

SADAO ISOTANI

V.T. 221

UMA APROXIMAÇÃO EMPÍRICA PARA O CÁLCULO DE CAMPOS DE  
FÓRÇAS MOLECULARES

DISSERTAÇÃO

Tese apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade de  
São Paulo, para a obtenção do  
Título de Livre-Docente.

SBI-IFUSP



305M810T0221

São Paulo

1.974



## A G R A D E C I M E N T O S

Desejamos expressar nossos agradecimentos a:

- Kazunori Watari e Prof. Walter Sano pelo auxílio na elaboração deste trabalho.
- Profs. Luiz Guimarães Ferreira, Carlos José de Azevedo Quadros, Mauro Cattani, Nei Fernandes de Oliveira Jr. e Angelo Piccini pelo contínuo apoio.
- Meus colegas pelo apoio e estímulo.
- Dayse, Bruno e Perclides, que nos auxiliaram na impressão.

Desejamos além disso, agradecer às Instituições:

- FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- SEMA, Setor de Matemática Aplicada "Prof. Dr. Walter Schutzer"
- BNDE, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico
- CNPq, Conselho Nacional de Pesquisas.

# Í N D I C E

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I. ANÁLISE EM COORDENADAS NORMAIS DAS VIBRAÇÕES MOLECULARES.	
I-1. Coordenadas Normais .....	4
I-2. Coordenadas de Simetria .....	6
I-3. Aplicações da Análise em Coordenadas Normais .....	6
I-4. Determinação Experimental das Constantes de Fôrça.	15
CAPÍTULO II. DESCRIÇÃO DE ALGUMAS APROXIMAÇÕES AO CÁLCULO DE CAMPOS DE FÔRÇA MOLECULARES.	
II-1. Propriedades das Elipses de Constantes de Fôrça ..	18
II-2. Aproximação $F_{12} \rightarrow 0$ para $n = 2$ .....	20
II-3. Aproximação $F_{ij} \rightarrow 0$ para $n > 2$ .....	20
II-4. Aproximação de Sawodny .....	22
II-5. Representação Paramétrica da Solução Geral do Problema Inverso de Autovalores .....	23
CAPÍTULO III. APLICAÇÃO DE ALGUMAS APROXIMAÇÕES AO CÁLCULO DE CAMPOS DE FÔRÇA MOLECULARES A $n = 2$ .	
III-1. Centro da Elipse de Constantes de Fôrça .....	28
III-2. Aproximações de Sawodny e Thakur-Rai .....	29
III-3. Método de Becher-Mattes .....	30
CAPÍTULO IV. UMA RELAÇÃO EMPÍRICA ENTRE $F_{12}$ E $g$	
IV-1. Definições .....	32
IV-2. Verificação da Relação Empírica .....	33
CAPÍTULO V. APLICAÇÕES A $n = 3$	
V-1. Métodos de Acoplamentos por Passos .....	35
V-2. Aproximações de Sawodny e Thakur-Rai .....	37
V-3. Aproximação Empírica .....	38

CONCLUSÃO .....	40
TABELAS .....	42
REFERÊNCIAS .....	57
FIGURA 1 .....	60

## R E S U M O

Aplicamos os métodos de centro-elipse, de Sawodny, de Thakur-Rai e de Becher-Mattes ( $m_0 = 1$  e  $m_0 = \infty$ ) ao cálculo de  $F_{12}$  do problema de autovalores inverso de  $n = 2$ , de 44 moléculas. O melhor método foi o de Becher-Mattes. O estudo das propriedades empíricas em relação ao intervalo permitido de  $F_{12}$ , daqueles  $F_{12}$  calculados empregando os citados métodos e o método experimental sugeriu uma correlação empírica entre  $\overline{F_{12}}$  e  $g$  que são definidos nos casos  $G_{12} < 0$  por

$$\begin{aligned}\overline{F_{12}} &= (F_{12}^> - F_{12}^<)/(F_{12}^> + F_{12}^<) \\ g &= |G_{12}|/D\end{aligned}$$

onde  $D = \text{Det}(G)$  e  $F_{12}^>$  e  $F_{12}^<$  são os valores máximos e mínimos permitidos a  $F_{12}$ . A correlação empírica obtida pelo método de mínimos quadrados tem a forma

$$\overline{F_{12}} = 1/\exp(a_0 + a_1g + a_2g^2)$$

onde  $a_0 = 0.5583$ ,  $a_1 = 1.9888$  e  $a_2 = -0.1687$ . Esta correlação permite um cálculo em média mais preciso do que o de Becher-Mattes.

A aproximação bidimensional para o problema de autovalores inverso de  $n = 3$  foi testado nas moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ), usando o método de Becher-Mattes, tendo sido observado sua aplicabilidade. Os métodos de Sawodny, Thakur-Rai e o da correlação empírica foram aplicados ao cálculo dos campos de força destas moléculas usando a aproximação bidimensional. Observamos que o método da correlação empírica é o melhor dentre os métodos considerados.

## INTRODUÇÃO

Na determinação completa do campo de forças moleculares,  $n(n + 1)/2$  constantes de força independentes devem ser calculados a partir das  $n$  vibrações fundamentais. Isto é, a solução inversa do problema de autovalores da espectroscopia vibracional é matematicamente indeterminado. Métodos para o uso de dados adicionais, como a substituição isotópica<sup>1</sup>, interação vibração-rotação<sup>2,4</sup>, difração eletrônica<sup>5,6</sup> e intensidade de absorção<sup>7</sup>, na determinação precisa das constantes de força foram desenvolvidas. Foi assim possível obter campos de força completos para um número significativo de pequenas moléculas.

Há, contudo, um grande número de problemas vibracionais onde  $n(n + 1)/2$  constantes de força devem ser calculados apenas a partir das  $n$  fundamentais. Isto porque os métodos de utilização de dados adicionais estão limitados no atual estágio a pequenas moléculas. Neste caso, adota-se em geral aproximações dos campos de força. Por muitos anos, foram muito usados três tipos de campos de força simplificados: campo de forças de valência, campos de forças de Urey-Bradley e campo de forças centrais. Nestes campos de força simplificados,  $n(n - 1)/2$  ou mais constantes de força são parametrizados. Estas constantes são em geral determinadas por alguma ou combinações dos seguintes procedimentos:

- (i) fixar as constantes de força paramétricas arbitrariamente;
- (ii) transferir constantes de força ou observações empíricas;
- (iii) usar condições de contorno baseadas na análise da natureza das ligações químicas.

Os campos de força simplificados em geral só podem ser comparados com segurança quando são adotados procedimentos iguais na fixação das constantes de força paramétricas. Isto geralmente limita as comparações entre campos de força a grupos de moléculas de mesma estrutura. Além disto, as simplificações podem ser de tal ordem que muitas informações que poderiam ser observadas nos campos de força podem ser encobertas.

Recentemente consideráveis esforços foram feitos no estudo da possibilidade de se determinar campos de força aproximadamente corretos somente das  $n$  fundamentais e de condições de contorno matemáticos<sup>8-23</sup>. Trata-se de estudos visando a substituição de dados adicionais na determinação de campos de força por condições de contorno matemáticos. Várias condições de contorno deram aproximações aceitáveis aos campos de força de grupos de moléculas. Contudo

até o presente, não foi possível estabelecer condições de contorno que levem a campos de força aceitáveis a todos os grupos de moléculas considerados.

No problema inverso de autovalores de dimensão  $n = 2$  há somente uma constante de força paramétrica. Usando dados adicionais um número significativo de campos de força em que  $n = 2$  foram calculados. Esta observação sugere uma análise das propriedades empíricas das constantes de força com o fito de desenvolvermos condições de contorno baseados nestas propriedades. Na descrição das propriedades empíricas das constantes de força, faz-se necessário estabelecer parâmetros aos quais as constantes de força possam ser correlacionados. Alguns destes parâmetros, como a distância internuclear, a electronegatividade, a ionicidade e a energia de dissociação, foram observados serem adequados à descrição de grupos de moléculas e séries de ligações<sup>24-50</sup>. De modo que não podemos usar estes parâmetros na descrição universal das constantes de força.

Baseado nas considerações acima, desenvolvemos um amplo estudo a respeito do problema da determinação de campos de força somente das  $n$  fundamentais e de condições de contorno. Em primeiro lugar consideramos o problema de autovalores inverso de dimensão  $n = 2$ . Consideramos vários métodos propostos para o cálculo de campos de força e desenvolvemos um estudo das propriedades empíricas da constante de força paramétrica escolhida como sendo  $F_{12}$ . No problema  $n = 3$  estudamos a aplicabilidade da aproximação bidimensional, e os resultados da aplicação dos métodos de cálculo de campos de força desenvolvidos para  $n = 2$  usando a aproximação bidimensional. A seguir discriminaremos os assuntos abordados nos vários Capítulos desta tese.

No Capítulo I, apresentamos um resumo da análise em coordenadas normais das vibrações moleculares. Descrevemos a aplicação da análise feita em moléculas que consideramos em nosso trabalho. Por fim discutimos alguns problemas relativos à determinação experimental das constantes de força.

No Capítulo II, descrevemos algumas das principais propriedades da elipse de constantes de força  $F_{ii}/F_{12}$ , e algumas das aproximações a  $F_{12}$  derivados destas propriedades. Descrevemos aproximações ao cálculo de  $F_{12}$ , baseados em representações paramétricas e na construção passo a passo da matriz  $G$ . Estes métodos estão entre as mais precisas dentre as desenvolvidas na literatura, algumas das quais são testadas no Capítulo III. Por fim, chamamos atenção à apresentação da aproximação bidimensional ao problema de auto-

valores inverso em que  $n > 2$ , visto que iremos empregá-lo quando da extensão de métodos de cálculo desenvolvidos para  $n = 2$  ao problema  $n = 3$ .

A aplicação dos métodos de centro-elipse, Sawodny, Thakur-Rai e Becher-Mattes no cálculo de  $F_{12}$  de algumas moléculas  $XY_2$  não linear,  $XY_3$  planar,  $XY_3$  piramidal,  $XY_4$  tetraedral e  $ZXY$  linear é descrita no Capítulo III. Os  $F_{12}$  calculados segundo estes métodos são comparados com os  $F_{12}$  experimentais e aos intervalos permitidos a  $F_{12}$ .

Baseado nas propriedades empíricas de  $F_{12}$  em relação ao acoplamento de massa e ao intervalo permitido, é proposto no Capítulo IV uma relação empírica. Um ajuste por mínimos quadrados dá uma nova expressão pelo qual  $F_{12}$  pode ser calculado com boa precisão.

Descrevemos no Capítulo V o emprêgo dos métodos Becher-Mattes, Sawodny, Thakur-Rai e empírico no cálculo de campos de força das moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ) com  $n = 3$ . Exceto o método Becher-Mattes todos outros foram desenvolvidos para moléculas com  $n = 2$ . Adaptamos estes métodos ao caso  $n = 3$  empregando a aproximação bidimensional.



# I. ANÁLISE EM COORDENADAS NORMAIS DAS VIBRAÇÕES MOLECULARES

## I-1. Coordenadas Normais<sup>1,31,34</sup>

O potencial molecular pode ser descrito por uma função que depende das coordenadas de cada um dos átomos da molécula. No estudo de pequenas vibrações este potencial pode ser descrito pelo potencial do oscilador harmônico acoplado

$$V = \frac{1}{2} X^t K X$$

onde  $X$  é a matriz coluna cujos elementos são os deslocamentos dos átomos das posições de equilíbrio em coordenadas cartesianas  $\Delta x_1$ ,  $\Delta y_1$ ,  $\Delta z_1$ ,  $\Delta x_2$ , ...,  $\Delta z_{N-1}$ ,  $\Delta x_N$ ,  $\Delta y_N$ ,  $\Delta z_N$ .  $N$  é o número de núcleos da molécula,  $K$  é uma matriz quadrada simétrica cujos elementos são

$$K_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0$$

Na aproximação acima, as vibrações moleculares podem ser separadas da translação e da rotação, pelo uso das coordenadas internas das moléculas. Vários tipos de coordenadas podem ser usados, cada um dando um tipo de campo de força molecular. As coordenadas de valência, são formadas por deslocamentos das distâncias entre átomos de ligações químicas e ângulos entre estas ligações, e o potencial é conhecido como campo de forças de valência. As coordenadas centrais são formadas por deslocamentos de distâncias entre átomos da molécula e o potencial é conhecido como campo de forças centrais.

A transformação do sistema de coordenadas cartesianas  $X$  para o de coordenadas internas  $R$  é dado por  $R = BX$ . Em termos das coordenadas internas a Hamiltoniana molecular é escrita na forma

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \nabla_R^t G^{-1} \nabla_R + \frac{1}{2} R^t F R$$

onde  $\nabla_R$  é matriz coluna cujos elementos são  $\partial/\partial R_i$ ,  $F$  é a matriz da energia potencial cujos elementos são

$$F_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right|_0$$

$G^{-1}$  é a matriz da energia cinética

$$G^{-1} = B^t M B$$

$M$  é a matriz diagonal cujos  $3N$  elementos estão dispostos na forma

$m_1, m_1, m_1, m_2, \dots, m_{n-1}, m_N, m_N, m_N$ . O número de coordenadas internas, ou seja, o de frequências é  $n = 3N - 6$  para moléculas não lineares e  $n = 3N - 5$  para moléculas lineares. Sendo  $F$  uma matriz quadrada e simétrica de dimensão  $n$ , o número de constantes de força independentes é  $n(n+1)/2$ . Isto implica que exceto para  $n = 1$ , o número de constantes de força é maior do que o de coordenadas internas.

A Hamiltoniana acima é a de um oscilador harmônico acoplado. Em termos das coordenadas normais  $Q$ , esta Hamiltoniana é desacoplada pela diagonalização de  $G^{-1}$  e  $F$ , o que permite escrever

$$H_D(Q) = \sum_i^n H_D(Q_i) \quad , \quad H_D^{(Q_i)} = \frac{\hbar^2}{2} \nabla_{Q_i}^2 + \frac{1}{2} A_{ii} Q_i^2$$

ou seja, a energia vibracional da molécula é

$$E = \sum_i^n (v_i + 1/2) h \omega_i \quad , \quad v_i = 0, 1, 2, \dots$$

onde  $\omega_i$  são as frequências vibracionais. A relação entre as coordenadas internas e as normais é dada por  $R = LQ$ . A matriz de transformação  $L$  que desacopla o oscilador molecular é tal que

$$L^t G^{-1} L = E$$

$$L^t F L = A$$

onde  $E$  é a matriz unidade,  $A$  é a matriz diagonal cujos elementos são  $A_{ii} = 4\pi^2 \omega_i^2$ .

Na análise em coordenadas normais tem importância a atribuição de frequências às coordenadas normais. Este é um processo de visualização esquemática, em que as frequências são associadas ao movimento de coordenadas internas. Isto se fundamenta no fato que a solução do oscilador harmônico em termos das coordenadas internas  $R_k = \sum_i L_{ki} Q_i$  em geral apresenta um termo  $L_{kj} Q_j$  com maior parcela de contribuição. Então  $R_k \sim L_{kj} Q_j$  justifica a atribuição da  $j$ -ésima vibração normal à  $k$ -ésima coordenada interna. Morino e Kuchitsu<sup>35</sup> mostraram que a distribuição de energia

$$F_{ij} L_{ik} L_{jk} / \lambda_k$$

é mais apropriada para tal análise, pois dá uma contribuição percentual das coordenadas internas  $i$  e  $j$  à  $k$ -ésima coordenada normal.

## I-2. Coordenadas de Simetria

Para melhor aproveitar as propriedades de simetria molecular foi desenvolvido o uso de coordenadas de simetria. As coordenadas de simetria são escritas em termos das coordenadas internas como  $S = UR$ . Cada elemento da matriz coluna  $S$  é calculado pela expressão

$$S_k(K_m) = \frac{1}{g} \sum_j \chi_k(R_j) R_j(K_m)$$

onde  $k$  é a espécie à qual se associa a coordenada de simetria,  $g$  é um fator de normalização, a somatória é sobre todas operações de simetria  $R_j$ ,  $K'_m = R_j(K_m)$  é uma transformação  $R_j$  aplicada à coordenada equivalente  $K_m$ , e  $\chi_k(R_j)$  é o caráter da  $k$ -ésima representação irredutível do sistema associado à transformação  $R_j$ .

As coordenadas de simetria são ortogonais quando se trata de espécies diferentes. Em coordenadas de simetria a Hamiltoniana molecular pode ser escrita

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \nabla_s^t G_s^{-1} \nabla_s + \frac{1}{2} S^t F_s S$$

onde as matrizes  $G_s^{-1}$  e  $F_s$ , que são formados por blocos de matrizes dispostos na diagonal, cada bloco correspondendo a uma das espécies. Em consequência a transformação para coordenadas normais é tal que para cada espécie temos

$$L_k^t G_k^{-1} L_k = E_k$$

$$L_k^t F_k L_k = A_k$$

onde  $k$  designa a espécie, e as dimensões das matrizes se reduz ao número de frequências observáveis de cada espécie. Cada conjunto de vibrações pertencendo à mesma espécie, pode ser estudado separadamente, sem prejuízo das propriedades caracterizado pela Hamiltoniana. De modo que o índice  $k$  das equações acima podem ser omitidos quando se pretende aplicar propriedades gerais das vibrações.

## I-3. Aplicações da Análise em Coordenadas Normais

Em nosso trabalho consideramos moléculas do tipo  $XY_2$  não linear,  $ZXY$  linear,  $XY_3$  planar,  $XY_3$  piramidal,  $XY_4$  tetraédral e  $ZXY_3$ . Daremos a seguir o desenvolvimento em coordenadas normais aplicado a estas moléculas.

