

Instituto de Química

ESTUDO E APLICAÇÕES DOS TENSORES POLARES E
DAS CARGAS EFETIVAS NA ANÁLISE DAS
INTENSIDADES DAS BANDAS DE ESPECTROS
VIBRACIONAIS-ROTACIONAIS

(nt.b)
nt/c. Norma

Adalberto B.M.S. Bassi

(x)

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Roy E. Bruns

duwandy

(x)

CAMPINAS

1975

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Abstract

The polar tensor method is analyzed and several of its advantages in relation to the usual method are pointed out. The polar tensors permit a new way of calculating the vibrationally pure dipole moment derivatives with respect to the symmetry coordinates. This calculation is described in detail and applied to several molecules. The physical sense and the transferability of King's effective charge is investigated. Empirical rules that relate the polar tensors and the effective charges for the X_2CY molecules ($X = F, Cl$ and $Y = O, S$) are derived and found to be valid within the propagated experimental error. Using such rules, an interdependence among the sums of the gas phase infrared intensities of these molecules is found. An exact method for the theoretical calculation of polar tensors and effective charges is proposed and applied to the analysis of the F_2CO and PF_3 infrared intensities. The usefulness of Crawford's G intensity sum rule expressed in terms of polar tensors is also demonstrated.

Resumo

Analizamos o método dos tensores polares, ressaltando suas vantagens em relação ao método usual. Por meio dele, estabelecemos e aplicamos a diversas moléculas um novo modo de cálculo das derivadas vibracionais puras, em relação às coordenadas de simetria, do momento dipolar molecular. Salientamos a utilidade deste novo método. Investigamos o sentido físico e a propriedade de transferibilidade do parâmetro carga efetiva definido por King. Encontramos regras empíricas que, dentro dos limites do erro experimental propagado, interrelacionam os tensores polares e as cargas efetivas referentes às moléculas X_2CY ($X = F, Cl$ e $Y = O, S$). Baseados nestas regras, predizemos a existência de uma interdependência matemática entre as somas das intensidades infra-vermelhas destas quatro moléculas em fase gasosa. Propusemos um método exato para o cálculo teórico dos tensores polares e das cargas efetivas e o aplicamos na análise das moléculas F_2CO e PF_3 . Demonstramos a utilidade que apresenta a regra G de soma de intensidades de Crawford expressa em termos de tensores polares.

A meu pai.

Agradecimentos

Desejamos expressar nossa profunda gratidão ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns, não apenas por uma orientação que se caracterizou pela eficiência, segurança e descortino, como também pela atenção, cordialidade e dedicação com que fomos honrados. Agradecemos também ao Prof. Dr. Willis B. Person, por nos encorajar ao estudo do qual resultou o cap. VI deste trabalho.

Devotamos nosso reconhecimento também

- ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química, e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretor Associado do Instituto de Química, pela oportunidade e facilidades que nos concederam;
- a todos os colegas do Instituto de Química que, de uma forma ou de outra, nos ajudaram em nossa tarefa;
- ao sr. William Kalaf, pelo excelente trabalho datilográfico;
- ao Centro de Computação do Instituto de Matemática, Estatística e Ciências de Computação, pelo tempo de computador e uso de material que nos franqueou;
- à Coordenação do Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos com que fomos agraciados durante os anos de 1967, 1968 e 1969;
- à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Em especial, agradeço à minha esposa, pela compreensão que possibilitou a dedicação de grande parte do meu tempo à execução deste trabalho.

ÍNDICE

	Página
I. INTRODUÇÃO	1
Método dos tensores polares	1
Hipótese do momento de ligação	4
Carga efetiva	6
Propriedades da carga efetiva	8
Descrição dos capítulos	10
II. AS CARGAS EFETIVAS	13
Modelo pontual	13
Sinal da carga efetiva	14
Definição e sentido físico	15
III. O MÉTODO DOS TENSORES POLARES	19
Intensidades	19
Aproximação biarmônica	19
Matriz $\underline{P}_Q$	20
Significado dos elementos de $\underline{P}_S$	22
Derivada vibracional pura	23
Matriz $\underline{P}_R$	27
Tensor polar molecular	29
Tensor polar atômico e sua rotação	34
Cálculo de $\underline{P}_Q$ a partir de $\underline{P}_X$	36
Propriedades dos tensores polares	40
IV. AS DERIVADAS VIBRACIONAIS PURAS	41
Regras práticas	52
Rotações	53
V. A PROPAGAÇÃO DOS ERROS	56
Aplicação da regra G de soma de intensidades	64
VI. TENSORES POLARES, CARGAS EFETIVAS E INTENSIDADES IN- FRAVERMELHAS DE MOLÉCULAS PLANARES X_2CY	68
Introdução	68
Cálculos	69
Resultados	70
Discussão dos resultados	71
VII. O CÁLCULO TEÓRICO DOS TENSORES POLARES	85
Introdução	85

Cálculos	86
Resultados	90
Discussão dos resultados	92
VIII. ESTUDO DA MOLÉCULA PF_3	98
Parte Experimental	99
Cálculos	99
Resultados	99
Discussão dos resultados	102
Parte teórica	104
Cálculos	104
Resultados e sua discussão	105
IX. CONCLUSÕES E PLANOS FUTUROS	118
Planos futuros	120
APÊNDICE	123
Discussão do programa para computador	123
Listagem do programa	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
TABELAS	
Tab. (VI.1). Comparação entre as intensidades experimentais e calculadas para a molécula Cl_2CS	76
Tab. (VI.2). Os tensores polares atômicos das moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO	77
Tab. (VI.3). Os tensores polares atômicos dos halogênios na posição X_1 nas moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO , após rotação completa .	79
Tab. (VI.4). As cargas efetivas experimentais nas moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO	80
Tab. (VI.5). Comparação entre as somas das intensidades calculadas diretamente dos dados experimentais e a partir das cargas efetivas	81
Tab. (VI.6). Comparação entre os tensores polares experimentais e calculados para a molécula Cl_2CS .	82
Tab. (VI.7). Comparação entre as cargas efetivas experimentais e calculadas para a molécula Cl_2CS .	83

	Página
Tab. (VII.1). Tensores polares atômicos da molécula F_2CO ..	95
Tab. (VII.2). Derivadas vibracionais puras para a molécula F_2CO	96
Tab. (VII.3). Cargas efetivas da molécula F_2CO	97
Tab. (VII.4). Soma das intensidades para a molécula F_2CO ..	97
Tab. (VIII.1). Comparação entre elementos das matrizes L^{-1} e entre somas de intensidades para a molécula PF_3	107
Tab. (VIII.2). Tensores polares experimentais da molécula PF_3 (++)	108
Tab. (VIII.3). Tensores polares experimentais da molécula PF_3 (+--+)	109
Tab. (VIII.4). Parte rotacional do tensor polar experimental da molécula PF_3	110
Tab. (VIII.5). Cargas efetivas e somas de intensidades para a molécula PF_3	111
Tab. (VIII.6). Tensor polar teórico da molécula PF_3	113
Tab. (VIII.7). Derivadas $(\partial p_G / \partial S_1)_0$ para a molécula PF_3	114

FIGURAS

Fig. (VI.1). Os sistemas de coordenadas cartesianas e as definições das coordenadas de simetria para as moléculas planares X_2CY	84
Fig. (VIII.1). O sistema de coordenadas cartesianas para a molécula PF_3	116
Fig. (VIII.2). Gráfico de ξ_P^2 em função de ξ_F^2 para a molécula PF_3	117
Fig. (VIII.3). Gráfico de ξ_P em função de ξ_F para a molécula PF_3	117

I. INTRODUÇÃO

Este trabalho pretende ser uma contribuição à interpretação das intensidades das bandas espectrais infra-vermelhas de moléculas em fase gasosa. Além do interesse intrínseco inerente ao conhecimento do fenômeno, esta interpretação produz diversas informações, úteis a vários campos da química. Entre outras, podemos destacar as informações quanto à estrutura eletrônica da molécula, de interesse para a química teórica e a utilidade potencial para a química analítica (orgânica e inorgânica), na identificação de átomos e grupos atômicos.

Dois fatores nos parecem relevantes para o progresso na análise das intensidades infra-vermelhas de moléculas em fase gasosa. Um deles é a necessidade de dados experimentais mais precisos. O outro é a carência de melhores métodos de interpretação destas intensidades. Nosso trabalho pretende contribuir aos esforços desenvolvidos neste último campo. Com este fim, estudamos o método dos tensores polares^{1,2}, estabelecemos algumas novas equações auxiliares e desenvolvemos um método de cálculo da correção rotacional, para as coordenadas internas e de simetria, que se baseia nos tensores polares. Construímos um programa para computador adequado às necessidades deste trabalho e, por meio dele, aplicamos o método dos tensores polares a moléculas de especial interesse. Dedicamo-nos também às cargas efetivas definidas por King e colaboradores³, procurando investigar sua transferibilidade entre moléculas diferentes. A possibilidade de cálculo dos tensores polares e das cargas efetivas através de meios teóricos, também despertou nossa atenção.

O método dos tensores polares, destinado à análise das intensidades vibracionais moleculares, foi introduzido na década passa-

da por Morcillo e co-pesquisadores¹, permanecendo relativamente esquecido. Redescoberto por W.B. Person e J.H. Newton, que perceberam sua grande utilidade, foi reapresentado em 1974², agora de um modo mais sistemático e utilizando as notações convencionais. Distingue-se ele por sua clareza, simplicidade computacional e principalmente por uma sistematização dos cálculos que permite transformar a interpretação das intensidades numa rotina que independe da molécula em questão.

Como resultado de um cálculo encadeado, o método produz todas as informações geralmente obtidas quando se faz uma análise convencional de intensidades. Os dados de que necessita são os mesmos necessários à análise convencional. Talvez, uma de suas principais vantagens seja o cálculo da correção rotacional em coordenadas cartesianas. Esta, ao contrário da correção rotacional nas coordenadas de simetria, apresenta-se sob a forma de uma matriz cujos elementos tem valores únicos e bem definidos. Além disto, esta correção aparece como uma consequência natural do método, sendo dele parte integrante inalienável. Ao contrário, a correção rotacional nas coordenadas de simetria é calculada separadamente e posteriormente aplicada como uma correção aos resultados obtidos.

Outra vantagem que merece ser ressaltada, decorrente da sistematização inerente ao método, é a notável diminuição da probabilidade de erros devidos a falhas nos cálculos numéricos, além da economia de tempo e esforço. Além das citadas vantagens, em relação ao modo tradicional de análise das intensidades vibracionais, a interpretação dos valores numéricos dos elementos do tensor polar nos transmite informações que já por si justificariam o seu cálculo.

Cada substância em fase gasosa apresenta seu tensor polar molecular característico. O tensor polar molecular, como veremos no cap. III, pode ser subdividido em n tensores polares atômicos, onde

n é o número de átomos que a molécula contém. Um tensor polar atômico é uma matriz quadrada de terceira ordem. Seus elementos são derivadas das componentes do vetor momento dipolar da molécula, $\vec{p}$, em relação às componentes do vetor deslocamento do átomo α considerado, $\Delta\vec{r}_\alpha = \vec{r}_\alpha - \vec{r}_{\alpha 0}$, onde $\vec{r}_{\alpha 0}$ é o vetor posição deste átomo no equilíbrio. Se $\sigma = x, y$ ou z , as componentes p_x, p_y e p_z do vetor $\vec{p}$ podem ser genericamente designadas por p_σ . Da mesma forma, se $\tau = x, y$ ou z , as componentes x_α, y_α e z_α do vetor $\vec{r}_\alpha$ podem ser genericamente representadas por $r_{\alpha\tau}$. Como $\vec{r}_{\alpha 0}$ é constante, derivadas em relação a componentes de $\Delta\vec{r}_\alpha$ são iguais a derivadas em relação a componentes de $\vec{r}_\alpha$. Com este formalismo, o tensor polar do átomo α pode ser escrito²

$$P_{-X}^{(\alpha)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{vmatrix} \quad (1)$$

Cada linha do tensor polar atômico é formada pelas componentes do vetor gradiente de uma das componentes de $\vec{p}$, em relação ao deslocamento do átomo em questão, $\text{grad}_\alpha(p_\sigma)$. Cada coluna do tensor polar é constituída pelas componentes do vetor $\partial\vec{p}/\partial r_{\alpha\tau}$, onde $r_{\alpha\tau}$ toma o valor de x_α, y_α ou z_α conforme a coluna considerada seja respectivamente a primeira, a segunda ou a terceira. O valor numérico de todas as derivadas presentes no tensor polar refere-se à situação em que todos os átomos estão em suas respectivas posições de equilíbrio. Por isto, um elemento do tensor polar atômico pode ser genericamente representado por $(\partial p_\sigma / \partial r_{\alpha\tau})_{\text{eq}}$. O sentido físico do tensor polar atômico é portanto claro: ele é uma matriz cujos ele-

mentos informam as razões entre as variações das componentes do momento dipolar molecular e os deslocamentos do átomo que produzem estas variações, quando a molécula está em sua geometria de equilíbrio.

O uso dos tensores polares nos permite calcular facilmente os deslocamentos de carga que ocorrem numa molécula, quando esta tende a se afastar de sua posição de equilíbrio por meio de um movimento qualquer de seus núcleos. Imaginemos que $\vec{u}$ seja um vetor unitário de direção arbitrária. Se desejarmos saber qual a variação das componentes de $\vec{p}$, por unidade de deslocamento do átomo α , quando este átomo tende a sair da posição de equilíbrio e deslocar-se segundo a direção de $\vec{u}$, bastará antemultiplicar $p_x^{(\alpha)}$ pelo vetor coluna formado pelas componentes de $\vec{u}$. Esta multiplicação equivale ao cálculo das derivadas direcionais de p_x , p_y e p_z , segundo a direção de $\vec{u}$. Matematicamente, este cálculo é efetuado multiplicando-se escalarmente o vetor gradiente do escalar p_α pelo vetor unitário $\vec{u}$, o que equivale à multiplicação matricial citada. Como as variações no momento dipolar molecular são produzidas por modificações na distribuição de cargas, o resultado da citada multiplicação matricial nos informa sobre o deslocamento de cargas que acompanha o movimento do átomo segundo a direção $\vec{u}$.

Usando os tensores polares de todos os átomos da molécula, pode-se prever a redistribuição de carga eletrônica que, por unidade de deslocamento dos núcleos, acompanharia qualquer conjunto de movimentos atômicos que tendesse a retirar a molécula de sua posição de equilíbrio. Isto seria muito mais difícil de calcular se utilizássemos uma análise convencional, sem dispor dos tensores polares.

A observação dos valores numéricos dos elementos do tensor polar molecular nos transmite diversas informações. Por exemplo, a validade da hipótese do momento de ligação⁴ pode ser conveniente-

mente testada em diversas moléculas. A natureza dos desvios, em relação aos resultados esperados se a molécula seguisse o modelo do momento de ligação, nos informa a respeito das diferentes distorções de densidade eletrônica que ocorrem quando a molécula sofre diferentes deformações. O método dos tensores polares apresenta um formalismo particularmente conveniente para a análise destas distorções de carga.

Para exemplificar, imaginemos um átomo preso à molécula por apenas uma ligação paralela a um dos eixos cartesianos. Se admitirmos a hipótese do momento de ligação, o tensor polar deste átomo deverá conter elementos não nulos apenas na diagonal¹. A existência de elementos não nulos só na diagonal significa que, nas três direções ortogonais dos eixos cartesianos, o momento dipolar varia paralelamente ao deslocamento atômico, embora isto não precise ocorrer em outras direções. Esta condição, porém, é necessária mas não suficiente para que seja válida a hipótese do momento de ligação, para um átomo na posição citada. Para que a hipótese se verifique, será ainda preciso que os dois elementos da diagonal, correspondentes às direções perpendiculares à ligação, apresentem valores iguais. Isto acarreta paralelismo entre a variação do momento dipolar e o deslocamento atômico, não apenas segundo as direções dos três eixos cartesianos, mas também em todos os planos perpendiculares à ligação.

Utilizando motivos de simetria, demonstra-se que, para um átomo na situação citada, o tensor polar apresentará obrigatoriamente elementos não nulos só na diagonal, sendo dois deles iguais, apenas no caso em que a ligação é um eixo de simetria C_{mv} da molécula, onde $m \geq 3$ ¹. Nestas circunstâncias, as condições exigidas para a justificação da hipótese do momento de ligação são satisfeitas obrigatoriamente, mas de um modo apenas casual. Em qualquer outro

caso, a existência de elementos não nulos fora da diagonal e a diferença entre os valores dos dois elementos da diagonal que deveriam ser iguais, medem a magnitude do desvio em relação à hipótese do momento de ligação.

Poderíamos indagar se, em algum caso, o tensor polar apresenta obrigatoriamente apenas três elementos não nulos iguais na diagonal. Esta situação, que implica em paralelismo entre a variação do momento dipolar e o deslocamento atômico em todas as direções, ocorrerá apenas numa representação pontual da distribuição de cargas da molécula. Nesta representação colocamos, na posição em que estaria o núcleo de cada átomo, toda a carga elétrica que corresponde ao átomo. Usando tal representação, os tensores polares de todos os átomos de qualquer molécula terão a forma citada, e o valor dos elementos da diagonal de cada tensor polar atômico será igual à carga elétrica do respectivo átomo. Por meio dos exemplos apresentados, concluímos que os valores dos elementos do tensor polar refletem a representação e as propriedades de simetria da molécula.

Como afirmamos no início, nosso trabalho dedica-se também às cargas efetivas definidas em 1972 por W.T. King e colaboradores³. Necessário se faz grifar que a grandeza que eles denominaram carga efetiva não deve ser confundida com conceituações anteriormente associadas a esta mesma expressão vocabular. Em nosso trabalho, sempre que citarmos esta expressão estaremos nos referindo à grandeza ξ que, conforme mostraram King et al., aparece numa equação que representa de uma forma modificada a regra G de adição de intensidades de Crawford⁵. Esta nova forma de enunciar a regra G revela diversas vantagens em relação à forma original, tornando seu uso mais simples e útil. Porém, o estudo do significado físico e das propriedades da grandeza carga efetiva que dela emerge precisa ser mais desenvolvido.

Adotaremos como definição de carga efetiva do átomo α a expressão³

$$\xi_{\alpha}^2 = \sum_{\sigma} \text{grad}_{\alpha}^2 (p_{\sigma}). \quad (2)$$

Em palavras, o quadrado da carga efetiva do átomo α é igual à soma dos quadrados dos gradientes das componentes do vetor $\vec{p}$, em relação às coordenadas cartesianas do átomo α . Como

$$\text{grad}_{\alpha} (p_{\sigma}) = \frac{\partial p_{\sigma}}{\partial x_{\alpha}} \vec{i} + \frac{\partial p_{\sigma}}{\partial y_{\alpha}} \vec{j} + \frac{\partial p_{\sigma}}{\partial z_{\alpha}} \vec{k},$$

vem que

$$\text{grad}_{\alpha}^2 (p_{\sigma}) = \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial x_{\alpha}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial y_{\alpha}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial z_{\alpha}} \right)^2. \quad (3)$$

Definindo

$$\xi_{\alpha\sigma}^2 = \text{grad}_{\alpha}^2 (p_{\sigma}), \quad (4)$$

a eq. (2) nos mostra que

$$\xi_{\alpha}^2 = \sum_{\sigma} \xi_{\alpha\sigma}^2 = \xi_{\alpha x}^2 + \xi_{\alpha y}^2 + \xi_{\alpha z}^2. \quad (5)$$

Utilizando as eq. (1), (3) e (4) obtemos

$$\xi_{\alpha x}^2 = (\underline{p}_X^{(\alpha)} \underline{p}_X^{(\alpha)T})_{1,1}, \quad (6a)$$

$$\xi_{\alpha y}^2 = (\underline{p}_X^{(\alpha)} \underline{p}_X^{(\alpha)T})_{2,2} \text{ e} \quad (6b)$$

$$\xi_{\alpha z}^2 = (\underline{p}_X^{(\alpha)} \underline{p}_X^{(\alpha)T})_{3,3}, \quad (6c)$$

onde $(\underline{p}_X^{(\alpha)} \underline{p}_X^{(\alpha)T})_{i,j}$ representa o elemento na linha i e na coluna j da matriz obtida multiplicando o tensor polar do átomo α pela sua matriz transposta. As eq. (5) e (6) indicam que

$$\xi_{\alpha}^2 = \text{Tr} (\underline{p}_X^{(\alpha)} \underline{p}_X^{(\alpha)T}). \quad (7)$$

Esta última igualdade é fornecida por Person e Newton², e define sem ambiguidades o valor de ξ_{α}^2 a partir dos elementos do ten-

sor polar do átomo α . A eq. (7) é equivalente à eq. (2) e mostra que, se conhecermos o tensor polar de um átomo, sua carga efetiva pode ser obtida imediatamente, através de uma expressão matemática simples que envolve apenas os elementos do tensor polar.

Focalizamos nossa atenção na grandeza carga efetiva porque trata-se de um parâmetro que, embora ainda não muito bem conhecido, já deixa entrever muitas aplicações e acreditamos que o prosseguimento das investigações revelem outras. Entre suas propriedades de maior utilidade no estudo de estruturas moleculares, podemos citar:

1. As cargas efetivas, assim como os tensores polares e as derivadas vibracionais puras das componentes do vetor $\vec{p}$ são, dentro da aproximação Born-Oppenheimer, invariantes sob transformação isotópica da molécula³.
2. As cargas efetivas, assim como o traço da matriz tensor polar atômico, são invariantes sob transformação de similaridade². Isto significa que uma rotação do tensor polar atômico não pode afetar o valor da carga efetiva do correspondente átomo.
3. Numa molécula, as cargas efetivas de átomos iguais e simetricamente equivalentes são iguais³.
4. Foi demonstrado que, em determinados grupos de moléculas, a carga efetiva de alguns átomos é transferível de uma molécula para outra, o que nos permite predizer somas de intensidades³.
5. Quando trabalhamos com uma molécula que possa ser enquadrada num grupo como os citados no Ítem (4), talvez em alguns casos o conhecimento do valor da soma das intensidades possa ser utilizado para identificar átomos.
6. O parâmetro carga efetiva parece possuir uma interpretação química. Existem, por exemplo, fortes indícios de que ele pode ser relacionado com a eletronegatividade dos átomos⁶.
7. A regra G de adição de Crawford⁵, modificada por King et al.,

pode ser escrita³

$$\sum_i A_i = \left(\frac{N_0 \pi}{3c^2} \right) \left(\sum_{\alpha=1}^n \frac{\xi_{\alpha}^2}{m_{\alpha}} - \Omega \right), \quad (8)$$

onde $\sum_i A_i$ é a soma das intensidades de todas as bandas do espectro vibracional-rotacional, $(N_0 \pi / 3c^2)$ é um fator de proporcionalidade constante, m_{α} é a massa do átomo α e Ω é um fator rotacional. Esta equação é de grande utilidade porque nos permite:

A. Substituindo na eq. (8) os valores de ξ_{α}^2 obtidos através da eq. (7), calculamos o valor de $\sum_i A_i$. Este número deve coincidir com a soma dos valores experimentais das intensidades das bandas ativas. A não coincidência indica a presença de erro no cálculo dos tensores polares. A ref. (7) é um exemplo da aplicação da eq. (8) na detecção de erros publicados na bibliografia.

B. Por causa da propriedade (1), se soubermos as somas das intensidades de duas moléculas relacionadas por transformação isotópica, poderemos calcular a carga efetiva do átomo substituído. Com isto, poderemos também prever a soma das intensidades de qualquer outra molécula relacionada com as primeiras por substituições, pelo mesmo isótopo e em posições equivalentes, de átomos iguais ao que foi inicialmente substituído.

C. Usando o método de cálculo de cargas efetivas citado em (B), devemos sempre obter números positivos para ξ_{α}^2 (na aproximação biarmônica). Este é um bom teste para detectar erros em valores experimentais de intensidades, encontrados na literatura. Exemplos existem em que este critério não é satisfeito³.

Esperamos ter esclarecido os motivos que nos levaram a dedicar este trabalho à análise e à aplicação do método dos tensores polares e do parâmetro carga efetiva. Para concluir esta introdução, vamos agora expor os estudos que serão efetuados, procurando sempre sublinhar os motivos que nos incentivaram a cada uma das pesquisas.

Baseado nos trabalhos de King³ e Person², o cap. II é uma breve explanação sobre o sentido físico da carga efetiva. Utilizando equações matemáticas contidas nesta referência, procuramos delas extrair uma interpretação física para este novo parâmetro.

No cap. III pretendemos mostrar o desenvolvimento matemático básico relativo ao método dos tensores polares. O desenvolvimento convencional também é apresentado, e comparações são feitas sempre que necessário. Procuramos enfocar o assunto de modo a ressaltar aspectos que não são apresentados de modo muito explícito nas referências. Procuramos também expor a matéria de uma forma tal que o cap. IV se torne uma sequência natural deste. No fim do capítulo, desenvolvemos um conjunto de equações novas que nos permitem, a partir do tensor polar molecular, retornar aos dados iniciais do método.

O capítulo IV apresenta um novo método de cálculo das derivadas vibracionais puras do momento dipolar, em relação às coordenadas de simetria e internas. Este método por nós desenvolvido utiliza os tensores polares e mostra diversas vantagens em relação aos métodos usuais.

O capítulo V destina-se a explicar o tratamento que foi dado à propagação dos erros experimentais, em nossas aplicações do método dos tensores polares. Peculiaridades relativas à aplicação da eq. (8) também são comentadas.

Os capítulos VI, VII, VIII e IX são dedicados a aplicações do método a moléculas de especial interesse.

No cap. VI estudamos um grupo de cinco moléculas planares de fórmula X_2CY . São elas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO . Sobre estas moléculas, já foram publicados dados experimentais suficientes para possibilitar nossa análise^{8,9}. Além disto, recentes trabalhos teóricos selecionaram os sinais corretos para todas as derivadas

das componentes do momento dipolar em relação às coordenadas normais^{10,11,12}. Porém, o que realmente nos impressionou foi a existência, para as primeiras quatro moléculas, de uma interdependência empírica entre suas derivadas dos momentos dipolares de ligação em relação a estiramentos e deformações. Como demonstra a ref. 12, conhecidos os valores de uma destas derivadas em três dessas moléculas, o valor da mesma derivada para a quarta molécula pode ser determinado. Torna-se portanto muito interessante verificar se esta relação se mantém entre os tensores polares das quatro moléculas. Perceber sua ação sobre as cargas efetivas também nos parece útil. Como veremos, o resultado desta análise, embora não nos forneça o porque teórico da citada relação, leva-nos a interessantes conclusões. Indica-nos também a possibilidade de que relações análogas existam em outros grupos de moléculas, deixando um campo aberto para especulações.

Métodos mecânico quânticos¹³ já foram bastante utilizados para a obtenção das derivadas das componentes do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria. Sua eficiência na determinação dos sinais corretos das derivadas em relação às coordenadas normais foi comprovada em diversos casos^{10,11,12}. Surge então a idéia de se calcular os tensores polares e as cargas efetivas por meios teóricos. No cap. VII esta possibilidade é estudada, usando-se a molécula F_2CO . Os problemas que surgem são discutidos e resolvidos, estabelecendo-se assim um método de cálculo. Os resultados obtidos com este método, para a molécula F_2CO , são apresentados. Uma comparação com os valores experimentais indicará o grau de consistência entre os valores teóricos e experimentais.

No cap. VIII investigamos, seja a partir de dados experimentais como usando o método teórico, a molécula PF_3 . Esta molécula espacial chamou nossa atenção porque, para ela, dois campos de for

ças são corretos matematicamente¹⁴. Ficamos então curiosos quanto às nossas possibilidades de poder preferir um campo em relação ao outro. A possibilidade de determinar o conjunto correto de sinais das derivadas em relação às coordenadas normais também será examinada, utilizando-se tensores polares calculados teoricamente. As conclusões são úteis porque, além de se constituírem numa colaboração à análise desta molécula, nos informam sobre a utilidade e as limitações dos métodos empregados.

Apresentamos também um capítulo final com conclusões gerais e planos futuros. Para possibilitar o uso do programa de computador por nós construído, incluiremos um apêndice contendo explicações e a listagem do programa.

II. AS CARGAS EFETIVAS

A grandeza ξ_α , definida por King et al.³ (eqs. I.2 e I.7), foi por eles denominada carga efetiva do átomo α . Este nome talvez provenha de dois fatores: sua dimensão de carga, conforme mostram claramente as eqs. (I.2) e (I.7) e o fato que, num modelo de cargas pontuais, o módulo da carga efetiva é proporcional ao módulo da carga elétrica do respectivo átomo³. Esta última afirmativa é de fácil demonstração.

