e CO. As frequências geradas pelo modelo AM1 foram comparadas a medidas experimentais em fase gasosa. Os resultados mostraram que o modelo AM1 não prevê corretamente os desdobramentos vibracionais e, freqüentemente, modos de estiramento simétricos como no CH_3 , CH_2 e NH_3 , aparecem invertidos em relação aos respectivos modos anti-simétricos. Estes problemas foram também observados em outros modelos semi-empíricos e *ab initio*, muito embora o modelo PM3 em alguns casos tenha gerado resultados corretos. Os cálculos *ab initio* do tipo MP2 são muito superiores para esta finalidade. Em face da dificuldade de outros métodos na previsão dos desdobramentos, deve-se considerar a previsão desta propriedade como uma dificuldade comum a outras metodologias. Dentre as vibrações analisadas, observou-se que os estiramentos são normalmente superestimados enquanto as deformações flutuam em torno dos resultados experimentais. Estiramentos envolvendo o elemento flúor, as vibrações NN, OO, CH, CC duplas, CC triplas e os modos de respiração dos hidrocarbonetos cíclicos são sempre superestimadas, enquanto as

torsões, modo guarda-chuva e estiramentos NH são quase sempre subestimadas no modelo AM1. No caso de íons o erro aumenta conforme o aumento da carga nuclear, sugerindo uma dificuldade do modelo AM1 em descrever sistema com cargas fortemente concentradas e de pequeno tamanho molecular. Esta tendência foi identificada em análises gráficas feitas para moléculas poliátômicas, onde os maiores desvios em relação aos resultados experimentais foram observados em compostos de pequena massa molecular. Esta é uma agradável observação em nosso estudo, haja visto o crescente número de trabalhos em sistemas estendidos presente na literatura.

As análises gráficas revelaram excelentes resultados para a vibração CC e de álcoois. Adicionalmente, verificou-se que a deformação angular é, em média, melhor descrita exibindo menores flutuações que os correspondentes estiramentos. Outro aspecto em contraste com a literatura, foi a identificação de que não é possível ajustar confortavelmente todos os dados por uma única reta. Considerável melhora é obtida quando uma reta para estiramento e outra para deformação são utilizadas. Assim não recomendamos o uso do escalonamento simples, e sugerimos o emprego das fórmulas desenvolvidas para o modelo AM1 que oferecerão erro cerca de duas vezes menor à estimativa teórica de frequências de vibração. Os resultados para a curva que melhor ajusta os resultados experimentais aos preditos pelo AM1 são apresentados na Tabela 3. Dentre os melhores resultados para o modelo AM1, destacam-se os estiramentos CH, NH e XOH e as deformações angulares XOH e CH.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao estudante Glauco Pereira dos Santos que iniciou parte deste trabalho em 1995 através de financiamento CNPq. Dois dos autores (EH e JCSR) agradecem financiamento destes estudos ao CNPq através de bolsas de produtividade em pesquisa e iniciação científica. Os cálculos foram realizados em um pequeno cluster de RISC/6000 adquiridos por projeto PADCT e lotado no Departamento de Físico-Química da Universidade Federal Fluminense. Utilizamos o hamiltoniano AM1 presente no programa MOPAC 6.0²¹. A relação dos sistemas estudados assim como as frequências calculadas podem ser obtidas diretamente com os autores.

REFERÊNCIAS

1. Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
2. X. Zhou, S. J. Mole e R. Liu, *Vibrational Spectroscopy* **1996**, *12*, 73.
3. Hout Jr., R. F.; Levi, B. A.; Hehre, W. J.; *J. Comp. Chem.* **1982** *3*, 234.
4. DeFrees, D. J.; McLean, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 333
5. Scott, A. P.; Random, L.; *J. Phys. Chem.* **1996** *100*, 16502.
6. Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A.; "Ab Initio Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, New York 1986.
7. Dewar, M. J. S.; Ford, G. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1685.
8. Healy, E. F.; Holder, A.; *J. Molec. Struct.* **1993**, *281*, 141.
9. Coolidge, M. B.; Marlin, J. E.; Stewart, J. J. P.; *J. of Comp. Chem.* **1991**, *12*, 948.
10. Fausto, R.; *J. Molec. Struct.* **1994**, *323*, 267.
11. Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczowski, R. L.; Schwendeman, R. H.; Ramsay, D. A.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, *8*, 619.
12. Shimanouchi, T.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, *6*, 993. Kaldor, A. e Porter, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2140. Strey, G.; *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 87.
13. Bright Jr., E. W.; Decius, J. C.; Cross, P. C.; *Molecular Vibrations*, Dover Publications Inc., New York 1955. Levine, I. N.; *Molecular Spectroscopy*; John Wiley & Sons Inc., New York 1975.
14. Sala, O.; Bassi, D.; Santos, P. S.; Hase, Y.; Forneris, R. I.M. G.; Temperini, M. L. A.; Kawano, Y.; "Espectroscopia Raman; Princípios e Aplicações", Ed. USP, São Paulo 1984.
15. Nielson, J. R.; Berryman, L. H.; *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 659.
16. Hollauer, E.; *Tese de Doutorado*, Campinas, SP 1993.
17. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
18. Santos, H. F. dos e Almeida, W. B. de; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *335*, 129
19. Y. Fabian, W. M. F.; *J. Comp. Chemistry* **1988**, *9*, 369.
20. Castellá-Ventura, M.; Kassab, E.; *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 69.
21. Stewart, J. J. P.; *Manual MOPAC 93*, Revisão 2, Fujitsu Limited 1993.
22. Herzberg, G.; *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, N. Y. 1950.
23. Morse, P. M.; *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 57.
24. Brand, J. C. D.; Williams, D. R. e Shanno, D. F.; *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647.
25. Ohno, K.; Shinohara, H.; *J. Mol. Struct.* **1995**, *352*, 475.
26. Duncan, J. L. e Mills, I. M.; *Spectrochim. Acta*, **1964**, *20*, 523.
27. Strey, G.; *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *24*, 87.
28. Duncan, J. L.; *Spectrochim. Acta* **1991**, *47A*, 1.
29. Klimo, V. e Tino, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1962**, *49*, 1731. Swalen, J. D. e Ibers, J. A.; *J. Mol. Phys.* **1962**, *36*, 1914. F. T. Wall e G. Glocker, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 314