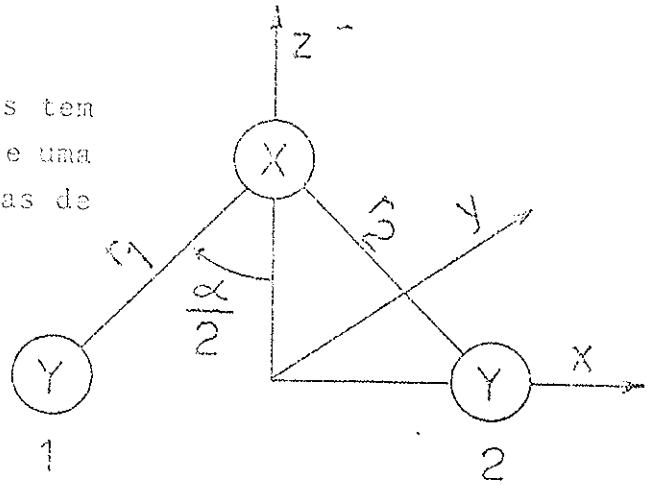
(a) Molécula  $XY_2$  não linear

As moléculas  $XY_2$  não lineares tem duas vibrações de espécie  $A_1$  e uma de espécie  $B_1$ . As coordenadas de simetria são:

$$S_1(A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_2)$$

$$S_2(A_1) = r \Delta \alpha$$

$$S(B_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_2)$$



onde  $r$  é a distância  $XY$  de equilíbrio,  $\Delta r_i$  deformação da distância  $XY_i$ ,  $\Delta \alpha$  é deformação do ângulo  $Y\hat{X}Y$ .

Os elementos da matriz  $G$  são

$$G_{11}(A_1) = \mu_X (1 + \cos \alpha) + \mu_Y$$

$$G_{12}(A_1) = -\sqrt{2} \mu_X \sin \alpha$$

$$G_{22}(A_1) = 2 \left[ \mu_X (1 - \cos \alpha) + \mu_Y \right]$$

$$G(B_1) = \mu_X (1 - \cos \alpha) + \mu_Y$$

onde  $\mu_X = 1/m_X$  e  $\mu_Y = 1/m_Y$ .

Os elementos da matriz  $F$  são

$$F_{11}(A_1) = fr + frr$$

$$F_{12}(A_1) = \sqrt{2} fra$$

$$F_{22}(A_1) = fa$$

$$F(B_1) = fr - frr$$

onde as constantes de força em coordenadas internas representam

$fr$  distensão da ligação  $XY$

$frr$  interação entre distensões de duas ligações  $XY$

$fa$  deformação do ângulo  $Y\hat{X}Y$

$fra$  interação entre uma deformação de ângulo  $Y\hat{X}Y$  e uma distensão  $XY$ .

As equações seculares são

$$| G(A_1) F(A_1) - \lambda E | = 0$$

$$G(B_1) F(B_1) - \lambda_3 = 0$$

onde  $\lambda_i = 4\pi^2 \omega_i^2$

$$G(A_1) = \begin{pmatrix} G_{11}(A_1) & G_{12}(A_1) \\ G_{12}(A_1) & G_{22}(A_1) \end{pmatrix}$$

$$F(A_1) = \begin{pmatrix} F_{11}(A_1) & F_{12}(A_1) \\ F_{12}(A_1) & F_{22}(A_1) \end{pmatrix}$$

(b) Moléculas ZXY linear

As moléculas do tipo ZXY linear tem duas vibrações de espécie  $\Sigma^+$  e uma de espécie  $\pi$ .

As coordenadas de simetria são

$$S_1(\Sigma^+) = \Delta r_1$$

$$S_2(\Sigma^+) = \Delta r_2$$

$$S_a(\pi) = \sqrt{r_1 r_2} \phi_x$$

$$S_b(\pi) = \sqrt{r_1 r_2} \phi_y$$

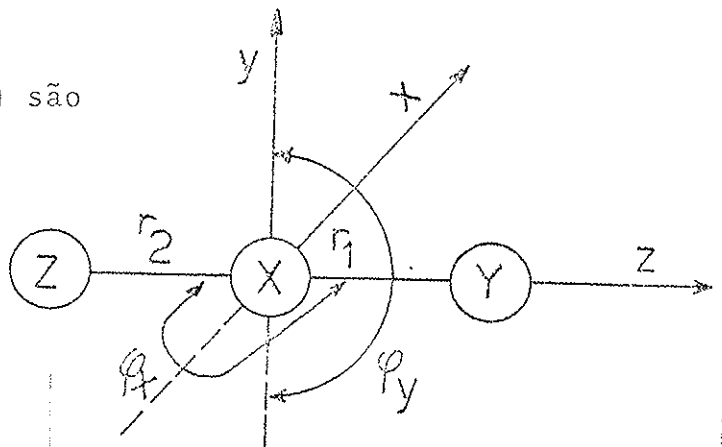
onde  $r_1$  e  $r_2$  são as distâncias XZ e XY de equilíbrio,  $\phi_x$  é distorção do ângulo ZXY na direção x, e  $\phi_y$  é a distorção do ângulo ZXY na direção y.

Os elementos da matriz  $G(\Sigma^+)$  são

$$G_{11} = \mu_x + \mu_y$$

$$G_{12} = -\mu_x$$

$$G_{22} = \mu_x + \mu_z$$



Os elementos da matriz  $F(\Sigma^+)$  são

$$F_{11} = fr_1$$

$$F_{12} = \sqrt{2} fr_1 r_2$$

$$F_{22} = fr_2$$

onde as constantes de força em coordenadas internas representam

- $fr_1$       distensão da ligação XY  
 $fr_2$       distensão da ligação XZ  
 $fr_1 r_2$    interação entre as distensões das ligações XY e XZ .

(c) Molécula  $XY_3$  planar

A molécula  $XY_3$  planar tem uma vibração de espécie  $A_1'$  e uma de espécie  $A_2''$ , e duas de espécie  $E'$ .

As coordenadas de simetria são

$$S(A_1') = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$$S(A_2'') = \Delta z_1 + \Delta z_2 + \Delta z_3 - 3\Delta z_4$$

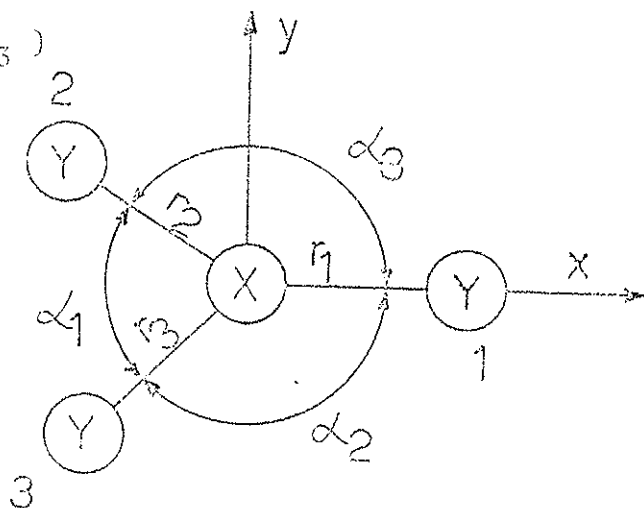
$$S_{1a}(E') = \frac{1}{\sqrt{3}} (2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3)$$

$$S_{1b}(E') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_3)$$

$$S_{2a}(E') = \frac{1}{\sqrt{6}} r (2\Delta\alpha_1 - \Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

$$S_{2b}(E') = \frac{1}{\sqrt{2}} r (\Delta\alpha_2 - \Delta\alpha_3)$$

onde  $\Delta z_i$  são os deslocamentos dos  $i$ -ésimos átomos no eixo  $z$ .



A coordenada  $A_2''$  é dado em termos de deslocamentos cartesianos no eixo perpendicular ao plano da molécula e é uma espécie de deformação fora do plano. Há uma redundância na espécie  $A_1'$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha_2 + \Delta\alpha_3) = 0$$

Os elementos da matriz  $G$  são

$$G(A_1') = \mu_y$$

$$G(A_2'') = 3 (3\mu_x + \mu_y)$$

$$G_{11}(E') = \frac{3}{2} \mu_x + \mu_y$$

$$G_{12}(E') = \frac{3}{2} \sqrt{3} \mu_x$$

$$G_{22}(E') = 3 \left( \frac{3}{2} \mu_x + \mu_y \right)$$

Os elementos da matriz F são

$$F(A_1') = fr + 2 frr$$

$$F(A_2'') = fy$$

$$F_{11}(E') = fr - frr$$

$$F_{12}(E') = fr\alpha - fra$$

$$F_{22}(E') = fa - fa\alpha$$

onde as constantes de força em coordenadas internas representam fr , frr , fa definidas anteriormente

- fa\alpha interação entre duas deformações de ângulo YXY
- fra interação entre uma de formação de ângulo YXY e uma distensão de uma ligação XY com dois átomos em comum
- f'ra interação entre uma deformação de ângulo YXY e uma distensão de uma ligação XY com um átomo em comum
- fy deslocamento do átomo X perpendicular ao plano da molécula.

(d) Molécula XY<sub>3</sub> piramidal

A molécula XY<sub>3</sub> piramidal tem duas vibrações de espécie A<sub>1</sub> e duas de espécie E .

As coordenadas de simetria são

$$S_1(A_1) = 3^{-1/2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

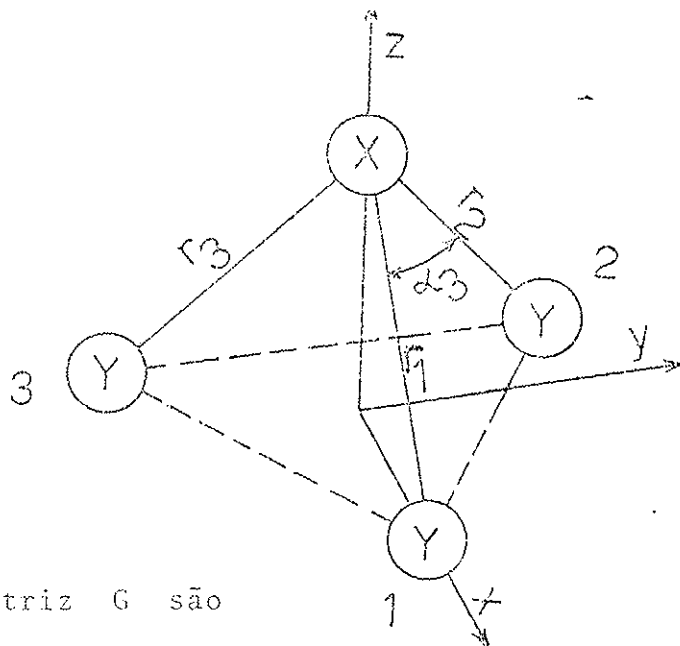
$$S_2(A_1) = 3^{-1/2} r (\Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3)$$

$$S_{1a}(E) = 6^{-1/2} (-2 \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$$S_{2a}(E) = 6^{-1/2} r (2 \Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3)$$

$$S_{1b}(E) = 2^{-1/2} (-\Delta r_2 + \Delta r_3)$$

$$S_{2b}(E) = 2^{-1/2} r (\Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3)$$



Os elementos da matriz  $G$  são

$$G_{11}(A_1) = (4 \cos^2 A - 1) \mu_X + \mu_Y$$

$$G_{12}(A_1) = -2(4 \cos^2 A - 1) \mu_X \operatorname{tg} A$$

$$G_{22}(A_1) = (4 - \sec^2 A) (4 \mu_X \operatorname{sen}^2 A + \mu_Y)$$

$$G_{11}(E) = 2 \mu_X \operatorname{sen}^2 A + \mu_X$$

$$G_{12}(E) = -2 \mu_X \operatorname{sen}^2 A \operatorname{tg} A$$

$$G_{22}(E) = 2 \mu_X \operatorname{sen}^2 A \operatorname{tg}^2 A + (1 + \frac{1}{2} \sec^2 A) \mu_Y$$

onde  $A = \alpha/2$  é a metade do ângulo  $Y\hat{X}Y$  de equilíbrio.

Os elementos da matriz  $F$  são

$$F_{11}(A_1) = fr + 2frr$$

$$F_{12}(A_1) = fra + 2fra$$

$$F_{22}(A_1) = fa + 2faa$$

$$F_{11}(E) = fr - frr$$

$$F_{12}(E) = f'ra - fra$$

$$F_{22}(E) = fa - faa$$

(e) Moléculas  $XY_4$  tetraedral

A molécula  $XY_4$  tetraedral tem uma vibração de espécie  $A_1$ , uma de espécie  $E$  e duas de espécie  $F_2$ .

As coordenadas de simetria são



$$S(A_1) = \frac{1}{2} ( \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4 )$$

$$S_a(E) = \frac{1}{\sqrt{12}} r ( 2 \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{13} + 2 \Delta\alpha_{14} - \Delta\alpha_{34} - \Delta\alpha_{24} )$$

$$S_b(E) = \frac{1}{2} r ( \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{24} - \Delta\alpha_{34} )$$

$$S_{1a}(F_2) = \frac{1}{2} ( \Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4 )$$

$$S_{2a}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} r ( \Delta\alpha_{13} - \Delta\alpha_{24} )$$

$$S_{1b}(F_2) = \frac{1}{2} ( \Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4 )$$

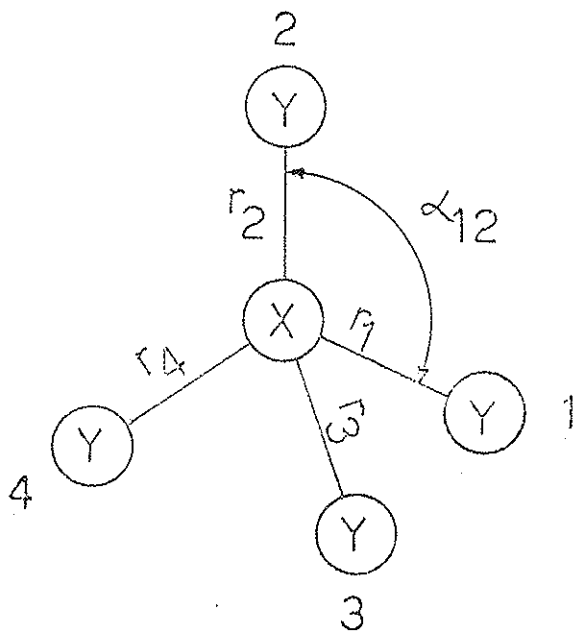
$$S_{2b}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} r ( \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{34} )$$

$$S_{1c}(F_2) = \frac{1}{2} ( \Delta r_2 - \Delta r_1 + \Delta r_3 - \Delta r_4 )$$

$$S_{2c}(F_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} r ( \Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{14} )$$

Há uma redundância de espécie  $A_1$

$$\frac{1}{\sqrt{6}} r ( \Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{34} + \Delta\alpha_{24} + \Delta\alpha_{14} ) = 0$$



Os elementos da matriz  $G$  são

$$G(A_1) = \mu_y$$

$$G(E) = 3 \mu_y$$

$$G_{11}(F_2) = \frac{4}{3} \mu_x + \mu_y$$

$$G_{12}(F_2) = -\frac{8}{3} \mu_x$$

$$G_{22}(F_2) = 2 \left( \frac{8}{3} \mu_x + \mu_y \right)$$

Os elementos da matriz  $F$  são:

$$F(A_1) = fr + 3frr$$

$$F(E) = fa - 2fca + fca'$$

$$F_{11}(F_2) = fr - frr$$

$$F_{12}(F_2) = \sqrt{2} ( fra - fra' )$$

$$F_{22}(F_2) = fa - fca'$$

onde  $fra$  é a constante de força da interação entre deformações de dois ângulos  $Y\hat{X}Y$  com um átomo em comum.

(f) Molécula  $ZXY_3$  tetraedral

A molécula  $ZXY_3$  tetraedral tem três vibrações de espécie  $A_1$  e três de espécie  $E$ .

As coordenadas de simetria são:

$$S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} ( \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 )$$

$$S_2 = PS_{2a} - QS_{2b}$$

$$S_3 = \Delta R_{xz}$$

$$S_{4x} = \frac{1}{\sqrt{6}} ( 2 \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3 )$$

$$S_{5x} = \frac{1}{\sqrt{6}} r ( 2 \Delta \alpha_1 - \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3 )$$

$$S_{6x} = \frac{1}{\sqrt{6}} d ( 2 \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3 )$$

$$S_{4y} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( \Delta r_2 - \Delta r_3 )$$

$$S_{5y} = \frac{1}{\sqrt{2}} r ( \Delta \alpha_2 - \Delta \alpha_3 )$$

$$S_{6y} = \frac{1}{\sqrt{2}} d ( \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3 )$$

onde  $r$  é a distância de equilíbrio  $XY$ ,  $d = \sqrt{Rr}$

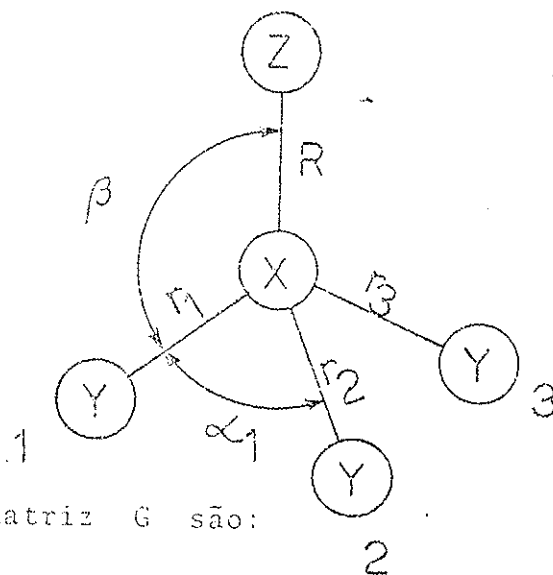
$$S_{2a} = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ r( \Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 ) - d( \Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 ) \}$$

$$S_{2b} = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ r( \Delta \alpha_1 + \Delta \alpha_2 + \Delta \alpha_3 ) + d( \Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 ) \}$$

$$P = (1+K)/(2 + 2K^2)^{1/2}$$

$$Q = (1-K)/(2 + 2K^2)^{1/2}$$

$$K = -3 SB CB/S\alpha$$



Os elementos da matriz G são:

Espécie A		Espécie E	
1-1	$\mu_Y + \mu_X \ 3 \ CB^2$	4-4	$\mu_Y + \mu_X \ (1-C\alpha)$
1-2	$3 \ \mu_X \ \sqrt{(K^2+1)} \ SB \ CB$	4-5	$\mu_X \ (1-C\alpha)^2/S\alpha$
1-3	$\mu_X \ \sqrt{3} \ CB$	4-6	$\mu_X \ 3 \ SB \ (CB-\lambda)/2$
2-2	$(K^2+1)(\mu_Y + 3\mu_X \ SB^2)$	5-5	$\mu_Y \ (3-K^2/2) + \mu_X \ (1-C\alpha)^3/S\alpha^2$
2-3	$\mu_X \ \sqrt{3(K^2+1)} \ SB$	5-6	$K \left[ \mu_Y - \mu_X \ (CB-\lambda)(1-C\alpha)/CB \right] / 2$
3-3	$\mu_X + \mu_Z$	6-6	$\mu_Y + 3 \ \mu_X \ (CB-\lambda)^2/2 + 3 \ \mu_Z \ \lambda^2/2$

onde  $C\alpha = \cos \alpha$ ,  $S\alpha = \sin \alpha$ ,  $\lambda = r/R$ .