Consideremos que, seja σ como τ , possam simbolizar indiferentemente x , y ou z . Representemos com p_σ qualquer componente do vetor momento dipolar molecular $\vec{p}$ e com $r_{\alpha\tau}$ qualquer componente do vetor posição do átomo α , $\vec{r}_\alpha$. Se a carga elétrica deste átomo for designada q_α , para uma representação da molécula segundo o modelo de cargas pontuais poderemos escrever

$$p_\sigma = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\tau=1}^3 q_\alpha r_{\alpha\tau} \delta_{\tau,\sigma} = \sum_{\alpha=1}^n q_\alpha r_{\alpha\sigma}.$$

Portanto,

$$\frac{\partial p_\sigma}{\partial r_{\beta\tau}} = \sum_{\alpha=1}^n q_\alpha \frac{\partial r_{\alpha\sigma}}{\partial r_{\beta\tau}} = \sum_{\alpha=1}^n q_\alpha \delta_{\alpha,\beta} \delta_{\tau,\sigma} = q_\beta \delta_{\tau,\sigma},$$

onde β representa um determinado átomo da molécula. Teremos então

$$\text{grad}_\alpha (p_\sigma) = \sum_{\tau=1}^3 \frac{\partial p_\sigma}{\partial r_{\alpha\tau}} \vec{u}_\tau = \sum_{\tau=1}^3 q_\alpha \delta_{\tau,\sigma} \vec{u}_\tau = q_\alpha \vec{u}_\sigma,$$

onde $\vec{u}_\sigma$ é o unitário da direção x , y ou z que σ representa. De acordo com a eq. (I.4) concluímos então que, num modelo de cargas pontuais,

$$\xi_{\alpha x}^2 = \xi_{\alpha y}^2 = \xi_{\alpha z}^2 = q_\alpha^2.$$

A eq. (I.5) produz então

$$\xi_\alpha^2 = 3 q_\alpha^2 \text{ ou } |\xi_\alpha| = \sqrt{3} |q_\alpha|.$$

Para iniciar uma discussão sobre sentido físico do parâmetro ξ_α , um dos primeiros fatos que podemos notar é que as eqs. (I.2), (I.4), (I.6) e (I.7) sô nos informam quanto ao módulo da carga efetiva. Nada sabemos quanto ao seu sinal. No modelo de cargas pontuais, se fizermos $\xi_\alpha = \sqrt{3} q_\alpha$, algumas cargas efetivas serão positivas enquanto que outras serão negativas, de acordo com os sinais convencionais das cargas elétricas atômicas q_α . Naturalmente, isto implicará que

$$\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} = \sqrt{3} \sum_{\alpha} q_{\alpha} = 0.$$

Este resultado tende a nos fazer atribuir a cada carga efetiva atômica o mesmo sinal da carga elétrica do respectivo átomo. Agindo desta forma, porém, em várias moléculas que testamos obtivemos um valor para $\sum_{\alpha} \xi_{\alpha}$ que difere sensivelmente de zero. Em alguns casos, esta diferença poderia ser atribuída à propagação das incertezas nos valores experimentais das intensidades e dos campos de forças. Em outros, a diferença era tão acentuada que dificilmente poderia ser explicada por tais imprecisões.

Partimos então para a idéia de tentar demonstrar o oposto, ou seja, que existem moléculas nas quais é impossível obter, por motivos teóricos, $\sum_{\alpha} \xi_{\alpha} = 0$. De fato, baseando-se em propriedades dos tensores polares e em propriedades de simetria, isto já pode ser demonstrado para moléculas tão simples como C_2H_4 . Usando os mesmos argumentos, pode-se também demonstrar que, em outras moléculas, por casualidade esta soma é obrigatoriamente nula, se cada ξ_α tem o mesmo sinal do respectivo q_α . Entre estas últimas, incluem-se as moléculas diatômicas e as lineares simétricas.

Em vista destes resultados, não vemos razão para atribuir a ξ_α o mesmo sinal de q_α . Aliás, na literatura os valores das cargas efetivas de todos os átomos são sempre fornecidos com sinal positi-

vo^{2,3}. Preferimos definir a carga efetiva como um número positivo. Escreveremos então

$$\xi_{\alpha} = \left[\sum_{\sigma} \text{grad}_{\alpha}^2 (p_{\sigma}) \right]^{1/2} = \left[\text{Tr} \left(\underline{P}_X^{(\alpha)} \underline{P}_X^{(\alpha)T} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

e

$$\xi_{\alpha\sigma} = |\text{grad}_{\alpha} (p_{\sigma})| = \left[\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial x_{\alpha}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial y_{\alpha}} \right)^2 + \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial z_{\alpha}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

Esta definição de $\xi_{\alpha\sigma}$ atribui a esta grandeza um sentido físico claro. Se V é uma função escalar de x , y e z , $\text{grad} (V)$ tem uma direção perpendicular, em cada ponto, à superfície equipotencial de V que passa por este ponto. Em outras palavras, a direção e o sentido do vetor $\text{grad} (V)$ indicam como o ponto situado em (x, y, z) deve se deslocar para que o escalar V sofra variação positiva máxima. O módulo do vetor $\text{grad} (V)$ fornece o valor desta variação positiva máxima, por unidade de deslocamento. Portanto, como $\xi_{\alpha\sigma} = |\text{grad}_{\alpha} (p_{\sigma})|$, $\xi_{\alpha\sigma}$ é o valor da maior variação positiva que p_{σ} pode sofrer, por unidade de deslocamento, quando o núcleo do átomo α tende a abandonar sua posição de equilíbrio. Naturalmente, este valor refere-se à molécula com todos seus átomos nas respectivas posições de equilíbrio.

Sabemos que p_{σ} é uma função da posição de todos os átomos,

$$p_{\sigma} = p_{\sigma} (x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n).$$

Por isto, p_{σ} é uma função potencial escalar de um espaço de $3n$ dimensões, que será reduzido a três dimensões quando apenas as coordenadas de um átomo não forem mantidas constantes. O módulo do gradiente em $3n$ dimensões de p_{σ} pode ser escrito $\left[\sum_{\alpha=1}^n \sum_{\tau=1}^3 \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial r_{\alpha\tau}} \right)^2 \right]^{1/2}$, onde $r_{\alpha\tau}$ representa qualquer uma das $3n$ coordenadas cartesianas atômicas. A eq. (2) nos mostra portanto que a maior variação positiva possível para p_{σ} , quando temos liberdade de afastar conjuntamente

todos os átomos de suas respectivas posições de equilíbrio, terá o valor $(\sum_{\alpha=1}^n \xi_{\alpha\sigma}^2)^{1/2}$ por unidade de deslocamento. A unidade de deslocamento, no caso, é um deslocamento de módulo unitário, na direção do vetor de $3n$ dimensões $\text{grad}(\mathbf{p}_\sigma)$.

As eqs. (I.5) e (1) mostram que, se considerássemos cada $\xi_{\alpha\sigma}$ uma componente de um "vetor carga efetiva" de três dimensões, ξ_α seria o módulo deste vetor. Por outro lado, cada $\xi_{\alpha\sigma}$ pode ser considerada uma componente de um vetor de $3n$ dimensões, cujo módulo é $(\sum_{\alpha} \xi_{\alpha\sigma}^2)^{1/2}$. Por isto, podemos imaginar um espaço de $3n$ dimensões ortogonais e considerar cada $\xi_{\alpha\sigma}$ como um vetor segundo cada um dos $3n$ eixos coordenados.

Neste espaço, compondo vetores $\xi_{\alpha\sigma}$ com mesmo valor de σ , obtemos sempre um vetor cujo módulo é um parâmetro de sentido físico fácil de perceber. Assim, por exemplo, imaginemos uma molécula de quatro átomos. Teremos um espaço de doze dimensões. Somando os vetores ξ_{1x} e ξ_{2x} , obteremos um vetor cujo módulo, $(\xi_{1x}^2 + \xi_{2x}^2)^{1/2}$, representa o maior aumento possível de p_x , por unidade de deslocamento, quando os átomos 3 e 4 são mantidos fixos e tende-se a afastar 1 e 2 de suas respectivas posições de equilíbrio.

Por outro lado, se compormos vetores $\xi_{\alpha\sigma}$ com o mesmo valor de α , obteremos um vetor cujo módulo não apresenta um sentido físico tão evidente. Assim, o módulo da soma dos vetores $\xi_{\alpha x}$, $\xi_{\alpha y}$ e $\xi_{\alpha z}$ é a grandeza ξ_α , ou seja, é a carga efetiva do átomo α . Quando $\text{grad}_\alpha(p_x)$, $\text{grad}_\alpha(p_y)$ e $\text{grad}_\alpha(p_z)$ são todos perpendiculares entre si (portanto as linhas do tensor polar do átomo α são mutuamente ortogonais), ξ_α tem um sentido físico simples. Neste caso, ξ_α é o valor do maior aumento positivo que o módulo do vetor $\vec{p}$ pode sofrer, por unidade de deslocamento, quando tende-se a retirar o átomo α de sua posição de equilíbrio, mantendo-se os outros átomos fixos. Porém, quando as linhas do tensor polar do átomo α não representam

três vetores mutuamente ortogonais, esta interpretação é falsa. Isto pode ser demonstrado facilmente. Como

$$p = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2},$$

vem que

$$\text{grad}_\alpha (p) = \text{grad}_\alpha (p_x) + \text{grad}_\alpha (p_y) + \text{grad}_\alpha (p_z).$$

Portanto,

$$\begin{aligned} |\text{grad}_\alpha (p)| &= [\text{grad}_\alpha^2 (p_x) + \text{grad}_\alpha^2 (p_y) + \text{grad}_\alpha^2 (p_z)]^{1/2} = \\ &= (\xi_{\alpha x}^2 + \xi_{\alpha y}^2 + \xi_{\alpha z}^2)^{1/2} \end{aligned}$$

se e somente se os três vetores gradientes das componentes de $\vec{p}$ forem ortogonais. Nós nos contentaremos em considerar ξ_α como a raiz quadrada de uma soma de quadrados de grandezas cujos sentidos físicos nos parecem claros e atribuiremos interpretação física a ξ_α apenas no caso de tensores polares atômicos cujas linhas forem ortogonais.

Embora ξ_α , quando comparada com $\xi_{\alpha\sigma}$, perca em clareza de significado físico, ganha em utilidade na interpretação das intensidades infra-vermelhas. Assim, por exemplo, o valor das cargas efetivas de dois átomos de mesmo número atômico, em posições equivalentes, é igual. Esta e outras propriedades da carga efetiva não se mantêm com as grandezas $\xi_{\alpha\sigma}$ ou com o valor do módulo de $\text{grad}_\alpha (p)$. Embora o uso das $\xi_{\alpha\sigma}$ possa constituir-se num auxílio significativo em diversos cálculos, a utilidade da grandeza ξ_α é, de um modo geral, bem maior.

Finalmente, desejamos frisar um aspecto muito importante na interpretação da carga efetiva, posto em relevo no trabalho de King et al.³. Embora tenha sido definida como um parâmetro atômico, ela é, na realidade, uma grandeza que depende das ligações entre os átomos. Seu valor varia em ambos os átomos, quando trocamos

um dos dois átomos nas extremidades de uma ligação. Por isto, quando estudamos a transferibilidade de valores de cargas efetivas entre diversas moléculas, estamos na realidade estudando a transferibilidade de uma propriedade da ligação.

III. O MÉTODO DOS TENSORES POLARES

Os coeficientes de absorção integrados, ou intensidades A_i e Γ_i , relativos a cada banda i do espectro infra-vermelho de uma substância em estado gasoso, são obtidos experimentalmente através das fórmulas¹⁵

$$A_i = \frac{1}{n l} \int_{\text{banda } i} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d\nu \quad e \quad (1)$$

$$\Gamma_i = \frac{1}{n l} \int_{\text{banda } i} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) d \ln \nu, \quad (2)$$

onde n é a concentração molar de moléculas do absorvente na amostra, l é o comprimento do caminho que a radiação percorre no meio absorvente, ν é a frequência absorvida e I_0 e I são respectivamente a energia incidente e a energia restante após a absorção. As integrais são calculadas sobre a faixa de frequências correspondente à banda i . Das duas equações depreendemos que, aproximadamente¹⁵, $A_i = \Gamma_i \nu_i$, onde ν_i é a frequência de origem da banda i .

Na aproximação biarmônica, por meio de uma expressão simples, a intensidade de cada banda i pode ser associada ao quadrado do módulo da derivada do vetor momento dipolar molecular, $\vec{p}$, em relação à coordenada normal de vibração relativa a essa banda, Q_i . Quando a banda i tem a degeneração d_i , existem d_i coordenadas normais de vibração $Q_{i,j}$ ($j = 1, 2, \dots, d_i$), mas os módulos das derivadas $\partial \vec{p} / \partial Q_{i,j}$ independem do valor de j , embora a direção dos vetores derivadas sejam diferentes. Por isto, mesmo em bandas degeneradas só existe um valor para $|\partial \vec{p} / \partial Q_i| = |\partial \vec{p} / \partial Q_{i,1}| = |\partial \vec{p} / \partial Q_{i,2}| = \dots = |\partial \vec{p} / \partial Q_{i,d_i}|$. A expressão matemática citada pode, por isto, ser sempre escrita^{15,16}

$$A_i = \Gamma_i \nu_i = \left(\frac{N_0 \pi}{3c^2} \right) d_i \left(\frac{\nu_i}{w_i} \right) \left| \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right|^2. \quad (3)$$

Nesta equação, $N_0 \pi / 3c^2$ é uma constante que contém o número de Avoga-

dro, N_0 e a velocidade da luz, c ; ν_i é a frequência do fundamental que produz a banda i e w_i é a frequência harmônica associada a todos os modos de vibração $Q_{i,j}$ relativos a esta banda. A razão ν_i/w_i é, em geral, aproximadamente igual à unidade^{15,16}. Se dividirmos a intensidade A_i por sua degeneração, obteremos d_i intensidades, todas elas de valor $A_i/d_i = (N_0 \pi / 3c^2) |\partial \vec{p} / \partial Q_i|^2$. Se efetuarmos esta divisão em todas as bandas, obteremos um conjunto de tantas intensidades quanto o número total de coordenadas normais de vibração que, quando a molécula move-se segundo qualquer delas, causam modificações no momento dipolar molecular. Poderemos então afirmar que este segundo conjunto de intensidades A_i está relacionado com o conjunto dos $|\partial \vec{p} / \partial Q_i|^2$ por meio de um coeficiente de proporcionalidade fixo.

Note-se que a eq. (3) nos permite conhecer, a partir de dados experimentais, apenas o módulo de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$. Quando a molécula tem suficiente simetria, a variação de qualquer uma de suas coordenadas normais modifica no máximo uma única componente do vetor $\vec{p}$. Em tais casos, portanto, além do módulo conhecemos também a direção de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, mas continuamos sem saber o sentido. Nestas circunstâncias, as derivadas podem ser escritas sob a forma² $(\lambda_{\sigma,i} \partial p_{\sigma} / \partial Q_i)$, onde $\sigma = x, y$ ou z especifica qual é a componente de $\vec{p}$ que varia com Q_i , enquanto que $\lambda_{\sigma,i} = +1$ ou -1 exprime a indeterminação no sinal da derivada, devida à insuficiência de informações.

O conjunto destas derivadas pode ser representado por meio da matriz $\underline{P}_Q$. Esta matriz terá sempre três linhas, uma para cada componente do vetor $\vec{p}$, e m colunas, uma para cada coordenada normal. Como o número total de coordenadas normais é $(3n - 6)$, ou $(3n - 5)$ no caso de moléculas lineares (n é o número de átomos na molécula), este será o valor de m . O elemento na linha σ e na coluna i da matriz $\underline{P}_Q$ será portanto $(\underline{P}_Q)_{\sigma,i} = \lambda_{\sigma,i} \partial p_{\sigma} / \partial Q_i$. A matriz pode ser

escrita²

$$\underline{P}_Q = \begin{vmatrix} \lambda_{x,1} \frac{\partial p_x}{\partial Q_1} & \lambda_{x,2} \frac{\partial p_x}{\partial Q_2} & \cdots & \lambda_{x,m} \frac{\partial p_x}{\partial Q_m} \\ \lambda_{y,1} \frac{\partial p_y}{\partial Q_1} & \lambda_{y,2} \frac{\partial p_y}{\partial Q_2} & \cdots & \lambda_{y,m} \frac{\partial p_y}{\partial Q_m} \\ \lambda_{z,1} \frac{\partial p_z}{\partial Q_1} & \lambda_{z,2} \frac{\partial p_z}{\partial Q_2} & \cdots & \lambda_{z,m} \frac{\partial p_z}{\partial Q_m} \end{vmatrix} \quad (4)$$

Esta matriz contém tantas colunas nulas quantas as coordenadas normais de vibração que não influenciam o momento dipolar molecular. Além disto, de acordo com o que já afirmamos, quando a molécula apresentar suficiente simetria cada coluna terá, no máximo, um elemento não nulo.

A análise numérica será facilitada se expressarmos as coordenadas normais como combinações lineares de um igual número de coordenadas de simetria. Se construímos os vetores colunas $\underline{Q}$ e $\underline{S}$, ambos de m elementos e contendo respectivamente as coordenadas normais e de simetria da molécula, eles poderão ser interrelacionados por meio da matriz $\underline{L}^{-1}$. Esta, é uma matriz quadrada de ordem m tal que

$$\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{S}.$$

Esta equação matricial mostra que²

$$\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1}. \quad (5)$$

A eq. (5) indica que $\underline{P}_S$ tem três linhas e m colunas. O elemento na linha σ e coluna i será $(P_S)_{\sigma,i} = \partial p_\sigma / \partial S_i$. Quando existe simetria suficiente para que cada coluna de $\underline{P}_Q$ apresente no máximo um elemento não nulo, o mesmo ocorre com $\underline{P}_S$. Nestas circunstâncias, portanto, as coordenadas normais que modificam a componente σ do vetor $\vec{p}$ são combinações lineares exclusivamente de coordenadas S_i que influenciam esta mesma componente do vetor $\vec{p}$. Isto indica que em tais casos a matriz $\underline{L}^{-1}$ é decomponível em três blocos, sendo que todos os elementos pertencentes a um mesmo bloco referem-se a coorde-

nadas que agem na mesma componente de $\vec{p}$. Podemos então escrever:

$$\underline{P}_{Sx} = \underline{P}_{Qx} \underline{L}_x^{-1} \quad (6a)$$

$$\underline{P}_{Sy} = \underline{P}_{Qy} \underline{L}_y^{-1} \quad (6b)$$

$$\underline{P}_{Sz} = \underline{P}_{Qz} \underline{L}_z^{-1} \quad (6c)$$

Antes de prosseguirmos a análise numérica, deveremos aclarar o significado dos elementos de $\underline{P}_S$ e o referencial em relação ao qual seus valores são válidos. A posição e a forma da molécula podem ser definidas através dos valores das coordenadas cartesianas de todos seus átomos, em relação a um sistema de eixos ortogonais referencial fixo no espaço. Cada movimento molecular pode então ser definido por meio de um conjunto de deslocamentos atômicos, cada deslocamento atômico sendo descrito pelas variações nos valores das coordenadas do átomo. Imaginemos agora que um determinado movimento molecular seja descrito por meio de uma combinação linear de coordenadas de simetria, ou de coordenadas normais. Como o número destas coordenadas é m , será impossível, a partir desta descrição, definir o movimento molecular segundo o critério adotado no parágrafo corrente, que requer $3n$ variáveis. Em outras palavras, infinitos conjuntos de deslocamentos atômicos podem produzir movimentos moleculares que satisfaçam a combinação linear de coordenadas de simetria (ou normais) dada.

Portanto, afirmar o quanto uma molécula move-se segundo determinada ou determinadas coordenadas de simetria ou coordenadas normais, não é suficiente para definir de modo completo o movimento molecular. O vetor $\vec{p}$, porém, é definido em relação ao sistema de eixos fixo no espaço, e os elementos de $\underline{P}_Q$ e $\underline{P}_S$ são derivadas das componentes de $\vec{p}$ segundo este sistema de eixos. Para que os valores dos elementos destas matrizes sejam bem definidos, é portanto necessário que os movimentos moleculares que produzem variações em $\vec{p}$

sejam bem determinados em relação ao sistema de eixos citado, também chamado sistema de laboratório.

Esta definição completa dos movimentos moleculares existe porque, na realidade, quando grafamos $\partial p_O / \partial Q_i$ ou $\partial p_O / \partial S_i$ estamos subentendendo que determinadas grandezas se mantêm constantes durante o movimento. Estas grandezas são os momentos linear e angular da molécula. Como sabemos, tais momentos por definição permanecem constantes quando uma molécula move-se segundo uma de suas coordenadas normais. Certamente, um movimento segundo qualquer combinação linear de coordenadas normais (p.e., uma coordenada de simetria) também não deve modificar esses momentos.

Matematicamente, estas constantes de movimento podem ser expressas por meio das condições de Eckart¹⁵. Estas condições são em número de cinco ou seis, conforme a molécula seja linear ou não, de modo que, conjuntamente com as coordenadas normais ou de simetria, teremos um total de $3n$ coordenadas generalizadas. O conjunto das coordenadas normais ou de simetria, adicionado às condições de Eckart, é portanto suficiente para definir de modo completo o movimento molecular, em relação ao sistema de eixos fixo no espaço.

Feitos estes esclarecimentos sobre a natureza dos elementos das matrizes P_O e P_S , julgamos oportuno introduzir o conceito de derivada vibracional pura de uma componente do momento dipolar, em relação a uma coordenada de simetria. Notaremos tal derivada $(\partial p_O / \partial S_i)_O$. Imaginemos um sistema de eixos "fixo na molécula", ou seja, um sistema de três eixos ortogonais que se translada e gira junto com a molécula. Podemos considerar que as condições matemáticas de "fixação" deste sistema de eixos na molécula sejam as condições de Eckart. Desejamos saber como este sistema "vê" um movimento definido no sistema fixo no espaço. Em particular, seja definido no sistema fixo no espaço um movimento molecular segundo

determinada coordenada de simetria S_1 , mantendo-se constantes as condições de Eckart. Este movimento particular, "visto" pelo sistema fixo no espaço, pode ser decomposto em três movimentos:

- a. um movimento de translação da molécula.
- b. um movimento de rotação da molécula.
- c. um movimento de vibração dos núcleos atômicos, em torno de suas posições de equilíbrio na molécula.

Enquanto que o sistema fixo no espaço "vê" uma superposição de três movimentos, o sistema "fixo" na molécula "vê" apenas o movimento (c). Sabemos que $\partial p_O / \partial S_1$ refere-se ao movimento superposição de (a), (b) e (c). Podemos definir $(\partial p_O / \partial S_1)_O$ como o valor que teria $\partial p_O / \partial S_1$ se o sistema fixo no espaço "visse" apenas o movimento (c), ou seja, se ele "visse" o mesmo que "vê" o sistema "fixo" na molécula. O valor de $\partial p_O / \partial S_1$ pode ser decomposto numa soma de três contribuições:

- a'. Sempre que o movimento (c) modifica o momento linear, a ele se superpõe um movimento (a) tal que o movimento total mantenha constante este momento. A contribuição produzida pelo movimento (a), porém, é sempre nula. Isto se deve ao fato que o momento dipolar nunca é influenciado em módulo, direção ou sentido por translações da molécula.
- b'. Sempre que o movimento (c) acarreta variação do momento angular, a ele se superpõe um movimento (b) que, junto com (c), produz um movimento total que não modifica este momento. Como o movimento (b) produz rotação do vetor $\vec{p}$, embora mantenha constante seu módulo, ele é responsável por uma contribuição ao valor de $\partial p_O / \partial S_1$. A esta contribuição chamaremos correção rotacional e grafa-la-emos CR (σ, S_1).
- c'. A contribuição proveniente do movimento vibracional dos núcleos (c) a que, como já afirmamos, denominaremos derivada vi-

bracional pura e notaremos $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$.

Podemos então escrever a equação

$$\frac{\partial p_\sigma}{\partial S_i} = \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial S_i} \right)_0 + CR(\sigma, S_i). \quad (7)$$

Ao contrário dos valores das derivadas $\partial p_\sigma / \partial S_i$, os valores das $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ não formam um único conjunto. Isto deve-se ao fato que inúmeros pares de movimentos (b) e (c) podem produzir o mesmo movimento total "visto" pelo referencial fixo no espaço. Em outras palavras, o movimento molecular bem definido e único, que varia exclusivamente a coordenada de simetria S_i sem alterar os valores dos movimentos linear e angular, corresponde a um único valor para a derivada $\partial p_\sigma / \partial S_i$ e a diversos valores para $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$. Cada um destes últimos valores é determinado pela correspondente $CR(\sigma, S_i)$, ou seja, depende de qual a modificação que o movimento (c) produz no valor do momento angular da molécula. Deve-se porém lembrar que existem coordenadas de simetria cujo valor não pode ser influenciado por movimentos (c) que modifiquem o momento angular. Para estas, só existe um valor $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0 = \partial p_\sigma / \partial S_i$, para cada σ .

Como em geral cada $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ pode apresentar diversos valores, não se costuma construir matrizes com estas derivadas. Sempre que nos referirmos à matriz P_S , entenderemos a matriz cujos elementos são as derivadas $\partial p_\sigma / \partial S_i$, cujos valores são únicos em relação ao sistema fixo no espaço.

A introdução das $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ é muito conveniente à análise das intensidades. Ao contrário dos elementos de P_S , estas derivadas são invariantes sob transformação isotópica, dentro dos limites da aproximação Born-Oppenheimer¹⁶. Isto, por exemplo, em vários casos nos permite resolver a ambiguidade nos sinais das derivadas $\partial p_\sigma / \partial Q_i$ ^{8,9}. As $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ são também obtíveis diretamente por meios mecânico quânticos, o que também pode ser utilizado para resolver a

citada ambiguidade de sinal^{10,11,12}. Além disto, os valores das $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ são interpretáveis como provenientes de deslocamentos de carga eletrônica causados por movimentos vibracionais puros¹⁷.

A indeterminação nos sinais dos elementos da matriz P_Q certamente se reflete nos valores dos elementos de P_S e das derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$, obtidas a partir das $\partial p_\sigma / \partial S_i$ por subtração das correções rotacionais. Como $(P_S)_{\sigma,i} = \sum_{j=1}^m (P_Q)_{\sigma,j} (L^{-1})_{j,i}$ e como o sinal de cada $(P_Q)_{\sigma,j}$ é indeterminado, 2^m sequências diferentes de sinais dos termos do somatório são possíveis. Quando há simetria suficiente, porém, as m coordenadas normais dividem-se em três grupos (eqs. 6) e apenas k_σ coordenadas influenciam a componente σ de $\vec{p}$ ($k_x + k_y + k_z \leq m$). Nestas condições, para cada σ o somatório conterá apenas k_σ termos. Logo, 2^{k_σ} sequências diferentes de sinais definirão igual número de valores possíveis para cada um dos elementos da linha σ da matriz P_S . Como cada sequência de sinais define conjuntamente os valores de todos os elementos de uma linha de P_S , obtemos 2^{k_σ} conjuntos diferentes de valores para os elementos de cada linha desta matriz.

Imaginemos que possamos calcular os 2^{k_σ} conjuntos de valores possíveis para os elementos da linha σ da matriz P_S de determinada molécula. Imaginemos também que o mesmo possa ser feito para os elementos da mesma linha de uma matriz P_S pertencente a uma molécula relacionada com a primeira por meio de uma substituição isotópica. Definamos um determinado movimento vibracional puro para cada uma das coordenadas S_i que modificam p_σ , e mantenhamos as mesmas definições em ambas as moléculas. Subtraindo as correções rotacionais, calculemos então 2^{k_σ} conjuntos de valores de derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ em cada molécula. Utilizando a já citada propriedade de invariância das $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ sob substituição isotópica, entre os 2^{k_σ} conjuntos de valores para cada molécula, poderemos descartar to

dos aqueles que não estiverem presentes em ambas as moléculas, dentro dos limites de erro experimental.

Às vezes, consegue-se assim reduzir sensivelmente o número de sequências possíveis de sinais de derivadas $\partial p_{\sigma} / \partial Q_i$ não nulas. Em casos favoráveis, só uma sequência de sinais produz um conjunto de valores de $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$ invariante, o que nos permite concluir qual o sinal de cada uma das derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial Q_i)$ não nulas. Este método de substituição isotópica é utilizado em muitos trabalhos experimentais publicados na literatura^{8,9}.

Outro modo de se reduzir o número de sequências possíveis de sinais é por meio da interação de Coriolis^{15,16}. Valores teóricos (mecânico quânticos) das derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$ também são muito úteis na determinação de qual a melhor combinação de sinais^{10,11,12}. No cap. VIII mostraremos que tensores polares calculados teoricamente também podem ser utilizados para este fim.

Voltemos agora à matriz $\underline{P}_S$. A análise das intensidades desenvolvida até à obtenção desta matriz é comum ao tratamento usual e ao método dos tensores polares. A análise usual transforma em seguida os elementos de $\underline{P}_S$ em derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$. A partir destas, calcula as variações dos momentos dipolares das ligações, μ , em relação aos estiramentos ou deformações de ligações que as produzem.