Os elementos da matriz F são

$$F_{11} = fr + 2frr$$

$$F_{22} = \frac{(P-Q)^2}{2} (f\alpha + 2f\alpha\alpha) + \frac{(P+Q)^2}{2} (f\beta + 2f\beta\beta) - (P^2-Q^2)(f\alpha\beta - 2f\alpha'\beta)$$

$$F_{33} = fR \qquad F_{13} = 3 frR$$

$$F_{12} = \frac{(P-Q)}{\sqrt{2}} (fr\alpha + 2fr\alpha') - \frac{(P+Q)}{\sqrt{2}} (fr\beta' + 2fr\beta)$$

$$F_{23} = \sqrt{3} \left[ \frac{(P-Q)}{\sqrt{2}} fr\alpha - \frac{(P+Q)}{\sqrt{2}} fr\beta \right]$$

$$F_{44} = fr - frr \qquad F_{45} = f\alpha - f'\alpha$$

$$F_{55} = f\alpha - f\alpha\alpha \qquad F_{46} = fr\beta' - fr\beta$$

$$F_{66} = f\beta - f\beta\beta \qquad F_{56} = f\alpha\beta - f'\alpha\beta$$

#### I-4. Determinação Experimental das Constantes de Fôrça

##### (a) Correção anarmônica e de ressonância

A relação entre as frequências e as constantes de fôrça se faz pressupondo um potencial molecular harmônico. Contudo termos de maior ordem na expansão do potencial molecular dão origem à anharmonicidade, de modo que as frequências observadas  $\nu_i$  são diferentes das frequências harmônicas  $\omega_i$  com que a molécula vibraria se somente os termos de segunda ordem estivessem presentes. As correções nas frequências observadas  $\nu_i$  necessárias para a obtenção de  $\omega_i$  são da ordem de alguns por cento, sendo maior em vibrações de ligações com o hidrogênio com cerca de 6%. Os termos de ordem superior podem dar ainda origem a interações de ressonância entre níveis vibracionais quando próximos, causando deslocamentos nas frequências observadas. Em princípio estas correções podem ser determinadas pelo estudo dos harmônicos e bandas de combinação.

Contudo, na falta de harmônicos e bandas de combinação em número suficiente, a correção harmônica pode ser feita aproximadamente usando o procedimento de Dennison e Hansen<sup>36,37</sup>, isto é, supondo que a relação entre  $\nu_i$  e  $\omega_i$  seja da forma

$$\nu_i = \omega_i (1 - x_i)$$

e denotando as mesmas quantidades para as vibrações correspondentes das espécies isotópicas com um asterístico

$$\frac{x_i^*}{x_i} = \frac{\omega_i^*}{\omega_i} = \frac{\nu_i^*}{\nu_i}$$

onde  $x_i$  é constante de anharmonicidade. Esta relação é bastante precisa para moléculas diatômicas e é uma boa aproximação para as moléculas poliatômicas. Quando as duas equações acima são combinadas com a Regra de Teller-Redlich<sup>38</sup>

$$\frac{\sqrt{\text{Det}(G^*)}}{\text{Det}(G)} = \frac{\omega_1^* \cdots \omega_n^*}{\omega_1 \cdots \omega_n}$$

com alguns harmônicos e bandas de combinação representativos, e com a hipótese auxiliar de que vibrações semelhantes em diferentes moléculas apresenta anharmonicidades semelhantes, há em geral dados suficientes para calcular  $\omega_i$  com boa precisão.

(b) Dados Adicionais

Somente as frequências vibracionais não são suficientes para determinar todas constantes de fôrça. A equação secular é de ordem  $n$ , isto é, há  $n$  frequências mensuráveis e  $n(n+1)/2$  constantes de fôrça independentes. Uma solução clássica para isto é o uso de frequências de várias espécies isotópicas. Contudo, estes dados são em alguns casos inadequados para a determinação das constantes de fôrça, mesmo que o número de dados exceda o número destas constantes<sup>38-41</sup>.

O estudo da interação vibração-rotação fornece dados extra que podem ser usados no cálculo das constantes de fôrça. As constantes  $\xi$  de Coriolis<sup>2,3</sup> são frequentemente muito sensíveis ao grau de mistura das coordenadas e portanto dos termos fora da diagonal de  $F$ . As constantes de Coriolis estão relacionadas com a análise em coordenadas normais pela relação

$$\xi^\alpha = (L^{-1}) C^\alpha (L^{-1})^t$$

em que  $\alpha = x, y$  ou  $z$ .

$$C^\alpha = B I_\mu^\alpha B^t$$

$$I_\mu^\alpha = \text{diag} \left[ (I_\mu^\alpha)_1, (I_\mu^\alpha)_2, \dots, (I_\mu^\alpha)_N \right]$$

$$(I_\mu^X)_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_i \\ 0 & -v_i & 0 \end{bmatrix}, \quad (I_\mu^Y)_i = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -v_i \\ 0 & 0 & 0 \\ v_i & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (I_\mu^Z)_i = \begin{bmatrix} 0 & v_i & 0 \\ -v_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

onde  $\mu_i = 1/m_i$ . Outras relações úteis são apresentadas por Cyvin<sup>42</sup>. As constantes  $\xi$  de Coriolis são determinadas do espectro de microondas e espectros de vibração-rotação de alta resolução. Do mesmo modo as constantes de distorção centrífuga<sup>4</sup> são determinadas por estes espectros, e são relacionados com  $F$  através de

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i,j} \mu_{\alpha\beta}^i (F^{-1})_{ij} \mu_{\delta\gamma}^j$$

onde  $\mu_{\alpha\beta}^i = (\partial \mu_{\alpha\beta} / \partial R_i)$ ,  $\mu_{\alpha\beta}$  é um elemento do inverso do momento do tensor de inércia da molécula e  $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y$  ou  $z$ .

Finalmente o espectro de difração de eletrons<sup>5,6</sup> está relacionado com a análise em coordenadas normais pela relação

$$\Sigma = L \delta L^t$$

onde os elementos da matriz  $\Sigma$  são as amplitudes quadraticas médias generalizadas<sup>51</sup>, e  $\delta$  é a matriz diagonal cujos elementos são

$$\delta_{ii} = \frac{\bar{n}}{4\pi c \omega_i} \coth\left(\frac{hc\omega_i}{kT}\right)$$

$$\delta_{ij} = 0, \quad i \neq j$$

### (c) Dificuldades de Cálculo

A relação entre  $F$  e as frequências vibracionais, as constantes de interação vibração-rotação e as amplitudes quadraticas médias se faz através de equações não lineares. Para algumas moléculas de alta simetria e com poucos átomos, as equações podem ser resolvidas analiticamente. Contudo em casos gerais é preciso resolver as equações não lineares. O método mais usado é o de refinamento por mínimos quadrados. Este método é iterativo, e iniciamos com uma matriz  $F_0$  e somamos acréscimos  $\Delta F$  afim de que  $F_0 + \Delta F$  se ajuste melhor aos dados experimentais. Este acréscimo é calculado por<sup>43</sup>

$$\Delta F = \left[ J^t W J \right]^{-1} J^t W \epsilon$$

onde  $J$  é a matriz Jacobiana,  $\epsilon$  é a matriz coluna das diferenças entre os dados experimentais e os calculados, e  $W$  é a matriz diagonal dos pesos dos vários dados experimentais.

## II. DESCRIÇÃO DE ALGUMAS APROXIMAÇÕES AO CÁLCULO DE CAMPOS DE FÔRÇA MOLECULARES.

### II-1. Propriedades das Elipses de Constantes de Fôrça<sup>21,44</sup>

A relação entre a matriz da energia potencial  $F$ , a matriz da energia cinética  $G$  e as vibrações fundamentais no caso  $n = 2$  é dada pela equação secular

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

Desenvolvendo este determinante chegamos à expressão

$$\lambda^2 + \lambda (G_{11}F_{11} + 2 G_{12}F_{12} + G_{22}F_{22}) + D (F_{11}F_{22} - F_{12}^2) = 0$$

onde  $D = \text{Det}(G)$ . A equação acima tem duas soluções  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . Podemos escrever as equações das elipses de constantes de fôrça  $F_{ii}/F_{12}$  como

$$G_{ii}F_{ii}^2 + 2 G_{12}F_{12}F_{ii} + G_{jj} F_{12}^2 + A F_{ii} + G_{jj} B/D = 0$$

onde  $A = \lambda_1 + \lambda_2$ ,  $B = \lambda_1\lambda_2$  e os  $\lambda_i$  são autovalores da equação secular relacionados com as frequências vibracionais  $\omega_i$  pela relação  $\lambda_i = 4\pi^2 \omega_i^2$ .

As coordenadas do centro da elipse são

$$F_{12}^0 = - \frac{G_{12}A}{2D}$$

$$F_{ii}^0 = \frac{G_{ii}A}{2D}$$

O intervalo  $[F_{12}^<, F_{12}^>]$  no qual  $F_{12}$  está contido é:

$$F_{12}^{1,2} = - G_{12} A/D \mp \left[ (G_{12} A/D)^2 - 4 G_{11}G_{22} B/D^2 + A^2/D \right]^{1/2}$$

onde  $F_{12}^< = \max \{ F_{12}^{1,2} \}$ .

Os semieixos são dados por

$$a_i = \left[ \frac{G_{jj} (\lambda_1 - \lambda_2)^2}{2D (G_{11} + G_{22} - R)} \right]^{1/2}$$

$$b_i = \left[ \frac{G_{jj} (\lambda_1 - \lambda_2)^2}{2D (G_{11} + G_{22} + R)} \right]^{1/2}$$

com  $R = \left[ (G_{jj} - G_{ii})^2 + 4 G_{12}^2 \right]^{1/2}$ , dando portanto uma razão

$$\frac{b_i}{a_i} = \left[ \frac{G_{11} + G_{22} - R}{G_{11} + G_{22} + R} \right]^{1/2}$$

e a excentricidade

$$\epsilon = \frac{(a_i^2 - b_i^2)^{1/2}}{a_i} = \left[ \frac{2R}{G_{11} + G_{22} + R} \right]^{1/2}$$

O eixo maior  $2a_i$  é inclinado em relação ao eixo  $F_{12}$  de um ângulo dado por

$$\text{tg } 2\phi_i = \frac{2 G_{12}}{G_{jj} - G_{ii}}$$

Usando as fórmulas acima podemos estudar a influência da matriz  $G$  e dos autovalores na forma e na posição das elipses de constantes de força. Em primeiro lugar notamos que a inclinação ( $\phi_i$ ) e a forma ( $\epsilon$ ) das elipses só dependem de  $G$ . Por outro lado a extensão das elipses ( $a_i$  e  $b_i$ ) são determinadas por  $G$  e pela diferença dos autovalores. Finalmente notamos que partindo de  $G_{12} = 0$  e aumentando  $G_{12}$ ,  $\phi_i$  aumenta ao mesmo tempo que o  $F_{12}^0$  se desloca em direção a valores mais negativos em relação a  $G_{12}$ .

Se o assinalamento dos autovalores  $\lambda_i$  ao correspondente  $G_{ii}$  é conhecido, como acontece para a maioria das espécies contendo dois modos normais, a metade do campo de possíveis soluções podem ser omitidas porque pertencem ao assinalamento reverso. Portanto, para  $\lambda_1 > \lambda_2$  a metade inferior da elipse  $F_{11}/F_{12}$  e a metade superior da elipse  $F_{22}/F_{12}$  não precisam ser consideradas. Soluções entre  $F_{12} \approx \frac{1}{2} F_{12}^>$  e  $F_{12}^>$ , podem em geral ser excluídas em vista da contribuição muito grande para a distribuição de energia potencial<sup>8,44</sup>. Caso o campo de valores possíveis de  $F_{12}$  seja muito grande, ela pode ser diminuída, levando em conta os valores GVFF observados. Independentemente da matriz  $G$  ou frequências vibracionais, o valor limite de  $F_{12}$  pode ser considerado  $|2-3| \text{ mdina/\AA}$ . Mesmo que a hipótese de Fadini<sup>20</sup> de que  $F_{12}$  não pode ter o mesmo sinal de  $G_{12}$  não seja estritamente verdadeira<sup>45,47</sup>, estes casos são raros e somente valores pequenos foram encontrados e um limite razoável é  $|0.5| \text{ mdina/\AA}$ .



### II-2. Aproximação $F_{12} \rightarrow 0$ para $n = 2$

A relação explícita entre  $F_{ii}$  e  $F_{12}$  pode ser escrita na forma

$$2G_{ii}F_{ii} = A - 2G_{12}F_{12} \pm ((A - 2G_{12}F_{12})^2 - 4G_{11}G_{22}(B/D + F_{12}^2))^{1/2}$$

Na aproximação  $F_{12} = 0$  esta relação se reduz à forma

$$2G_{ii}F_{ii} = \lambda_1 + \lambda_2 \pm (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - 2B(G_{11}G_{22} + G_{12}^2)/D)^{1/2}$$

Esta relação gera dois conjuntos de soluções. A escolha entre estes conjuntos é feita com base em considerações físicas. Por exemplo se  $F_{11}$  for relacionado à constante de força de distensão e  $F_{22}$  à de de formação

$$2G_{11}F_{11} = \lambda_1 + \lambda_2 + (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - 2B(G_{11}G_{22} + G_{12}^2))^{1/2}$$

$$2G_{22}F_{22} = \lambda_1 + \lambda_2 - (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - 2B(G_{11}G_{22} + G_{12}^2))^{1/2}$$

A escolha destas formas obedece à relação  $F_{11} > F_{22}$ .

Nem sempre a aproximação  $F_{12} = 0$  é factível. Neste caso o determinante

$$\Delta = (A - 2G_{12}F_{12})^2 - 4G_{11}G_{22}(B/D + F_{12}^2)$$

fica negativo se  $F_{12} = 0$ . A aproximação mais simples que pode ser adotada neste caso é  $F_{12} = F_{12}^{\leq}$ . Comportamento deste tipo pode ser observado em algumas moléculas na Tabela 1. Por exemplo, no  $^{12}\text{CF}_4$ , [ 0.538 , 6.287 ] .

### II-3. Aproximação $F_{ij} \rightarrow 0$ para $n > 2$

Quando o determinante secular é maior do que dois, mesmo supondo  $F_{ij} = 0$  ( $i \neq j$ ), o cálculo dos elementos  $F_{ii}$  é complexo. Assim, o método iterativo de cálculo que citamos na secção II-4 é de grande utilidade para os cálculos de campos de força moleculares com  $n > 2$ . Adaptado ao ajuste de  $n$  constantes de força a partir de  $n$  fundamentais, o incremento pode ser escrito na forma

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

onde  $W_{ij} = 1/\lambda_i^{02}$  se  $i = j$  e zero se  $i \neq j$ .

Os elementos da matriz  $J$

$$J_{ik} = \frac{\partial \lambda_i}{\partial F_{kk}}$$

podem ser calculados usando a relação

$$L^t F L = \Lambda$$

Neste caso, supondo  $\partial L_{\ell m} / \partial F_{kk} = 0$

$$J_{ik} = L_{ki}^2$$

A matriz inicial pode ser calculada como

$$F_{ii} = \lambda_i / G_{ii}^{\text{diag}}$$

$$F_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

onde  $G_{ii}^{\text{diag}}$  é elemento da matriz  $G$  diagonalizada.

O processo de cálculo acima descrito converge rapidamente, sendo possível fixar o número máximo de interações em dez. A não convergência, isto é, quando o método não reproduz exatamente as frequências experimentais, indica que a aproximação  $F_{ij} = 0$  não é verdadeira para todos  $F_{ij}$ . Algum ou alguns dos  $F_{ij}$  devem ser necessariamente fixados em valores diferentes de zero. Isto pode ser compreendido na aproximação bidimensional em  $F_{ij}$ <sup>48</sup>. Nesta aproximação considera-se a matriz

$$(GF)^{ij} = \begin{bmatrix} G_{ii} & G_{ij} \\ G_{ij} & G_{jj} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{ii} & F_{ij} \\ F_{ij} & F_{jj} \end{bmatrix}$$

e procura-se analisar as propriedades relacionadas ao determinante secular

$$| (GF)^{ij} - \lambda E | = 0$$

As raízes  $\lambda$  deste determinante são supostas iguais às raízes  $\lambda_i$  e  $\lambda_j$  da equação secular

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

A equação da elipse de constantes de força  $F_{kk}/F_{ij}$  é

$$G_{kk} F_{kk}^2 - 2G_{ij} F_{ij} F_{kk} + G_{\ell\ell} F_{ij}^2 + A_{ij} F_{kk} + G_{\ell\ell} B_{ij}/D_{ij} = 0$$

onde  $A_{ij} = \lambda_i + \lambda_j$ ,  $B_{ij} = \lambda_i \lambda_j$ ,  $D_{ij} = G_{ii} G_{jj} - G_{ij}^2$ .

Os valores de  $F_{ij}$  devem ser tais que

$$\Delta_{ij} = (A_{ij} - 2G_{ij} F_{ij})^2 - 4G_{ii} G_{jj} (B_{ij}/D_{ij} + F_{ij}^2)$$

sejam positivos.

Embora a aproximação bidimensional implique em erros nem sempre desprezíveis, ela é muito útil na análise de aproximações que sejam feitas em  $F_{ij}$ . Na Tabela 4, observamos por exemplo um caso em que a aproximação designada  $F_{ij}^C$  é inadequada. Um valor de  $F_{ij}^C$  está fora do intervalo  $[F_{ij}^1, F_{ij}^2]$ , dos valores permitidos a  $F_{ij}$ , com

$$F_{ij}^{1,2} = -G_{ij}A_{ij}/D_{ij} \mp \left[ (G_{ij}A_{ij}/D_{ij})^2 - 4G_{ii}G_{jj}B_{ij}/D_{ij}^2 + A_{ij}^2/D_{ij} \right]^{1/2}$$

Embora este intervalo seja apenas aproximado, bastou que  $F_{ij}^C$  estivesse fora deste intervalo para que o método iterativo de cálculos dos  $F_{ii}$  divergisse.

#### II-4. Aproximação de Sawodny

Levando em consideração as propriedades da elipse de constantes de força  $F_{ii}/F_{12}$ , Sawodny<sup>21</sup> discutiu a possibilidade do uso das condições de extremo das elipses de constantes de força como aproximações para fixar  $F_{12}$ . Dos extremos de  $F_{12}$ , que correspondem as condições de  $\partial F_{12}/\partial F_{ii} = 0$ <sup>49</sup>, somente  $F_{12}^< \equiv F_{12}^1$  ou  $F_{12}^2$ , mais próximo em sinal a  $G_{12}$ . Entretanto, em geral  $F_{12}^<$  pode ser pequeno ou ter o mesmo sinal de  $G_{12}$ . Como em geral o sinal de  $G_{12}$  é o oposto de  $F_{12}$ ,  $F_{12}^<$  não pode ser considerado uma boa aproximação a  $F_{12}$ .

O caso  $F_{11} = \max(F_{12})$  é calculado segundo  $\partial F_{11}/\partial F_{12} = 0$  e tomando a maior das raízes, com

$$\begin{aligned} F_{12} &= -G_{12} \lambda_1 / D \\ F_{11} &= G_{22} \lambda_1 / D \\ F_{22} &= \frac{D \lambda_2 + G_{12}^2 \lambda_1}{G_{22} D} \end{aligned}$$

Neste caso  $F_{12}$  está entre  $F_{12}^0$  e  $F_{12}^>$  ou seja,  $F_{11} = \max(F_{12})$  é uma aproximação boa para o GVFF somente se  $F_{12} \sim 0$ , isto é, para valores pequenos de  $|G_{12}|$ . Isto é válido para um número limitado de moléculas, isto é, os hidretos<sup>9</sup>. Por outro lado,  $F_{22} = \min(F_{12})$  calculado a partir da condição  $\partial F_{22}/\partial F_{12} = 0$  e tomando a menor das raízes, com

$$\begin{aligned} F_{12} &= -G_{12} \lambda_2 / D \\ F_{11} &= \frac{D \lambda_1 + G_{12}^2 \lambda_2}{G_{11} D} \end{aligned}$$

$$F_{22} = G_{11} \lambda_2 / D$$

é mais promissor para não hidretos.

$F_{12}$  segundo  $F_{22} = \min(F_{12})$  move-se do centro da elipse em direção a  $F_{12}^{\zeta}$  para valores crescentes de  $G_{12}$  e deste modo tende para o campo dos valores prováveis de  $F_{12}$ . Contudo, devemos notar que a contribuição em  $F_{12}$  é totalmente em  $\lambda_2$ . A aproximação  $F_{22} = \min(F_{12})$  foi observada boa para o caso de moléculas do tipo  $XY_n$  e  $|G_{12}|$  pequenos. Neste caso as moléculas contêm um único tipo de ligação de modo que a única combinação possível é um modo de distensão ( $\omega$ ) e um modo de deformação ( $\delta$ ). A aplicação da aproximação  $F_{22} = \min(F_{12})$  não é válida para outros tipos de interações, como aquela entre duas distensões  $XZ$  e  $XY$ , entre duas deformações e entre uma distensão e uma deformação cada uma incluindo diferentes tipos de ligações ( $\omega_{zx}$  e  $\delta_{zyn}$ ).

A aproximação  $F_{22} = \min(F_{12})$ , não é boa para  $|G_{12}|$  grandes. Contudo foi observado empiricamente<sup>23</sup>, que a multiplicação de  $F_{12}$  por  $|G_{12}/(G_{11}G_{22} + G_{12}^2)^{1/2}|$  leva a novos valores de  $F_{12}$ ,  $F_{12}^c$  que constituem em uma aproximação melhor.

## II-5. Representação Paramétrica da Solução Geral do Problema Inverso de Autovalores<sup>22</sup>

Vamos considerar a solução geral do problema inverso de autovalores para o grau  $n = 2$ . A Hamiltoniana do oscilador harmônico molecular é

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \nabla_R^t G^{-1} \nabla_R + \frac{1}{2} R^t FR$$

Esta Hamiltoniana pode ser diagonalizada por duas transformações. O primeiro é  $R = L_0 Q'$  que diagonaliza  $G^{-1}$ , e o segundo é  $Q' = UQ$  que diagonaliza  $L_0^t F L_0$ . Consequentemente teremos:

$$U^t L_0^t G^{-1} L_0 U = E$$

$$U^t L_0^t F L_0 U = A$$

onde  $U$  é uma matriz unitária definida por

$$U = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\text{sen}\psi \\ \text{sen}\psi & \cos\psi \end{pmatrix}$$

No problema inverso de autovalores a solução geral é conforme discutido por Taylor<sup>49</sup>

$$F = (L_0^{-1})^t U A U^t (L_0^{-1})$$

e a matriz  $L_0$  satisfaz a condição

$$G = L_0 L_0^t$$

Para o problema de grau  $n = 2$ , temos apenas uma constante de força paramétrica. Isto é, podemos representar a solução do problema inverso de autovalores por apenas um parâmetro livre. Usando a matriz

$$L_0 = \begin{pmatrix} \sqrt{G_{11}} & 0 \\ 0 & \sqrt{G_{22}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\chi & -\text{sen}\chi \\ -\text{sen}\chi & \cos\chi \end{pmatrix}$$

$$\text{onde } \text{sen}2\chi = -\frac{G_{12}}{\sqrt{G_{11}G_{22}}}$$

$$-\frac{\pi}{4} \leq \chi \leq \frac{\pi}{4}$$

que satisfaz a condição  $G = L_0 L_0^t$ , podemos escrever

$$F_{11} = \left[ \frac{A}{2} + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \cos 2(\psi - \chi) \right] \frac{G_{22}}{D}$$

$$F_{22} = \left[ \frac{A}{2} - \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \cos 2(\psi + \chi) \right] \frac{G_{11}}{D}$$

$$F_{12} = -\frac{A}{2} \frac{G_{12}}{D} + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \text{sen}2\psi \frac{\sqrt{G_{11}G_{22}}}{D}$$

onde  $\psi$  é um parâmetro livre. Em termos desta representação foram estudadas muitas condições matemáticas para o cálculo de constantes de força aproximadas, das quais discutiremos algumas delas<sup>8,14</sup>.

#### (a) Condição de Becher e Ballein<sup>8</sup>

Esta condição é dada para sistemas tendo apenas um modo de distensão e um modo de deformação. A condição consiste em impor que a energia potencial da vibração de distensão seja totalmente determinada pela constante de força de distensão, isto é, as contribuições da deformação e das constantes de interação se cancelam mutuamente. Usando a representação paramétrica, a condição pode ser escrita

$$\frac{\lambda_1}{G_{11} \cos^2(\psi + \chi)} = \left[ \frac{A}{2} + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} \cos 2(\psi - \chi) \right] \frac{G_{22}}{D}$$

se  $\lambda_1$  é assinalado ao modo de distensão e  $F_{11}$  à constante da ligação correspondente.

Esta equação apresenta duas soluções. A primeira,  $\psi = \chi$  significa que as contribuições das constantes de força de deformação e de distensão tendem a zero independentemente. A segunda solução corresponde à condição de Becher e Ballein, e da valores de  $F_{11}$  entre os limites:

$$\frac{\lambda_1}{G_{11}} < F_{11} < \frac{\lambda_1}{G_{11}} + \frac{\lambda_2}{G_{11}} \frac{G_{12}^2}{D}$$

O limite superior corresponde a  $\psi = -\chi$  e o inferior a  $\psi > \psi_0$ , onde  $\psi_0$  é o valor para o qual  $F_{12} = 0$ . O método apresenta soluções tais que  $F_{12} = -\text{sinal } G_{12}$ . Para  $\lambda_1 \gg \lambda_2$  o método nos dá  $\psi \rightarrow -\chi$  e para  $G_{12}^2 \ll D$ ,  $F_{12} \rightarrow 0$ .

### (b) Condição de Strey<sup>9</sup>

Num estudo da posição do GVFF em relação as curvas parâmetros das constantes de força, Strey observou que para os hidretos  $XH_2$  ( $X = O, S, Se$ ) e  $YH_3$  ( $Y = N, P, As, Sb$ ) os valores de  $\psi$  se aproximam da condição  $F_{11} = \max(\psi)$  e para  $ZO_2$  ( $Z = S, N, Cl$ ) os valores de  $\psi$  se aproximam da condição  $F_{22} = \min(\psi)$ . Isto é, para os hidretos e não hidretos respectivamente

$$\begin{aligned} \psi = \chi \quad F_{11} &= \frac{G_{22}}{D}, \quad F_{12} = -\frac{\lambda_1 G_{12}}{D}, \quad F_{22} = \frac{\lambda_2}{G_{22}} + \frac{\lambda_1 G_{12}^2}{G_{22} D} \\ \psi = -\chi \quad F_{11} &= \frac{\lambda_1}{G_{11}} + \frac{\lambda_2 G_{12}^2}{G_{11} D}, \quad F_{12} = -\frac{\lambda_2 G_{12}}{D}, \quad F_{22} = \frac{\lambda_2 G_{11}}{D} \end{aligned}$$

A condição  $F_{22} = \min(\psi)$  corresponde exatamente a um dos extremos da condição de Becher e Ballein e a  $F_{22} = \min(F_{12})$  da elipse de constantes de força, e  $F_{11} = \min(\psi)$  corresponde a  $F_{11} = \min(F_{12})$ .

### (c) Método de Becher e Mattes<sup>10</sup>

Este método é aplicável a qualquer grau no problema inverso de autovalores, isto é, a qualquer grau  $n$  do determinante secular. Este método tem como ponto de partida uma matriz diagonal cujos elementos são definidos por

$$\begin{aligned} F_{ii}^0 &= \lambda_i / G_{ii} \\ F_{ij}^0 &= 0 \quad (i \neq j) \end{aligned}$$

onde os  $\lambda_i$  são autovalores relacionados à  $i$ -ésima coordenada normal e  $G_{ii}$  é um elemento da matriz  $G$ . A matriz  $F$  é calculada passo a passo em interações sucessivas onde a matriz  $G$  é também introduzida. Cada passo consiste em dois itens:

(a) Usando a matriz  $F^{m-1}$  calculada no  $(m-1)$  éximo paço, uma matriz  $L_m$  é calculada de

$$G^m F^{m-1} L_m = L_m \Lambda_m$$

(b) A matriz  $L_m$  é usada no cálculo de  $F^m$  por

$$F^m = (L_m^{-1})^t \Lambda L_m^{-1}$$

A matriz  $F^{m_0}$  pertence ao conjunto de soluções do problema inverso de autovalores para a matriz  $G$ . A matriz  $G^m$  foi definida originalmente por

$$G^m = G^{\text{diag}} + f\left(\frac{m}{m_0}\right) G^{\text{não-diag}}$$

onde  $f(m/m_0)$  é uma função que satisfaz a condição  $f(0) = 0$  e  $f(1) = 1$ , e  $m_0$  é o número máximo de interações.

O método foi estudado analiticamente para o grau  $n=2$  por Pfeiffer<sup>22</sup>, com o auxílio da representação

$$F^m = F^m(\lambda_1, \lambda_2, \chi_m, \psi_m)$$

onde

$$\text{sen} 2\psi_m = -f\left(\frac{m}{m_0}\right) \frac{G_{12}}{\sqrt{G_{11}G_{22}}}$$

Considerando a definição  $G_{12}^m = \frac{m}{m_0} G_{12}$ , foi mostrado para os casos limites  $m_0 = 1$  e  $m_0 = \infty$  que

$$m_0 = 1 \quad \text{tg } 2\chi_1 = \frac{Sr}{\sqrt{1-r^2}}$$

$$m_0 = \infty \quad \text{tg } 2\chi_\infty = \frac{(1+r)^S - (1-r)^S}{2(1-r^2)^{S/2}}$$

$$\text{onde } r = \frac{G_{12}}{\sqrt{G_{11}G_{22}}} \quad \text{e} \quad S = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

A matriz inicial de Becher e Mattes corresponde ao caso  $\text{tg } 2\psi_0 = 0$ . Para os vários limites de  $\psi$ ,  $-\chi$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_\infty$ ,  $\psi_0$  a

seguinte inequação é válida:

$$\operatorname{tg} 2\psi_0 \leq \operatorname{tg} 2\psi_\infty \leq \operatorname{tg} 2\psi_1 \leq \operatorname{tg} (-2\chi)$$

para o caso  $G_{12} < 0$ , e para  $G_{12} > 0$  a sequência é permutada. Isto é, para  $G_{12} = 0$ , a solução  $\psi_1$  como  $\psi_\infty$  são iguais a zero e portanto  $F_{12} = 0$ . Este método foi testado para as moléculas  $XH_2$  ( $X = O, S, Se$ ),  $XH_3$  ( $Y = N, P, As, Sb$ ),  $ZO_2$  ( $Z = N, S, Cl$ ),  $BF_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $CF_4$ ,  $CCl_4$  e  $SiF_4$ . Os resultados foram excelentes para os não hidretos.

O método de Fadini é bastante semelhante ao de Becher-Mattes, e foi a primeira apresentação do conceito de construção por passos. Contudo, o método de Fadini é mais complicado, embora leve a soluções análogas ao de Becher-Mattes.



### III. APLICAÇÃO DE ALGUMAS APROXIMAÇÕES AO CÁLCULO DE CAMPOS DE FÔRÇA MOLECULARES A $n = 2$ .

Os campos de fôrça moleculares calculados experimentalmente, indicam que em geral  $|F_{12}|$  está limitada a  $|2-3|$  m dyn/Å com sinal oposto ao de  $G_{12}$ , isto é, sinal  $F_{12} = -$  sinal  $G_{12}$ . O caso sinal  $F_{12} =$  sinal  $G_{12}$  é muito raro e  $|F_{12}|$  está em geral limitado por  $|0.5|$  m dyn/Å. De modo que escolhemos para o presente estudo somente moléculas onde sinal  $F_{12} = -$  sinal  $G_{12}$  e deixamos as moléculas com sinal  $F_{12} =$  sinal  $G_{12}$  para futuras considerações. As moléculas que consideramos em nosso estudo foram as  $XY_2$  não linear,  $XY_3$  planar,  $XY_3$  piramidal,  $XY_4$  tetraedral e  $ZXY$  linear. A análise em coordenadas normais destas estruturas moleculares são apresentadas no Capítulo I, secção 3. Nosso estudo se refere às espécies cuja equação secular tenha dimensão igual a dois ( $n = 2$ ). As frequências experimentais ( $\omega_i$ ) e os elementos da matriz  $G$  são apresentadas na Tabela 1.

#### III-1. Centro da Elipse de Constantes de Fôrça

A maioria dos métodos mais precisos de cálculo de constantes de fôrça e um grande número de campos de fôrça calculados experimentalmente mostram para valores pequenos de  $G_{12}$  (especialmente os hidretos), que os valores de  $F_{12}$  estão em torno de  $F_{12}^0$ . Das Tabelas 1 e 2, podemos observar que para valores pequenos de  $G_{12}$ ,  $F_{12}^0$  reproduz aproximadamente os valores experimentais  $F_{12}^e$ . Para outras moléculas onde  $G_{12}$  apresenta valores significativos,  $F_{12}^0$  é maior do que  $F_{12}^e$ .

Supondo  $F_{12}^0$  como uma condição de contorno aplicável ao cálculo de  $F_{12}$ , calculamos para efeito de comparação o erro definido segundo a fórmula:

$$\sigma^k = \left[ \sum_{i=1}^N \left[ F_{12}^e(i) - F_{12}^k(i) \right]^2 / N \right]^{1/2}$$

onde  $i$  indica cada molécula e  $N$  é o número de moléculas consideradas. Cumpre notar que consideramos para efeito de cálculo, as espécies  $A_1$  e  $E$  das moléculas piramidais  $XY_3$  como moléculas distintas. Para  $F_{12}^0$  obtivemos  $\sigma^0 = 4.49$ . Este resultado está de acordo com a observação de que  $F_{12} \approx F_{12}^e$  para valores pequenos de  $G_{12}$  e  $F_{12}^0 \gg F_{12}^e$  para valores grandes de  $G_{12}$ .