O método dos tensores polares transforma $\underline{P}_S$ numa nova matriz $\underline{P}_R$. Seus elementos são derivadas das componentes do vetor momento dipolar molecular $\vec{p}$, em relação às coordenadas internas R_i . O elemento na linha σ e coluna i da matriz $\underline{P}_R$ é $(P_R)_{\sigma,i} = \partial p_{\sigma} / \partial R_i$.

Podemos construir o vetor coluna $\underline{R}$, cujos elementos são as coordenadas R_i . O número necessário e suficiente de elementos em $\underline{R}$ é m . Às vezes, porém, é mais cômodo usar um número de coordenadas internas maior que m . As coordenadas de simetria são combinações lineares das coordenadas internas, através da expressão²

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R} .$$

Quando $\underline{R}$ tem m elementos, $\underline{U}$ é uma matriz quadrada de ordem m que possui a propriedade de ser ortogonal² ($\underline{U}^{-1} = \underline{U}^T$). Quando $\underline{R}$ tem um número de elementos maior que m , $\underline{U}$ pode ser retangular ou quadrada. Será retangular se mantivermos m coordenadas de simetria. Será quadrada se adicionarmos a $\underline{S}$ um número de coordenadas de simetria redundantes igual ao número s de coordenadas internas redundantes (s é a diferença entre o número total de coordenadas internas e m). A matriz $\underline{U}$ nos permite relacionar $\underline{P}_R$ e $\underline{P}_S$ por meio da equação

$$\underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U} . \quad (8)$$

A matriz $\underline{P}_S$ obtida com a eq. (5) contém m colunas, conforme já afirmamos. Se $\underline{U}$ contiver s linhas que correspondem a coordenadas de simetria redundantes, s colunas nulas deverão ser introduzidas em $\underline{P}_S$, nas posições adequadas, antes de efetuar a multiplicação indicada na eq. (8). Estas colunas nulas contêm os valores das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas de simetria redundantes, que são sempre nulos.

A eq. (8) mostra que $\underline{P}_R$ apresenta sempre três linhas, uma para cada componente do vetor $\vec{p}$, e tantas colunas quantas as coordenadas internas (no mínimo m). Usando (5) e (8) podemos escrever

$$\underline{P}_R = (\underline{P}_Q \underline{L}^{-1}) \underline{U} = \underline{P}_Q (\underline{L}^{-1} \underline{U}) . \quad (9)$$

Nesta última equação, ao efetuar o produto $\underline{L}^{-1} \underline{U}$ deveremos incluir em $\underline{L}^{-1}$, nas posições adequadas, tantas colunas nulas quantas as coordenadas de simetria redundantes.

A eq. (9) mostra que os elementos de $\underline{P}_R$ são combinações lineares dos elementos de $\underline{P}_Q$. Isto indica que os movimentos a que as derivadas $\partial p_O / \partial R_i$ se referem não modificam os momentos linear e angular da molécula. De fato, a mesma análise feita para as coordena-

das de simetria vale também para as coordenadas internas. A derivada $\partial p_{\sigma} / \partial R_i$ subentende um movimento que é definido de modo completo por meio das condições de Eckart¹⁵. "Visto" pelo sistema de eixos fixo no espaço, este movimento pode ser decomposto numa soma de vibração pura dos núcleos, rotação e translação da molécula. A derivada em relação ao movimento vibracional puro "visto" pelo sistema de eixos "fixo" na molécula pode ser escrita $(\partial p_{\sigma} / \partial R_i)_0$ e uma equação análoga à eq. (7) pode ser construída,

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial R_i} = \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial R_i} \right)_0 + CR(\sigma, R_i) . \quad (10)$$

Por meio da parte vibracional pura do movimento molecular podemos definir, em relação ao sistema de eixos fixo no espaço, quais os movimentos que consideramos correspondam a uma coordenada R_i . Diremos que uma molécula evolui segundo uma coordenada R_i quando o movimento "visto" pelo sistema de eixos "fixo" na molécula constituir-se apenas no estiramento ou deformação de uma única ligação. Em relação ao sistema de eixos fixo no espaço, será necessário e suficiente que a parte vibracional pura do movimento seja exclusivamente o estiramento ou a deformação de uma única ligação.

A partir da matriz $\underline{P}_R$, o método dos tensores polares calcula a matriz $\underline{P}_X$, que é o tensor polar molecular. Seus elementos são derivadas $\partial p_{\sigma} / \partial X_i$. Construamos inicialmente o vetor $\underline{X}$. Seus elementos são as variações das coordenadas cartesianas de todos os núcleos, em relação ao sistema de eixos fixo no espaço. O número de elementos de $\underline{X}$ é portanto $3n$. Na construção deste vetor, é muito conveniente utilizar um ordenamento estabelecido na disposição de seus elementos. Por isto, numeremos inicialmente os núcleos de 1 a n . Para cada núcleo i , disponhamos suas três variações de coordenadas cartesianas na ordem Δx_i , Δy_i e Δz_i . Em seguida, construamos $\underline{X}$ enfileirando, segundo a sequência de numeração dos núcleos, os n

conjuntos de três elementos. Desta forma, por exemplo, o elemento X_8 do vetor $\underline{X}$ corresponde ao Δy do átomo 3. (Parte inteira de $\frac{8}{3} = 2$; $2 \times 3 = 6$; número do átomo: $2 + 1$; número da coordenada atômica: $8 - 6 = 2$, que corresponde a Δy).

Nosso próximo passo é relacionar $\underline{R}$ com $\underline{X}$. Como o número de coordenadas internas linearmente independentes é m , não dispomos de variáveis suficientes para determinar as $3n$ alterações nas coordenadas cartesianas. A inclusão de coordenadas internas redundantes apenas complica o problema porque, sendo as coordenadas internas redundantes combinações lineares das m coordenadas independentes, elas não fornecem nenhuma informação suplementar. Já a determinação das $(m + s) \leq 3n$ coordenadas internas, a partir das variações das coordenadas cartesianas, é simples. Esta é feita através da matriz $\underline{B}$, que apresenta $(m + s)$ linhas e $3n$ colunas²

$$\underline{R} = \underline{B} \underline{X} . \quad (11)$$

Evidentemente, se forem consideradas s coordenadas internas redundantes, a matriz $\underline{B}$ conterá s linhas que serão combinações lineares de m linhas independentes.

O mesmo problema que acontece com $\underline{R}$, ocorre também com $\underline{S}$ e $\underline{Q}$, quando desejamos relacioná-los com $\underline{X}$. Assim, calcula-se imediatamente

$$\underline{S} = (\underline{U} \underline{B}) \underline{X} \quad \text{e} \quad \underline{Q} = (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) \underline{X} ,$$

porém o número de coordenadas normais ou de simetria não é suficiente para determinar os elementos de $\underline{X}$.

Esta indeterminação no movimento "visto" pelo sistema de eixos fixo no espaço, quando tal movimento é definido apenas por coordenadas normais, de simetria ou internas, já foi comentada anteriormente. Afirmamos que os valores das matrizes $\underline{P}_Q$, $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_R$ são bem determinados porque, na verdade, as constantes de movimento re

presentadas pelas condições de Eckart¹⁵ estão subentendidas. Porém, quando desejamos transformar $\underline{Q}$, $\underline{S}$ ou $\underline{R}$ em $\underline{X}$, estas constantes devem ser explicitadas. Representando por $\underline{\rho}$ um vetor cujas componentes são as $(3n - m)$ condições de Eckart, teremos²

$$\underline{\rho} = \underline{\beta} \underline{X} . \quad (12)$$

A matriz $\underline{\beta}$ fornece os coeficientes das combinações lineares de elementos de $\underline{X}$ que produzem as constantes de movimento ρ_i . Ela contém sempre $(3n - m)$ linhas e $3n$ colunas. Os valores de seus elementos podem ser encontrados na ref. (2).

As equações (11) e (12) podem ser sintetizadas numa única equação matricial

$$\begin{vmatrix} \underline{R} \\ - \\ - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \underline{B} \\ - \\ - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \underline{X} . \quad (13)$$

Desprezando-se as coordenadas internas redundantes, o vetor $\begin{vmatrix} \underline{R} \\ - \\ - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix}$ apresenta $3n$ elementos, enquanto que $\begin{vmatrix} \underline{B} \\ - \\ - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix}$ é uma matriz quadrada de ordem $3n$ cujas linhas são todas independentes. Da mesma forma, podemos escrever

$$\begin{vmatrix} \underline{S} \\ - \\ - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \underline{U} \underline{B} \\ - \\ - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \underline{X} \quad \text{e} \quad (14)$$

$$\begin{vmatrix} \underline{Q} \\ - \\ - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - \\ - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \underline{X} . \quad (15)$$

As eqs. (13), (14) e (15) mostram porque $\underline{Q}$, $\underline{S}$ e $\underline{R}$ podem ser obtidos a partir de $\underline{X}$ e interrelacionados entre si, sem que as constantes de movimento sejam explicitadas. A inversão de qualquer uma

destas equações, porém, indica que $\underline{X}$ só pode ser calculado a partir de $\underline{Q}$, $\underline{S}$ ou $\underline{R}$ através do uso explícito das constantes de movimento, porque

$$\underline{X} = \begin{vmatrix} \underline{B} \\ - & - & - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -1 \\ - & - & - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix} \underline{R}.$$

Utilizando a equação (13), podemos calcular o valor da matriz $\underline{P}_X$ se conhecemos $\underline{P}_R^2$, porque

$$\underline{P}_X = \underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta}. \quad (16)$$

Nesta equação, $\underline{P}_\rho$ é uma matriz retangular com três linhas e $(3n-m)$ colunas. Seus elementos são as derivadas das componentes do momento dipolar em relação às condições de Eckart: $(P_\rho)_{\sigma,i} = \partial p_\sigma / \partial \rho_i$. Os valores destas derivadas também podem ser encontrados na ref. (2). Para calcular $\underline{P}_X$ a partir de $\underline{P}_R$ precisamos da eq. (13), e não apenas da eq. (11). As transformações anteriores, de $\underline{P}_Q$ a $\underline{P}_S$ e de $\underline{P}_S$ a $\underline{P}_R$, também poderiam ter sido executadas tendo-se por base os vetores completos $\begin{vmatrix} \underline{Q} \\ - & - & - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix}$, $\begin{vmatrix} \underline{S} \\ - & - & - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix}$ e $\begin{vmatrix} \underline{R} \\ - & - & - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix}$, mas os resultados teriam sido os mesmos, conforme pode-se facilmente verificar. A eq. (16) pode ser escrita²

$$\underline{P}_X = \underline{P}_{XV} + \underline{P}_{XR}, \text{ onde} \quad (17a)$$

$$\underline{P}_{XV} = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \text{ e} \quad (17b)$$

$$\underline{P}_{XR} = \underline{P}_\rho \underline{\beta}. \quad (17c)$$

O tensor polar molecular $\underline{P}_X$ é uma matriz que apresenta sempre três linhas e $3n$ colunas. Cada linha refere-se a uma das três componentes do vetor momento dipolar molecular, na mesma ordem das linhas da matriz $\underline{P}_Q$. Cada coluna corresponde a uma coordenada cartesiana de um dos átomos da molécula, na mesma ordem das linhas do

vetor coluna $\underline{X}$. Como mostra a eq. (17a), $\underline{P}_X$ é a soma de duas matrizes de dimensões iguais. Segundo a eq. (17b), $\underline{P}_{XV}$ é uma combinação linear dos elementos de $\underline{P}_Q$, de forma que seus elementos referem-se a movimentos que não modificam os momentos angular e linear. Em outras palavras, os elementos de $\underline{P}_{XV}$ referem-se a movimentos que incluem rotações e translações moleculares, além do deslocamento de um átomo segundo uma das três coordenadas cartesianas. Por isto, $\underline{P}_{XV}$ poderia ser calculada usando-se apenas a eq. (11), ao invés da eq. (13).

A eq. (17b) mostra também que os elementos de cada linha de $\underline{P}_{XV}$ são combinações lineares exclusivamente de elementos na mesma linha em $\underline{P}_Q$. Isto indica que cada linha de $\underline{P}_X$ depende das intensidades relacionadas com a variação de apenas uma componente do momento dipolar, quando há suficiente simetria. Disto provém a possibilidade de decomposição do quadrado de cada carga efetiva atômica em três parcelas x, y e z independentes, cada uma relacionada com um conjunto diferente de intensidades.

A eq. (17c) define $\underline{P}_{XR}$, a outra matriz somativa do tensor polar. Quando o momento dipolar da molécula em equilíbrio é nulo, $\underline{P}_0$ é nula, o que ocasiona $\underline{P}_{XR}$ nula. Os elementos de $\underline{P}_{XR}$ são combinações lineares dos elementos de $\underline{P}_0$. Por isto, seus valores representam as razões entre as variações do momento dipolar devidas a mudanças no momento angular da molécula e as modificações de coordenadas cartesianas que produzem estas mudanças. $\underline{P}_{XR}$ pode então ser interpretada como a correção rotacional em coordenadas cartesianas. De fato, existe uma certa semelhança entre as equações (7), (10) e (17a). Nesta última, porém, a matriz das derivadas em relação aos movimentos vibracionais puros, $\underline{P}_X$, está no primeiro membro, ao contrário do que ocorre nas outras equações. Uma diferença muito importante entre a eq. (17a) e as eq. (7) e (10) é que os elementos

de $\underline{P}_{XR}$ são únicos, dependentes apenas das massas atômicas, da geometria e do momento dipolar da molécula em equilíbrio.

Talvez não seja demais grifar o motivo da unicidade dos valores dos elementos da matriz $\underline{P}_{XR}$, a correção rotacional em coordenadas cartesianas. As coordenadas Q_i , S_i e R_i não definem de modo completo o movimento molecular. Os elementos das matrizes $\underline{P}_Q$, $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_R$ são bem determinados porque os valores de $|\partial p_\sigma / \partial Q_i|$, obtidos pela eq. (3), subentendem que o momento angular da molécula é constante, porque esta equação se baseia na citada hipótese. Mas, assim como os valores dos elementos de $\underline{P}_Q$, $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_R$ são determinados pela constância das condições de Eckart¹⁵ durante o movimento, se outras fossem as constantes de movimento, outros seriam os valores destes elementos. Por outro lado, as coordenadas X_i determinam de modo completo o movimento molecular. Nenhuma informação suplementar faz-se necessária. Os elementos de $\underline{P}_X$ são portanto sempre únicos. Como única é também a matriz $\underline{P}_{XV}$, a matriz correção rotacional em coordenadas cartesianas, $\underline{P}_{XR}$, é também sempre única.

Talvez, uma das principais vantagens do método dos tensores polares seja envolver uma correção rotacional bem determinada, por meio do uso das coordenadas cartesianas. A matriz $\underline{P}_{XV}$ é geralmente chamada parte vibracional do tensor polar, enquanto que $\underline{P}_{XR}$ é denominada parte rotacional.

Por causa do ordenamento que adotamos ao construir o vetor coluna $\underline{X}$, $\underline{P}_X$ pode ser considerado uma justaposição de n tensores polares atômicos, cada um constituindo-se numa matriz quadrada de terceira ordem². Podemos então escrever

$$\underline{P}_X = \left[\begin{array}{c|c|c|c} \underline{P}_X^{(1)} & \underline{P}_X^{(2)} & \dots & \underline{P}_X^{(n-1)} & \underline{P}_X^{(n)} \end{array} \right] \quad (18)$$

Tais tensores polares atômicos podem ser tratados de um modo completamente independente um do outro. Assim, por exemplo, é às vezes

conveniente efetuarem-se rotações diferentes de um ou mais tensores atômicos. Para exemplificar esta conveniência, imaginemos um átomo preso ao resto da molécula por apenas uma ligação. Consideremos que, por causa de outras circunstâncias, nenhum dos eixos ortogonais do sistema fixo no espaço foi traçado paralelo a esta ligação. Se o tensor polar deste átomo sofrer rotação de modo a referir-se a um novo sistema de eixos, poderemos colocar um destes eixos paralelos à ligação, enquanto que os outros dois ficam perpendiculares. Desta forma, os deslocamentos $\Delta x'$, $\Delta y'$ e $\Delta z'$ representarão, respectivamente, o estiramento e duas deformações perpendiculares da ligação. A interpretação dos valores numéricos das derivadas $\partial p_{\sigma}' / \partial X_i'$ será muito mais clara do que a das derivadas originais $\partial p_{\sigma} / \partial X_i$.

A citada rotação de um tensor polar atômico pode ser executada em duas etapas. Após a primeira etapa, os elementos do tensor são derivadas das componentes do vetor $\vec{p}$, segundo o sistema de eixos original, em relação a deslocamentos segundo o novo sistema de eixos. Se α for o átomo cujo tensor polar foi girado, poderemos escrever

$$(P_X^{(\alpha)})_{\sigma,i} = \frac{\partial p_{\sigma}}{\partial X_i'}$$

Justapondo os tensores $P_X^{(\alpha)}$ obtemos P_X' , um novo tensor polar molecular. Os elementos de P_X' são as derivadas das componentes de $\vec{p}$, segundo o sistema de eixos original, em relação aos elementos do vetor coluna X' . Este, é construído do mesmo modo que X , mas as coordenadas cartesianas de cada núcleo podem referir-se a um sistema de eixos ortogonais específicos para este átomo.

Após a segunda etapa, seja as componentes de $\vec{p}$ como os deslocamentos nucleares são definidos, em cada átomo, por um mesmo sistema de eixos específico do átomo. Teremos então

$$(P_X^{(\alpha)})_{\sigma,i} = \frac{\partial p_{\sigma}}{\partial X_i}.$$

Certamente, a justaposição dos $P_X^{(\alpha)}$ não forneceria um tensor polar molecular, porque cada linha de tal tensor hipotético conteria derivadas de componentes de $\vec{p}$ segundo eixos diferentes, paralelos ou perpendiculares a diferentes ligações na molécula.

Uma utilidade dos tensores polares, após a realização apenas da primeira etapa da rotação, será mostrada no próximo capítulo. A rotação completa é muito útil na elucidação do significado dos valores dos elementos do tensor polar, conforme pudemos ver no exemplo que foi anteriormente apresentado.

Desenvolvemos até o momento o cálculo de P_X a partir de P_Q , através de P_S , P_R e P_O . Neste cálculo, foi subentendido que as matrizes de transformação L^{-1} , U , B e β são conhecidas. Vamos agora, utilizando as mesmas matrizes de transformação, efetuar o cálculo inverso. Para tal, dois métodos são possíveis.

A - Primeiro Método

A eq. (16) pode ser escrita

$$P_X = \begin{vmatrix} P_R & P_O \end{vmatrix} \begin{vmatrix} B \\ - & - & - \\ \beta \end{vmatrix}, \quad (19)$$

que ao ser invertida produz

$$\begin{vmatrix} P_R & P_O \end{vmatrix} = P_X \begin{vmatrix} B \\ - & - & - \\ \beta \end{vmatrix}^{-1}.$$

De igual modo, podemos escrever

$$\begin{vmatrix} P_S & P_O \end{vmatrix} = P_X \begin{vmatrix} U & B \\ - & - & - \\ \beta \end{vmatrix}^{-1} \quad e$$

$$\begin{vmatrix} \underline{P}_Q & \underline{P}_p \end{vmatrix} = \underline{P}_X \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} & \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}.$$

Quando $\underline{P}_p = \underline{0}$, a eq. (19) pode ser escrita

$$\underline{P}_{XV} = \begin{vmatrix} \underline{P}_R & \underline{0} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}.$$

Disto concluímos que

$$\begin{vmatrix} \underline{P}_R & \underline{0} \end{vmatrix} = \underline{P}_{XV} \begin{vmatrix} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1},$$

$$\begin{vmatrix} \underline{P}_S & \underline{0} \end{vmatrix} = \underline{P}_{XV} \begin{vmatrix} \underline{U} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1} \quad \text{e}$$

$$\begin{vmatrix} \underline{P}_Q & \underline{0} \end{vmatrix} = \underline{P}_{XV} \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} & \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}.$$

As matrizes $\begin{vmatrix} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}$, $\begin{vmatrix} \underline{U} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}$ e $\begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}$ são quadradas, não singulares, de ordem $3n$. Podem portanto ser invertidas. As equações envolvidas na inversão de $\begin{vmatrix} \underline{B} \\ \hline \underline{B} \end{vmatrix}^{-1}$ encontram-se na ref. (2).

B - Segundo Método

Objetivando evitar a inversão de uma matriz de ordem $3n$, desenvolvemos outro método. Define-se o vetor coluna $\underline{q}$, de $3n$ elementos, segundo a expressão²

$$\underline{q} = \underline{M}^{1/2} \underline{x}. \quad (20)$$

Nesta equação, $\underline{M}^{1/2}$ é uma matriz quadrada, diagonal, de ordem $3n$, cujos elementos são n grupos de três números iguais entre si. Os n grupos estão dispostos na diagonal, segundo o mesmo ordenamento a-

tômico dos elementos do vetor $\underline{X}$; o valor dos elementos de cada grupo é igual à raiz quadrada da massa do átomo a que o grupo se refere.

A eq. (20) indica que

$$\underline{X} = \underline{M}^{-1/2} \underline{q}, \quad (21)$$

onde $\underline{M}^{-1/2}$ é a inversa da matriz $\underline{M}^{1/2}$ e pode ser construída do mesmo modo que esta última, bastando usar os inversos das raízes quadradas das massas. Utilizando as eqs. (15) e (21), obtemos

$$\begin{vmatrix} \underline{Q} \\ - - - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \underline{M}^{-1/2} \underline{q}. \quad (22)$$

Define-se

$$\underline{\ell}^{-1} = \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \underline{M}^{-1/2}, \quad (23)$$

onde a matriz $\underline{\ell}$ é ortogonal^{2,15}, ou seja, $\underline{\ell}^{-1} = \underline{\ell}^T$. Isto nos permite escrever que

$$\underline{\ell} = \underline{M}^{-1/2} \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix}^T. \quad (24)$$

Usando (23) e (24) obtém-se

$$\begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix} \underline{M}^{-1} \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix}^T = \underline{I}_{3n,3n}, \text{ onde} \quad (25)$$

$$\underline{M}^{-1} = \underline{M}^{-1/2} \underline{M}^{-1/2}. \quad (26)$$

$\underline{M}^{-1}$ é uma matriz construída da mesma forma de $\underline{M}^{1/2}$ e $\underline{M}^{-1/2}$, cujos elementos são os inversos das massas atômicas. A eq. (25) pode ser

decomposta em

$$(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T = \underline{I}_{m,m} \quad (27a)$$

$$(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) \underline{M}^{-1} \underline{\beta}^T = \underline{O}_{m,3n-m} \quad (27b)$$

$$\underline{\beta} \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T = \underline{O}_{3n-m,m} \quad (27c)$$

$$\underline{\beta} \underline{M}^{-1} \underline{\beta}^T = \underline{I}_{3n-m,3n-m} \quad (27d)$$

As quatro eqs. (27) podem ser úteis na verificação da precisão dos valores atribuídos aos elementos das matrizes envolvidas.

As eqs. (22) e (23) mostram que

$$\underline{q} = \underline{\ell} \begin{vmatrix} \underline{Q} \\ - - - \\ \underline{\rho} \end{vmatrix} \quad (28)$$

Por outro lado, a eq. (21) indica que

$$\underline{P}_q = \underline{P}_X \underline{M}^{-1/2} \quad (29)$$

Usando as eqs. (28), (29), (24) e (26) temos

$$\begin{vmatrix} \underline{P}_Q \\ \underline{P}_\rho \end{vmatrix} = \underline{P}_q \underline{\ell} = \underline{P}_X \underline{M}^{-1/2} \underline{\ell} = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} \begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix}^T$$

Como

$$\begin{vmatrix} \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \\ - - - \\ \underline{\beta} \end{vmatrix}^T = \begin{vmatrix} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T \\ \underline{\beta}^T \end{vmatrix},$$

podemos escrever

$$\begin{vmatrix} \underline{P}_Q \\ \underline{P}_\rho \end{vmatrix} = \underline{P}_X \begin{vmatrix} \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T \\ \underline{M}^{-1} \underline{\beta}^T \end{vmatrix} \quad (30)$$

A eq. (30) pode ser decomposta em

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T \quad (31a)$$

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} \underline{\beta}^T . \quad (31b)$$

A eq. (31a) permite o cálculo de $\underline{P}_Q$ a partir de $\underline{P}_X$, se conhecermos as massas atômicas e as matrizes de transformação $\underline{L}^{-1}$, $\underline{U}$ e $\underline{B}$. Tal cálculo não envolve inversões matriciais, mas apenas a transposição da matriz produto $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})$. Obtida $\underline{P}_Q$, $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_R$ podem ser calculadas a partir de $\underline{P}_Q$. Por exemplo, para $\underline{P}_S$ obtemos

$$\underline{P}_S = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} (\underline{U} \underline{B})^T \underline{G}^{-1} , \quad (32)$$

onde¹⁵ $\underline{G} = \underline{L} \underline{L}^T$, logo $\underline{G}^{-1} = (\underline{L}^{-1})^T \underline{L}^{-1}$.

Antes de encerrarmos este capítulo, desejamos lembrar que os tensores polares atômicos apresentam muitas propriedades interessantes, como podemos ver na ref. (2). Uma delas, útil na verificação dos cálculos, pode ser escrita

$$\sum_{\alpha} (P_X^{(\alpha)})_{c,i} = 0 , \quad (33)$$

onde α indica o átomo a que o tensor polar pertence. Esta expressão mostra que a soma das variações de $\vec{p}$, devidas a iguais deslocamentos de todos os átomos da molécula, é nula. Isto é evidente, uma vez que tal movimento é uma translação da molécula. A regra * G de adição de intensidades de Crawford⁵, modificada por King³, também pode ser interpretada como uma propriedade dos tensores polares² (eq. I.8).

IV. AS DERIVADAS VIBRACIONAIS PURAS

A correção rotacional em coordenadas cartesianas apresenta valores únicos. Ela é calculada de um modo sistemático, sendo parte integrante do método global dos tensores polares, do qual não pode ser separada. Com as CR (σ, S_i) e as CR (σ, R_i) , ocorre justamente o oposto. Por outro lado, as mesmas vantagens (mencionadas no capítulo anterior) que as $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ apresentam em relação às $\partial p_\sigma / \partial S_i$, os tensores polares também apresentam. Estes argumentos podem produzir a impressão que, dispondo dos tensores polares, talvez pudéssemos simplesmente ignorar as CR (σ, S_i) e as CR (σ, R_i) , por julgá-las desnecessárias. Tal atitude, porém, não nos parece prudente, tendo em vista a relevante utilidade que as $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ sempre demonstraram possuir, na determinação dos sinais das $\partial p_\sigma / \partial Q_i$. Por isto, a obtenção das $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ nos parece interessante.

Com este fim, desenvolvemos um método que se baseia nos valores dos elementos do tensor polar molecular ou de sua parte rotacional. Uma de suas características é a segurança quanto à veracidade dos valores calculados, devida à utilização de um procedimento metodológico sempre igual e ao alto grau de credibilidade dos elementos da parte rotacional do tensor polar. Acreditamos também que este método seja mais simples de aplicar do que o anteriormente desenvolvido por Crawford⁵, porque os cálculos envolvidos neste último método utilizam uma molécula de referência.

Estabelecemos um tipo de cálculo que não apenas serve para a obtenção das $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ e das CR (σ, S_i) , como também das $(\partial p_\sigma / \partial R_i)_0$ e das CR (σ, R_i) , ou das derivadas das componentes de $\vec{p}$ em relação a qualquer conjunto de deslocamentos atômicos bem determinados que desejemos. Ele utiliza apenas o tensor polar molecular ou sua parte rotacional e a definição matemática completa do movimento molecular desejado, sem precisar de nenhuma hipótese adicional. Por

meio de comparações entre os resultados obtidos com este método e resultados publicados na literatura, calculados por outros meios, foi em diversos casos possível acusar erros em valores noticiados de $(\partial p_o / \partial S_i)_o$ e CR (σ, S_i) . Recentemente corrigimos, por exemplo, o valor de uma correção rotacional publicado em 1974 por van Stratten e Smit^{18,19}.

Lembremos que as coordenadas normais, de simetria e internas não definem de modo completo o movimento molecular. Recordemos que os elementos das matrizes P_Q , P_S e P_R são únicos porque subentendem determinadas constantes de movimento, no caso as condições de Eckart. Se outras fossem as constantes de movimento, outros seriam os valores destas derivadas. Lembremos ainda que, seja o valor de $\partial p_o / \partial S_i$ como todos os valores possíveis de $(\partial p_o / \partial S_i)_o$, referem-se a movimentos moleculares em relação ao sistema de eixos fixo no espaço. Os movimentos relativos às $(\partial p_o / \partial S_i)_o$ são idênticos aos que o sistema de eixos "fixo" na molécula pode "ver", quando o sistema de eixos fixo no espaço "vê" o movimento que define o valor de $\partial p_o / \partial S_i$. Por isto, qualquer movimento molecular que satisfaça as três condições abaixo relacionadas, produz um valor possível para $(\partial p_o / \partial S_i)_o$:

- (a) O movimento deve ser definido de modo completo em relação ao sistema de eixos fixo no espaço.
- (b) O movimento deve ser tal que a molécula evolua segundo a coordenada de simetria S_i e somente esta.
- (c) O movimento deve diferir daquele que define $\partial p_o / \partial S_i$ apenas por rotações moleculares puras ou uma soma destas rotações com translações moleculares puras.

As diferenças entre $\partial p_o / \partial S_i$ e todos os valores possíveis de $(\partial p_o / \partial S_i)_o$ são devidas a conjuntos diferentes de constantes do movimento. Ao conjunto das m coordenadas de simetria é necessário e suficiente adicionar as $(3n - m)$ condições de Eckart para definir

as variações das coordenadas cartesianas. Com isto, pode-se calcular todas as $\partial p_\sigma / \partial S_i$ a partir dos elementos do tensor polar. Da mesma forma, a um conjunto de t coordenadas de simetria, $(3n - t)$ constantes de movimento independentes podem ser adicionadas, definindo-se assim as variações das coordenadas cartesianas. As $(3n - t)$ novas condições devem ser grandezas que se mantenham constantes em cada um dos t movimentos escolhidos, um para cada uma das t derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$. Podemos usar sempre $t = 1$. Neste caso, para cada coordenada de simetria escolhemos um movimento que produza uma derivada vibracional pura e $(3n - 1)$ grandezas independentes que se mantenham constantes durante este movimento.

Assim como cada condição de Eckart foi representada por ρ_i , cada uma das constantes de movimento que definem derivadas vibracionais puras será grafada γ_i . Como as ρ_i , cada γ_i é uma combinação linear dos elementos do vetor $\underline{X}$. Definindo um vetor $\underline{\gamma}$ de $(3n - 1)$ elementos, teremos

$$\underline{\gamma} = \underline{\Delta} \underline{X},$$

onde $\underline{\Delta}$ é uma matriz de $(3n - 1)$ linhas e $3n$ colunas.

Obviamente, a condição de independência entre os γ_i é satisfeita quando nenhuma linha de $\underline{\Delta}$ é combinação linear de outras linhas.

Como $S_i = (\underline{U} \underline{B})_i \underline{X}$, onde $(\underline{U} \underline{B})_i$ representa a matriz linha correspondente à linha i da matriz produto $\underline{U} \underline{B}$, podemos escrever

$$\begin{vmatrix} S_i \\ - - - \\ \gamma \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (\underline{U} \underline{B})_i \\ - - - \\ \underline{\Delta} \end{vmatrix} \underline{X}.$$

Ao ser invertida, esta equação produz

$$\underline{X} = \begin{vmatrix} (\underline{U} \underline{B})_i \\ - - - \\ \underline{\Delta} \end{vmatrix}^{-1} \begin{vmatrix} S_i \\ - - - \\ \gamma \end{vmatrix}.$$

Definindo $\tilde{T} = \begin{vmatrix} (U \ B)_1 \\ \vdots \\ \Delta \end{vmatrix}$, podemos então escrever

$$\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial S_1}\right)_0 = \sum_{j=1}^{3n} (P_X)_{\sigma,j} (T^{-1})_{j,1} \quad (1)$$

Nesta equação usamos a notação $(T^{-1})_{j,1}$ porque convencionaremos escrever S_1 sempre na primeira linha do vetor $\begin{smallmatrix} S_1 \\ \vdots \\ \gamma \end{smallmatrix}$. Por meio de um tratamento análogo chegaríamos à conclusão que

$$\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial R_1}\right)_0 = \sum_{j=1}^{3n} (P_X)_{\sigma,j} (W^{-1})_{j,1} \quad \text{onde} \quad (2)$$

$$W = \begin{vmatrix} (B)_1 \\ \vdots \\ \Delta \end{vmatrix}$$

Naturalmente, para cada S_1 ou R_1 , γ e Δ dependem do movimento escolhido para produzir a derivada vibracional pura, além de depender da coordenada de simetria ou interna com que estamos lidando.

A eq. (1) pode ser escrita

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial S_1}\right)_0 &= \sum_{j=1}^{3n} [(P_{XV})_{\sigma,j} + (P_{XR})_{\sigma,j}] (T^{-1})_{j,1} = \\ &= \sum_{j=1}^{3n} \sum_{k=1}^m (P_S)_{\sigma,k} (UB)_{k,j} (T^{-1})_{j,1} + \sum_{j=1}^{3n} (P_{XR})_{\sigma,j} (T^{-1})_{j,1} \end{aligned}$$

Nesta equação, $m = 3n - 5$ ou $m = 3n - 6$, de acordo com o fato de ser a molécula linear ou não. Temos que

$$(T^{-1})_{j,1} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial S_1}\right)_\gamma,$$

ou seja, considerando

$$X_j = X_j(S_1, \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{3n-1}),$$

$(T^{-1})_{j,1}$ é a derivada parcial de X_j em relação a S_1 , sendo todos os elementos do vetor γ constantes. Como

$$(UB)_{k,j} = \left(\frac{\partial S_k}{\partial X_j}\right)_{X_{\ell \neq j}}, \quad \text{onde}$$

$S_k = S_k (X_1, X_2, \dots, X_{3n})$, podemos escrever

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{3n} \sum_{k=1}^m (P_S)_{\sigma,k} (UB)_{k,j} (T^{-1})_{j,1} &= \\ &= \sum_{k=1}^m (P_S)_{\sigma,k} \sum_{j=1}^{3n} \left(\frac{\partial S_k}{\partial X_j} \right) X_{\ell \neq j} \left(\frac{\partial X_j}{\partial S_i} \right)_{\gamma} = \\ &= \sum_{k=1}^m (P_S)_{\sigma,k} \delta_{k,i} = \\ &= (P_S)_{\sigma,i} . \end{aligned}$$

Substituindo este resultado na expressão de $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$ obtemos

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial S_i} \right)_0 = (P_S)_{\sigma,i} + \sum_{j=1}^{3n} (P_{XR})_{\sigma,j} (T^{-1})_{j,1} . \quad (3)$$

Usando a eq. (III.7) podemos concluir que

$$CR(\sigma, S_i) = - \sum_{j=1}^{3n} (P_{XR})_{\sigma,j} (T^{-1})_{j,1} . \quad (4)$$

De forma análoga podemos deduzir que

$$CR(\sigma, R_i) = - \sum_{j=1}^{3n} (P_{XR})_{\sigma,j} (W^{-1})_{j,1} . \quad (5)$$

Substituindo (1) em (3) obtemos

$$(P_S)_{\sigma,i} = \sum_{j=1}^{3n} [(P_X)_{\sigma,j} - (P_{XR})_{\sigma,j}] (T^{-1})_{j,1} ,$$

portanto

$$(P_S)_{\sigma,i} = \sum_{j=1}^{3n} (P_{XV})_{\sigma,j} (T^{-1})_{j,1} . \quad (6)$$

Analogamente temos

$$(P_R)_{\sigma,i} = \sum_{j=1}^{3n} (P_{XV})_{\sigma,j} (W^{-1})_{j,1} . \quad (7)$$

As eqs. (1), (2), (4) e (5) mostram como se calculam as derivadas vibracionais puras e as correções rotacionais para coordenadas de simetria e internas. O método pode certamente ser estendido

a um movimento qualquer. Neste caso, ao invés de usarmos as matrizes específicas $\underline{T}$ ou $\underline{W}$, usaremos uma matriz genérica $\underline{V}$. Esta matriz, assim como $\underline{T}$ e $\underline{W}$, será quadrada e de ordem $3n$, e os valores de seus elementos dependerão do problema em questão. As matrizes $\underline{T}$ e $\underline{W}$ são casos particulares da matriz $\underline{V}$.

Ao examinarmos as eqs. (1), (2), (4) e (5), verificamos que todas elas envolvem a inversão de uma matriz de ordem $3n$. Acontece, porém, que tal matriz pode geralmente ser simplificada numa matriz de ordem bem inferior. Por isto, em todas as moléculas com que trabalhamos até o momento, a inversão pôde ser efetuada sem o auxílio de computador, envolvendo em grande maioria matrizes de segunda e terceira ordem.

Acreditamos que este processo de simplificação seja explicado de modo mais claro mediante um exemplo. Após este exemplo, forneceremos um conjunto de cinco regras práticas para o cálculo das derivadas vibracionais puras e das correções rotacionais. Finalmente, mostraremos a utilidade dos tensores polares após a primeira etapa de rotação, a que nos referimos no cap. III.

Seja uma molécula de 4 átomos, e seja Δr_{12} a variação do comprimento da ligação entre os núcleos 1 e 2. Teremos

$$\Delta r_{12} = -\Delta x_1 \cos \mu - \Delta y_1 \cos \eta - \Delta z_1 \cos \phi + \Delta x_2 \cos \mu + \\ + \Delta y_2 \cos \eta + \Delta z_2 \cos \phi ,$$

onde μ , η e ϕ são respectivamente os ângulos que os eixos x , y e z fazem com r_{12} . Imaginemos que se deseje que a ligação apenas se estire, sem se deformar, girar ou transladar. Neste caso, os deslocamentos Δx_1 , Δy_1 e Δz_1 devem estar interrelacionados pelas equações

$$\Delta y_1 = \Delta x_1 \operatorname{tg} \theta \quad \text{e}$$

$$\Delta y_1 = \Delta z_1 \operatorname{tg} \phi \operatorname{sen} \theta ,$$

onde θ é o ângulo que o eixo dos x forma com a projeção de r_{12} so-

bre o plano xy. Equações idênticas valem para Δx_2 , Δy_2 e Δz_2 . Temos então

$$\Delta y_2 = \Delta x_2 \operatorname{tg} \theta \quad e$$

$$\Delta y_2 = \Delta z_2 \operatorname{tg} \phi \operatorname{sen} \theta.$$

Precisamos ainda equacionar a proporção entre os deslocamentos dos núcleos 1 e 2. Isto poderá ser feito utilizando apenas uma coordenada cartesiana em cada núcleo, uma vez que as equações anteriores mostram que, em cada núcleo, apenas uma coordenada é independente. Usando Δx , podemos escrever

$$b\Delta x_2 = -\Delta x_1.$$

Esta última equação mostra que ambos os núcleos movem-se de forma a aumentar ou diminuir o comprimento da ligação e que o deslocamento do núcleo 1 é, em módulo, b vezes maior que o do núcleo 2. As cinco relações apresentadas correspondem a cinco constantes do movimento, que podem ser escritas

$$\gamma_1 = \Delta y_1 - \Delta x_1 \operatorname{tg} \theta,$$

$$\gamma_2 = \Delta y_1 - \Delta z_1 \operatorname{tg} \phi \operatorname{sen} \theta,$$

$$\gamma_3 = \Delta y_2 - \Delta x_2 \operatorname{tg} \theta,$$

$$\gamma_4 = \Delta y_2 - \Delta z_2 \operatorname{tg} \phi \operatorname{sen} \theta \quad e$$

$$\gamma_5 = b\Delta x_2 + \Delta x_1.$$

Estas cinco constantes de movimento, conjuntamente com o valor de Δr_{12} , definem de modo completo os deslocamentos dos núcleos 1 e 2. O movimento molecular, porém, não está bem definido. Faltam $(11 - 5 = 6)$ constantes, que devem definir os deslocamentos dos núcleos 3 e 4. Imaginemos que estes núcleos permaneçam fixos, o que indica que suas ligações com o núcleo 2 e, se b é diferente de zero como núcleo 1 também, modificam-se durante o movimento. Por isto, se b não é nulo e se os núcleos 3 e 4 permanecem fixos, qualquer que

seja a forma da molécula certamente o movimento molecular descrito envolve variações em uma ou mais ligações, além da ligação entre os núcleos 1 e 2. Se os núcleos 3 e 4 são fixos, as constantes restantes são

$$\gamma_6 = \Delta x_3 ,$$

$$\gamma_7 = \Delta y_3 ,$$

$$\gamma_8 = \Delta z_3 ,$$

$$\gamma_9 = \Delta x_4 ,$$

$$\gamma_{10} = \Delta y_4 \text{ e}$$

$$\gamma_{11} = \Delta z_4 .$$

Podemos agora escrever a equação matricial

$$\begin{vmatrix} \Delta r_{12} \\ \vdots \\ \gamma \end{vmatrix} = \underline{V} \underline{X} ,$$

onde $\underline{V}$ é uma matriz quadrada de décima segunda ordem decomponível em dois blocos, conforme mostra a expressão

$$\underline{V} = \begin{vmatrix} \underline{A}_{6,6} & \underline{O}_{6,6} \\ \underline{O}_{6,6} & \underline{N}_{6,6} \end{vmatrix} .$$

Nesta equação, $\underline{N}_{6,6}$ é uma matriz diagonal e $\underline{A}_{6,6}$ pode ser escrita

$$\underline{A} = \begin{vmatrix} -\cos \mu & -\cos \eta & -\cos \phi & \cos \mu & \cos \eta & \cos \phi \\ -\text{tg } \theta & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\text{tg } \phi \text{ sen } \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\text{tg } \theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\text{tg } \phi \text{ sen } \theta \\ 1 & 0 & 0 & b & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (8)$$

A matriz $\underline{A}$ corresponde a Δr_{12} e às primeiras cinco constantes. Naturalmente, cada constante γ_i pode ser multiplicada por qualquer constante numérica, sem que isto altere seu caráter de constante do movimento. Assim, por exemplo, de acordo com nossas equações

$\underline{N}_{6,6}$ é uma matriz identidade $\underline{I}_{6,6}$, mas cada uma de suas linhas pode ser multiplicada por uma constante numérica qualquer.

Invertendo a matriz $\underline{V}$ podemos escrever

$$\underline{X} = \underline{V}^{-1} \begin{vmatrix} \Delta r_{12} \\ - - - - \\ \underline{Y} \end{vmatrix}.$$

Para $\sigma = x, y$ ou z temos então

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial \Delta r_{12}} \right)_{\underline{Y}} = \sum_{i=1}^{12} \left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial X_i} \right) X_{j \neq i} \left(\frac{\partial X_i}{\partial \Delta r_{12}} \right)_{\underline{Y}} = \sum_{i=1}^{12} (P_X)_{\sigma,i} (\underline{V}^{-1})_{i,1}.$$

Como $\underline{V}$ é uma matriz formada por blocos, temos

$$\underline{V}^{-1} = \begin{vmatrix} \underline{A}_{6,6}^{-1} & \underline{O}_{6,6} \\ \underline{O}_{6,6} & \underline{N}_{6,6}^{-1} \end{vmatrix}.$$

Os elementos $(\underline{V}^{-1})_{i,1}$ formam a primeira coluna da matriz $\underline{V}^{-1}$. Como os últimos seis elementos desta coluna são nulos, podemos escrever

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial \Delta r_{12}} \right)_{\underline{Y}} = \sum_{i=1}^6 (P_X)_{\sigma,i} (\underline{A}^{-1})_{i,1}.$$

Para resolver esta equação basta, portanto, calcular apenas os valores dos elementos da primeira coluna da matriz $\underline{A}^{-1}$.

Note-se que a matriz $\underline{V}$ pode definir de modo completo qualquer movimento molecular. Os valores dos elementos de $\underline{V}$ indicam se o movimento ocorre segundo uma única coordenada normal, de simetria ou interna, ou se ele é um outro movimento qualquer. Estes valores indicam também se o movimento mantém ou não constantes os momentos angular e linear da molécula. Naturalmente, quando o movimento não modifica o momento angular, temos os casos particulares em que são válidas as equações

$$\sum_{j=1}^{3n} (P_{XR})_{\sigma,j} (\underline{V}^{-1})_{j,1} = 0 \quad \text{e}$$

$$\sum_{j=1}^{3n} (P_X)_{\sigma,j} (\underline{V}^{-1})_{j,1} = \sum_{j=1}^{3n} (P_{XV})_{\sigma,j} (\underline{V}^{-1})_{j,1}.$$

No exemplo dado, a matriz $\underline{V}$ mostra claramente que o momento linear não se conserva. Trata-se de uma vibração pura que pode ou não modificar o momento angular. O momento angular se conservará se a reta que passa pelos núcleos 1 e 2 contiver o centro de massa da molécula. Como o movimento molecular em questão é principalmente o estiramento de uma ligação, tendemos a associá-lo a uma coordenada interna. Porém, se b é diferente de zero, o estiramento da ligação entre os núcleos 1 e 2 será obrigatoriamente acompanhado de modificações em outras ligações, o que exclui a hipótese de se tratar de uma coordenada interna.

Considerando $b = 0$, o estiramento será provocado apenas pelo movimento do núcleo 2, permanecendo os núcleos 1, 3 e 4 fixos. Nesta situação, se nenhum entre os núcleos 3 e 4 for ligado ao núcleo 2, o movimento molecular será segundo uma coordenada interna R_k . A matriz $\underline{V}$ poderá então ser identificada com a matriz $\underline{W}$. A única modificação que ocorrerá em $\underline{V}$ será em seu bloco $\underline{A}$. Esta matriz poderá ser escrita

$$\underline{A} = \begin{vmatrix} -\cos \mu & -\cos \eta & -\cos \phi & \cos \mu & \cos \eta & \cos \phi \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\operatorname{tg} \theta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\operatorname{tg} \phi \operatorname{sen} \theta \end{vmatrix} \quad (9)$$

Como Δx_1 , Δy_1 e Δz_1 são constantes de valor nulo, temos que

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial R_k} \right)_Y = 0 \text{ se } i = 1, 2 \text{ ou } 3 \text{ e}$$

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_j} \right)_{R_k, Y_{\ell \neq j}} = \delta_{i,j} \text{ se } i = 1, 2 \text{ ou } 3.$$

Estas equações nos informam acerca dos valores dos elementos das três primeiras linhas da matriz $\underline{A}^{-1}$, que são

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} .$$

Estas três linhas correspondem à inversão das três primeiras colunas da matriz $\underline{A}$. Como nosso interesse se restringe aos elementos da primeira coluna de $\underline{A}^{-1}$, faz-se necessário ainda determinar apenas os cofatores dos elementos (1,4), (1,5) e (1,6) e o determinante de $\underline{A}$. Examinando esta matriz, nota-se que seja estes cofatores como o determinante de $\underline{A}$ são, em módulo, iguais aos da matriz $\underline{D}$, onde

$$\underline{D} = \begin{vmatrix} \cos \mu & \cos \eta & \cos \phi \\ -\operatorname{tg} \theta & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\operatorname{tg} \phi \operatorname{sen} \theta \end{vmatrix} .$$

A matriz $\underline{D}$ é tal que

$$\begin{vmatrix} R_k \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \end{vmatrix} = \underline{D} \begin{vmatrix} x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{vmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{vmatrix} x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{vmatrix} = \underline{D}^{-1} \begin{vmatrix} R_k \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \end{vmatrix} .$$

Nota-se ainda que a troca de sinais, quando existe, é igual nos cofatores e no determinante. Em outras palavras, os três elementos restantes da primeira coluna da matriz $\underline{A}^{-1}$ podem ser obtidos invertendo-se a matriz $\underline{D}$. Esta, é uma matriz construída escrevendo-se R_k como função apenas das q coordenadas cartesianas que se modificam durante o movimento, e utilizando-se $(q-1)$ constantes de movimento independentes, que envolvem apenas estas q coordenadas. Esta regra é geral e sempre aplicável. Como os três primeiros elementos da primeira coluna de $\underline{A}^{-1}$ são nulos, podemos escrever

$$\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial R_k} \right)_0 = \sum_{i=1}^3 (P_X)_{\sigma, i+3} (D^{-1})_{i,1} \quad \text{e} \quad (10)$$

$$CR(\sigma, R_k) = \sum_{i=1}^3 (P_{XR})_{\sigma, i+3} (D^{-1})_{i,1}.$$

Acreditamos seja interessante apresentar um conjunto de regras práticas para o cálculo de derivadas vibracionais puras e correções rotacionais. São elas:

- I. Constrói-se um vetor coluna contendo todas as coordenadas cartesianas que variam durante o movimento, e somente estas. Seja q o número destas coordenadas.
- II. Constrói-se um vetor coluna contendo a coordenada interna ou de simetria desejada como primeiro elemento, seguida de $(q-1)$ constantes de movimento γ independentes. As $(q-1)$ constantes γ envolvem apenas as q coordenadas cartesianas.
- III. Constrói-se uma matriz quadrada A de ordem q que, antemultiplicada pelo primeiro vetor coluna, produz o segundo vetor.
- IV. Calculam-se os valores dos elementos da primeira coluna da matriz inversa A^{-1} .
- V. Obtém-se a derivada vibracional pura e a correção rotacional através das equações

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial R_k}\right)_0 = \sum_{i=1}^q (F_X)_{\sigma, j} (A^{-1})_{i,1} \quad e \quad (11)$$

$$CR(\sigma, R_k) = \sum_{i=1}^q (P_{XR})_{\sigma, j} (A^{-1})_{i,1}. \quad (12)$$

Nestas equações, R_k simboliza tanto uma coordenada interna como uma coordenada de simetria. Utilizamos j para simbolizar a coluna do tensor polar molecular, ou de sua parte rotacional, que se refere à mesma coordenada cartesiana a que se refere a linha i do vetor coluna citado no item (I). Na eq. (10), por exemplo, $j = i + 3$.

Toda a dificuldade do método resume-se na obtenção e inversão da matriz A . Os elementos da primeira linha de A definem a coorde-

nada interna ou de simetria, em função de elementos do vetor $\underline{X}$. Por isto, os valores dos elementos desta linha de $\underline{A}$ pertencem todos à linha da matriz $\underline{B}$ ou $\underline{U B}$ que se refere respectivamente à mesma coordenada interna ou de simetria. Seja ℓ esta linha de $\underline{B}$ ou $\underline{U B}$. É claro, nem todos os $3n$ elementos da linha ℓ constam obrigatoriamente na primeira linha de $\underline{A}$. Notamos inicialmente que todos os elementos nulos da linha ℓ não aparecem em $\underline{A}$, porque as regras (I), (II) e (III) mostram que a primeira linha de $\underline{A}$ contém exclusivamente elementos não nulos. Além disto, as matrizes $\underline{B}$ e $\underline{U B}$ mostram a influência, respectivamente em cada coordenada interna e em cada coordenada de simetria, da variação de cada uma das coordenadas cartesianas. Os elementos da primeira linha de $\underline{A}$, porém, referem-se apenas às coordenadas cartesianas que variam durante o movimento molecular particular que escolhemos para representar a coordenada interna ou de simetria em questão [regras (I), (II) e (III)]. Por isto, frequentemente acontece que o número de elementos desta linha de $\underline{A}$ é menor que o número de elementos não nulos da linha ℓ . Em resumo, todos os elementos da primeira linha de $\underline{A}$ são não nulos e constam na linha ℓ , mas nem todos os elementos não nulos da linha ℓ constam obrigatoriamente em $\underline{A}$.

A matriz $\underline{A}$ pode referir-se ao vetor $\underline{X'}$ (definido no cap. III), ao invés que ao vetor $\underline{X}$, sendo então grafada $\underline{A'}$. Neste caso, as eqs. (11) e (12) podem ser escritas

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial R_k}\right)_0 = \sum_{i=1}^q (P' X)_{\sigma,j} (A'^{-1})_{i,1} \quad \text{e} \quad (13)$$

$$CR(\sigma, R_k) = \sum_{i=1}^q (P' X R)_{\sigma,j} (A'^{-1})_{i,1} \quad (14)$$

Se $(R \underline{E} F)$ for uma matriz tal que

$$\underline{X'} = (R \underline{E} F) \underline{X},$$

os elementos da primeira linha de $\underline{A'}$ pertencem todos à linha da ma-

triz $\underline{B}$ ($R \underline{E} F$) ou $\underline{U} \underline{B}$ ($R \underline{E} F$) que corresponde, respectivamente, à mesma coordenada interna ou de simetria. Os mesmos comentários realizados para $\underline{A}$ são válidos para $\underline{A}'$.

O uso das eqs. (13) e (14), ao invés de (11) e (12), geralmente revela-se muito conveniente porque, por meio de rotações adequadas dos tensores polares atômicos, a ordem da matriz $\underline{A}'$ pode ser sensivelmente inferior à da matriz $\underline{A}$. Portanto, por meio das simplificações anteriormente apresentadas, a matriz $\underline{V}$ reduz-se à matriz $\underline{A}$; além disto, por meio de rotações dos tensores polares atômicos, a matriz $\underline{A}$ reduz-se à matriz $\underline{A}'$. Através deste processo, a matriz a ser invertida frequentemente tem ordem igual ou inferior a três. Além disto, lembrando que apenas os elementos da primeira coluna da matriz inversa precisam ser calculados, chegamos à conclusão que, na maioria das vezes, o cálculo da correção rotacional segundo o nosso método é simples e rápido.

A redução de ordem quando usamos $\underline{A}'$ ao invés de $\underline{A}$ é explicada pelo fato que, por meio de rotações convenientes dos tensores polares, o número q de coordenadas cartesianas que variam durante o movimento diminui [regra (I)]. Isto pode ser ressaltado usando-se ainda nosso exemplo anterior.

Sejam x , y e z os eixos fixos no espaço que definem as coordenadas cartesianas dos quatro núcleos da molécula, bem como as componentes do momento dipolar molecular. Imaginemos agora que os deslocamentos dos núcleos 1 e 2 sejam medidos em relação a um novo sistema de eixos ortogonais, x' , y' e z' , em que um dos eixos é paralelo à ligação entre os núcleos 1 e 2, enquanto que os outros dois são perpendiculares a ela. Mediante rotação, os dois sistemas de eixos podem ficar paralelos. Imaginemos ainda que as componentes do momento dipolar molecular continuem a serem medidas no sistema de eixos original. Isto permitirá que, embora os deslocamentos a-

tômicos possam ser medidos por referenciais diferentes em átomos diferentes, as variações em cada componente de $\vec{p}$ que cada deslocamento atômico produz possam ser somadas algebricamente. Pode-se assim obter a variação total de cada componente do momento dipolar, em relação ao movimento total da molécula.

Os primeiros seis elementos do vetor $\underline{X}'$ serão $\Delta x_1'$, $\Delta y_1'$, $\Delta z_1'$, $\Delta x_2'$, $\Delta y_2'$ e $\Delta z_2'$, enquanto que os seis restantes serão iguais aos seis últimos elementos do vetor $\underline{X}$.

Usando o vetor $\underline{X}'$, a matriz $\underline{A}$ com b diferente de zero (eq. 8) simplifica-se para

$$\underline{A}' = \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 1 & b \end{vmatrix}$$

porque, como y_1' , z_1' , y_2' e z_2' não variam durante o movimento, podemos escrever

$$\begin{vmatrix} \Delta r_{12} \\ \gamma \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 1 & b \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_1' \\ x_4' \end{vmatrix}.$$

Note-se que a troca de $\underline{X}$ por $\underline{X}'$ reduziu a matriz a ser invertida da sexta para a segunda ordem. A equação inversa será

$$\begin{vmatrix} x_1' \\ x_4' \end{vmatrix} = \frac{-1}{1+b} \begin{vmatrix} b & -1 \\ -1 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \Delta r_{12} \\ \gamma \end{vmatrix}.$$

Para qualquer σ teremos então

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial \Delta r_{12}} \right) \gamma &= \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial x_1'} \right) x_1'_{j \neq 1} \left(\frac{\partial x_1'}{\partial \Delta r_{12}} \right) \gamma + \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial x_4'} \right) x_4'_{j \neq 4} \left(\frac{\partial x_4'}{\partial \Delta r_{12}} \right) \gamma = \\ &= \frac{-1}{1+b} [b (P_X')_{\sigma,1} - (P_X')_{\sigma,4}]. \end{aligned}$$

No caso em que $b = 0$, apenas o núcleo 2 move-se. Temos então $R_k = x_4'$, ou seja, $\underline{A}' = 1$, ao invés da matriz apresentada na eq. (9). Disto resulta imediatamente que $(\partial p_\sigma / \partial R_k)_{\sigma} = (P_X')_{\sigma,4}$, para qualquer σ .

A medida das intensidades das bandas espectrais é um processo experimental que envolve certa margem de erro. Nos próximos capítulos desejamos, entre outras coisas, pesquisar a transferibilidade e a existência de regras empíricas entre as cargas efetivas de diversos átomos, em determinados grupos de moléculas. Como tais conclusões serão baseadas não em cálculos teóricos, mas em dados experimentais, precisamos conhecer a credibilidade dos valores numéricos que utilizaremos.

Para isto, aplicamos um método simples de cálculo da propagação dos erros, em que não nos preocupamos com o valor mais provável da grandeza, mas apenas com os limites admissíveis para a faixa de variação de seu valor. Este cálculo é efetuado de modo que, conhecido o erro máximo possível nos dados iniciais, seja impossível que o valor de qualquer grandeza calculada a partir deles situe-se fora da faixa de valores a ela atribuída. Em outras palavras, este cálculo da propagação dos erros nos informa acerca dos valores limites extremos, entre os quais o valor real da grandeza obrigatoriamente se situa. O valor da grandeza só poderá situar-se fora da região delimitada se o erro máximo atribuído a um ou mais dos dados iniciais for incorreto.