### III-2. Aproximações de Sawodny e Thakur-Rai

Foi observado em moléculas onde  $G_{12}$  é pequeno, que uma das aproximações mais precisas é aquela proposta por Sawodny

$$F_{12}^S = F_{12} (F_{22} = \min(F_{12})) = -\lambda_2 G_{12}/D$$

Dos resultados dos cálculos apresentados na Tabela 2, observamos as seguintes correlações:

$$F_{12}^S < F_{12}^O$$

$$F_{12}^S \approx F_{12}^e \quad \text{para os hidretos}$$

$$F_{12}^S > F_{12}^e \quad \text{para os haletos e óxidos}$$

O valor do erro é  $\sigma^S = 0.62$ .

Os resultados acima obtidos podem ser interpretados em termos dos efeitos dos acoplamentos de massa nas vibrações. Em moléculas do tipo  $XY_n$ , a grandeza do acoplamento de massa pode ser estimado pela fórmula:

$$M_y/M_x$$

Assim, nos hidretos o efeito de acoplamento de massa é pequeno, traduzido em termos dos elementos da matriz  $G$  por valores pequenos de  $G_{12}$ . Nos haletos e óxidos o efeito de acoplamento de massa é maior, traduzido em termos dos elementos da matriz  $G$  por valores grandes de  $G_{12}$ . De modo que podemos dispor os resultados dos cálculos apresentados na Tabela 2 na forma

$$F_{12}^S \sim F_{12}^O \sim F_{12}^e \quad \text{acoplamento de massa pequeno}$$

$$F_{12}^e < F_{12}^S < F_{12}^O \quad \text{acoplamento de massa grande}$$

A fórmula de Sawodny foi adaptada para moléculas com acoplamentos de massa grande por Thakur e Rai na forma

$$F_{12}^C = F_{12}^S \times |G_{12} / (G_{11}G_{22} + G_{12}^2)^{1/2}|$$

Os resultados dos cálculos apresentados na Tabela 2 mostram as seguintes correlações:

$$F_{12}^C < F_{12}^S < F_{12}^O$$

$$F_{12}^C < F_{12}^e \quad \text{para os hidretos}$$

$$F_{12}^C \sim F_{12}^e \quad \text{para os haletos e óxidos}$$

$$\sigma^C = 0.53$$

O intervalo de valores de  $F_{12}$  para  $G_{12} < 0$  é calculado por

$$F_{12}^{\geq} = -G_{12} A/D \pm \left[ (G_{12} A/D)^2 - 4G_{11}G_{22} B/D^2 + A^2/D \right]^{1/2}$$

As posições de  $F_{12}^O$ ,  $F_{12}^S$  e  $F_{12}^C$  no intervalo é dado por

$$F_{12}^{<} < F_{12}^C < F_{12}^S < F_{12}^O < F_{12}^{>}$$

conforme se observa na Tabela 2. Se relacionarmos esta correlação com as considerações anteriores, observamos que  $F_{12}^e$  desloca de  $\sim F_{12}^O$  para acoplamentos de massa pequenos para  $\sim F_{12}^C$  para acoplamentos de massa grandes. Uma outra observação é que  $F_{12}^{<}$  é geralmente negativa e  $F_{12}^{>}$  positiva, mas para acoplamentos de massa crescentes  $F_{12}^{<}$  aumenta mostrando valores positivos em alguns casos.

### III-3. Método de Becher-Mattes

Na Tabela 2 apresentamos constantes de força calculadas segundo o método de Becher-Mattes para os dois casos limites  $m_o = 1$  e  $m_o = \infty$ . Obtivemos  $\sigma_1^{BM} = 0.31$  e  $\sigma_\infty^{BM} = 0.26$ . Comparando com outros valores calculados de  $\sigma$  observamos a seguinte correlação

$$\sigma_\infty^{BM} < \sigma_1^{BM} < \sigma^C < \sigma^S < \sigma^O$$

Dentre os vários métodos, o melhor método é portanto o de Becher-Mattes com  $m_o = \infty$ . A restrição que podemos fazer a este método é que  $F_{12}$  tende a zero muito rapidamente quando  $G_{12}$  tende a zero. Esta propriedade torna o método, inaplicável aos hidretos.

Das observações acima concluímos que há pelo menos dois grupos de métodos matemáticos para o cálculo de constantes de força. Os métodos de Sawodny e centro-elipse são boas aproximações a  $F_{12}^e$  para acoplamentos de massa pequenos. Os métodos de Thakur-Rai e Becher-Mattes são boas aproximações a  $F_{12}$  para acoplamentos de massa grandes. Como o método de Becher-Mattes com  $m_o = 1$  é aproximadamente equivalente ao método de Fadini podemos incluir o método de

Podini no último grupo.

Os resultados acima discutidos sugerem que não há métodos matemáticos que permitam boas aproximações aos campos de fôrça simultaneamente para todo range de valores de acoplamentos de massa. Isto introduz uma complicação adicional ao desenvolvimento de métodos matemáticos para o cálculo de campos de fôrça. É necessário investigar os intervalos de valores de acoplamentos de massa onde os métodos matemáticos sejam adequados. Estas considerações tornam razoável uma mudança de ponto de vista: em lugar de investigar condições de contorno matemáticas, investigar a possibilidade de estabelecer alguma correlação empírica entre  $F_{12}$  e um parâmetro que descreva quantitativamente o acoplamento de massa.

IV. UMA RELAÇÃO EMPÍRICA ENTRE  $F_{12}$  E  $g$ 

## IV-1. Definições

Para o estudo de uma correlação empírica que descreva apropriadamente as observações do Capítulo anterior, é conveniente estabelecer uma maneira de mostrar a posição de  $F_{12}$  no intervalo  $[F_{12}^<, F_{12}^>]$ . Seja  $\overline{F_{12}}$  definida por

$$\overline{F_{12}} = \frac{F_{12} - F_{12}^<}{F_{12}^> - F_{12}^<}$$

Esta relação dá a posição relativa de  $F_{12}$  no intervalo  $[F_{12}^<, F_{12}^>]$ , tomando como referência  $F_{12}^<$ . Para  $\overline{F_{12}} = 1/2$ , temos  $F_{12} = F_{12}^0$ , isto é,  $\overline{F_{12}} = 1/2$  descreve o centro da elipse de constantes de força  $F_{11}/F_{12}$ . Para  $\overline{F_{12}} = 0$  teremos  $F_{12} = F_{12}^<$ . No Capítulo anterior vimos que  $F_{12}$  vai de  $\sim F_{12}^0$  para acoplamentos de massa pequenos a  $\sim F_{12}^C$  para acoplamentos de massa grandes. Isto é,  $F_{12}^e$  se aproxima de  $F_{12}^<$  com o aumento do acoplamento de massa. Esta observação indica que  $\overline{F_{12}}$  decresce com o aumento do acoplamento de massa.

A escolha de um parâmetro adequado para a descrição apropriada do efeito de acoplamento de massa é complexo. O elemento da matriz  $G$ ,  $G_{12}$  não é adequado, porque não traduz de maneira adequada todas informações a respeito da magnitude do acoplamento de massa. Por exemplo,  $G_{12}$  é igual para todas moléculas  $CH_4$ ,  $CD_4$  e  $CT_4$ , embora o acoplamento de massa cresça respectivamente do  $CH_4$  para o  $CT_4$ . Seguindo o procedimento usado acima na definição do valor relativo de  $F_{12}$ ,  $\overline{F_{12}}$ , propomos uma espécie de valor relativo de  $G_{12}$ . Definimos

$$g = \left[ (|G| - |G^0|) / |G| \right]^{1/2}$$

onde  $G^0$  é a matriz diagonal cujos elementos são  $G_{ii}^0 = G_{ii}$ . O parâmetro  $g$ , é uma espécie de valor relativo de  $G_{12}$ , onde  $G_{12}$  está comparado com a origem do eixo  $G_{12}$ . A diferença  $|G| - |G^0|$  aumenta com o aumento de  $G_{12}$ . O quociente  $|G|$  é o fator de normalização. Desenvolvendo a fórmula acima definida de  $g$  obtemos

$$g = |G_{12}|/D^{1/2}$$

O parâmetro  $g$ , sendo um valor relativo de  $G_{12}$ , descreve provavelmente a magnitude do acoplamento de massa. Olhando para a Tabela 3, podemos ver que  $g \approx 0$  para os hidretos e aumenta para os haletos e óxidos. Da fórmula qualitativa do acoplamento de massa

$$M_y / M_x$$

observamos que o acoplamento de massa aumenta do  $CF_4$  para o  $CCl_4$ , do  $OF_2$  para o  $OCl_2$ , do  $SiF_4$  para o  $CF_4$ . Na Tabela 3, vemos que  $g(CF_4) < g(CCl_4)$ ,  $g(OF_2) < g(OCl_2)$  e  $g(SiF_4) < g(CF_4)$ , estando de acordo com a suposição acima de que  $g$  descreve a magnitude do acoplamento de massa. O parâmetro  $g$  é também bom para a descrição de moléculas com o mesmo  $G_{12}$ . Por exemplo,  $CH_4$ ,  $CD_4$  e  $CT_4$  tem os mesmos valores de  $G_{12}$ . Contudo  $g(CH_4) < g(CD_4) < g(CT_4)$ , ordem também prevista pela relação  $M_y/M_x$ .

A relação entre  $\overline{F}_{12}$  e  $g$  que se revelou adequada para a descrição empírica de  $F_{12}^e$ , é da forma<sup>50</sup>

$$\overline{F}_{12} = \exp(-f)$$

onde  $f$  é uma função polinomial de  $g$ . A seguir iremos relacionar  $\overline{F}_{12}^e$  e  $g$ , calculando a ordem e os coeficientes do polinômio  $f$ .

#### IV-2. Verificação da Relação Empírica

Na secção anterior propomos a relação

$$\overline{F}_{12} = \exp(-f)$$

para descrever a dependência entre  $\overline{F}_{12}$  e  $g$ . Considerando os valores experimentais  $F_{12}^e$ , podemos calcular os valores experimentais de  $f$  segundo a expressão

$$f^e = \ln \left\{ \frac{F_{12}^{>} - F_{12}^{<}}{F_{12}^e - F_{12}^{<}} \right\}$$

Os valores experimentais de  $f^e$  apresentados na Tabela 3, foram ajustados por polinômios de vários graus pelo método de mínimos quadrados. O melhor polinômio foi o de grau dois, dando uma fórmula empírica

$$f^g = 0.5583 + 1.9888 g - 0.1687 g^2$$

Na Figura 1, os pontos representam os valores experimentais  $f^e$ , e a linha sólida a curva empírica  $f^g$ . Os valores experimentais de  $f$  estão dispersos em torno da curva sólida. Esta dispersão provavelmente pode ser atribuída em alguns casos a incertezas nos valores de  $F_{12}^e$ , porque mesmo quando se usa dados extra, algumas vezes não é possível obter valores precisos de  $F_{12}^e$ . Contudo, não está descartada a possibilidade de que  $f$  dependa da estrutura molecular.

Usando a definição de  $\overline{F_{12}}$  e a fórmula empírica  $f^g$ , podemos calcular  $F_{12}$  empíricamente por

$$F_{12}^g = F_{12}^< + (F_{12}^> - F_{12}^<) / \exp(0.5583 + 0.19888g - 0.1687g^2)$$

Esta fórmula dá  $\sigma^g = 0.19$ . Das Tabelas 2 e 3 vemos que  $F_{12}^g$  dá bons resultados para todos grupos de moléculas em consideração. Comparando os  $\sigma$  dos vários métodos de cálculo de campos de força aqui considerados, temos

$$\sigma^g < \sigma_{\infty}^{BM} < \sigma_1^{BM} < \sigma^C < \sigma^S \ll \sigma^O$$

O melhor método de cálculo de campos de força é portanto o método empírico representado por  $F_{12}^g$ .

V. APLICAÇÕES A  $n = 3$ V-1. Métodos de Acoplamentos por Passos(a) Descrição dos Métodos

Os vários métodos de acoplamentos por passos que consideraremos nesta secção são derivados do método de Becher-Mattes. Designamos por método I, o método de Becher-Mattes em que a função  $f(m/m_0)$  é definida como sendo linear. Neste caso

$$G_{ij}^m = G_{ij} \delta_{ij} + (m/m_0) (G_{ij} - G_{ij} \delta_{ij})$$

onde  $\delta_{ij}$  é uma função delta de Kronecker. A matriz  $F^{m_0}$  pertence ao conjunto de soluções do problema de autovalores inverso.

Observamos no caso  $n = 2$ , que o método Becher-Mattes apresenta melhores resultados quando  $m_0 = \infty$ . Contudo no caso  $n = 3$ , trabalhar com  $m_0$  muito grandes é bastante difícil por problemas de tempo de processamento e precisão de cálculo. Introduzimos então uma modificação ao método de Becher-Mattes com o objetivo de tentarmos aumentar a velocidade de convergência. No método II o conjunto inicial é definido por

$$F_{ii}^0 = \lambda_i / G_{ii}^{\text{diag}}$$

$$F_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

onde  $G_{ii}^{\text{diag}}$  é um elemento da matriz  $G$  diagonalizada. A matriz  $G^m$  é definida por

$$G_{ij}^m = G_{ij}^{\text{diag}} + (m/m_0) (G_{ij} - G_{ij}^{\text{diag}})$$

O método II é mais complexo porque é necessário um cálculo adicional da matriz  $G^{\text{diag}}$ .

A aproximação bidimensional é uma aproximação que torna possível a aplicação de métodos de cálculo de campos de força desenvolvidos para  $n = 2$  em problemas em que  $n > 2$ . Para o estudo da aproximação bidimensional, dois métodos III e IV foram desenvolvidos. Em ambos os casos  $F_{ij}$  ( $i \neq j$ ) é calculado usando a expressão

$$F_{ij} = - \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} \frac{G_{ij}}{D_{ij}} + \frac{\lambda_i - \lambda_j}{2} \text{sen}(2\chi m_0) \frac{\sqrt{G_{ii} G_{jj}}}{D_{ij}}$$

No método III,  $m_0 = 0$  e  $\chi_1$  é calculado segundo a fórmula



$$\operatorname{tg} 2\chi_1 = \frac{Sr}{\sqrt{1-r^2}}$$

onde  $r = G_{ij} / \sqrt{G_{ii}G_{jj}}$  e  $S = (\lambda_i + \lambda_j) / (\lambda_i - \lambda_j)$ .

No método IV,  $m_0 = \infty$  e  $\chi_\infty$  é calculado segundo a fórmula

$$\operatorname{tg} 2\chi_\infty = \frac{(1+r)^S - (1-r)^S}{2(1-r^2)^{S/2}}$$

Os elementos  $F_{ii}$  da diagonal de  $F$  podem ser calculados facilmente usando o método de mínimos quadrados descrito no Capítulo II, seção 3.

### (b) Resultados e Discussões

Neste estudo calculamos os campos de força das moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ). A análise em coordenadas normais destas moléculas foi feita no Capítulo I - seção 3. Elas tem simetria  $C_{3v}$  e portanto apresentam três fundamentais de espécie  $A_1$  e três fundamentais de espécie  $E$ . Há portanto dois problemas de autovalores inverso a serem considerados por cada molécula. Os dados geométricos são apresentados na Tabela 4 e foram obtidos nas referências 51 e 52. As fundamentais são apresentadas na Tabela 5 e foram obtidas nas referências 39 e 40.

Na Tabela 6, apresentamos os campos de força calculados usando o método I com  $m_0 = 1, 10$  e  $100$ . Há pequenas variações para diferentes valores de  $m_0$ , mas é possível ver uma lenta convergência dos campos de força calculados no sentido de  $m_0$  crescentes. Os valores numéricos das constantes de força são todos aceitáveis, no sentido de que esta observação seja aplicada principalmente aos elementos da matriz  $F$ . Em vista de pequenas variações das constantes de força entre  $m_0 = 1$  e  $m_0 = 100$  adotamos  $m_0 = 1$  afim de compararmos os métodos I e II.

Na Tabela 7, apresentamos os campos de força calculados segundo os modelos II com  $m_0 = 1$ , com aqueles calculados usando os métodos III e IV. Comparando os dados das Tabelas 6 e 7, observamos que os valores das constantes de força do método II são próximos daqueles calculados usando o método I com  $m_0 = 100$ . Isto é, o primeiro passo do método II é próximo ao passo  $m_0 = 100$  do método I. Isto nos dá uma indicação de que o método II poderia estar convergindo mais rapidamente. Infelizmente os campos de força das moléculas presentes não são muito sensíveis a  $m_0$  e aos métodos. Assim, não podemos a-

firmar que ambos os métodos I e II convergem para o mesmo conjunto.

Comparando os campos de força calculados usando o método I ( $m_0 = 1$ ) com o método III e o método I ( $m_0 = 100$ ) com o método IV, vemos que a aproximação bidimensional introduz somente pequenos erros nos elementos da matriz  $F$  fora da diagonal. O erro mais visível é aquele  $F_{12}(I) < 0$  e  $F_{12}(III) > 0$ , o que não é tão importante em vista dos grandes erros envolvidos na determinação experimental de  $F_{12}$ . Mas a magnitude dos erros são tão pequenos, que é possível dizer que a aproximação bidimensional é aplicável às moléculas em questão com graus aceitáveis de precisão.

#### 4-2. Aproximações de Sawodny e Thakur-Rai

Vimos na secção anterior, que a aproximação bidimensional introduz erros desprezíveis no cálculo da matriz  $F$ , nas moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ). Nesta secção, aplicaremos os métodos de Sawodny e Thakur-Rai, usando a aproximação bidimensional, ao cálculo dos campos de força destas moléculas. Estes métodos são designados respectivamente por  $F_{ij}^S$  e  $F_{ij}^C$ , e são calculados por

$$F_{ij}^S = -\lambda_k G_{ij}/D_{ij}$$

$$F_{ij}^C = F_{ij}^S \times \left| G_{ij} / (G_{ii}G_{jj} + G_{ij}^2)^{1/2} \right|$$

Neste trabalho consideramos como  $\lambda_k$ , o menor dos dois  $\lambda_i$  e  $\lambda_j$ . Para o cálculo dos elementos da diagonal de  $F$ , empregamos o método de mínimos quadrados descrito no Capítulo II - secção 2. Para efeito de comparação, calculamos também os intervalos  $[F_{ij}^<, F_{ij}^>]$  de todos os elementos fora da diagonal de  $F$ .

Os campos de força calculados usando os métodos de Sawodny e Thakur-Rai são apresentados na Tabela 8, juntamente com  $F_{ij}^<$  e  $F_{ij}^>$ . Observamos que  $F_{23}$  está fora do intervalo  $[F_{23}^<, F_{23}^>]$  e o método acima descrito, não converge na molécula  $FCD_3$ . Em outras moléculas, todos  $F_{ij}$  estão contidos no intervalo  $[F_{ij}^<, F_{ij}^>]$ . Estas observações mostram que  $[F_{ij}^<, F_{ij}^>]$  representa aproximadamente o intervalo dos valores permitidos de  $F_{ij}$ . Portanto, o citado intervalo pode nos ser útil quando desejamos testar métodos de fixação de  $F_{ij}$ .

Observamos que os  $F_{12}$  calculados experimentalmente..

tem o sinal oposto ao calculado segundo os dois métodos em questão. As constantes  $F_{12}$  e  $F_{13}$  são relativamente insensíveis aos dados extra obtidos a partir da substituição isotópica e constantes de Coriolis, de modo que nos cálculos apresentados na literatura foram fixados arbitrariamente. Isto é, as discrepâncias em  $F_{12}$  e  $F_{13}$  provavelmente não são testes cruciais dos métodos.

Para o cálculo dos elementos da diagonal de  $F$ , ambos métodos dão resultados aceitáveis. O método de Sawodny é ligeiramente melhor para o  $FCH_3$  e o método de Thakur-Rai é ligeiramente melhor para o  $ICH_3$ . Esta observação concorda com os dados da literatura que indicam que o método de Sawodny é melhor para acoplamentos de massa pequenos e o método de Thakur-Rai é melhor para acoplamentos de massa grandes. (Vide  $g_{ij}$  na Tabela 9.)

Comparando os métodos de acoplamentos por passos e os de Sawodny e Thakur-Rai, nas Tabelas 6, 7 e 8, vemos que os métodos de Sawodny e Thakur-Rai são melhores. Esta observação pode ser explicada pelo fato de que os acoplamentos de massa nas presentes moléculas são muito pequenos. Assim, nos métodos de acoplamento por passos  $F_{ij} \rightarrow 0$  muito rapidamente, enquanto que nos métodos de Sawodny e Thakur-Rai  $F_{ij} \rightarrow 0$  mais lentamente.

### V-3. Aproximação Empírica

Na aproximação bidimensional, podemos relacionar  $F_{ij}$  a  $g_{ij}$  empregando a fórmula que ajustamos empiricamente no Capítulo IV, substituindo (1,2) por (i,j). Neste caso

$$F_{ij}^g = F_{ij}^< + (F_{ij}^> - F_{ij}^<) / \exp(0.5583 + 1.9888 g_{ij} - 0.1687 g_{ij}^2)$$

$$\text{onde } g_{ij} = |G_{ij}| / D_{ij}^{1/2}$$

Na Tabela 10, apresentamos as constantes de força das moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ) calculadas usando a aproximação acima para fixar  $F_{ij}$ . Observamos que  $F_{12}^g$  é positivo, como nos  $F_{12}$  calculados segundo os métodos de Sawodny e Thakur-Rai. Em relação aos elementos da diagonal o método empírico apresenta os melhores resultados.

Dentre os métodos que aplicamos ao cálculo dos campos de força das moléculas  $YC(H,D)_3$ , podemos dizer que o método empírico é o melhor. O método de acoplamento por passos não se revelou conveniente porque subestima a contribuição de elementos fora da dia

gonal de  $F$  para acoplamentos de massa pequenos. Quanto ao método de Sawodny, ele superestima a contribuição de elementos fora da diagonal de  $F$  para acoplamentos de massa grandes. No método de Thakur-Rai uma escolha padronizada de  $\lambda_k$ , como vimos na secção anterior, pode levar ao cálculo de  $F_{ij}$  fora do intervalo de variação permitida. O método empírico, tem a vantagem de estar sempre no intervalo de variação permitida, ao mesmo tempo que os acoplamentos de massa são considerados em proporções aproximadas.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho discutimos o estabelecimento de uma correlação empírica entre a constante de força paramétrica  $F_{12}$ , do problema inverso de autovalores de  $n = 2$ , e o parâmetro de acoplamento de massa  $g$ . Esta correlação nos permite inferir esquematicamente alguns resultados. Quando  $g \sim 0$

$$F_{12}^g \sim F_{12}^< + (F_{12}^> - F_{12}^<) e^{-0.5583}$$

isto é,  $F_{12} \sim 0$ . Quando  $g$  é muito grande, por exemplo em moléculas  $XY_n$  onde  $M_x \ll M_y$ ,  $F_{12} \sim F_{12}^<$ , e em geral não pode ser desprezado porque  $F_{12}^< > 0$ . Nosso estudo foi feito para o caso em que  $G_{12} < 0$ . Os resultados do presente estudo podem ser facilmente generalizados a qualquer sinal de  $G_{12}$ , se redefinirmos  $F_{12}^<$  e  $F_{12}^>$  nas formas

$$F_{12}^< = \min(-\text{sinal } G_{12} \times F_{12}^1, -\text{sinal } G_{12} \times F_{12}^2)$$

$$F_{12}^> = \max(-\text{sinal } G_{12} \times F_{12}^1, -\text{sinal } G_{12} \times F_{12}^2)$$

onde  $F_{12}^<$  é o extremo mais próximo em sinal de  $G_{12}$  e  $F_{12}^>$  o mais distante. Comparando os  $F_{12}$  calculados empregando a correlação empírica com aqueles  $F_{12}$  calculados empregando os métodos matemáticos como o do centro elipse, de Sawodny, de Thakur-Rai e de Becher-Mattes, observamos que no presente estágio, o método da correlação empírica é o mais adequado ao cálculo das constantes de força.

Mostramos que a aproximação bidimensional é aplicável às moléculas  $YC(H,D)_3$  onde  $n = 3$  através do método de Becher-Mattes. Com isto pudemos comparar os métodos de Becher-Mattes, de Sawodny, de Thakur-Rai e o da correlação empírica ao cálculo do problema de autovalores inverso de  $n = 3$ . Observamos também, que neste caso o método empírico é o melhor.

Como elementos para futuros desenvolvimentos, sugerimos os seguintes itens:

- (i) Recalcular a expressão empírica de  $f(g)$ , incluindo o maior número possível de dados presentes na literatura, e levando em consideração os erros em  $F_{12}^e$  no ajuste de mínimos quadrados de  $f(g)$ . Em muitos casos os campos de força estão calculados com grande imprecisão, o que sugere a necessidade de recalculá-los a fim de aumentar a estatística.

- (ii) A aproximação bidimensional foi estudada em moléculas onde  $n = 3$  e  $g_{ij}$  pequenos. Sugerimos efetuar o mesmo estudo em moléculas onde  $n = 3$  e  $g_{ij}$  grandes. Por exemplo, nas moléculas  $(H,D) XY_3$ , onde  $X = C, Si, Ge$  e  $Y = F, Cl, Br, I$ .
- (iii) Sugerimos estudar a aplicabilidade da aproximação bidimensional em moléculas onde  $n > 3$ . Por exemplo, nas moléculas  $(H,D)_2 XY_2$ , onde  $X = C, Si, Ge$  e  $Y = F, Cl, Br, I$ .

Uma vez completados estes estudos, com os aperfeiçoamentos que se fizerem necessários, poderemos efetuar o cálculo de campos de força moleculares com razoável precisão, usando somente as  $n$  fundamentais e as correlações empíricas. Com isto, o uso de constantes de força na investigação das estruturas eletrônicas das moléculas poderá ser feita com maior segurança.

TABELA 1. Frequências observadas em  $\text{cm}^{-1}$  e elementos da matriz G em  $(\text{amu})^{-1}$ .

Molécula	$\omega_1$	$\omega_2$	$G_{11}$	$-G_{12}$	$G_{22}$	Ref.
$\text{H}_2\text{O}$	3852.2	1648.5	1.0390530	0.0855632	2.1408453	53
$\text{D}_2\text{O}$	2763.8	1206.4	0.5433175	0.0855632	1.1493731	53
$\text{H}_2\text{S}$	2721.9	1214.5	1.0222262	0.0440735	2.0492412	53
$\text{D}_2\text{S}$	1906.0	898.0	0.5264901	0.0440735	1.0577691	53
$^{15}\text{NO}_2$	1343.3	747.1	0.0826495	0.0675331	0.3513750	42
$^{14}\text{NO}_2$	1357.8	756.8	0.0840840	0.0723416	0.3674930	42
$\text{SO}_2$	1151.2	517.8	0.0783167	0.0383752	0.2181266	53
$\text{OF}_2$	928.0	461.0	0.1009013	0.0860680	0.2587508	54
$^{16}\text{OCl}_2$	630.7	296.4	0.0685250	0.0826540	0.2258550	55
$^{18}\text{OCl}_2$	605.6	294.9	0.0640354	0.0734503	0.2069872	55
$\text{SO}_3$	1391.0	529.0	0.1092838	0.0810278	0.3278513	56
$^{10}\text{BO}_3^{2-}$	1330.0	606.2	0.2123085	0.2594719	0.6369255	57
$^{11}\text{BO}_3^{2-}$	1284.5	603.8	0.1987507	0.2359890	0.5962520	57
$^{10}\text{BF}_3$	1481.9	485.5	0.2024422	0.2594719	0.6073265	57
$^{11}\text{BF}_3$	1428.8	483.7	0.1888843	0.2359890	0.5666530	57
$^{10}\text{BCl}_3$	993.7	243.0	0.1780125	0.2594719	0.5340375	57
$^{11}\text{BCl}_3$	954.2	243.0	0.1644542	0.2359890	0.4933640	57
$^{10}\text{BBr}_3$	856.0	155.1	0.1623212	0.2594719	0.4869635	57
$^{11}\text{BBr}_3$	819.2	155.1	0.1487633	0.2359890	0.4462900	57
$^{10}\text{BI}_3$	734.0	100.0	0.1576861	0.2594719	0.4730583	57
$^{11}\text{BI}_3$	704.0	100.0	0.1441283	0.2359890	0.4323848	57
$\text{Os}^{16}\text{O}_4$	973.5	339.0	0.0695125	0.0140203	0.1530453	58
$\text{CH}_4$	3158.0	1357.0	1.1032437	0.2220159	2.4285034	59
$\text{CD}_4$	2337.0	1026.0	0.6075076	0.2220159	1.4370312	59
$\text{CT}_4$	1994.0	880.0	0.4421338	0.2220159	1.1062835	59
$\text{SiH}_4$	2312.0	940.0	1.0395298	0.0949329	2.1739931	59
$\text{SiD}_4$	1673.0	690.0	0.5439998	0.0949329	1.1829138	59

TABELA 1. Continuação

Molécula	$\omega_1$	$\omega_2$	$G_{11}$	$-G_{12}$	$G_{22}$	Ref.
$^{12}\text{CF}_4$	1311.9	631.3	0.1637471	0.2222222	0.5497165	60
$^{13}\text{CF}_4$	1272.5	628.8	0.1551737	0.2050754	0.5154227	60
$\text{CCl}_4$	790.6	309.7	0.1392143	0.2220159	0.5004446	61
$^{28}\text{SiF}_4$	1031.8	389.3	0.1002943	0.0955166	0.2959053	62
$^{30}\text{SiF}_4$	1014.4	386.3	0.0971194	0.0889667	0.2832054	62
$\text{Si}^{37}\text{Cl}_4$	610.8	221.3	0.0745252	0.0949465	0.2439969	63
$\text{Si}^{35}\text{Cl}_4$	616.5	221.3	0.0760701	0.0949465	0.2470867	63
$\text{GeF}_4$	821.7	270.5	0.0710040	0.0367360	0.1787440	64
$\text{NH}_3(\text{E})$	3592.0	1690.0	1.0848611	0.1258637	2.5754491	61
$\text{ND}_3(\text{E})$	2643.2	1226.7	0.5891250	0.1258637	1.3741646	61
$\text{PH}_3(\text{E})$	2457.0	1154.0	1.0261965	0.0361462	2.0826569	61
$\text{PD}_3(\text{E})$	1766.0	822.0	0.5306569	0.0361462	1.0614825	61
$\text{PCl}_3(\text{E})$	482.0	198.0	0.0661535	0.0453039	0.1164979	65
$\text{NH}_3(\text{A})$	3504.0	1031.0	1.0211684	0.0786300	1.5582681	59
$\text{ND}_3(\text{A})$	2496.4	785.7	0.5254323	0.0786300	0.7864207	59
$\text{PH}_3(\text{A})$	2452.0	1041.0	1.0206509	0.0605472	1.9918604	59
$\text{PD}_3(\text{A})$	1761.0	756.0	0.5251114	0.0605475	1.0609741	59
$\text{PCl}_3(\text{A})$	504.0	252.0	0.0491682	0.0500512	0.1639251	61
$^{35}\text{Cl CN}$	744.2	2215.6	0.1118529	0.0832559	0.1546504	66
$^{37}\text{Cl CN}$	735.6	2215.4	0.1103079	0.0832559	0.1546504	66
$^{79}\text{Br CN}$	586.6	2198.3	0.0959273	0.0832559	0.1546504	66
$^{81}\text{Br CN}$	584.9	2198.3	0.0956144	0.0832559	0.1546504	66



TABELA 2. Valores Calculados de  $F_{12}$  em mdina/Å<sup>0</sup>.

Molécula	$F_{12}^e$	$F_{12}^o$	$F_{12}^<$	$F_{12}^>$	$F_{12}^s$	$F_{12}^c$	$F_{12}^{(m_o=1)}$	$F_{12}^{(m_o=\infty)}$
H <sub>2</sub> O	0.338	0.198	-2.172	2.568	0.062	0.004	0.000	0.000
D <sub>2</sub> O	0.338	0.371	-1.960	2.702	0.119	0.013	0.002	0.003
H <sub>2</sub> S	0.087	0.055	-1.153	1.263	0.018	0.001	0.000	0.000
D <sub>2</sub> S	0.087	0.104	-1.015	1.223	0.038	0.002	0.000	0.000
<sup>14</sup> N <sub>2</sub> O	0.513	2.005	-0.557	4.567	0.950	0.362	0.259	0.336
<sup>15</sup> N <sub>2</sub> O	0.513	1.919	-0.635	4.473	0.907	0.334	0.230	0.301
SO <sub>2</sub>	0.271	1.153	-1.453	3.759	0.388	0.109	0.041	0.053
OF <sub>2</sub>	0.194	1.455	-0.195	3.105	0.576	0.271	0.210	0.264
<sup>16</sup> OC <sub>2</sub>	0.220	1.567	0.054	2.680	0.495	0.274	0.251	0.300
<sup>18</sup> OC <sub>2</sub>	0.220	1.248	0.042	2.455	0.478	0.257	0.234	0.280
SC <sub>3</sub>	0.358	1.805	-1.346	4.957	0.456	0.180	0.085	0.118
<sup>10</sup> BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.616	2.403	0.169	4.638	0.827	0.477	0.456	0.537
<sup>11</sup> BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.616	2.228	0.154	4.302	0.806	0.456	0.453	0.511
<sup>10</sup> BF <sub>3</sub>	0.319	3.539	-0.298	6.977	0.647	0.385	0.330	0.405
<sup>11</sup> BF <sub>3</sub>	0.319	3.079	-0.312	6.469	0.633	0.370	0.331	0.383
<sup>10</sup> BC <sub>2</sub>	0.138	2.882	-0.156	5.919	0.325	0.209	0.204	0.242
<sup>11</sup> BC <sub>2</sub>	0.138	2.647	-0.159	5.453	0.322	0.206	0.196	0.234
<sup>10</sup> BBr <sub>3</sub>	0.103	4.933	-0.072	9.938	0.314	0.213	0.240	0.271
<sup>11</sup> BBr <sub>3</sub>	0.103	4.513	-0.073	9.099	0.312	0.211	0.235	0.266
<sup>10</sup> BI <sub>3</sub>	-0.021	5.766	-0.082	11.615	0.210	0.145	0.173	0.191
<sup>11</sup> BI <sub>3</sub>	-0.021	5.299	-0.085	10.684	0.210	0.144	0.170	0.189
<sup>0s</sup> <sup>16</sup> O <sub>4</sub>	0.012	0.420	-2.002	2.842	0.091	0.012	0.002	0.002
CH <sub>4</sub>	0.206	0.294	-1.196	1.783	0.092	0.012	0.002	0.003
CD <sub>4</sub>	0.206	0.517	-0.955	1.989	0.167	0.039	0.011	0.016
CT <sub>4</sub>	0.206	0.706	-0.793	2.205	0.230	0.070	0.028	0.039
SiH <sub>4</sub>	0.025	0.077	-0.800	0.955	0.022	0.001	0.000	0.000
SiD <sub>4</sub>	0.025	0.144	-0.720	1.009	0.042	0.005	0.001	0.001