A faixa de valores possíveis para cada intensidade será representada por $A_i \pm a_i$. Nesta representação, $A_i + a_i$ e $A_i - a_i$ são, respectivamente, os valores máximo e mínimo que admitimos a intensidade possa apresentar, de acordo com a faixa de incerteza inerente à técnica experimental usada. A_i é um valor igual à média aritmética destes dois extremos e não é, obrigatoriamente, igual ao valor mais provável da intensidade. Normalmente, porém, esta média aritmética produz um número muito próximo do valor mais pro-

vável da intensidade. Como já afirmamos, não nos preocuparemos com a densidade de probabilidade associada a cada um dos valores contidos pela faixa $A_i \pm a_i$. Nem atribuiremos, grosseiramente, uma densidade de probabilidade igual a todos estes valores. Simplesmente, nosso interesse focaliza-se apenas nos limites da faixa e A_i é um valor de referência situado a meio caminho entre eles. Chamaremos a A_i valor médio da intensidade.

De acordo com a eq. (III.3), quando a molécula tem suficiente simetria podemos escrever

$$M_{\sigma,i} = A_i \left(\frac{3c^2}{N_O \pi} \right) \quad e \quad (1)$$

$$m_{\sigma,i} = a_i \left(\frac{3c^2}{N_O \pi} \right) \quad , \quad (2)$$

onde $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$ representa a faixa de valores que $|\partial p_O / \partial Q_i|^2$ pode tomar, por causa da incerteza na intensidade. Como as derivadas $\partial p_O / \partial Q_i$ são números reais, esta faixa não pode conter números negativos. Em outras palavras, $M_{\sigma,i}$ e $m_{\sigma,i}$ devem ser números positivos e $M_{\sigma,i} - m_{\sigma,i} > 0$ ou $m_{\sigma,i} < M_{\sigma,i}$. A incerteza máxima ocorre, portanto, quando $m_{\sigma,i} = M_{\sigma,i}$. Neste caso, o valor $|\partial p_O / \partial Q_i|^2$ varia entre zero e $2M_{\sigma,i}$.

O conjunto de números $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$ pode ser obtido a partir do conjunto $A_i \pm a_i$, por meio de um fator de proporcionalidade positivo. Por isto, os mesmos comentários feitos para $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$ são válidos para o conjunto de valores da intensidade, $A_i \pm a_i$. Concluímos assim que, seja a_i como A_i devem ter valores positivos e que $a_i < A_i$. Esta restrição na faixa de valores de cada intensidade coincide, às vezes, com dados encontrados na bibliografia. Existem valores publicados em que $a_i > A_i$ e mesmo valores em que A_i é nula, sendo portanto $A_i - a_i = -(A_i + a_i)$ neste último caso. Sempre que $a_i > A_i$, tomaremos $A_i + a_i$ como limite superior e zero como limite

inferior da faixa. Em nossos cálculos, usaremos então esta nova faixa, que poderá ser representada por $A'_i \pm a'_i$, onde $A'_i = a'_i = (A_i + a_i)/2$. Estes casos especiais só acontecem com valores de intensidade muito pequenos e por isto influenciam pouco os valores dos elementos do tensor polar e as cargas efetivas.

Seja $R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$ o conjunto dos números positivos cujos quadra dos pertencem ao conjunto $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$. $R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$ é portanto a faixa de valores que o módulo da derivada $\partial p_{\sigma}/\partial Q_i$ pode tomar, devido à incerteza no valor da intensidade correspondente. Por causa da existência de incerteza também no sinal destas derivadas, o valor do elemento (σ, i) da matriz P_Q (eq. III.4) será algum número contido no conjunto $\lambda_{\sigma,i} (R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i})$, onde $\lambda_{\sigma,i} = +1$ ou -1 . A matriz P_Q será agora representada pela "faixa matricial" $P_Q \pm R_Q$. Nesta representação, P_Q é uma matriz cujos elementos são $(P_Q)_{\sigma,i} = \lambda_{\sigma,i} R_{\sigma,i}$, enquanto que os elementos de R_Q são $(R_Q)_{\sigma,i} = R_{\sigma,i}$. Note-se que, quando $\lambda_{\sigma,i} = -1$, os limites dos conjuntos $-R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$ e $-R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$ são os mesmos, o que mostra que podemos escrever simplesmente $(P_Q)_{\sigma,i} = R_{\sigma,i}$.

Como nos outros conjuntos, R_i é simplesmente um número que está a meio caminho entre os extremos $R_{\sigma,i} + r_{\sigma,i}$ e $R_{\sigma,i} - r_{\sigma,i}$ e geralmente $R_{\sigma,i} \neq M_{\sigma,i}^{1/2}$. Esta desigualdade reflete a diferença entre os valores médio e mais provável desta grandeza. Porém, como os maiores números presentes nos conjuntos $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$ e $R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$ são respectivamente $M_{\sigma,i} + m_{\sigma,i}$ e $R_{\sigma,i} + r_{\sigma,i}$, temos que $R_{\sigma,i} + r_{\sigma,i} = (M_{\sigma,i} + m_{\sigma,i})^{1/2}$. Da mesma forma, para os dois menores números contidos pelos dois conjuntos podemos escrever $R_{\sigma,i} - r_{\sigma,i} = (M_{\sigma,i} - m_{\sigma,i})^{1/2}$. Resolvendo este sistema de duas equações para $R_{\sigma,i}$ e $r_{\sigma,i}$ obtemos

$$R_{\sigma,i} = \frac{(M_{\sigma,i} + m_{\sigma,i})^{1/2} + (M_{\sigma,i} - m_{\sigma,i})^{1/2}}{2} \quad \text{e} \quad (3)$$

$$r_{\sigma,i} = \frac{(M_{\sigma,i} + m_{\sigma,i})^{1/2} - (M_{\sigma,i} - m_{\sigma,i})^{1/2}}{2} \quad (4)$$

Por meio destas duas fórmulas calculamos portanto os elementos das matrizes $\underline{P}_Q$ e $\underline{P}_Q$, usando os conjuntos de valores $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$. Note-se que o cálculo é exato, nenhuma aproximação sendo envolvida.

Todo o desenvolvimento que no cap. III principia na matriz $\underline{P}_Q$, começará agora com a "faixa matricial" $\underline{P}_Q \pm \underline{P}_Q$. Examinemos inicialmente o caso em que os elementos das matrizes $\underline{L}^{-1}$, $\underline{U}$ e $\underline{B}$ são considerados exatos. Neste caso, a matriz produto $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})$ é constituída por elementos exatos e a eq. (III.17b) poderá ser escrita

$$\underline{P}_{XV} \pm \underline{P}_{XV} = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \pm \underline{P}_Q |\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}| \quad (5)$$

Esta equação baseia-se nas propriedades

$$(X \pm x) Y = XY \pm xY \quad ,$$

$$(W \pm w) + (Z \pm z) = (W + Z) \pm (w + z) \quad e$$

$$(W \pm w) - (Z \pm z) = (W - Z) \pm (w - z) \quad ,$$

do que concluímos que

$$(X \pm x)Y + (Z \pm z)W = (XY + ZW) \pm (x|Y| + z|W|) \quad e$$

$$(X \pm x)Y - (Z \pm z)W = (XY - ZW) \pm (x|Y| - z|W|) \quad .$$

A eq. (5) mostra que $\underline{P}_{XV}$ e $\underline{P}_{XV}$, esta última constituída apenas por elementos positivos, podem ser calculadas separadamente. O produto matricial que produz $\underline{P}_{XV}$ é uma multiplicação comum entre as matrizes $\underline{P}_Q$ e $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})$, mas a multiplicação entre $\underline{P}_Q$ e $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})$ é efetuada utilizando-se os módulos dos elementos das respectivas matrizes. $\underline{P}_{XV} \pm \underline{P}_{XV}$ traduz uma faixa de variação máxima para cada um dos elementos da parte vibracional do tensor polar da molécula.

A eq. (5) não inclui a incerteza nos elementos de $\underline{L}^{-1}$. Em alguns casos, a margem de erro nos elementos desta matriz é suficientemente grande para afetar de modo sensível os elementos do tensor polar. Deveremos então considerar a "faixa matricial" $(\underline{L}^{-1} \pm \underline{L}^{-1})$.

Isto complica bastante o estudo da propagação dos erros e, sempre que possível, preferimos desprezar este efeito. Quando se faz necessário considerá-lo, teremos ao invés da matriz $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})$ a "faixa matricial": $\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \pm \underline{1}^{-1} |(U \underline{B})|$. A eq. (III.17b) poderá então ser escrita

$$\begin{aligned} \underline{P}_{XV} \pm \underline{P}_{XV} &= (\underline{P}_Q \pm \underline{P}_Q) [\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \pm \underline{1}^{-1} |(U \underline{B})|] = \\ &= \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \pm [\underline{P}_Q |(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})| + |\underline{P}_Q| \underline{1}^{-1} |(U \underline{B})|] . \end{aligned} \quad (6)$$

A eq. (6), ao contrário das anteriores, é aproximada. Ela será válida sempre que pudermos considerar o termo $\underline{P}_Q \underline{1}^{-1} |(U \underline{B})|$ desprezível em relação aos outros. Quando este não for o caso, não basta adicionar este termo à equação. O cálculo dos valores máximo e mínimo de cada elemento da parte vibracional do tensor polar torna-se então bem mais complicado.

A eq. (6) pode ser decomposta em

$$\underline{P}_{XV} = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \quad \text{e} \quad (7a)$$

$$\underline{P}_{XV} = \underline{P}_Q |(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})| + |\underline{P}_Q| \underline{1}^{-1} |(U \underline{B})| . \quad (7b)$$

Isto mostra que os valores médios dos elementos da parte vibracional do tensor polar ainda podem ser calculados separadamente, usando-se os valores médios dos elementos das matrizes $\underline{P}_Q$ e $\underline{L}^{-1}$. Porém, o cálculo de $\underline{P}_{XV}$ envolve agora duas multiplicações matriciais, efetuadas através dos módulos dos elementos das respectivas matrizes.

No cálculo da parte rotacional do tensor polar, podemos incluir a incerteza na determinação do momento dipolar da molécula em equilíbrio. A faixa de variação do momento dipolar será representada por $\underline{p}_0 \pm \Delta \underline{p}_0$. Isto implica em substituir a matriz $\underline{P}_0$, definida no cap. III, pela "faixa matricial" $\underline{P}_0 \pm \underline{p}_0$. As matrizes $\underline{P}_0$

e p_ρ serão calculadas da mesma forma, porque admitimos que os momentos de inércia moleculares são números exatos. Os elementos de p_ρ , porém, deverão ser tomados todos com sinal positivo. Os elementos da matriz $\underline{\beta}$, do mesmo modo como fizemos para os das matrizes $\underline{U}$ e $\underline{B}$, podem ser considerados exatos. Isto nos permite escrever

$$\underline{P}_{XR} \pm \underline{P}_{XR} = \underline{P}_\rho \underline{\beta} \pm p_\rho |\underline{\beta}|. \quad (8)$$

A eq. (III.17a) pode então ser substituída por

$$\underline{P}_X \pm \underline{P}_X = (\underline{P}_{XV} + \underline{P}_{XR}) \pm (\underline{P}_{XV} + \underline{P}_{XR}).$$

Como $\underline{P}_{XV}$ e $\underline{P}_{XR}$ são contêm elementos positivos, as somas matriciais $(\underline{P}_{XV} + \underline{P}_{XR})$ e $(\underline{P}_{XV} + \underline{P}_{XR})$ podem ser efetuadas independentemente e do mesmo modo. Calcula-se portanto

$$\underline{P}_X = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} \quad e \quad (9a)$$

$$\underline{P}_X = \underline{P}_{XV} + \underline{P}_\rho |\underline{\beta}|, \quad (9b)$$

onde $\underline{P}_{XV}$ pode ser calculado de acordo com as eqs. (5), (7b) ou de outra forma, conforme o caso. $\underline{P}_X \pm \underline{P}_X$ fornece uma faixa de variação máxima para todos os elementos do tensor polar, devida às incertezas nas intensidades, nos elementos da matriz $\underline{L}^{-1}$ e no momento dipolar da molécula em equilíbrio.

A partir de $\underline{P}_X \pm \underline{P}_X$ podemos calcular $\underline{P}_Q \pm \underline{P}_Q$, através da eq. (III.31a). Para o caso em que os valores dos elementos de $\underline{L}^{-1}$ são considerados exatos, aplica-se a equação

$$\underline{P}_Q \pm \underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T \pm \underline{P}_X |\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T|. \quad (10)$$

Quando consideramos a existência de incertezas nos elementos de $\underline{L}^{-1}$, mas admitimos que $\underline{P}_X \underline{M}^{-1} [\underline{L}^{-1} | (\underline{U} \underline{B}) |]^T$ é desprezível em relação aos outros termos das eqs. (11), usam-se as equações

$$\underline{P}_Q = \underline{P}_X \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T \quad e \quad (11a)$$

$$P_Q = P_X |\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T| + |\underline{P}_X| \underline{M}^{-1} |\underline{L}^{-1}| (\underline{U} \underline{B})|^T|. \quad (11b)$$

A partir dos tensores polares são também calculadas as cargas efetivas, por meio da eq. (II.1). Para elevar cada elemento do tensor polar $\underline{P}_X \pm p_X$ ao quadrado, podemos utilizar o mesmo raciocínio que nos conduziu às eqs. (3) e (4). Estas equações, porém, foram calculadas para dois conjuntos, $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$ e $R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$, cujos elementos são obrigatoriamente números positivos. Se $W_{\sigma,i} \pm w_{\sigma,i}$ for o conjunto formado pelos quadrados de todos os números presentes no conjunto $(P_X)_{\sigma,i} \pm (p_X)_{\sigma,i}$, é claro que nenhum de seus elementos pode ser negativo. Porém, o conjunto $(P_X)_{\sigma,i} \pm (p_X)_{\sigma,i}$ pode conter números negativos. Se este conjunto não contiver números negativos ou não contiver números positivos, o conjunto $W_{\sigma,i} \pm w_{\sigma,i}$ correspondente será calculado através das equações, respectivamente equivalentes a (3) e (4),

$$\begin{aligned} W_{\sigma,i} &= \frac{[(P_X)_{\sigma,i} + (p_X)_{\sigma,i}]^2 + [(P_X)_{\sigma,i} - (p_X)_{\sigma,i}]^2}{2} = \\ &= (P_X)_{\sigma,i}^2 + (p_X)_{\sigma,i}^2 \quad e \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} w_{\sigma,i} &= \frac{[(P_X)_{\sigma,i} + (p_X)_{\sigma,i}]^2 - [(P_X)_{\sigma,i} - (p_X)_{\sigma,i}]^2}{2} = \\ &= 2 (P_X)_{\sigma,i} | (p_X)_{\sigma,i} |. \end{aligned} \quad (13)$$

Porém, quando a faixa de valores $(P_X)_{\sigma,i} \pm (p_X)_{\sigma,i}$ contiver simultaneamente números positivos e negativos, as eqs. (12) e (13) não podem ser aplicadas diretamente. Neste caso, o limite superior da faixa $W_{\sigma,i} \pm w_{\sigma,i}$ é igual ao quadrado do extremo de $(P_X)_{\sigma,i} \pm (p_X)_{\sigma,i}$ que apresentar maior módulo, enquanto que o limite inferior é zero. Esta é também a faixa de valores para $W_{\sigma,i} \pm w_{\sigma,i}$ que seria obtida se o conjunto $(P_X)_{\sigma,i} \pm (p_X)_{\sigma,i}$ se iniciasse em zero e terminasse no seu extremo real que apresenta maior módulo. Esta faixa fictícia -

cia de valores para o elemento (σ, i) do tensor polar não apresenta, ao mesmo tempo, números positivos e negativos. Para ela, portanto, as eqs. (12) e (13) são válidas.

O primeiro passo para se obter as cargas efetivas será o cálculo de seus respectivos quadrados, de acordo com a eq. (I.7). Em cada tensor polar atômico, deveremos inicialmente elevar seus elementos ao quadrado e em seguida efetuar a soma destes quadrados. Verificamos então a faixa de valores, $(P_X)_{\sigma,i} \pm (P_X)_{\sigma,i}$, de cada elemento e transformamos, do modo já explicado, as faixas que contêm simultaneamente números positivos e negativos. Aplicamos então as eqs. (12) e (13). Em seguida, para cada átomo efetuamos a soma

$$\xi_{\alpha}^2 \pm \Delta\xi_{\alpha}^2 = \sum_{\sigma=1}^3 \sum_{i=1}^3 W_{\sigma,i} \pm w_{\sigma,i}.$$

De acordo com as eqs. (12) e (13), esta última equação pode ser escrita

$$\xi_{\alpha}^2 = \sum_{\sigma=1}^3 \sum_{i=1}^3 (P_X)_{\sigma,i}^2 + (P_X)_{\sigma,i}^2 \quad \text{e} \quad (14a)$$

$$\Delta\xi_{\alpha}^2 = 2 \sum_{\sigma=1}^3 \sum_{i=1}^3 (P_X)_{\sigma,i} |(P_X)_{\sigma,i}|. \quad (14b)$$

As eqs. (14) nos mostram que, seja ξ_{α}^2 como $\Delta\xi_{\alpha}^2$, dependem dos valores médios e dos desvios dos elementos do tensor polar. Não é possível, portanto, calcular ξ_{α}^2 a partir apenas do conhecimento dos valores médios dos elementos do tensor polar. É claro, este resultado deve-se ao fato que ξ_{α}^2 é, no caso, um valor médio. Se trabalhássemos com valores esperados, é claro que o valor mais provável para ξ_{α} dependeria apenas dos valores mais prováveis dos elementos do tensor polar.

Uma vez calculados os valores de $\xi_{\alpha}^2 \pm \Delta\xi_{\alpha}^2$, o cálculo de $\xi_{\alpha} \pm \Delta\xi_{\alpha}$ (eq. II.1) far-se-á através das eqs. (3) e (4), onde $M_{\sigma,i} \pm m_{\sigma,i}$ corresponderá a $\xi_{\alpha}^2 \pm \Delta\xi_{\alpha}^2$, enquanto que $R_{\sigma,i} \pm r_{\sigma,i}$ repre-

sentará $\xi_\alpha \pm \Delta\xi_\alpha$.

No cap. IV mostramos como, a partir dos elementos do tensor polar molecular, pode-se calcular as derivadas vibracionais puras e as correções rotacionais em relação a coordenadas de simetria e internas. Como nas eqs. (IV.11, 12, 13 e 14) os elementos de A^{-1} e A'^{-1} podem ser considerados exatos, apenas a incerteza nos elementos do tensor polar se propaga. Podemos então escrever

$$\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial R_k}\right)_0 \pm \Delta\left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial R_k}\right)_0 = \sum_{i=1}^q (P_X)_{\sigma,j} (A^{-1})_{i,1} \pm \sum_{i=1}^q (p_X)_{\sigma,j} |(A^{-1})_{i,1}| \quad (15)$$

$$CR(\sigma, R_k) \pm \Delta CR(\sigma, R_k) = \sum_{i=1}^q (P_{XR})_{\sigma,j} (A^{-1})_{i,1} \pm \sum_{i=1}^q (p_{XR})_{\sigma,j} |(A^{-1})_{i,1}| \quad (16)$$

As eqs. (15) e (16) correspondem respectivamente às eqs. (IV.11) e (IV.12). As equações correspondentes a (IV.13) e a (IV.14) podem ser obtidas substituindo-se $(A^{-1})_{i,1}$ por $(A'^{-1})_{i,1}$ nas eqs. (15) e (16).

Antes de encerrarmos este estudo da propagação dos erros, acreditamos seja interessante comentar sua aplicação na eq. (I.8), a forma modificada da regra G de soma de intensidades de Crawford. Desprezaremos a faixa de variação do valor do termo rotacional Ω , insignificante quando comparada aos outros termos da equação. Denominaremos $(\sum_i A_i)' \pm \Delta(\sum_i A_i)'$ a faixa de valores para a soma das intensidades espectrais, obtida pela aplicação na eq. (I.8) dos quadrados das cargas efetivas e suas respectivas incertezas. Poderemos então escrever

$$(\sum_i A_i)' \pm \Delta(\sum_i A_i)' = \left(\frac{N_0 \pi}{3c^2}\right) \left[\left(\sum_{\alpha=1}^n \frac{\xi_\alpha^2}{m_\alpha} - \Omega \right) \pm \sum_{\alpha=1}^n \frac{\Delta\xi_\alpha^2}{m_\alpha} \right] \quad (17)$$

Nesta equação

$$\Delta(\sum_i A_i)' = \left(\frac{N_0 \pi}{3c^2}\right) \sum_{\alpha=1}^n \frac{\Delta\xi_\alpha^2}{m_\alpha}$$

é em geral bem maior que $\sum_i a_i$, porque resulta da propagação até às

cargas efetivas das incertezas iniciais a_i nas intensidades. Certamente, a faixa original de valores para a soma das intensidades, $\sum_i A_i \pm \sum_i a_i$, deve estar contida na faixa maior $(\sum_i A_i)' \pm \Delta(\sum_i A_i)'$.

Atribuíamos a cada intensidade um único valor bem determinado, que conste na respectiva faixa $A_i \pm a_i$. Simbolizemos por Z ao valor bem determinado da soma destas intensidades. Calculemos os tensores polares e as cargas efetivas atômicas, substituindo estas últimas na eq. (I.8). Denominemos Y a soma das intensidades assim obtida. Naturalmente, Y também é um valor bem determinado. Como o valor de cada intensidade foi escolhido dentro da respectiva faixa $A_i \pm a_i$, certamente Y deverá ser um número contido na faixa $(\sum_i A_i)' \pm \Delta(\sum_i A_i)'$ da eq. (17). Aparentemente, nada obriga Y a pertencer à faixa menor $\sum_i A_i \pm \sum_i a_i$.

Na realidade, porém, obrigatoriamente Y pertence à faixa $\sum_i A_i \pm \sum_i a_i$. Mais do que isto, teoricamente Y deve ser precisamente igual a Z . Isto deve-se ao fato que, mesmo que atribuíssemos a cada intensidade um valor completamente arbitrário, fora portanto das respectivas faixas $A_i \pm a_i$, após a aplicação da eq. (I.8) obteríamos sempre precisamente o mesmo valor inicial para a soma das intensidades.

A explicação deste comportamento aparentemente estranho deve-se ao fato que a eq. (I.8) é uma forma modificada da equação³

$$\sum_i A_i = \left(\frac{N_0 \pi}{3c^2}\right) \sum_i \left(\frac{\partial p_\sigma}{\partial Q_i}\right)^2. \quad (18)$$

Esta última equação, para moléculas com suficiente simetria, pode ser obtida diretamente da eq. (III.3). Como todo o cálculo dos tensores polares e das cargas efetivas baseia-se nos elementos da matriz $\underline{P}_Q$, obtida a partir das intensidades através da eq. (III.3), o uso da eq. (I.8), equivalente a (III.3), deve retornar os resultados precisamente aos dados iniciais. Este retorno só não ocorre

quando o tensor polar molecular não corresponde aos valores bem determinados conferidos às intensidades. Em outras palavras, o retorno à mesma soma original de intensidades não depende dos valores das intensidades, mas sim da coerência do tensor polar molecular com estas intensidades.

Como, segundo a eq. (III.3), as intensidades estão relacionadas com os quadrados das derivadas $\partial p_\sigma / \partial Q_i$, os diversos tensores polares obtidos por meio de quaisquer combinações de sinais destas derivadas são todos coerentes com o mesmo conjunto de intensidades. Por isto, embora os sinais das derivadas $\partial p_\sigma / \partial Q_i$ influenciem os valores das cargas efetivas ξ_α , eles não influenciam o valor do resultado da aplicação destas cargas efetivas na eq. (I.8).

Estas conclusões nos mostram que a eq. (I.8) não pode ser utilizada para verificar a correção na escolha dos sinais das derivadas $\partial p_\sigma / \partial Q_i$, nem a precisão das intensidades A_i . Por outro lado, a exigência de coincidência entre Y e Z é muito útil para testar a inexistência de inconsistências entre os diversos sistemas de coordenadas utilizados pelo método dos tensores polares. Este teste, porém, pode deixar escapar uma inconsistência que produza um tensor polar ainda compatível com as intensidades. A ref. 7 é um exemplo da aplicação da eq. (I.8) para detectar um erro numa matriz L^{-1} publicada na bibliografia.

De acordo com o que afirmamos, se os valores médios A_i fossem tomados como valores únicos bem definidos, a aplicação da eq. (I.8) deveria produzir $(\sum_i A_i)' = \sum_i A_i$. A precisão desta coincidência dependeria apenas da precisão nos cálculos aritméticos efetuados durante todo o processo. Porém, quando trabalhamos com faixas de valores para as intensidades, não podemos exigir que o somatório $(\sum_i A_i)'$, calculado através da eq. (17), coincida com $\sum_i A_i$. Geralmente, estes dois valores diferem ligeiramente e esta diferença não

tende a zero com o aumento da precisão aritmética. Ela deve-se ao fato que, se A e B são dois números quaisquer e se $C \pm c = [(A \pm a)^2 + (B \pm b)^2]^{1/2}$, normalmente C tem valor diferente de $(A^2 + B^2)^{1/2}$. Portanto, a diferença entre $(\sum_i A_i)^2$ e $\sum_i A_i^2$ diminui quando as incertezas nas intensidades diminuem.

VI. TENSORES POLARES, CARGAS EFETIVAS E INTENSIDADES INFRA-VERMELHAS DE MOLÉCULAS PLANARES X_2CY

INTRODUÇÃO

Determinadas moléculas planares de fórmula X_2CY , a saber F_2CO , Cl_2CO , F_2CS e Cl_2CS , apresentam uma propriedade empírica bem interessante. Se r_i simbolizar o estiramento ou a deformação de determinada ligação, para qualquer r_i a citada propriedade pode ser escrita¹²

$$\left(\frac{\partial p}{\partial r_i}\right)_{Cl_2CO} - \left(\frac{\partial p}{\partial r_i}\right)_{F_2CO} = \left(\frac{\partial p}{\partial r_i}\right)_{Cl_2CS} - \left(\frac{\partial p}{\partial r_i}\right)_{F_2CS} \quad (1)$$

O especial interesse inerente à eq. (1) reside no fato que as intensidades de qualquer uma destas quatro moléculas podem então ser calculadas a partir do conhecimento das intensidades das outras três. Para tal, faz-se necessário utilizar as transformações de coordenadas normais envolvidas nas quatro moléculas. Na tab. (VI.1) comparamos as intensidades experimentais da molécula Cl_2CS com as calculadas, através da eq. (1), por Bruns²⁰.

Parece-nos natural, portanto, nossa intenção de investigar a existência de leis empíricas semelhantes, relacionando os tensores polares e as cargas efetivas destas quatro moléculas. Testar a transferibilidade das cargas efetivas, fato já constatado em outros grupos de moléculas³, também nos parece um objetivo válido. As conclusões a que chegamos foram por nos publicadas recentemente²¹. Neste capítulo, incluímos para fins de comparação o estudo da molécula Br_2CO , cujos resultados também já divulgamos²². Nossos cálculos confirmaram uma falha revelada por Prasad em 1974²³, referente à investigação original desta última molécula⁸ e detectaram outra, relativa à molécula Cl_2CS ²².

As geometrias, os valores dos momentos dipolares e as coordenadas de simetria das moléculas foram tomadas iguais às das refs. (10), (11) e (12). Para as moléculas Cl_2CO , Br_2CO , F_2CO e Cl_2CS , usamos as matrizes $\underline{L}^{-1}$ fornecidas nas refs. (8) e (9). Para a molécula F_2CO , porém, preferimos utilizar a matriz $\underline{L}^{-1}$ de Overend e Scherer²⁴, de acordo com os resultados recentes de McKean, relatados por Steele e Person²⁵. A fig. (VI.1) mostra a orientação da molécula no sistema de eixos fixos no espaço, em relação ao qual calculamos as coordenadas cartesianas atômicas. Junto à figura, apresentamos também as definições das coordenadas de simetria usadas^{10,11,12}, em função de estiramentos e deformações de ligações. Os valores das intensidades Γ_i e das suas respectivas faixas de erro, $\Delta\Gamma_i$, bem como das frequências correspondentes, foram tomados das refs. (8) e (9). Para o F_2CO , porém, em concordância com a matriz $\underline{L}^{-1}$ por nós usada, os valores de ν_i , $\Delta\nu_i$, Γ_i e $\Delta\Gamma_i$ foram intercambiados para $i = 3$ e 5 . A partir destes dados, a faixa de variação de cada intensidade, $A_i \pm a_i$, foi determinada. Para isto, usamos as equações

$$A_i = \frac{(\Gamma_i + \Delta\Gamma_i)(\nu_i + \Delta\nu_i) + (\Gamma_i - \Delta\Gamma_i)(\nu_i - \Delta\nu_i)}{2} \quad \text{e} \quad (2)$$

$$a_i = \frac{(\Gamma_i + \Delta\Gamma_i)(\nu_i + \Delta\nu_i) - (\Gamma_i - \Delta\Gamma_i)(\nu_i - \Delta\nu_i)}{2} \quad . \quad (3)$$

Por causa dos objetivos já delineados, para o estudo concernente a este capítulo foi necessário conhecer o grau de credibilidade dos valores correspondentes aos elementos dos tensores polares e às cargas efetivas. Por isto, o cálculo da propagação dos erros nos dados experimentais foi efetuado. Os erros correspondentes aos elementos das matrizes $\underline{L}^{-1}$ não constam na bibliografia. Além disto,

como já vimos no cap. V, sua introdução complica o cálculo. Por isto, os tensores polares foram calculados usando-se a eq. (V.5). Uma vez obtidos os tensores polares moleculares por meio desta equação, os tensores correspondentes aos átomos situados na posição do átomo X_1 na fig. (VI.1) foram transformados de modo a referirem-se a um novo sistema de eixos (x' , y' e z'), mais adequado a esta posição. A transformação foi efetuada por meio de matrizes que giram o sistema de eixos x , y , z , de modo a fazê-lo coincidir com o sistema x' , y' , z' . As cargas efetivas atômicas foram calculadas através das eqs. (V.14a) e (V.14b).

RESULTADOS

Os tensores polares referentes às moléculas F_2CS , Cl_2CS , F_2CO , Cl_2CO e Br_2CO são apresentados na tab. (VI.2). Estes valores podem ser usados para enfatizar diversas propriedades dos tensores polares, citadas na bibliografia^{1,2}. Entre elas, nota-se que a propriedade $\sum_{\alpha=1}^n \vec{p}_X^{(\alpha)} = 0$ (eq. I-33) é satisfeita plenamente. Os tensores polares dos átomos de flúor, cloro e bromo situados na posição do átomo X_1 , após rotação completa para os eixos x' , y' e z' (fig. VI.1), aparecem na tab. (VI.3). Como z' é paralelo e x' e y' são perpendiculares à ligação CX_1 , estes eixos são adequados à análise dos elementos do tensor polar correspondentes aos estiramentos e às deformações das ligações CF, CCl e CBr. Isto porque tais movimentos destas ligações são paralelos ou perpendiculares a estes eixos. Por isto, como seria de se esperar, para cada átomo de halogênio os módulos dos elementos fora da diagonal são menores, em relação aos da diagonal da mesma matriz, na tab. (VI.3) do que na tab. (VI.2).

As cargas efetivas obtidas são fornecidas pela Tab. (VI.4). Para os átomos de halogênio elas podem, indiferentemente, ser calculadas a partir das matrizes das tabs. (VI.2) ou (VI.3) porque, as-

71
 sim como o traço das matrizes, elas são invariantes sob uma transformação unitária como $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$. Os resultados das substituições dos valores médios das cargas efetivas ξ_α na eq. (I.8) foram bem satisfatórios, salvo para a molécula Br_2CO (tab. VI.5). De acordo com a discussão sobre a aplicação desta equação (cap. V), o valor obtido para esta molécula, 484 km mol^{-1} , está muito próximo do limite da faixa de erro experimental, $(495 \pm 12) \text{ km mol}^{-1}$. É possível que existam imprecisões na matriz L^{-1} que consta na ref. (8). Além disto, a geometria que para ela usamos foi estimada e talvez difira um pouco da utilizada por Hopper et al.⁸. Esta molécula será objeto de investigação mais detalhada, futuramente.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os momentos dipolares moleculares usados por Hopper et al.^{8,9} foram todos obtidos experimentalmente ($0,95 \text{ D}$ para F_2CO ²⁶; $1,18 \text{ D}$ para Cl_2CO ²⁷; $0,28 \text{ D}$ para Cl_2CS ²⁸), com exceção dos referentes às moléculas F_2CS e Br_2CO , que foram estimados (respectivamente $0,05 \pm 0,2 \text{ D}$ e $1,38 \pm 0,27 \text{ D}$). Experiências recentes²⁹ determinaram o valor do momento dipolar do F_2CS ($0,08 \text{ D}$), confirmando portanto o valor estimado por Hopper. Estes momentos dipolares são todos vetores situados sobre o eixo da ligação CY (fig. VI.1). Por meio de considerações sobre a eletronegatividade dos átomos, a comparação entre os valores dos módulos destes momentos dipolares nos leva à conclusão de que se trata de números todos negativos, em relação ao sistema de eixos da fig. (VI.1).

Hopper et al.⁸ estimaram o valor do momento dipolar da molécula F_2CS através da equação

$$\mu_{\text{Cl}_2\text{CO}} - \mu_{\text{F}_2\text{CO}} = \mu_{\text{Cl}_2\text{CS}} - \mu_{\text{F}_2\text{CS}} \quad (4)$$

A utilização dos valores experimentais dos quatro momentos dipola-

res, afetados pelos sinais corretos, demonstra que a eq. (4) é experimentalmente válida. Ela indica que a hipótese do momento de ligação é empiricamente correta para estas quatro moléculas em seus respectivos estados de equilíbrio. Porém, uma análise dos elementos dos respectivos tensores polares moleculares (tabs.VI.2 e VI.3) mostra que este modelo não pode ser estendido aos dados experimentais que dependem das distorções vibracionais da geometria de equilíbrio. De fato, as diferenças entre os valores das derivadas $\partial p_x / \partial x_\alpha$ e $\partial p_y / \partial y_\alpha$, onde $\alpha = Y$ e $\partial p_{x'} / \partial x'_\alpha$ e $\partial p_{y'} / \partial y'_\alpha$, onde $\alpha = X$, medem os desvios em relação aos resultados esperados se esta hipótese permanecesse válida. Isto porque em tal caso teríamos $\partial p_x / \partial x_\alpha = \partial p_y / \partial y_\alpha$ se $\alpha = Y$ e $\partial p_{x'} / \partial x'_\alpha = \partial p_{y'} / \partial y'_\alpha$ se $\alpha = X$. Como, na realidade, as citadas diferenças apresentam valores sensíveis, as variações na distribuição de cargas provocadas por deformações dentro e fora do plano xz ou $x'z'$ são bastante diferentes. Além disto, a existência de elementos não nulos fora das diagonais das matrizes da tab. (VI.3) mostra que a hipótese do momento de ligação não é adequada a estas moléculas.

Analisando a tab. (VI.4), verificamos que as cargas efetivas do carbono, oxigênio e enxofre não são transferíveis. As diferenças entre os valores das cargas efetivas destes átomos em diferentes moléculas supera de muito as faixas de erro calculadas. Estas diferenças grandes não podem ser facilmente explicadas pelas incertezas nos elementos das matrizes L^{-1} , que se tivessem sido consideradas aumentariam as dimensões das faixas de incertezas das cargas efetivas. Entretanto, as cargas efetivas do cloro e do fluor parecem não serem afetadas pela substituição do oxigênio pelo enxofre. Esta substituição variá a carga efetiva média de cada halogênio de 0,01 e aproximadamente, valor semelhante ao que King et al.³ obtiveram para o caso do hidrogênio em halogenetos de metila.

Embora tensores polares e cargas efetivas não sejam transferíveis de um modo geral, relações semelhantes à eq. (1) parecem válidas, pelo menos dentro dos limites de erro experimental por nós calculados. De um modo geral, para as moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS e Cl_2CS podemos escrever

$$\begin{aligned} P_X^{(\alpha_1)}(Cl_2CO) - P_X^{(\alpha_2)}(F_2CO) &= \\ &= P_X^{(\alpha_3)}(Cl_2CS) - P_X^{(\alpha_4)}(F_2CS) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\xi_{\alpha_1}(Cl_2CO) - \xi_{\alpha_2}(F_2CO) = \xi_{\alpha_3}(Cl_2CS) - \xi_{\alpha_4}(F_2CS) . \quad (6)$$

Em três casos diferentes estas equações são válidas: (1) $\alpha_1 = \alpha_3 = Cl$ e $\alpha_2 = \alpha_4 = F$, (2) $\alpha_1 = \alpha_2 = O$ e $\alpha_3 = \alpha_4 = S$ e (3) $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = C$. Nas tabs. (VI.6) e (VI.7), os tensores polares e as cargas efetivas calculados para a molécula Cl_2CS , através das eqs. (5) e (6) e dos dados referentes às moléculas F_2CO , Cl_2CO e F_2CS , são comparados com os valores experimentais que constam nas tabs. (VI.2) e (VI.4).

Na tab. (VI.6), verificamos que a concordância entre os elementos dos tensores polares experimental e calculado pela eq. (5) é muito boa. Com exceção do valor para a derivada $\partial p_x / \partial x_S$, todos os valores situam-se dentro da faixa de erro total correspondente. A diferença entre os valores experimental e calculado, para $\partial p_x / \partial x_S$, é 0,09 e, enquanto que a soma dos erros propagado e experimental é 0,06 e. Podemos admitir que esta discrepância seja causada pelas incertezas negligenciadas nas quatro matrizes L^{-1} , porque a diferença entre os dois valores médios excede a faixa de erro em apenas 0,03 e.

A concordância entre as cargas efetivas calculadas por meio da eq. (6) e as experimentais é excelente (tab. VI.7). A maior diferença ocorre para o carbono, sendo seu valor 0,06 e, menor que o

próprio erro experimental (0,09 e). Deve-se notar que, em todos os casos, a diferença não é apenas menor que o erro propagado, mas menor que o próprio erro experimental.

Na tab. (VI.4), incluímos os valores dos quadrados das cargas efetivas, ξ_{α}^2 . Na tab. (VI.7) estes valores, para a molécula Cl_2CS , são comparados com os quadrados dos valores calculados com a eq. (6) e também com os valores calculados por meio da equação

$$\xi_{\alpha_1}^2 (\text{Cl}_2\text{CO}) - \xi_{\alpha_2}^2 (\text{F}_2\text{CO}) = \xi_{\alpha_3}^2 (\text{Cl}_2\text{CS}) - \xi_{\alpha_4}^2 (\text{F}_2\text{CS}) . \quad (7)$$

Esta comparação mostra que a eq. (7) também é válida.

As eqs. (1), (4), (5), (6) e (7) apresentam todas elas formas semelhantes. Como já discutimos, a eq. (4) indica que a hipótese do momento de ligação é válida para as moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS e Cl_2CS no estado de equilíbrio. Entretanto, a satisfação das outras quatro equações não implica na validade desta hipótese para as variações na distribuição de cargas durante as vibrações. A aceitação simultânea das eqs. (6) e (7) para $\alpha_1 = \alpha_3 = \text{Cl}$ e $\alpha_2 = \alpha_4 = \text{F}$ implica na transferibilidade das cargas efetivas do cloro e do fluor nestas moléculas, resultado que a tab. (VI.4) comprova. Para o oxigênio, o enxofre e o carbono, porém, a aceitação simultânea de ambas as equações nos leva a conclusões que o exame da mesma tabela não ratifica, porque as cargas efetivas destes átomos não parecem transferíveis. A tab. (VI.7) não nos permite uma escolha definitiva entre as eqs. (6) e (7). Pode-se notar que os valores de ξ_{α}^2 (Cl_2CS), obtidos por meio da eq. (6), estão sempre contidos nas respectivas faixas de erro correspondentes aos valores experimentais, o que não ocorre com o valor de ξ_{S}^2 calculado por meio da eq. (7). Entretanto, os valores que esta equação produz diferem dos valores experimentais por quantidades sempre menores que o erro propagado. Além disto, o valor calculado para ξ_{C}^2 é bem mais próximo do experi-

mental do que o obtido através da eq. (6). A preferência entre as eqs. (6) e (7) para o oxigênio, enxofre e carbono só poderia ser determinada através de números mais precisos. Certamente, embora as cargas efetivas do oxigênio e do enxofre não sejam transferíveis, a proximidade entre seus valores em moléculas diferentes tende a dificultar tal preferência.

A importância das cargas efetivas não deve, porém, ser subestimada. A tab. (VI.7) mostra como, por meio de uma equação empírica, as cargas efetivas ξ_{α} de uma molécula podem ser calculadas, a partir das cargas efetivas de outras, com excelente precisão. Isto indica que, por meio da eq. (I.8), as somas das intensidades e os termos rotacionais Ω destas quatro moléculas estão interrelacionados. Para todas as aplicações práticas, não é necessário que as cargas efetivas (ou os elementos do tensor polar) sejam transferíveis. Se relações empíricas como as eqs. (5) ou (6) puderem ser obtidas em outros grupos de moléculas, intensidades infra-vermelhas poderão ser calculadas sem mensurações diretas, como foi feito para a molécula $\text{Cl}_2\text{CS}^{20}$.

TABELA (VI.1)

Comparação entre as intensidades^a experimentais
e calculadas para a molécula Cl_2CS ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

i	Γ_i (exp)	Γ_i (calc) ^b
1	18500±400	17300
2	2700±200	2500
3	0	4
4	20000±500	23100
5	100±50	500
6	500±150	460

a) $\Gamma_i = A_i/\nu_i$, onde ν_i é a frequência fundamental da banda.

b) Valores calculados através da eq. (VI.1).

TABELA (VI.2)

Os tensores polares atômicos das moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO (e). a,b

X_2CY	$P_X^{(C)}$			$P_X^{(Y)}$			$P_X^{(X_1)^c}$		
F_2CO	$1,90 \pm 0,04$	0	0	$-0,49 \pm 0,01$	0	0	$-0,71 \pm 0,01$	0	$-0,33 \pm 0,01$
	0	$0,53 \pm 0,01$	0	0	$-0,31 \pm 0,00$	0	0	$-0,11 \pm 0,00$	0
	0	0	$2,10 \pm 0,05$	0	0	$-0,87 \pm 0,03$	$-0,30 \pm 0,01$	0	$-0,62 \pm 0,01$
Cl_2CO	$1,99 \pm 0,04$	0	0	$-0,59 \pm 0,01$	0	0	$-0,70 \pm 0,02$	0	$-0,33 \pm 0,01$
	0	$0,20 \pm 0,05$	0	0	$-0,20 \pm 0,02$	0	0	$0,00 \pm 0,01$	0
	0	0	$1,54 \pm 0,08$	0	0	$-0,98 \pm 0,03$	$-0,23 \pm 0,03$	0	$-0,28 \pm 0,02$
F_2CS	$1,36 \pm 0,04$	0	0	$-0,11 \pm 0,02$	0	0	$-0,62 \pm 0,02$	0	$-0,34 \pm 0,02$
	0	$0,12 \pm 0,01$	0	0	$-0,04 \pm 0,02$	0	0	$-0,04 \pm 0,01$	0
	0	0	$2,01 \pm 0,05$	0	0	$-0,64 \pm 0,02$	$-0,40 \pm 0,01$	0	$-0,68 \pm 0,01$
Cl_2CS	$1,28 \pm 0,07$	0	0	$-0,12 \pm 0,02$	0	0	$-0,58 \pm 0,03$	0	$-0,35 \pm 0,02$
	0	$-0,15 \pm 0,03$	0	0	$0,04 \pm 0,01$	0	0	$0,06 \pm 0,01$	0
	0	0	$1,55 \pm 0,05$	0	0	$-0,77 \pm 0,03$	$-0,39 \pm 0,02$	0	$-0,39 \pm 0,01$
Br_2CO	$1,58 \pm 0,04$	0	0	$-0,83 \pm 0,02$	0	0	$-0,37 \pm 0,01$	0	$-0,06 \pm 0,02$
	0	$0,10 \pm 0,01$	0	0	$-0,17 \pm 0,02$	0	0	$0,04 \pm 0,02$	0
	0	0	$1,40 \pm 0,10$	0	0	$-1,10 \pm 0,03$	$-0,19 \pm 0,04$	0	$-0,15 \pm 0,03$

TABELA (VI.2) - Continuação

- a) Os valores dos elementos dos tensores polares são fornecidos como múltiplos da carga eletrônica, e . Temos $1 \text{ DA}^{0-1} = 0,2082 \text{ e} = 3,335 \times 10^{-20} \text{ C}$ (veja ref. 2).
- b) Os sinais utilizados para as derivadas das componentes do momento dipolar molecular em relação às coordenadas normais foram (ref. 10, 11, 12): para F_2CO , Cl_2CO e F_2CS , $\lambda_{\sigma,i} = +1$ para $i = 2$ e $\lambda_{\sigma,i} = -1$ para $i = 1, 3, 4, 5$ e 6 ; para Cl_2CS , $\lambda_{\sigma,i} = +1$ para $i = 2$ e 6 e $\lambda_{\sigma,i} = -1$ para $i = 1, 4$ e 5 ; para Br_2CO , $\lambda_{\sigma,i} = +1$ para $i = 3$ e 5 e $\lambda_{\sigma,i} = -1$ para $i = 1, 2, 4, 6$.
- c) Os tensores polares $\underline{P}_X^{(X_2)}$ podem ser obtidos a partir de $\underline{P}_X^{(X_1)}$, apenas trocando os sinais dos elementos não diagonais da matriz.

TABELA (VI.3)

Os tensores polares atômicos dos halogênios na posição X_1 (fig. VI.1) nas moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO , após rotação completa para os eixos x' , y' e z' (e)^{a,b}

$$P_{\sim X',1}^{(F)}(F_2CO)$$

$-0,35 \pm 0,03$	0	$0,04 \pm 0,03$
0	$-0,11 \pm 0,00$	0
$0,07 \pm 0,03$	0	$-0,98 \pm 0,03$

$$P_{\sim X',1}^{(F)}(F_2CS)$$

$-0,33 \pm 0,03$	0	$0,20 \pm 0,03$
0	$-0,04 \pm 0,01$	0
$0,14 \pm 0,03$	0	$-0,98 \pm 0,03$

$$P_{\sim X',1}^{(Cl)}(Cl_2CO)$$

$-0,15 \pm 0,04$	0	$-0,14 \pm 0,04$
0	$0,00 \pm 0,01$	0
$-0,05 \pm 0,04$	0	$-0,83 \pm 0,04$

$$P_{\sim X',1}^{(Cl)}(Cl_2CS)$$

$-0,11 \pm 0,03$	0	$0,07 \pm 0,03$
0	$0,06 \pm 0,01$	0
$0,03 \pm 0,04$	0	$-0,86 \pm 0,04$

$$P_{\sim X',1}^{(Br)}(Br_2CO)$$

$-0,10 \pm 0,06$	0	$0,00 \pm 0,06$
0	$0,04 \pm 0,02$	0
$-0,12 \pm 0,05$	0	$-0,42 \pm 0,05$

a) Veja observação (a), tab. (VI.2).

b) Veja observação (c), tab. (VI.2).

TABELA (VI.4)

As cargas efetivas experimentais nas moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS , Cl_2CS e Br_2CO (e)^{a,b}

X_2CY	ξ_C	ξ_Y	ξ_X
F_2CO	$2,88 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,02$
Cl_2CO	$2,53 \pm 0,09$	$1,16 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,03$
F_2CS	$2,43 \pm 0,06$	$0,65 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,03$
Cl_2CS	$2,02 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,04$
Br_2CO	$2,11 \pm 0,10$	$1,39 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,04$
	ξ_C^2	ξ_Y^2	ξ_X^2
F_2CO	$8,33 \pm 0,37$	$1,09 \pm 0,05$	$1,10 \pm 0,05$
Cl_2CO	$6,40 \pm 0,45$	$1,35 \pm 0,09$	$0,74 \pm 0,06$
F_2CS	$5,91 \pm 0,30$	$0,43 \pm 0,03$	$1,13 \pm 0,07$
Cl_2CS	$4,08 \pm 0,37$	$0,61 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,07$
Br_2CO	$4,46 \pm 0,41$	$1,93 \pm 0,11$	$0,22 \pm 0,04$

- a) Os valores das cargas efetivas são fornecidos como múltiplos da carga eletrônica, e . Os valores dos quadrados das cargas efetivas são fornecidos como múltiplos de e^2 [veja observação (a), tab. (VI.2)].
- b) Os valores médios dos quadrados das cargas efetivas diferem ligeiramente dos quadrados das cargas efetivas médias, de acordo com o método apresentado no cap. V.

TABELA (VI.5)

Comparação entre as somas das intensidades calculadas diretamente dos dados experimentais e a partir das cargas efetivas (km mol^{-1})^a

X_2CY	$\sum_i A_i \pm \sum_i a_i$	$K \left\{ \sum_{\alpha=1}^n \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} - \Omega \right\}$
F_2CO	852 ± 19	854
Cl_2CO	641 ± 20	641
F_2CS	609 ± 13	609
Cl_2CS	390 ± 14	392
Br_2CO	495 ± 12	484

a) $K = N_0 \pi / 3c^2 = 0,702 \times 10^{13} \text{ s}^2 \text{ km}^{-2} \text{ mol}^{-1}$. Os valores de $K\Omega$ para F_2CO , Cl_2CO e Br_2CO são respectivamente 1,2 , 1,3 e 1,0 km mol^{-1} . Os valores de $K\Omega$ para F_2CS e Cl_2CS são desprezíveis. Estes números foram calculados através da equação

$$\Omega = (p_y^2 + p_z^2) / I_{xx} + (p_z^2 + p_x^2) / I_{yy} + (p_x^2 + p_y^2) / I_{zz},$$

onde p_x é a componente segundo x do momento dipolar da molécula em equilíbrio e I_{xx} é o momento de inércia da molécula em relação a este eixo.

TABELA (VI.6)

Comparação entre os tensores polares experimentais
e calculados para a molécula Cl_2CS (e)

	Exp			Calc ^a		
$P_X^{(C)}$	$1,28 \pm 0,07$	0	0	$1,45 \pm 0,12$	0	0
	0	$-0,15 \pm 0,03$	0	0	$-0,21 \pm 0,07$	0
	0	0	$1,55 \pm 0,06$	0	0	$1,45 \pm 0,18$
$P_X^{(S)}$	$-0,12 \pm 0,02$	0	0	$-0,21 \pm 0,04$	0	0
	0	$0,04 \pm 0,01$	0	0	$0,07 \pm 0,04$	0
	0	0	$-0,77 \pm 0,03$	0	0	$-0,75 \pm 0,07$
$P_X^{(Cl_1)}$	$-0,58 \pm 0,03$	0	$-0,35 \pm 0,02$	$-0,61 \pm 0,05$	0	$-0,34 \pm 0,04$
	0	$0,06 \pm 0,01$	0	0	$0,07 \pm 0,02$	0
	$-0,39 \pm 0,02$	0	$-0,39 \pm 0,01$	$-0,33 \pm 0,05$	0	$-0,34 \pm 0,04$

a) Estes números foram calculados através da eq. (5) e por meio dos valores dos elementos dos tensores polares das moléculas F_2CO , Cl_2CO e F_2CS , apresentados na tab. (VI.2).

TABELA (VI.7)

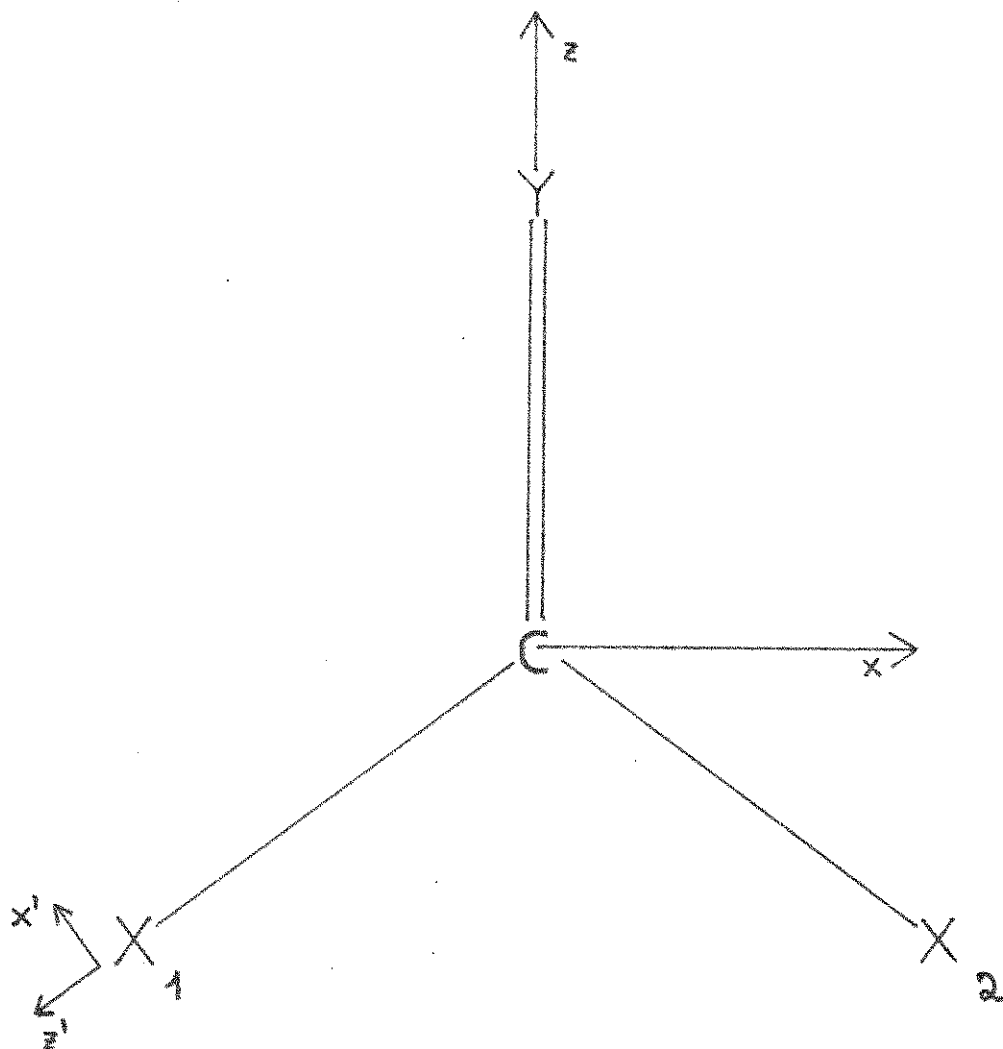
Comparação entre as cargas efetivas experimentais
e calculadas para a molécula Cl_2CS ($\underline{e}$)^a

$X_2\text{CY}$	ξ_C	ξ_S	ξ_{Cl}
Exp.	$2,02 \pm 0,09$	$0,78 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,04$
Calculadas com a eq. (6)	$2,08 \pm 0,21$	$0,77 \pm 0,10$	$0,87 \pm 0,09$
	ξ_C^2	ξ_S^2	ξ_{Cl}^2
Exp.	$4,08 \pm 0,37$	$0,61 \pm 0,06$	$0,76 \pm 0,07$
Calculadas com a eq. (6)	$4,37 \pm 0,87$	$0,60 \pm 0,15$	$0,76 \pm 0,15$
Calculadas com a eq. (7)	$3,98 \pm 1,12$	$0,69 \pm 0,18$	$0,77 \pm 0,18$

a) Veja observação (a), tabela (VI.4).

FIGURA (VI.1)

Os sistemas de coordenadas cartesianas e as definições das coordenadas de simetria para as moléculas planares X_2CY



$$S_1 = \Delta r_{CY}$$

$$S_2 = 2^{-1/2} (\Delta r_{CX_1} + \Delta r_{CX_2})$$

$$S_3 = 6^{-1/2} (2\Delta\alpha_{X_1CX_2} - \Delta\alpha_{YCX_1} - \Delta\alpha_{YCX_2})$$

$$S_R = 3^{-1/2} (\Delta\alpha_{YCX_1} + \Delta\alpha_{YCX_2} + \Delta\alpha_{X_1CX_2})$$

$$S_4 = 2^{-1/2} (\Delta r_{CX_1} - \Delta r_{CX_2})$$

$$S_5 = 2^{-1/2} (\Delta\alpha_{YCX_1} - \Delta\alpha_{YCX_2})$$

$$S_6 = \Delta\beta \quad (\beta \text{ é o ângulo entre } r_{CY} \text{ e o plano de } r_{CX_1} \text{ e } r_{CX_2})$$

VII. O CÁLCULO TEÓRICO DOS TENSORES POLARES

INTRODUÇÃO

O cálculo teórico dos valores das derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$ demonstrou ser de grande utilidade na determinação dos sinais das derivadas $\partial p_{\sigma} / \partial Q_i$ ^{10,11,12}. Devido às interessantes propriedades que os tensores polares apresentam, o estudo da viabilidade de cálculos mecânico quânticos dos valores dos elementos dos tensores polares nos parece necessário. Em sua forma mais simplificada, para as derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$ este cálculo é efetuado obtendo-se os momentos dipolares da molécula em seu estado de equilíbrio, $\vec{p}_0$ e após determinando movimento escolhido que acarreta uma evolução ΔS_i na geometria molecular, $\vec{p}$. Podemos então afirmar que, para valores de ΔS_i pequenos (estiramentos da ordem de 0,01 ou 0,02 Å e deformações de 1 ou 2°), temos

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial S_i} \right)_0 \approx \left(\frac{p_{\sigma} - p_{\sigma 0}}{\Delta S_i} \right)_0 . \quad (1)$$

A rigor, porém, teríamos que

$$\left(\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial S_i} \right)_0 = \lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} \left(\frac{p_{\sigma} - p_{\sigma 0}}{\Delta S_i} \right)_0 . \quad (2)$$

Podemos por isto supor que os elementos do tensor polar possam ser obtidos através da equação

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial X_i} \approx \frac{p_{\sigma} - p_{\sigma 0}}{\Delta X_i} \quad (3)$$

que, sob uma forma mais precisa, seria escrita

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial X_i} = \lim_{\Delta X_i \rightarrow 0} \left(\frac{p_{\sigma} - p_{\sigma 0}}{\Delta X_i} \right) . \quad (4)$$

Neste capítulo, nossos objetivos serão investigar

(a) se as eqs. (2) e (4) são equivalentes, como seria de se esperar.