TABELA 2. Continuação

Molécula	$F_{12}^e$	$F_{12}^o$	$F_{12}^<$	$F_{12}^>$	$F_{12}^s$	$F_{12}^c$	$F_{12}$ ( $m_o = 1$ )	$F_{12}$ ( $m_o = \infty$ )
$^{12}\text{CF}_4$	0.827	3.415	0.538	6.287	1.283	0.764	0.797	0.911
$^{15}\text{CF}_4$	0.827	3.207	0.520	5.894	1.259	0.739	0.770	0.880
$\text{CCl}_4$	0.520	2.312	0.295	4.330	0.615	0.396	0.433	0.488
$^{28}\text{SiF}_4$	0.194	1.657	-0.591	3.906	0.413	0.200	0.127	0.167
$^{30}\text{SiF}_4$	0.194	1.575	-0.617	3.768	0.399	0.189	0.116	0.154
$\text{Si}^{37}\text{Cl}_4$	0.190	1.287	-0.117	2.690	0.299	0.172	0.144	0.177
$\text{Si}^{35}\text{Cl}_4$	0.190	1.226	-0.140	2.592	0.280	0.159	0.130	0.161
$\text{GeF}_4$	0.283	0.714	-1.047	2.474	0.140	0.043	0.014	0.020
$\text{NH}_3(\text{E})$	0.174	0.210	-1.569	1.990	0.076	0.006	0.001	0.001
$\text{ND}_3(\text{E})$	0.174	0.396	-1.433	2.226	0.140	0.019	0.004	0.005
$\text{PH}_3(\text{E})$	0.040	0.037	-0.911	0.985	0.013	0.000	0.000	0.000
$\text{PD}_3(\text{E})$	0.040	0.072	-0.889	1.032	0.026	0.001	0.000	0.000
$\text{PCl}_3(\text{E})$	0.077	0.640	-0.242	1.523	0.185	0.085	0.053	0.073
$\text{NH}_3(\text{A}_1)$	0.780	0.224	-2.592	3.039	0.036	0.002	0.000	0.000
$\text{ND}_3(\text{A}_1)$	0.780	0.399	-2.221	3.000	0.070	0.009	0.001	0.001
$\text{PH}_3(\text{A}_1)$	0.200	0.062	-0.957	1.082	0.019	0.001	0.000	0.000
$\text{PD}_3(\text{A}_1)$	0.200	0.118	-0.886	1.123	0.037	0.003	0.000	0.000
$\text{PCl}_3(\text{A}_1)$	0.171	0.842	-0.064	1.749	0.337	0.164	0.134	0.166
$^{35}\text{Cl CN}$	0.437	12.915	-3.350	29.180	2.619	1.401	0.984	1.269
$^{37}\text{Cl CN}$	0.437	13.187	-3.392	29.765	2.619	1.408	0.993	1.279
$^{79}\text{Br CN}$	0.363	16.052	-4.309	36.414	2.134	1.204	0.862	1.111
$^{81}\text{Br CN}$	0.363	16.145	-4.318	36.608	2.155	1.206	0.865	1.114

TABELA 5. Valores de  $g$ ,  $f^e$ ,  $f^g$ ,  $F_{12}^e$  e  $F_{12}^g$ 

Molécula	$g$	$f^e$	$f^g$	$F_{12}^e$ (mdina/Å)	$F_{12}^g$ (mdina/Å)
H <sub>2</sub> O	0.0575	0.6556	0.6720	0.338	0.248
D <sub>2</sub> O	0.1089	0.7075	0.7729	0.338	0.192
H <sub>2</sub> S	0.0305	0.6671	0.6187	0.087	0.148
D <sub>2</sub> S	0.0592	0.7083	0.6754	0.087	0.124
<sup>14</sup> NO <sub>2</sub>	0.4515	1.5660	1.4220	0.513	0.679
<sup>15</sup> NO <sub>2</sub>	0.4316	1.4925	1.3853	0.513	0.643
SO <sub>2</sub>	0.3071	1.1064	1.1532	0.271	0.192
OF <sub>2</sub>	0.6294	2.1375	1.7432	0.194	0.382
<sup>16</sup> OCℓ <sub>2</sub>	0.8890	2.7605	2.1930	0.220	0.347
<sup>18</sup> OCℓ <sub>2</sub>	0.8285	2.6054	2.0903	0.220	0.340
SO <sub>3</sub>	0.4737	1.3079	1.4625	0.358	0.114
<sup>10</sup> BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.9958	2.3023	2.3715	0.616	0.586
<sup>11</sup> BO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.9416	2.1953	2.2814	0.616	0.578
<sup>10</sup> BF <sub>3</sub>	1.1002	2.4666	2.5422	0.319	0.274
<sup>11</sup> BF <sub>3</sub>	1.0415	2.3751	2.4467	0.319	0.275
<sup>10</sup> BCℓ <sub>3</sub>	1.5579	3.0280	3.2473	0.138	0.080
<sup>11</sup> BCℓ <sub>3</sub>	1.4794	2.9395	3.1314	0.138	0.086
<sup>10</sup> BBr <sub>3</sub>	2.3969	4.0449	4.3563	0.103	0.056
<sup>11</sup> BBr <sub>3</sub>	2.2815	3.9507	4.2176	0.103	0.062
<sup>10</sup> BI <sub>3</sub>	3.0434	5.2546	5.0488	-0.021	-0.007
<sup>11</sup> BI <sub>3</sub>	2.8987	5.1294	4.9061	-0.021	-0.005
<sup>0s</sup> <sup>16</sup> O <sub>4</sub>	0.1372	0.8777	0.8280	0.012	0.115
CH <sub>4</sub>	0.1369	0.7537	0.8274	0.206	0.106
CD <sub>4</sub>	0.2446	0.9303	1.0347	0.206	0.091
CT <sub>4</sub>	0.3348	1.0990	1.2052	0.206	0.105
SiH <sub>4</sub>	0.0633	0.7547	0.6835	0.025	0.086
SiD <sub>4</sub>	0.1192	0.8416	0.7929	0.025	0.062

TABELA 3. Continuação

Molécula	g	$f^e$	$f^g$	$F_{12}^e$ (mdina/Å)	$F_{12}^g$ (mdina/Å)
$^{12}\text{CF}_4$	1.1024	2.9898	2.5459	0.827	0.989
$^{13}\text{CF}_4$	1.0531	2.8635	2.4656	0.827	0.977
$\text{CCl}_4$	1.5553	2.8854	3.2435	0.520	0.452
$^{28}\text{SiF}_4$	0.6642	1.7449	1.8049	0.194	0.148
$^{30}\text{SiF}_4$	0.6356	1.6872	1.7543	0.194	0.141
$\text{Si}^{37}\text{C}_2\text{F}_4$	0.9916	2.2140	2.3645	0.190	0.147
$\text{Si}^{35}\text{C}_2\text{F}_4$	0.9600	2.1134	2.5122	0.190	0.130
$\text{GeF}_4$	0.3449	0.9736	1.2243	0.283	0.012
$\text{NH}_3(\text{E})$	0.0755	0.7137	0.7075	0.174	0.185
$\text{ND}_3(\text{E})$	0.1413	0.8228	0.8359	0.174	0.153
$\text{PH}_3(\text{E})$	0.0247	0.6897	0.6074	0.040	0.122
$\text{PD}_3(\text{E})$	0.0482	0.7269	0.6538	0.040	0.110
$\text{PCl}_3(\text{E})$	0.6025	1.7102	1.6953	0.077	0.082
$\text{NH}_3(\text{A}_1)$	0.0669	0.5128	0.6906	0.780	0.251
$\text{ND}_3(\text{A}_1)$	0.1232	0.5537	0.8009	0.780	0.123
$\text{PH}_3(\text{A}_1)$	0.0425	0.5665	0.6425	0.200	0.115
$\text{PD}_3(\text{A}_1)$	0.0814	0.6149	0.7191	0.200	0.098
$\text{PCl}_3(\text{A}_1)$	0.6716	2.0422	1.8178	0.171	0.250
$^{35}\text{C}_2\text{CN}$	0.8177	2.1505	2.0718	0.437	0.747
$^{37}\text{C}_2\text{CN}$	0.8273	2.1587	2.0882	0.437	0.717
$^{79}\text{Br CN}$	0.9365	2.1651	2.2729	0.363	-0.114
$^{81}\text{Br CN}$	0.9394	2.1683	2.2777	0.363	-0.122

TABELA 4. Dados Geométricos das Moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ )

Moléculas	$R(\overset{O}{\underset{A}{\text{C}}}\text{H})$	$R(\overset{O}{\underset{A}{\text{C}}}\text{Y})$	$\alpha = \widehat{W \bar{X} W}$ grau	$\beta = \widehat{Z \bar{X} W}$ grau
$FCH_3$	1.109	1.388	110.33	108.64
$ClCH_3$	1.110	1.784	110.00	108.98
$BrCH_3$	1.110	1.939	111.20	107.72
$ICH_3$	1.110	2.139	111.40	107.51

TABELA 5. Frequências das Moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ) em  $\text{cm}^{-1}$ .

Moléculas	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
$FCH_3$	3005	1500	1067	3165	1510	1212
$FCD_3$	2185	1160	1005	2350	1095	920
$ClCH_3$	3062	1398	733	3209	1510	1049
$ClCD_3$	2207	1054	698	2380	1093	790
$BrCH_3$	3061	1332	614	3213	1506	975
$BrCD_3$	2196	1002	580	2381	1084	730
$ICH_3$	3060	1288	533	3229	1504	906
$ICD_3$	2210	975	502	2400	1083	676

TABELA 6. Campos de Força das Moléculas  $YC(H,D)_3$  (Y = F, C, Br, I) em mdina/Å

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>14</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
FC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.380	-0.060	0.330	0.623	-0.600	5.740	5.420	-0.113	0.240	0.494	-0.063	0.756
	1	5.205	-0.013	0.029	0.543	-0.184	5.938	5.320	-0.002	0.013	0.479	-0.024	0.782
	10	5.206	-0.009	0.025	0.534	-0.156	6.024	5.319	-0.001	0.009	0.476	-0.020	0.786
FCH <sub>3</sub>	100	5.206	-0.008	0.024	0.532	-0.151	6.041	5.319	-0.001	0.009	0.475	-0.019	0.787
	1	5.287	-0.054	0.008	0.609	-0.562	5.834	5.275	-0.007	0.018	0.484	-0.008	0.766
	10	5.300	-0.035	0.014	0.593	-0.553	5.959	5.271	-0.005	0.014	0.484	-0.006	0.768
FCD <sub>3</sub>	100	5.301	-0.032	0.013	0.590	-0.553	5.980	5.270	-0.005	0.013	0.483	-0.006	0.768
	F <sup>e</sup>	5.450	0.000	0.000	0.547	-0.450	3.420	5.530	-0.115	0.115	0.485	-0.058	0.618
	1	5.409	-0.005	0.022	0.472	-0.073	3.455	5.476	-0.000	0.008	0.484	-0.014	0.626
C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10	5.408	-0.003	0.017	0.468	-0.057	3.476	5.476	0.000	0.006	0.483	-0.011	0.628
	100	5.408	-0.003	0.017	0.468	-0.055	3.480	5.476	0.000	0.005	0.482	-0.010	0.627
	1	5.433	-0.025	0.049	0.464	-0.243	3.647	5.428	-0.006	0.011	0.486	-0.005	0.629
C <sub>2</sub> CD <sub>3</sub>	10	5.434	-0.018	0.044	0.449	-0.214	3.732	5.425	-0.004	0.008	0.485	-0.004	0.630
	100	5.434	-0.017	0.044	0.447	-0.209	3.750	5.425	-0.004	0.008	0.485	-0.003	0.630
	F <sup>e</sup>	5.430	-0.020	0.030	0.513	-0.440	2.930	5.420	-0.108	0.240	0.440	0.060	0.610

TABELA 6. Continuação

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>44</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
BrCH <sub>3</sub>	1	5.426	-0.004	0.019	0.450	-0.063	2.892	5.483	-0.000	0.005	0.475	-0.008	0.547
	10	5.456	-0.023	0.417	0.445	-0.041	2.937	5.482	0.000	0.004	0.474	-0.006	0.548
	100	5.426	-0.003	0.015	0.446	-0.047	2.910	5.482	0.000	0.003	0.475	-0.006	0.549
BrCD <sub>3</sub>	1	5.428	-0.019	0.049	0.437	-0.201	3.076	5.421	-0.006	0.008	0.469	-0.002	0.556
	10	5.428	-0.014	0.043	0.425	-0.172	3.138	5.419	-0.004	0.006	0.468	-0.002	0.556
	100	5.428	-0.013	0.042	0.423	-0.167	3.150	5.419	-0.004	0.005	0.468	-0.002	0.556
IC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>c</sup>	5.430	-0.090	-0.030	0.486	-0.360	2.340	5.500	-0.143	0.300	0.430	0.090	0.560
	1	5.427	-0.003	0.016	0.426	-0.049	2.304	5.537	-0.000	0.004	0.473	-0.006	0.478
	10	5.427	-0.002	0.012	0.424	-0.037	2.313	5.537	-0.000	0.003	0.472	-0.005	0.478
ICD <sub>3</sub>	100	5.427	-0.002	0.012	0.423	-0.036	2.315	5.537	0.000	0.003	0.472	-0.004	0.478
	1	5.510	-0.014	0.042	0.416	-0.151	2.453	5.509	-0.006	0.006	0.466	-0.002	0.487
	10	5.510	-0.010	0.036	0.407	-0.126	2.493	5.508	-0.004	0.004	0.466	-0.001	0.487
100	5.510	-0.010	0.035	0.405	-0.122	2.501	5.508	-0.004	0.004	0.466	-0.001	0.487	



TABELA 7. Campos de Fôrça das Moléculas  $YC(H,D)_3$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ ) em mdina/Å.

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>44</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
FC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.380	-0.060	0.330	0.623	-0.600	5.740	5.420	-0.113	0.240	0.494	-0.063	0.756
	II	5.202	-0.011	0.069	0.527	-0.136	6.097	5.330	-0.016	0.030	0.482	-0.029	0.776
	III	5.207	0.001	0.005	0.544	-0.188	5.931	5.317	-0.001	0.002	0.475	-0.019	0.788
	IV	5.206	0.000	0.003	0.533	-0.154	6.034	5.317	-0.001	0.001	0.472	-0.014	0.793
FCD <sub>3</sub>	II	5.256	-0.054	-0.093	0.584	-0.545	6.080	5.318	-0.040	0.066	0.487	-0.016	0.758
	III	5.329	0.004	0.023	0.622	-0.590	5.714	5.272	-0.007	0.010	0.481	-0.001	0.772
	IV	5.326	0.003	0.015	0.615	-0.580	5.762	5.268	-0.005	0.007	0.481	-0.001	0.772
	F <sup>e</sup>	5.450	0.000	0.000	0.547	-0.450	3.420	5.530	-0.115	0.115	0.485	-0.038	0.618
C&C(H,D) <sub>3</sub>	II	5.407	-0.003	0.005	0.462	-0.030	3.518	5.485	-0.016	0.022	0.486	-0.019	0.623
	III	5.408	0.000	0.003	0.471	-0.072	3.457	5.475	-0.001	0.001	0.483	-0.012	0.628
	IV	5.408	0.000	0.002	0.467	-0.054	3.482	5.475	-0.001	0.001	0.481	-0.008	0.630
	II	5.420	-0.022	0.004	0.429	-0.176	3.887	5.464	-0.042	0.049	0.487	-0.013	0.624
C&CD <sub>3</sub>	III	5.441	0.003	0.012	0.466	-0.252	3.630	5.426	-0.007	0.005	0.484	-0.002	0.631
	IV	5.437	0.002	0.008	0.450	-0.217	3.727	5.424	-0.005	0.003	0.484	-0.001	0.631
BrC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.430	-0.020	0.030	0.513	-0.440	2.930	5.420	-0.108	0.240	0.440	0.060	0.610



TABELA 7. Continuação

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>44</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
BrCH <sub>3</sub>	II	5.424	-0.002	0.004	0.441	-0.021	2.943	5.490	-0.016	0.017	0.476	-0.014	0.545
	III	5.425	0.000	0.002	0.450	-0.062	2.893	5.482	-0.001	0.001	0.474	-0.007	0.548
	IV	5.425	0.000	0.002	0.446	-0.046	2.912	5.482	-0.001	0.000	0.473	-0.005	0.549
	II	5.418	-0.015	0.008	0.402	-0.122	3.289	5.455	-0.042	0.041	0.469	-0.010	0.552
BrCD <sub>3</sub>	III	5.431	0.002	0.009	0.438	-0.205	3.073	5.420	-0.007	0.004	0.468	-0.001	0.556
	IV	5.428	0.002	0.006	0.425	-0.170	3.147	5.418	-0.005	0.002	0.468	-0.001	0.557
	F <sup>e</sup>	5.430	-0.090	-0.300	0.486	-0.360	2.540	5.500	-0.143	0.300	0.430	0.090	0.560
ICH <sub>3</sub>	II	5.426	-0.001	0.003	0.418	-0.012	2.338	5.533	0.007	-0.008	0.467	0.008	0.484
	III	5.426	0.000	0.002	0.425	-0.047	2.305	5.537	-0.001	0.000	0.473	-0.005	0.478
	IV	5.426	0.000	0.001	0.423	-0.034	2.316	5.537	-0.001	0.000	0.472	-0.004	0.479
	II	5.503	-0.009	0.008	0.385	-0.073	2.609	5.542	-0.042	0.033	0.467	-0.008	0.485
ICD <sub>3</sub>	III	5.511	0.002	0.007	0.416	-0.152	2.454	5.509	-0.007	0.003	0.466	-0.001	0.487
	IV	5.509	0.001	0.004	0.405	-0.122	2.501	5.507	-0.005	0.001	0.466	-0.001	0.488

TABELA 8. Campos de Força das Moléculas  $YC(H,D)_3$  (Y = F, Cl, Br, I) em mdina/Å.