Caso positivo, a partir dos resultados obtidos através da eq.

(2) deve-se chegar precisamente aos resultados calculados com a eq. (4) e vice-versa.

(b) qual a magnitude do erro envolvido no uso da eq. (3), através de comparação com os resultados obtidos com a eq. (4).

(c) a esperada concordância entre os tensores polares calculados através destas equações e o tensor polar experimental de uma molécula cujos sinais das derivadas $\partial p_o / \partial Q_i$ já tenham sido bem estabelecidos.

Para estes fins escolhemos, entre as moléculas com que trabalhamos no capítulo anterior, o F_2CO , devido ao fato de ser a que contém menos elétrons. Utilizamos o método semi-empírico CNDO/2 ("Complete Neglect of Differential Overlap")¹³, não somente porque dispúnhamos do programa CINDOM³⁰, mas porque este é o método mais utilizado para selecionar os sinais dos elementos da matriz P_Q . Entretanto, o método específico que empregamos não é relevante para nossas finalidades. Pretendemos investigar a natureza das eqs. (1), (2), (3) e (4), e isto deve independer do método empregado.

CÁLCULOS

Calculamos inicialmente o tensor polar teórico da molécula F_2CO , usando a eq. (3). Utilizamos a mesma geometria usada no cap. VI (fig. VI.1) e tomamos sempre $\Delta X_1 = 0,02 \text{ \AA}$. Este cálculo foi efetuado duas vezes, ambas as vezes em precisão dupla. Exigimos primeiro autoconsistência da energia até 10^{-8} u.a. e em seguida elevamos nossa exigência, por causa de motivos que serão explicados posteriormente, para autoconsistência até 10^{-10} u.a. Faz-se necessário relatar que a experiência indica que autoconsistência até 10^{-6} u.a. já é suficiente para produzir bons resultados para o momento dipolar, embora conduza a valores errôneos para suas derivadas. Os mesmos dois cálculos foram também efetuados para as derivadas $(\partial p_o /$

$/\partial S_1)_0$. Para representar estas coordenadas de simetria, utilizamos os mesmos movimentos vibracionais puros escolhidos na ref. (10).

De acordo com a teoria exposta no cap. III, a partir dos valores das derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_1)_0$ podemos calcular $\underline{P}_X$. Para isto, fez-se necessário somar ao valor de cada derivada $(\partial p_\sigma / \partial S_1)_0$ o valor da correspondente CR (σ, S_1) , obtendo-se assim a matriz $\underline{P}_S$. Conhecendo-se o valor teórico de $\vec{p}_0$, $\underline{P}_{XR}$ pôde ser conseguida através da eq. (III.17c). Por meio da eq. (IV.14), cada CR (σ, S_1) teórica foi então encontrada, a partir dos valores dos elementos da matriz $\underline{P}_{XR}$. Uma vez calculada a matriz $\underline{P}_S$ teórica, as eqs. (III.5) e (III.17) nos conduziram ao tensor polar molecular teórico, $\underline{P}_X$. Por outro lado, a partir dos valores dos elementos de $\underline{P}_X$, cada $(\partial p_\sigma / \partial S_1)_0$ poderia ser conseguida, através da eq. (IV.13). Por meio destes cálculos, portanto, o tensor polar teórico obtido diretamente através da eq. (3) pôde ser comparado com um tensor polar conseguido a partir dos valores das derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_1)_0$, encontrados através da eq. (1). Também, as derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_1)_0$, calculadas com a eq. (1), poderiam ser comparadas com derivadas obtidas a partir do tensor polar. Tais comparações permitiram verificar a coerência entre todos os cálculos envolvidos.

As derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_1)_0$ e o tensor polar $\underline{P}_X$ foram também calculados, usando-se precisão dupla e autoconsistência da energia até 10^{-8} u.a., através das eqs. (2) e (4) respectivamente. As mesmas comparações descritas no parágrafo anterior foram então efetuadas. A utilização das eqs. (2) e (4) exigiu a execução de um processo de obtenção dos respectivos limites envolvidos.

Para o tensor polar, calculamos as razões $\Delta p_\sigma / \Delta X_1$ correspondentes a alguns de seus elementos, usando para cada elemento dez valores de ΔX_1 , a saber $\pm 0,01$, $\pm 0,02$, $\pm 0,03$, $\pm 0,04$ e $\pm 0,05$ Å. Valores de ΔX_1 em módulo inferiores a $0,01$ Å não foram utilizados, por-

que as diferenças ($p_{\sigma} - p_{\sigma 0}$) resultantes seriam, em alguns casos, demasiadamente pequenas em relação ao grau de autoconsistência da energia com que trabalhamos (10^{-8} u.a.). Dependendo do elemento do tensor polar cujo comportamento estivéssemos examinando, dois tipos de curvas apareceram com notável precisão nos gráficos de $\Delta p_{\sigma} / \Delta X_1$ em função de ΔX_1 . Para elementos do tensor polar que por motivos de simetria molecular devem ser nulos, encontramos sempre uma reta. Para todos os outros elementos, obtivemos uma curva quadrática. A reta podia ser horizontal, ou seja, $\Delta p_{\sigma} / \Delta X_1 = 0$ independentemente do valor de ΔX_1 , ou podia apresentar inclinação. Neste último caso, tínhamos sempre $\Delta p_{\sigma} / \Delta X_1 = 0$ quando $\Delta X_1 = 0$. Quanto à curva quadrática, ela sempre se mostrou simétrica em relação a $\Delta X_1 = 0$ (mínimo ou máximo da curva em $\Delta X_1 = 0$).

Devemos notar que estes gráficos nos permitem calcular os valores das derivadas $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2$, embora não tenhamos efetuado detalhadamente tais cálculos. Denominando r a variável ΔX_1 e s a função $\Delta p_{\sigma} / \Delta X_1$, temos as curvas $s = s(r)$. Naturalmente, concluímos que $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2 = ds/dr$. Portanto, para intervalos Δr pequenos e curva $s(r)$ suave dentro destes intervalos, temos $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2 \approx \Delta s / \Delta r$. Como $s(r)$ é ou uma reta ou uma quadrática, podemos calcular o valor médio de $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2$ em cada um dos nove intervalos entre dois valores seguidos de ΔX_1 . No caso da reta, evidentemente o valor de $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2$ é o mesmo em todos os intervalos. Isto indica que, na geometria de equilíbrio, o valor da derivada segunda do momento dipolar molecular só será nulo para a reta horizontal. Por outro lado, quando $s(r)$ é uma curva quadrática, os valores médios de $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2$ formam, num gráfico desta derivada segunda em função de ΔX_1 , uma reta inclinada quase perfeita. Isto, aliás, demonstra que $s(r)$ é realmente uma curva quadrática. Esta reta inclinada mostra que $\partial^2 p_{\sigma} / \partial X_1^2 = 0$ quando $\Delta X_1 = 0$. Percebe-se então que, na molécula

F_2CO , quando a derivada primeira $\partial p_\sigma / \partial X_i$ é nula por motivos de simetria molecular, a derivada segunda pode ou não ser nula, conforme a reta $s(r)$ seja horizontal ou inclinada. Mas, quando a simetria não obriga a que $\partial p_\sigma / \partial X_i = 0$, a derivada segunda é sempre nula na geometria de equilíbrio, porque $s(r)$ é uma curva quadrática com extremo em $\Delta X_i = 0$. Tudo o que afirmamos neste parágrafo e no anterior, em relação aos elementos do tensor polar e às razões $\Delta p_\sigma / \Delta X_i$, demonstrou ser igualmente válido para as derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ e as razões $(\Delta p_\sigma / \Delta S_i)_0$. Maiores especulações sobre estes fatos serão deixadas para possíveis trabalhos futuros.

Alcançadas estas conclusões, torna-se fácil obter os valores do $\lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} (\Delta p_\sigma / \Delta S_i)_0$ e do $\lim_{\Delta X_i \rightarrow 0} (\Delta p_\sigma / \Delta X_i)$, através do uso sistemático de apenas três valores de ΔS_i e de ΔX_i respectivamente. Para ΔX_i , escolhemos os valores $\pm 0,01$ e $0,02 \text{ \AA}$. Quando resulta

$$s(0,02) - s(0,01) = \frac{s(0,01) - s(-0,01)}{2},$$

sabemos que estamos lidando com uma reta. Quando temos

$$s(0,01) = s(-0,01),$$

sabemos tratar-se da curva quadrática. Para o caso da reta, obviamente

$$\lim_{\Delta X_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p_\sigma}{\Delta X_i} \right) = \frac{s(0,01) + s(-0,01)}{2}. \quad (5)$$

Para o caso da curva quadrática, demonstra-se facilmente que

$$\lim_{\Delta X_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p_\sigma}{\Delta X_i} \right) = \frac{1}{3} [4s(0,01) - s(0,02)]. \quad (6)$$

Quando usamos coordenadas de simetria, podemos escrever

$$\lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p_\sigma}{\Delta S_i} \right)_0 = \frac{s(r_1) + s(r_3)}{2} \quad (7)$$

para a reta e, para a curva quadrática,

$$\lim_{\Delta S_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p_{\sigma}}{\Delta S_i} \right)_0 = \frac{1}{3} [4s(r_1) - s(r_2)] , \quad (8)$$

onde r_1 e r_3 simbolizam dois valores de ΔS_i pequenos, iguais em módulo mas de sinais opostos, enquanto que $r_2 = 2r_1$.

RESULTADOS

O tensor polar obtido por meio da eq. (3) não satisfaz completamente as propriedades de simetria da molécula. Segundo estas propriedades, os elementos fora da diagonal nos tensores polares correspondentes aos átomos de carbono e oxigênio são nulos, bem como os elementos (1,2), (2,1), (2,3) e (3,2) dos tensores polares relativos aos átomos de halogênio. Além disto, os valores dos elementos diagonais do tensor relativo ao átomo de flúor situado na posição X_1 (fig. VI.1) devem ser iguais aos respectivos valores dos elementos diagonais do tensor relativo ao átomo situado na posição X_2 , enquanto que os valores dos elementos situados fora da diagonal devem apresentar módulos iguais e sinais opostos.

Porém, os quatro tensores polares atômicos calculados com a eq. (3) apresentaram valores não nulos para todos os elementos da terceira linha. Ainda, os dois tensores correspondentes aos halogênios mostraram valores não nulos para os respectivos elementos (1,2). O maior desvio de zero ocorreu no elemento (3,2) do tensor polar do átomo de carbono, sendo seu valor 0,008 e. Além disto, os elementos nas posições (1,1) e (3,1) apresentaram, no tensor correspondente a um dos halogênios, respectivamente módulos diferentes que os dos mesmos elementos no tensor referente ao outro átomo de halogênio. Porém, os elementos na posição (1,1) mostraram mesmo sinal e os na posição (3,1) sinais opostos, de acordo portanto com as propriedades de simetria. A maior diferença de módulos ocorreu no elemento (3,1), sendo seu valor 0,014 e, em um valor calculado de

0,322 e para este elemento. A utilização da regra $\sum_{\alpha=1}^n p_X^{(\alpha)} = 0$ (eq. I.33) também não produziu resultado satisfatório, tendo o maior desvio de zero o valor 0,017 e [elemento (3,1)].

As derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$ calculadas através da eq. (1) também não satisfizeram completamente as propriedades de simetria da molécula. As derivadas $(\partial p_Z / \partial S_4)_O$, $(\partial p_Z / \partial S_5)_O$ e $(\partial p_Z / \partial S_6)_O$ que juntamente com outras nove derivadas devem ser nulas por motivos de simetria, apresentaram na realidade respectivamente os valores -0,017, -0,009 e -0,012 e. Para eliminar a possibilidade de que tais discrepâncias fôsssem produzidas por imprecisões nos cálculos, os tensores polares e as derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$ foram todos recalculados, usando-se autoconsistência da energia até 10^{-10} u.a.. A maior diferença obtida em relação aos elementos anteriores do tensor polar foi inferior a 5×10^{-3} e, enquanto que para as derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$ a maior diferença foi inferior a 1×10^{-4} e. Porém, as maiores discrepâncias em relação ao comportamento simetricamente correto foram da ordem de $1,5 \times 10^{-2}$ e para o tensor polar e para as derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$. De um modo geral, os valores obtidos com autoconsistência até 10^{-10} u.a. não demonstraram nenhuma vantagem em relação aos calculados com autoconsistência até 10^{-8} u.a., acarretando apenas maior gasto de tempo de computador.

A partir das derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$, calculadas através da eq. (1), um tensor polar teórico foi obtido. Este tensor polar apresentou, em relação às propriedades de simetria da molécula, os mesmos defeitos do tensor calculado diretamente, por meio da eq. (3). Além disto, estes dois tensores moleculares não resultaram iguais, ocorrendo a maior diferença no elemento (3,1) do átomo de flúor (0,025 e).

Através das eqs. (4), (5) e (6), o tensor polar da molécula F_2CO foi calculado. Como já obtivêramos os valores de $\vec{p}_O$ e de $\vec{p}$ u-

sando $\Delta X_i = 0,02$, bastou encontrar os valores de $\vec{p}$ para $\Delta X_i = \pm 0,01$. Conseguimos um tensor polar que satisfêz com precisão superior a 10^{-6} e todas as exigências devidas às propriedades de simetria da molécula. Além disto, a aplicação da regra $\sum_{\alpha=1}^n P_{\alpha} = 0$ produziu desvios, em relação a zero, menores que 10^{-6} e para os elementos (1,2), (1,3), (2,1), (2,3), (3,1) e (3,2), desvios de 6×10^{-5} e para os elementos (1,1) e (2,2) e um desvio máximo de 8×10^{-4} e no elemento (3,3). Usando as eqs. (2), (7) e (8), as derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$ foram calculadas. As exigências devidas às propriedades de simetria foram novamente satisfeitas com desvios inferiores a 10^{-6} e. A partir destas derivadas, um tensor polar foi calculado. A maior diferença entre o tensor polar calculado diretamente e o obtido através da matriz P_S teórica ocorreu no elemento (3,3) do átomo de carbono, sendo seu valor 6×10^{-4} e. Tais resultados foram considerados plenamente satisfatórios para o grau de autoconsistência da energia utilizado (10^{-8} u.a.).

Na tab. (VII.1), comparamos o tensor polar teórico obtido através das eqs. (4), (5) e (6) com o tensor experimental (Tab. VI.2). A comparação entre as derivadas $(\partial p_{\sigma} / \partial S_i)_0$, calculadas através das eqs. (2), (7) e (8) e as experimentais¹⁰ pode ser vista na tab. (VII.2). Utilizando os valores dos elementos do tensor polar teórico, as cargas efetivas e a soma das intensidades puderam ser obtidas usando as eqs. (II.1) e (I.8) respectivamente. Na tab. (VII.3), as cargas efetivas teóricas e experimentais (tab. VI.4) são comparadas. A comparação entre a soma teórica das intensidades e as somas experimentais, obtidas diretamente e através da eq. (I.8) (tab. VI.5), pode ser vista na tab. (VII.4).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Examinando a fig. (VI.1), notamos que uma variação positiva da

coordenada x do átomo de flúor na posição X_1 diminui o ângulo α entre as duas ligações CF, enquanto que a mesma variação positiva de coordenada, se aplicada ao átomo na posição X_2 , aumenta o ângulo α . Portanto, $\Delta x (F_1)$ é simetricamente equivalente a $-\Delta x (F_1)$. Se a , b e c forem respectivamente as variações de momento dipolar Δp_o devidas às variações $\Delta x (F_1)$, $-\Delta x (F_2)$ e $\Delta x (F_2)$, onde $\Delta x (F_1) = \Delta x (F_2)$ teremos, por motivos de simetria, $|a| = |b| \neq |c|$ se $\sigma = x$ ou z e $a = b = c = 0$ se $\sigma = y$. Naturalmente, quando $\sigma = x$ ou z , a medida que Δx diminui os valores de b e c se aproximam. No limite, quando Δx tende para zero, b se iguala c e $|a| = |b| = |c|$. Este raciocínio explica porque, quando Δx é um valor finito, os módulos dos valores dos elementos $(3,1)$, nos respectivos tensores polares relativos aos dois átomos de flúor, podem diferir. A diferença entre os valores dos elementos $(1,1)$, nestes dois tensores, também é aclarada. Explicações análogas regem todas as discrepâncias entre as exigências devidas às propriedades de simetria da molécula e o tensor polar obtido através da eq. (3), ou as derivadas $(\partial p_o / \partial S_1)_o$ calculadas por meio da eq. (1). Estas mesmas explicações mostram que as eqs. (2) e (4) devem produzir resultados coerentes com as propriedades de simetria da molécula.

Conforme nossos cálculos, as eqs. (2) e (4) são realmente equivalentes porque, a partir dos valores que qualquer uma delas produz, podemos chegar exatamente aos valores obtidos através da outra. Entretanto, as eqs. (1) e (3) não são perfeitamente equivalentes, por causa das citadas anomalias em relação ao comportamento simetricamente correto. Para finalidades práticas, tais como comparações com valores experimentais, as eqs. (1) e (3) são, porém, adequadas, porque seus desvios em relação aos resultados exatos tornam-se, nestas aplicações, completamente desprezíveis. Para os resultados obtidos neste capítulo, a concordância entre os valores teóricos e

os experimentais apresentou-se igual à que normalmente se espera. Como tais comparações já foram bastante discutidas em diversas publicações^{10,11,12,17}, não nos demoraremos salientando tal concordância. Considerando a magnitude do fator multiplicativo K na eq. (I.8) [veja tab. VI.5, observação (a)], a diferença entre as somas de intensidades experimental e teórica (tab. VII.4) não é demasiada.

TABELA (VII.1)

Tensores polares atômicos da molécula F_2CO (e)^a

	Teor.			Exp. ^b		
$P_X^{(C)}$	2,02	0	0	$1,90 \pm 0,04$	0	0
	0	1,07	0	0	$0,53 \pm 0,01$	0
	0	0	2,41	0	0	$2,10 \pm 0,05$
$P_X^{(O)}$	-0,70	0	0	$-0,49 \pm 0,01$	0	0
	0	-0,52	0	0	$-0,31 \pm 0,00$	0
	0	0	-1,14	0	0	$-0,87 \pm 0,03$
$P_X^{(F_1)^c}$	-0,66	0	-0,18	$-0,71 \pm 0,01$	0	$-0,33 \pm 0,01$
	0	-0,28	0	0	$-0,11 \pm 0,00$	0
	-0,33	0	-0,64	$-0,30 \pm 0,01$	0	$-0,62 \pm 0,01$

a) Veja observação (a), tab. (VI.2).

b) Veja observação (b), tab. (VI.2).

c) Veja observação (c), tab. (VI.2).

TABELA (VII.2)

Derivadas vibracionais puras para a molécula F_2CO (e)^{a,b}

	Teor.	Exp. ^c
$(\partial p_z / \partial S_1)_0$	-1,14	-0,86
$(\partial p_z / \partial S_2)_0$	0,91	0,81
$(\partial p_z / \partial S_3)_0$	-0,34	-0,38
$(\partial p_x / \partial S_4)_0$	0,90	1,09
$(\partial p_x / \partial S_5)_0$	-0,45	-0,26
$(\partial p_y / \partial S_6)_0$	-0,61	-0,37

a) Veja observação (a), tab. (VI.2).

b) Os movimentos vibracionais puros são os mesmos definidos na ref. (10).

c) Veja observação (b), tab. (VI.2).

TABELA (VII.3)

Cargas efetivas da molécula F_2CO (e)^a

	ξ_C	ξ_O	ξ_F
Teor.	3,32	1,44	1,03
Exp.	$2,88 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,02$

a) Veja observação (a), tab. (VI.4).

TABELA (VII.4)

Soma das intensidades para a molécula F_2CO ($km \cdot mol^{-1}$)^a

$$K \left(\sum_{\alpha=1}^R \xi_{\alpha}^2 / m_{\alpha} - \Omega \right)$$

Teor. 1128

Exp. 854

$$\sum_i A_i \pm \sum_i a_i \quad 852 \pm 19$$

a) Veja observação (a), tab. (VI.5).

VIII. ESTUDO DA MOLÉCULA PF_3

INTRODUÇÃO

Esta molécula, embora possua quatro átomos como as dos capítulos anteriores, apresenta uma estrutura espacial. Ela atraiu nossa atenção porque, segundo Levin e Adams¹⁴, dois campos de forças são matematicamente para ela possíveis, diferindo os valores das constantes de força relativas à espécie de simetria E^{31} . Consequentemente, duas matrizes $\underline{L}^{-1}$, que diferem nos valores dos elementos referentes à espécie de simetria E, resultam. Através de comparações entre valores experimentais de derivadas do momento dipolar e valores obtidos por meio do método semi-empírico CNDO/2 para estas mesmas derivadas, Levin e Adams preferiram um entre estes dois campos e escolheram os sinais mais convenientes para as derivadas $\partial p_c / \partial Q_i$. Neste capítulo, salientamos a utilidade da regra de soma G de Crawford (eq. I.8), porque através dela percebemos a existência de um erro nos valores dos elementos de $\underline{L}^{-1}$ relativos à espécie de simetria A_1 , comuns a ambas as matrizes $\underline{L}^{-1}$ publicadas por Levin. Aliás, tal incorreção foi também apontada recentemente por van Stratten e Smit¹⁸, que usaram a equação $\underline{L} \underline{L}^T = \underline{G}$, ao invés da eq. (I.8). Estes últimos autores, porém, falharam no cálculo das correções rotacionais relativas às coordenadas de simetria da espécie E. Este lapso já foi por nós divulgado¹⁹. A utilidade do nosso método de cálculo das correções rotacionais, a partir dos tensores polares (cap. IV), fica portanto sublinhada neste exemplo. As conclusões a que chegamos, através do nosso tratamento dos dados experimentais, também já divulgamos⁷.

Os valores dos elementos relativos à espécie de simetria A_1 , comuns às duas matrizes $\underline{L}^{-1}$, foram recalculados⁷. Estes novos valores correspondem a derivadas $(\partial p_c / \partial S_i)_0$ que diferem sensivelmente

das publicadas por Levin¹⁴. Os valores destas derivadas, segundo o método CNDO/2, foram também por nós recalculados. Dois destes valores também apresentam acentuada diferença em relação aos relatados por Levin. Confirmamos, porém, a escolha indicada na ref. (14), para os sinais das derivadas $\partial p_G / \partial Q_i$. Objetivando comprovar nossos valores teóricos para as derivadas $(\partial p_G / \partial S_i)_0$, bem como ratificar a seleção dos sinais das derivadas $\partial p_G / \partial Q_i$, o tensor polar da molécula foi calculado diretamente (eq. VII.4) e através dos valores das derivadas $(\partial p_G / \partial S_i)_0$, por meio do método exposto no cap. VII.

PARTE EXPERIMENTAL

CALCULOS

A geometria, o valor do momento dipolar e as coordenadas de simetria da molécula foram tomados iguais aos da ref. (14), bem como as intensidades e as frequências. Inicialmente, usamos também as duas matrizes L^{-1} fornecidas nesta referência. Na fig. (VIII.1), mostramos a orientação da molécula em relação ao sistema de eixos fixo no espaço que define as coordenadas cartesianas dos núcleos. De acordo com a figura, o vetor momento dipolar é paralelo ao eixo z e, conforme a convenção de que o sentido do vetor aponta para a carga positiva, tem o mesmo sentido deste eixo. Para o cálculo dos tensores polares, das cargas efetivas e das somas de intensidades, utilizamos as mesmas equações usadas no cap. VI.

RESULTADOS

Admitindo os sinais das derivadas $\partial p_G / \partial Q_i$ adotados por Levin e Adams¹⁴, tensores polares, cargas efetivas e somas de intensidades foram calculadas, de acordo com as duas matrizes L^{-1} por estes

autores fornecidas. Conforme mostra a tab. (VIII.1), estas intensidades diferem respectivamente 39 (campo de forças A) e 31 km mol^{-1} (campo de forças B) do valor médio da soma das intensidades experimentais. Conforme discutimos no cap. V, não obstante o erro experimental de $\pm 69 \text{ km mol}^{-1}$ abranja estes dois valores calculados, as citadas diferenças, correspondentes a mais de 5% do valor médio da soma das intensidades experimentais, revelam a existência de erros. Uma verificação de todas as transformações envolvidas indicou que os erros deviam encontrar-se em ambas as matrizes $\underline{L}^{-1}$. Usando-se a equação $\underline{L} \underline{L}^T = \underline{G}$, o erro foi então isolado nos valores dos elementos referentes à espécie de simetria A_1 .

1122 A partir dos valores para as constantes de força fornecidos por Hirota e Morino³¹, os valores destes elementos, comuns a ambas as duas matrizes $\underline{L}^{-1}$, foram então recalculados⁷. Na tab. (VIII.1), estes novos valores são confrontados com os publicados por Levin. Todos os cálculos foram então refeitados, obtendo-se as somas de intensidades 559 (campo de forças A) e 552 km mol^{-1} (campo de forças B). Estas somas diferem respectivamente menos de 1 e 7 km mol^{-1} do valor médio experimental, o que corresponde respectivamente a menos de 0,2 e 1,3%. Assim como agimos quando utilizamos as matrizes $\underline{L}^{-1}$ fornecidas por Levin, com as matrizes recalculadas também usamos inicialmente os sinais das derivadas $\partial p_o / \partial Q_i$ escolhidos na ref. (14). Deve-se porém grifar que, conforme explicamos no cap. V, as somas de intensidades calculadas através da eq. (I.8) independem dos sinais atribuídos a estas derivadas.

Levin considerou positivos os sinais das derivadas em relação às coordenadas normais Q_1 e Q_2 , que modificam a componente z do momento dipolar da molécula e negativos os sinais das derivadas em relação às coordenadas Q_3 e Q_4 (ou Q_5 e Q_6), que agem sobre a componente x (ou y) do momento dipolar. Os tensores polares moleculares

resultantes para os campos A e B são apresentados na tab. (VIII.2) e os sinais usados para os elementos da matriz P_Q podem ser simbolizados pela sequência (++--). Para investigar qual a melhor sequência de sinais, os dezesseis tensores polares moleculares correspondentes às dezesseis sequências possíveis de sinais podem ser comparados com o tensor polar teórico, obtido com o método CNDO/2.

Para isto não precisamos, porém, repetir dezesseis vezes o cálculo do tensor molecular relativo a cada campo de forças. A partir, por exemplo, dos tensores polares contidos na tab. (VIII.2), dos dois tensores (campo A e campo B) encontrados por meio das matrizes L^{-1} corrigidas e correspondentes à sequência de sinais (+---) (tab. VIII.3) e da parte rotacional do tensor polar (tab. VIII.4), todos os outros tensores polares moleculares podem ser obtidos. Para tanto, é preciso lembrar que os primeiros dois sinais de cada sequência influenciam apenas a terceira linha do tensor polar molecular (que corresponde às modificações na componente p_z do momento dipolar), enquanto que os últimos dois sinais agem sobre as primeiras duas linhas (que correspondem, respectivamente, às variações de p_x e p_y). Por isto, todos os tensores referentes a sequências que apresentam os mesmos dois sinais iniciais tem a terceira linha comum, enquanto que todos os tensores relativos a sequências que mostram os mesmos dois sinais finais apresentam as primeiras duas linhas comuns. Além disto, dois tensores correspondentes a duas sequências cujos últimos dois sinais são opostos têm os elementos das primeiras duas linhas interrelacionados por meio de uma equação simples. Podemos escrever que

$$\begin{aligned} [P_X(.,.+)]_{i,j} &= 2[P_{XR}]_{i,j} - [P_X(.,.-)]_{i,j} \quad e \\ [P_X(.,.-)]_{i,j} &= 2[P_{XR}]_{i,j} - [P_X(.,.+)]_{i,j} \end{aligned}$$

se $i = 1$ ou 2 . Equações análogas interrelacionam os elementos das terceiras linhas de tensores referentes a sequências cujos dois primeiros sinais são opostos. Porém, como todos os elementos da terceira linha de P_{XR} têm valores nulos, as equações podem ser escritas

$$|P_X(-+..)|_{3,j} = - |P_X(+-.)|_{3,j} \quad e$$

$$|P_X(--..)|_{3,j} = - |P_X(++..)|_{3,j}.$$

Estas regras nos permitem, portanto, calcular cada um dos dezesseis tensores possíveis para cada campo, a partir apenas dos valores apresentados nas tabs. (VIII.2, 3 e 4).