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>44</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
FC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>C</sup>	5.380	-0.060	0.330	0.623	-0.600	5.740	5.420	-0.113	0.240	0.494	-0.063	0.756
	F <sup>&gt;</sup>		1.442	7.359		-0.016			1.126	2.560		0.035	
	F <sup>&lt;</sup>		-1.149	-5.334		-1.320			-1.515	-1.875		-0.255	
FCH <sub>3</sub>	F <sup>S</sup>	5.245	0.058	0.227	0.601	-0.449	5.628	5.360	-0.072	0.088	0.502	-0.078	0.754
	F <sup>C</sup>	5.209	0.004	0.028	0.529	-0.143	6.073	5.322	-0.007	0.010	0.470	-0.012	0.795
	F <sup>&gt;</sup>		1.465	5.433		-0.579			1.015	2.803		0.072	
FCD <sub>3</sub>	F <sup>&lt;</sup>		-0.936	-3.149		-1.139			-1.741	-1.597		-0.132	
	F <sup>S</sup>	5.459	0.116	0.399	0.675	-0.737	5.509	5.411	-0.129	0.100	0.488	-0.025	0.752
	F <sup>C</sup>	*	0.014	0.068	*	-0.295	*	5.292	-0.022	0.032	0.481	-0.001	0.769
ClC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>C</sup>	5.450	0.000	0.000	0.547	-0.450	3.420	5.530	-0.115	0.115	0.485	-0.038	0.618
	F <sup>&gt;</sup>		1.557	9.106		0.327			1.175	2.767		0.096	
	F <sup>&lt;</sup>		-1.261	-6.649		-1.549			-1.570	-2.154		-0.316	
ClCH <sub>3</sub>	F <sup>S</sup>	5.435	0.051	0.133	0.506	-0.264	3.341	5.508	-0.072	0.059	0.505	-0.072	0.608
	F <sup>C</sup>	5.411	0.004	0.018	0.475	-0.092	3.433	5.478	-0.007	0.006	0.484	-0.013	0.627
	F <sup>&gt;</sup>		1.569	6.874		-0.141			1.060	3.053		0.127	
ClCD <sub>3</sub>	F <sup>&lt;</sup>		-1.048	-4.238		-1.346			-1.797	-1.926		-0.225	
	F <sup>S</sup>	5.535	0.097	0.340	0.531	-0.453	3.433	5.535	-0.128	0.112	0.491	-0.034	0.618
	F <sup>C</sup>	5.450	0.012	0.046	0.438	-0.197	3.803	5.441	-0.021	0.020	0.484	-0.003	0.629

TABELA 8. Continuação

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>44</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
BrC(H, D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.430	-0.020	0.030	0.513	-0.440	2.930	5.420	-0.108	0.240	0.440	0.060	0.610
	F <sup>&gt;</sup>		1.618	9.985		0.400			1.163	2.821		0.130	
	F <sup>&lt;</sup>		-1.336	-7.343		-1.702			-1.565	-2.244		-0.329	
BrCH <sub>3</sub>	F <sup>S</sup>	5.445	0.045	0.102	0.479	-0.228	2.810	5.514	-0.072	0.049	0.490	-0.059	0.535
	F <sup>C</sup>	5.427	0.003	0.014	0.454	-0.085	2.871	5.485	-0.007	0.005	0.475	-0.010	0.547
	F <sup>&gt;</sup>		1.606	7.552		-0.036			1.047	3.118		0.156	
BrCD <sub>3</sub>	F <sup>&lt;</sup>		-1.116	-4.767		-1.538			-1.790	-2.042		-0.244	
	F <sup>S</sup>	5.502	0.084	0.182	0.497	-0.395	2.917	5.522	-0.128	0.092	0.471	-0.028	0.548
	F <sup>C</sup>	5.438	0.010	0.035	0.428	-0.183	3.116	5.434	-0.022	0.015	0.468	-0.002	0.555
IC(H, D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.430	-0.090	-0.030	0.486	-0.360	2.340	5.500	-0.143	0.300	0.430	0.090	0.560
	F <sup>&gt;</sup>		1.643	10.334		0.448			1.177	2.883		0.155	
	F <sup>&lt;</sup>		-1.366	-7.616		-1.702			-1.582	-2.337		-0.351	
ICH <sub>3</sub>	F <sup>S</sup>	5.443	0.042	0.080	0.449	-0.183	2.249	5.566	-0.072	0.040	0.486	-0.052	0.469
	F <sup>C</sup>	5.428	0.003	0.011	0.430	-0.070	2.288	5.539	-0.007	0.004	0.474	-0.009	0.477
	F <sup>&gt;</sup>		1.651	7.973		0.064			1.068	3.205		0.179	
ICD <sub>3</sub>	F <sup>&lt;</sup>		-1.164	-5.088		-1.586			-1.822	-2.173		-0.273	
	F <sup>S</sup>	5.572	0.080	0.142	0.467	-0.319	2.346	5.604	-0.128	0.076	0.469	-0.026	0.482
	F <sup>C</sup>	5.519	0.009	0.028	0.415	-0.151	2.455	5.522	-0.022	0.012	0.466	-0.002	0.487

TABELA 9. Valores de  $g_{ij}$  das Moléculas  $YC(H,D)_5$  ( $Y = F, Cl, Br, I$ )

Moléculas	$g_{12}$	$g_{13}$	$g_{23}$	$g_{45}$	$g_{46}$	$g_{56}$
$FCH_3$	0.068093	0.124788	0.556917	0.092973	0.115816	0.162013
$FCD_3$	0.124386	0.175848	0.485407	0.171711	0.205547	0.050983
$ClCH_3$	0.069142	0.140416	0.398930	0.092313	0.101099	0.190332
$ClCD_3$	0.126071	0.197822	0.549309	0.170598	0.184501	0.087520
$BrCH_3$	0.065191	0.142054	0.439175	0.094692	0.095254	0.180440
$BrCD_3$	0.118875	0.200510	0.612018	0.174728	0.175237	0.083371
$I CH_3$	0.064499	0.143980	0.452954	0.095090	0.089717	0.134371
$ICD_3$	0.117606	0.203319	0.634141	0.175403	0.165811	0.091874

TABELA 10. Campos de Força das Moléculas  $YC(H,D)_3$  (Y = F, Cl, Br, I) em mdina/Å

Espécie A<sub>1</sub> Espécie E

Moléculas	Mod.	F <sub>11</sub>	F <sub>12</sub>	F <sub>13</sub>	F <sub>22</sub>	F <sub>23</sub>	F <sub>33</sub>	F <sub>44</sub>	F <sub>45</sub>	F <sub>46</sub>	F <sub>55</sub>	F <sub>56</sub>	F <sub>66</sub>
FC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.380	-0.060	0.330	0.623	-0.600	5.740	5.420	-0.113	0.240	0.494	-0.063	0.756
FCH <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.266	0.147	0.348	0.594	-0.391	5.640	5.390	-0.132	0.145	0.502	-0.077	0.755
FCD <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.455	0.140	0.330	0.673	-0.706	5.509	5.367	-0.111	0.088	0.490	-0.034	0.751
ClC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.450	0.000	0.000	0.547	-0.450	3.420	5.530	-0.115	0.115	0.485	-0.038	0.618
ClCH <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.453	0.146	0.192	0.493	-0.172	3.365	5.543	-0.135	0.153	0.504	-0.067	0.610
ClCD <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.514	0.120	0.080	0.511	-0.384	3.454	5.504	-0.110	0.059	0.493	-0.042	0.618
BrC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.430	-0.020	0.030	0.513	-0.440	2.930	5.420	-0.108	0.240	0.440	-0.060	0.610
BrCH <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.463	0.150	0.157	0.463	-0.118	2.844	5.549	-0.132	0.158	0.489	-0.054	0.538
BrCD <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.480	0.117	-0.004	0.472	-0.307	2.953	5.495	-0.106	0.052	0.473	-0.038	0.548
IC(H,D) <sub>3</sub>	F <sup>e</sup>	5.430	-0.090	-0.030	0.486	-0.360	2.340	5.500	-0.143	0.300	0.430	0.090	0.560
ICH <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.460	0.150	0.124	0.452	-0.069	2.287	5.603	-0.132	0.165	0.485	-0.047	0.472
ICD <sub>3</sub>	F <sup>s</sup>	5.547	0.114	-0.065	0.438	-0.222	2.389	5.582	-0.105	0.050	0.471	-0.037	0.481

REFERÊNCIAS

1. E.B. Wilson, J.C. Decius e P.C. Cross, "Molecular Vibrations" (McGraw-Hill, 1955).
2. D. Boyd e H.C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A213, 55 (1952).
3. J.H. Meal e S.R. Polo, J. Chem. Phys. 24, 1126 (1956).
4. D. Kivelson e E.B. Wilson, J. Chem. Phys. 21, 1229 (1953).
5. D.A. Long e E.A. Seibold, Trans. Faraday Soc. 56, 1105 (1960).
6. D.A. Long e J.Y.H. Chau, Trans. Faraday Soc. 58, 2328 (1962).
7. H. Fujii e M. Kimura, J. Mol. Spectrosc. 37, 517 (1971).
8. H.J. Becher e K. Ballein, Z. Phys. Chemie, Neue Folge 54, 302 (1967).
9. G. Strey, J. Mol. Spectrosc. 24, 87 (1967).
10. H.J. Becher e R. Mattes, Spectrochim. Acta 23A, 2449 (1967).
11. F. Billes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 47, 53 (1966).
12. P. Pulay, Z. Angew. Math. Mech. 46, 151 (1966).
13. P. Pulay e F. Torok, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 47, 273 (1966); 44, 287 (1965).
14. J. Herranz e F. Castano, Spectrochim. Acta 22, 1965 (1966).
15. W. Sawodny, A. Fadini e K. Ballein, Spectrochim. Acta 21, 995 (1965).
16. D.E. Freeman, J. Mol. Spectrosc. 27, 27 (1968).
17. A. Muller e C.J. Peacock, Z. Physik. Chem. (Leipzig) 238, 116 (1968).
18. C.J. Peacock e A. Mueller, Z. Naturforsch 23a, 1029 (1968).
19. A. Fadini, Z. Naturforsch 21a, 484 (1966).
20. A. Fadini, Z. Naturforsch 21a, 2055 (1966).
21. W. Sawodny, J. Mol. Spectrosc. 30, 56 (1969).
22. M. Pfeiffer, J. Mol. Spectrosc. 31, 181 (1969).
23. S.N. Thakur e S.N. Rai, J. Mol. Structure 5, 320 (1970).
24. R.M. Badger, J. Chem. Phys. 2, 128 (1934).
25. W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).
26. S.W. Wilmschurst, J. Chem. Phys. 28, 733 (1958).

27. W.A. Yeranos, J. Chem. Phys. 50, 3671 (1969).
28. D. Steele e E.R. Lippincott, Rev. Mod. Phys. 34, 239 (1962).
29. S. Isotani, An. Acad. Bras. Ci. 45, 87 (1973).
30. S. Isotani e O. Sala, An. Acad. Bras. Ci. (a ser publicado).
31. E.B. Wilson, J. Chem. Phys. 7, 1047 (1937).
32. E.B. Wilson, J. Chem. Phys. 9, 76 (1941).
33. J.C. Decius, J. Chem. Phys. 16, 1025 (1948).
34. G.M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy"  
(McGraw-Hill, 1962).
35. Y. Morino e K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. 20, 1809 (1952).
36. D.M. Dennison, Rev. Mod. Phys. 12, 175 (1940).
37. G.E. Hansen e D.M. Dennison, J. Chem. Phys. 20, 313 (1952).
38. I.M. Mills, Spectrochim. Acta 16, 35 (1960).
39. J. Aldous e I.M. Mills, Spectrochim. Acta 18, 1073 (1962).
40. J. Aldous e I.M. Mills, Spectrochim. Acta 19, 1567 (1963).
41. J.L. Duncan e I.M. Mills, Spectrochim. Acta 20, 523 (1964).
42. Sven J. Cyvin, "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes"  
(Universitets forlaget, Oslo, 1968).
43. T. Shimanouchi, "Computer Programs for Normal Coordinate  
Treatment of Polyatomic Molecules", University of Tokyo,  
July (1968).
44. P. Torkington, J. Chem. Phys. 17, 357 (1949).
45. I. Suzuki, M.A. Pariseau e J. Overend, J. Chem. Phys. 44, 3561  
(1966).
46. Y. Morino e H. Uehara, J. Chem. Phys. 45, 4543 (1966).
47. H. Kim, P.A. Souder e H.H. Claassen, J. Mol. Spectrosc. 26, 46  
(1968).
48. S. Isotani, An. Acad. Bras. Ci. 44, 409 (1972).
49. G. Glockler e J.Y. Tung, J. Chem. Phys. 13, 388 (1945).
50. S. Isotani, Ciência e Cultura 26, 69 (1974).
51. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules  
and Ions, n° 11, Special Publication, The Chemical Society,  
Burlington House, London (1958).

52. Handbook of Chemistry and Physics (CRC), College Edition, n° 48, Cleveland, Ohio (1967-1968).
53. T. Oka e Y. Morino, J. Mol. Spectrosc. 8, 9 (1962).
54. L. Pierce, N. Di Cianni e R.H. Jackson, J. Chem. Phys. 38, 730 (1963).
55. M.M. Rochkind e G.C. Pimentel, J. Chem. Phys. 42, 1361 (1965).
56. A. Ruoff, Spectrochim. Acta 23, 2421 (1967).
57. J.A. Ladd, W.J. Orville-Thomas e B.C. Cox, Spectrochim. Acta 19, 1911 (1963).
58. C.G. Barraclough e M.M. Sinclair, Spectrochim. Acta 26, 207 (1970).
59. J.L. Duncan e I.M. Mills, Spectrochim. Acta 20, 525 (1964).
60. A.A. Chalmers e D.C. Mckean, Spectrochim. Acta 22, 251 (1966).
61. Y. Morino, Y. Nakamura e T. Ijima, J. Chem. Phys. 32, 643 (1960).
62. D.C. Mckean, Spectrochim. Acta 22, 269 (1966).
63. N. Mohan e A. Muller, J. Mol. Spectrosc. 42, 203 (1972).
64. A. Ruoff, Spectrochim. Acta 23, 2421 (1967).
65. I.W. Levin, J. Chem. Phys. 47, 4685 (1967).
66. A. Ruoff, Spectrochim. Acta 26, 545 (1970).



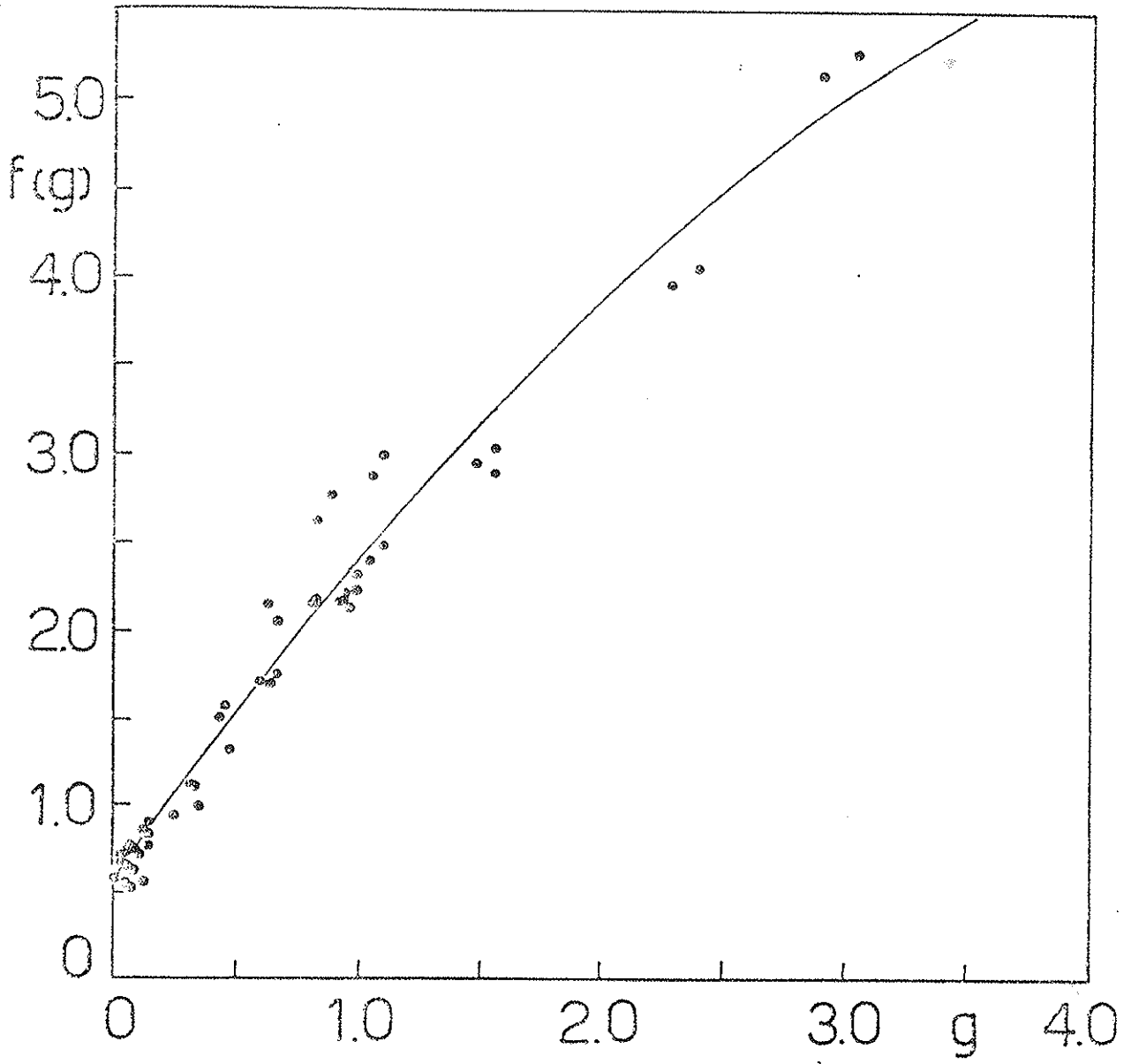


FIGURA 1