Por meio do conhecimento dos valores dos elementos dos dezesseis tensores polares moleculares, as cargas efetivas do fósforo e do flúor podem, em cada campo, ser obtidas para cada uma das sequências de sinais. Este cálculo será facilitado se decomposmos o quadrado de cada carga efetiva atômica em suas componentes ξ_{ox}^2 , ξ_{oy}^2 e ξ_{oz}^2 . Na tab. (VIII.5), os valores das cargas efetivas e de seus quadrados são relacionados.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise da tab. (VIII.1) mostra que a soma das intensidades para o campo A, usando a matriz L^{-1} recalculada, apresenta excelente concordância com o valor experimental desta soma. O mesmo não pode ser dito para o campo B. Isto, porém, não nos permite preferir o campo A, porque a precisão com que a eq. (I.8) se verifica depende da precisão com que a eq. (III.25) é satisfeita, quando os valores de $(\partial p_\sigma / \partial Q_i)^2$ são calculados corretamente através da eq. (III.3). Por outro lado, a satisfação da eq. (III.25) implica na satisfação da eq. (III.27a). Esta última, é equivalente à equação

$$\underline{U} \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}^T \underline{U}^T = \underline{L} \underline{L}^T = \underline{G} . \quad (1)$$

Em outras palavras, considerando corretos os valores dos elementos das matrizes $\underline{U}$, $\underline{B}$, $\underline{M}$ e $\underline{G}$ e coerentes os módulos dos valores dos elementos da matriz $\underline{P}_Q$ com a soma das intensidades experimentais, a precisão com que a eq. (I.8) se verifica depende da precisão com que a eq. (1) é satisfeita. A única diferença entre os cálculos das somas de intensidades para os campos A e B, consiste na modificação dos valores dos elementos da matriz $\underline{L}^{-1}$ referentes à espécie de simetria E. Por isto, a imprecisão no valor da soma obtida com o campo B reflete uma imprecisão na satisfação da equação normalizadora $\underline{L} \underline{L}^T = \underline{G}$, para este campo. Ao se verificar esta última equação para o campo B, percebe-se que realmente a normalização não foi efetuada com tanto rigor aritmético quanto para o campo A. Enfim, chegamos à conclusão que uma normalização mais cuidadosa dos valores dos elementos da matriz $\underline{L}^{-1}$ referentes ao campo B produziria resultados tão precisos quanto os obtidos com o campo A, ao se aplicar a eq. (I.8) às cargas efetivas resultantes. Portanto, nossos resultados não nos permitem excluir nenhum dos dois campos.

Os tensores polares obtidos para os dois campos satisfazem a propriedade $\sum_{\alpha=1}^n \underline{P}_X^{(\alpha)} = \underline{0}$ e refletem corretamente as propriedades de simetria da molécula. Como mostra a tab. (VIII.5), o somatório das intensidades, calculado através da eq. (I.8), não é influenciado pelos sinais das derivadas $\partial p_O / \partial Q_i$, confirmando o que declaramos no cap. V. De acordo com o esperado, as cargas efetivas, porém, são modificadas quando mudamos a sequência de sinais. Para a molécula PF_3 , a eq. (I.8) pode ser escrita

$$\xi_P^2 = m_P \left(\frac{\sum_i A_i}{K} + \Omega \right) - 3 \left(\frac{m_P}{m_F} \right) \xi_F^2 , \quad (2)$$

onde $K = \frac{N_O \pi}{3c^2}$. Como $\sum_i A_i$ e Ω são independentes da sequência de si-

nais, se construirmos um gráfico de ξ_P^2 em função de ξ_F^2 para as diferentes sequências de sinais, para cada campo obteremos um conjunto de pontos que formam uma reta perfeita. Na fig. (VIII.2) este gráfico é apresentado. Notamos que, em ambos os campos, os valores médios calculados para ξ_P^2 e ξ_F^2 (tab. VIII.5) produzem realmente uma reta. Notamos também que as retas referentes aos campos A e B são paralelas. Isto deve-se ao fato que o coeficiente angular (m_P/m_F) é o mesmo, enquanto que o coeficiente linear varia ligeiramente por causa da diferença entre as somas de intensidades, calculadas através da eq. (I.8), para os campos A e B. Em termos das cargas efetivas ξ_P e ξ_F , a eq. (2) corresponde a uma elipse centrada na origem ($\xi_P = \xi_F = 0$) e de eixos principais paralelos aos eixos em que lançamos ξ_P e ξ_F . Usando os valores médios dados na tab. (VIII.5), obtemos realmente uma elipse (fig. VIII.3). É claro, tais figuras não podem ser utilizadas para eliminar um dos campos de forças.

PARTE TEÓRICA

CÁLCULOS

As derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$ foram calculadas através da eq. (VII.2) e a partir delas, segundo o método indicado no cap. VII, o tensor polar teórico foi obtido. Este tensor foi também confirmado por cálculo direto, por meio da eq. (VII.4). Utilizamos a geometria fornecida pela ref. (14) e, para representar as coordenadas de simetria a que se referem as derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$, aplicamos os mesmos movimentos moleculares usados nesta referência. O momento dipolar da molécula em equilíbrio, calculado teoricamente, apresentou o valor $+0,22 \text{ e } \overset{O}{\text{Å}}$, enquanto que seu valor experimental¹⁴ é $0,21 \text{ e } \overset{O}{\text{Å}}$. O sentido do vetor momento dipolar, segundo o cálculo CNDO/2, indica que as cargas negativas apontam para os átomos de

flúor.

RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

O tensor polar teórico é apresentado na tab. (VIII.6). Sua comparação com os dezesseis tensores experimentais relativos a cada um dos dois campos de forças indica que se pode selecionar o tensor referente ao campo A e correspondente à sequência de sinais (++--) (tab. VIII.2). Em outras palavras, as derivadas $\partial p_z / \partial Q_1$ e $\partial p_z / \partial Q_2$ podem ter sinais positivos, enquanto que as outras derivadas podem apresentar valor negativo. Estes são, aliás, os sinais escolhidos por Levin e Adams¹⁴, muito embora seja seus valores teóricos como experimentais difiram, às vezes sensivelmente, dos nossos.

Os valores teóricos das cargas efetivas e das somas de intensidades foram incluídos na tab. (VIII.5). O resultado da comparação entre os valores teóricos e os valores experimentais das cargas efetivas concorda com a nossa hipótese quanto ao campo de forças e quanto aos sinais corretos dos elementos da matriz P_Q , embora esta comparação, sozinha, não seja suficiente para selecionar nem o campo nem a sequência de sinais. Note-se que a soma teórica das intensidades apresenta um valor muito próximo do valor experimental (diferença da ordem de 1,3%). Tal proximidade está além do que seria normalmente esperado [veja, por exemplo, a tab. (VII.4)]. Ela deve-se ao fato que, enquanto a carga efetiva do fósforo apresenta um valor teórico maior que o valor experimental [sequência (++--), campo A], o oposto ocorre para as cargas efetivas dos três átomos de flúor, ocorrendo uma compensação de erros.

A tab. (VIII.7) contém os valores experimentais das derivadas $(\partial p_O / \partial S_i)_O$, referentes aos dois campos e para todas as sequências possíveis de sinais das derivadas $\partial p_O / \partial Q_i$. Além disto, ela contém

também os valores teóricos destas derivadas vibracionais puras. A comparação entre os dados teóricos e os experimentais indica claramente que devemos escolher o campo A e a sequência (++--). Note-se que esta seleção torna-se muito mais fácil através das derivadas $(\partial p_G / \partial S_i)_0$ do que utilizando tensores polares, porque a quantidade de números a serem comparados é acentuadamente menor. Além do mais, para calcular todos os valores experimentais possíveis para estas derivadas, não é necessário conhecer todos os correspondentes tensores polares. Como P_{XR} independe dos sinais das derivadas $\partial p_G / \partial Q_i$ e independe também dos valores dos elementos da matriz L^{-1} as CR (σ, S_i) , calculadas a partir de P_{XR} através da eq. (IV.14), também apresentam as mesmas características. Portanto, todas as $(\partial p_G / \partial S_i)_0$ podem ser calculadas subtraindo-se dos valores dos elementos das diferentes matrizes P_S , referentes a cada sequência de sinais para cada campo, os correspondentes valores constantes das CR (σ, S_i) .

A obtenção de todas as matrizes P_S possíveis, para cada campo e para cada sequência de sinais, é possibilitada pelo conhecimento das matrizes P_S referentes a apenas duas sequências escolhidas em cada campo, por exemplo (++--) e (+--+). Como cada matriz P_S possui apenas seis elementos não nulos, o cálculo de todos os valores possíveis para as derivadas $(\partial p_G / \partial S_i)_0$ torna-se muito fácil. O estudo da molécula PF_3 vem sublinhar a grande utilidade que as derivadas $(\partial p_G / \partial S_i)_0$ demonstram possuir para a determinação dos sinais das derivadas $\partial p_G / \partial Q_i$, motivo porque dedicamos o cap. IV ao seu cálculo.

TABELA (VIII.1)

Comparação entre elementos das matrizes $\underline{L}^{-1}$ e
entre somas de intensidades para a molécula



Matrizes $\underline{L}^{-1}$

Ref. (14) ($\text{amu}^{-1/2}$)			Recalculado ($\text{amu}^{-1/2}$)		
	S_1	S_2		S_1	S_2
Q_1	2,7216	-1,0918	Q_1	3,4935	-0,1402
Q_2	-1,4953	-1,8454	Q_2	-1,9196	-2,3684

Somas de intensidades

	$\sum_i A_i (\text{km mol}^{-1})^a$
Matriz $\underline{L}^{-1}$ recalculada, campo de forças A.	559
Matriz $\underline{L}^{-1}$ recalculada, campo de forças B	552
Matriz $\underline{L}^{-1}$ segundo ref. (14), campo de forças A	598
Matriz $\underline{L}^{-1}$ segundo ref. (14), campo de forças B	590
Experimental ^b	559 ± 69

a) A soma das intensidades foi calculada através da eq. (I.8).

b) Valor obtido somando diretamente as intensidades experimentais fornecidas.

TABELA (VIII.2)

Tensores polares experimentais
da molécula PF_3 $(++--)^a$ $(\underline{e})^b$

Campo A			Campo B		
$\underline{P}_X^{(P)}$					
$1,82 \pm 0,08$	0	0	$-1,70 \pm 0,08$	0	0
0	$1,82 \pm 0,08$	0	0	$-1,70 \pm 0,08$	0
0	0	$1,57 \pm 0,20$	0	0	$1,57 \pm 0,20$
$\underline{P}_X^{(F_1)^c}$					
$-1,00 \pm 0,05$	0	$0,60 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,03$	0	$-0,77 \pm 0,03$
0	$-0,22 \pm 0,00$	0	0	$0,95 \pm 0,05$	0
$0,27 \pm 0,10$	0	$-0,52 \pm 0,07$	$0,27 \pm 0,10$	0	$-0,52 \pm 0,07$
$\underline{P}_X^{(F_2)^{c,d}}$					
$-0,41 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$	$-0,30 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,02$
$0,34 \pm 0,02$	$-0,80 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,01$	$-0,66 \pm 0,03$
$-0,13 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,09$	$-0,52 \pm 0,07$	$-0,13 \pm 0,05$	$0,23 \pm 0,09$	$-0,52 \pm 0,07$

a) Tomamos as derivadas $\partial p_z / \partial Q_1$ e $\partial p_z / \partial Q_2$ como positivas, enquanto que atribuímos às outras sinais negativos.

b) Veja observação (a), tab. (VI.2).

c) A posição deste átomo está indicada na fig. (VIII.1).

d) O tensor polar relativo ao átomo F_3 pode ser obtido trocando-se os sinais dos valores dos elementos situados nas posições (1,2), (2,1), (2,3) e (3,2).

TABELA (VIII.3)

Tensores polares experimentais
da molécula PF_3 (+---)^a (e)^b

Campo A

Campo B

 $P_{-X}^{(F)}$

1,58±0,08	0	0	-1,45±0,08	0	0
0	1,58±0,08	0	0	-1,45±0,08	0
0	0	0,63±0,20	0	0	0,63±0,20

 $P_{-X}^{(F_1)^c}$

-1,21±0,05	0	0,51±0,03	-0,20±0,03	0	-0,67±0,03
0	0,16±0,00	0	0	1,17±0,05	0
0,85±0,10	0	-0,21±0,07	0,85±0,10	0	-0,21±0,07

 $P_{-X}^{(F_2)^{c,d}}$

-0,19±0,02	0,59±0,02	-0,25±0,02	0,82±0,04	0,59±0,03	0,33±0,02
0,59±0,02	-0,87±0,04	0,44±0,03	0,59±0,03	0,14±0,01	-0,58±0,03
-0,43±0,05	0,74±0,09	-0,21±0,07	-0,43±0,05	0,74±0,09	-0,21±0,07

a) Tomamos $\partial p_z / \partial Q_1$ e $\partial p_x / \partial Q_4$ (ou $\partial p_y / \partial Q_6$) positivas, enquanto que $\partial p_z / \partial Q_2$ e $\partial p_x / \partial Q_3$ (ou $\partial p_y / \partial Q_5$) são negativas.

b) Veja observação (a), tab. (VI.2).

c) Veja observação (c), tab. (VIII.2).

d) Veja observação (d), tab. (VIII.2).

TABELA (VIII.4)

Parte rotacional do tensor polar experimental

da molécula PF_3 ($\underline{e}$)^{a,b}

$\underline{P}^{(P)}_{\sim \text{XR}}$			$\underline{P}^{(F_1)}_{\sim \text{XR}1}{}^c$			$\underline{P}^{(F_2)}_{\sim \text{XR}2}{}^{c,d}$		
0,05	0	0	-0,02	0	-0,09	-0,02	0	0,04
0	0,05	0	0	-0,02	0	0	-0,02	-0,07
0	0	0	0	0	0	0	0	0

a) Veja observação (a), tab. (VI.2).

b) Os erros relativos à parte rotacional do tensor polar são desprezíveis.

c) Veja observação (c), tab. (VIII.2).

d) O tensor $\underline{P}^{(F_3)}_{\sim \text{XR}3}$ pode ser obtido trocando-se o sinal do valor do elemento situado na posição (2,3).

TABELA (VIII.5)

Cargas efetivas (e)^a e somas de intensidades
(km mol^{-1}) para a molécula PF_3

Campo A	ξ_P	ξ_F	ξ_P^2 ^b	ξ_F^2 ^b	$\sum_i A_i$ ^c
++++ ou ---- ^d	2,90±0,20	1,38±0,06	8,43±1,16	1,92±0,18	559
+++− ou −−+−	2,61±0,21	1,49±0,10	6,88±1,09	2,24±0,29	560
++−+ ou −−−+	2,73±0,20	1,45±0,10	7,52±1,12	2,11±0,28	560
+-−− ou −−−−	3,02±0,20	1,33±0,10	9,18±1,20	1,77±0,26	559
+−++ ou −+++	2,52±0,16	1,53±0,08	6,34±0,80	2,35±0,26	560
+−+− ou −++−	2,19±0,16	1,63±0,11	4,80±0,72	2,67±0,37	560
+−−+ ou −+−+	2,33±0,16	1,59±0,11	5,44±0,75	2,54±0,36	560
+−−− ou −+−−	2,66±0,16	1,48±0,12	7,10±0,83	2,19±0,34	560
Campo B					
++++ ou ----	3,00±0,20	1,32±0,10	9,04±1,19	1,74±0,27	552
+++− ou −−+−	2,71±0,21	1,44±0,10	7,37±1,11	2,08±0,28	551
++−+ ou −−−+	2,59±0,21	1,48±0,10	6,74±1,08	2,21±0,29	551
+-−− ou −−−−	2,87±0,20	1,37±0,10	8,31±1,16	1,89±0,28	552
+−++ ou −+++	2,64±0,16	1,47±0,12	6,97±0,82	2,17±0,35	552
+−+− ou −++−	2,30±0,16	1,58±0,12	5,30±0,74	2,51±0,36	552
+−−+ ou −+−+	2,15±0,17	1,62±0,12	4,67±0,71	2,64±0,37	552
+−−− ou −+−−	2,49±0,16	1,52±0,12	6,23±0,79	2,32±0,36	552
Teórico ^e					
	3,21	1,26	10,30	1,58	566

Experimental^f 559±69

TABELA (VIII.5) (continuação)

- a) Veja observação (a), tab. (VI.2).
- b) Veja observação (b), tab. (VI.4).
- c) Veja observação (a), tab. (VIII.1).
- d) Os primeiros dois sinais referem-se respectivamente às derivadas $\partial p_z / \partial Q_1$ e $\partial p_z / \partial Q_2$, enquanto que os últimos dois são relativos às derivadas $\partial p_x / \partial Q_3$ (ou $\partial p_y / \partial Q_5$) e $\partial p_x / \partial Q_4$ (ou $\partial p_y / \partial Q_6$).
- e) Cargas efetivas e soma de intensidades calculadas através do tensor polar teórico; veja observação (a), tab. (VIII.6).
- f) Veja observação (b), tab. (VIII.1).

TABELA (VIII.6)

Tensor polar teórico^a da molécula PF₃ (e)^b

$P_{-X}^{(P)}$			$P_{-X}^{(F_1)^c}$			$P_{-X}^{(F_2)^{c,d}}$		
1,81	0	0	-0,81	0	0,59	-0,50	0,18	-0,30
0	1,81	0	0	-0,40	0	0,18	-0,71	0,51
0	0	1,93	-0,02	0	-0,64	0,01	-0,01	-0,64

- a) Calculado por meio do método semi-empírico CNDO/2, através do programa CINDOM³⁰, considerando-se a contribuição dos elétrons d do átomo de fósforo e usando os métodos do cap. VII.
- b) Veja observação (a), tab. (VI.2).
- c) Veja observação (c), tab. (VIII.2).
- d) Veja observação (d), tab. (VIII.2).

TABELA (VIII.7)

Derivadas $(\partial p_o / \partial S_i)_o$ para a molécula PF_3 (e)^aEspécie A_1

$(\partial p_z / \partial Q_1)$	$(\partial p_z / \partial Q_2)$	$(\partial p_z / \partial S_1)_o$	$(\partial p_z / \partial S_2)_o$
+	+	$0,86 \pm 0,20$	$-0,42 \pm 0,01$
-	-	$-0,86 \pm 0,20$	$0,42 \pm 0,01$
+	-	$1,46 \pm 0,20$	$0,33 \pm 0,01$
-	+	$-1,46 \pm 0,20$	$-0,33 \pm 0,01$
Teórico ^b		0,54	-0,75

Espécie E^c

$(\partial p_x / \partial Q_3)$	$(\partial p_x / \partial Q_4)$	$(\partial p_x / \partial S_3)_o$	$(\partial p_x / \partial S_4)_o$
Campo A			
+	+	$1,49 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,00$
-	-	$-1,42 \pm 0,07$	$-0,21 \pm 0,00$
+	-	$1,66 \pm 0,07$	$-0,18 \pm 0,00$
-	+	$-1,59 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,00$
Campo B			
+	+	$-0,59 \pm 0,02$	$-0,93 \pm 0,05$
-	-	$0,66 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,05$
+	-	$-0,13 \pm 0,02$	$-1,13 \pm 0,05$
-	+	$0,20 \pm 0,02$	$1,09 \pm 0,05$
Teórico ^b		-1,22	-0,38

TABELA (VIII.7) (continuação)

- a) Veja observação (a), tab. (VI.2).
- b) Veja observação (a), tab. (VIII.6).
- c) Os valores das derivadas $(\partial p_y / \partial Q_5)$ e $(\partial p_y / \partial Q_6)$ são respectivamente iguais aos das derivadas $(\partial p_x / \partial Q_3)$ e $(\partial p_x / \partial Q_4)$. Analogamente ocorre para as derivadas $(\partial p_y / \partial S_5)_0$ e $(\partial p_y / \partial S_6)_0$.

FIGURA (VIII.1)

O sistema de coordenadas cartesianas
para a molécula PF_3

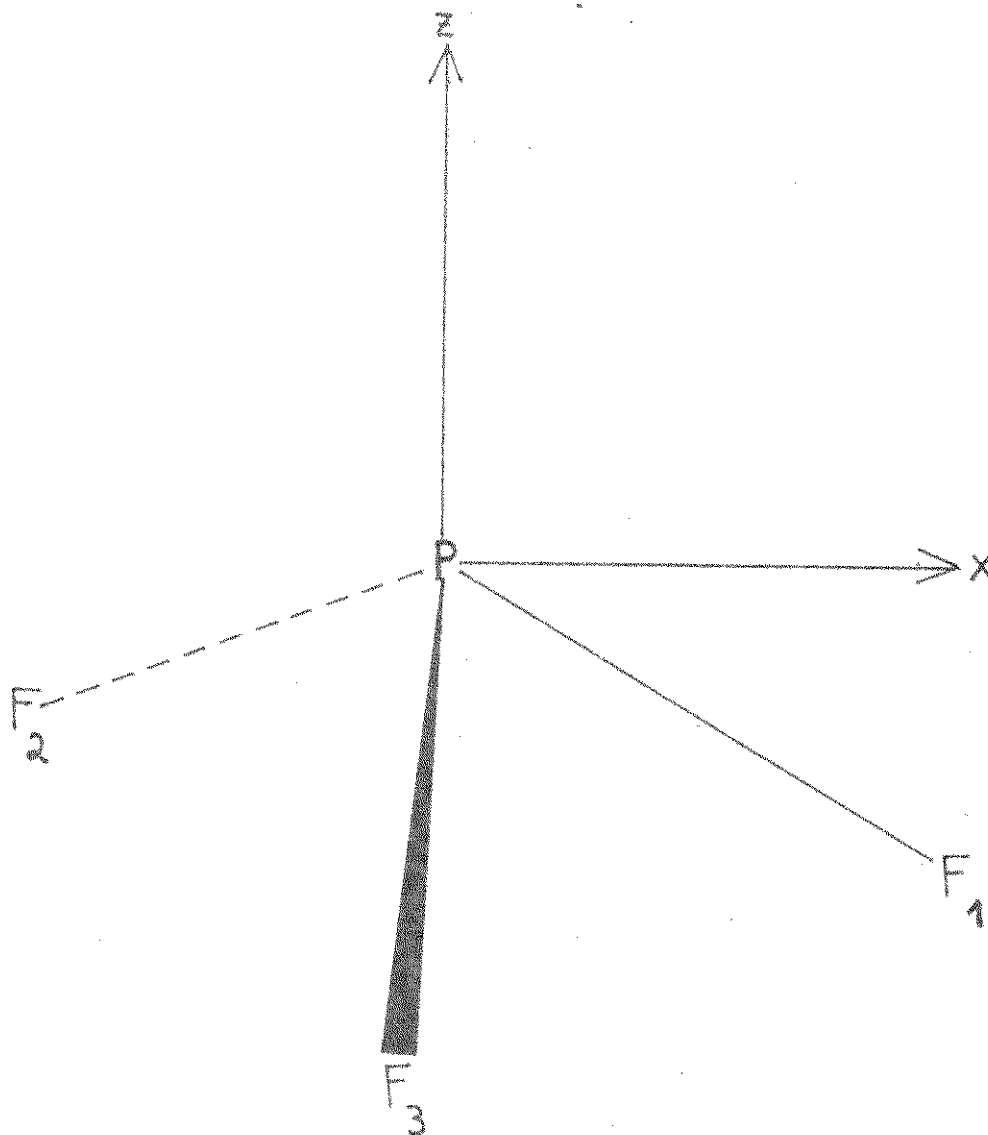


FIGURA (VIII.2)

Gráfico de ξ_P^2 em função de ξ_F^2 para a molécula PF_3

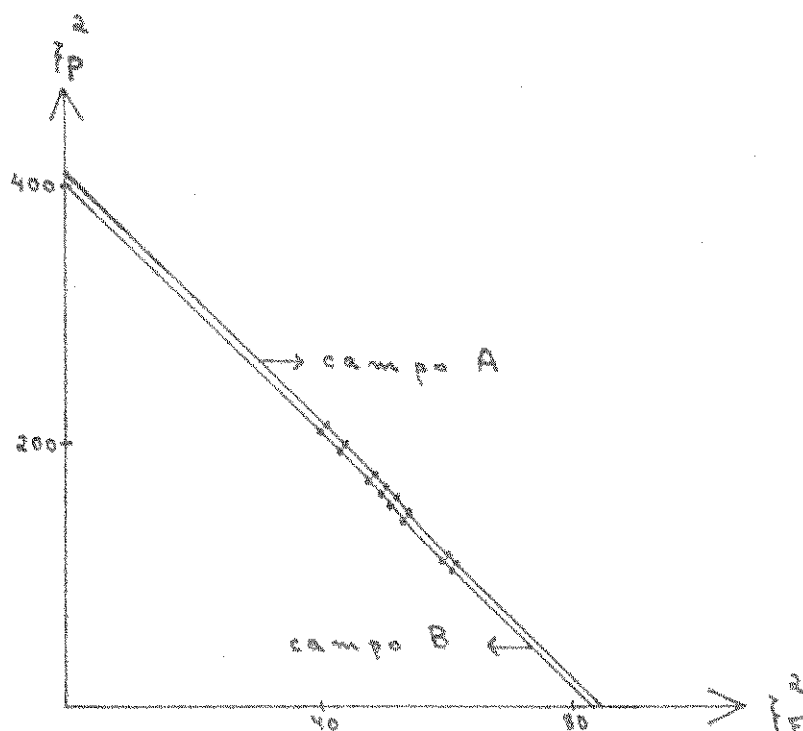
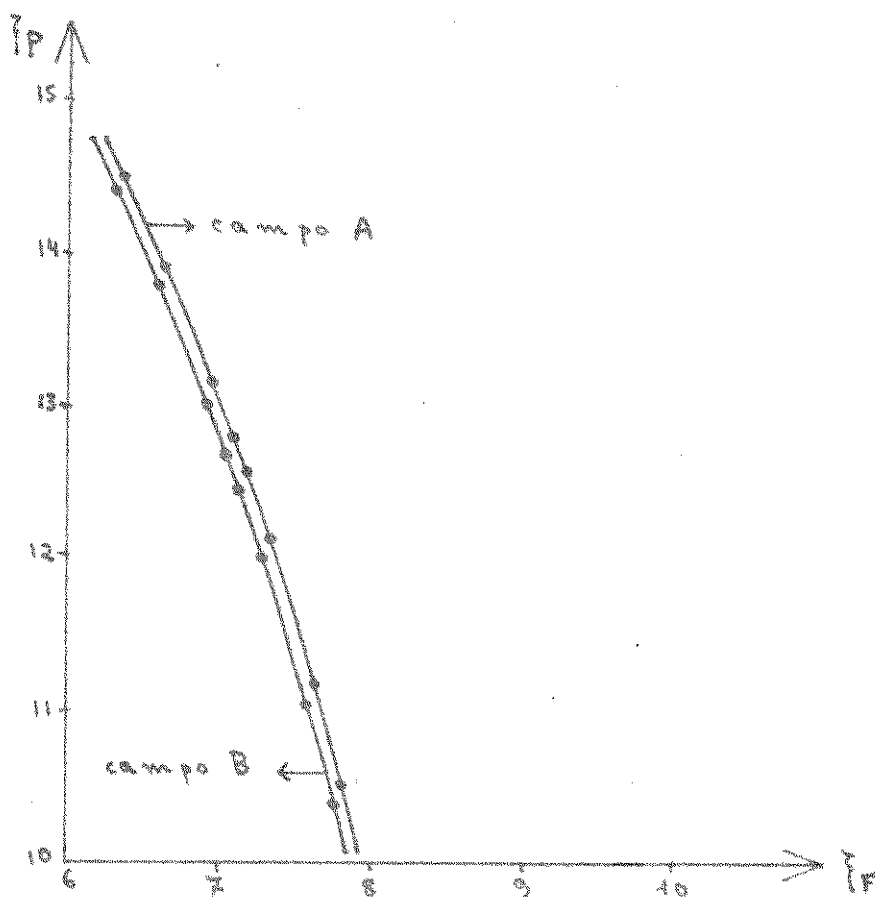


FIGURA (VIII.3)

Gráfico de ξ_P em função de ξ_F para a molécula PF_3



IX. CONCLUSÕES E PLANOS FUTUROS

A utilidade dos tensores polares fica evidenciada nas informações sobre estrutura eletrônica molecular que a interpretação dos valores numéricos de seus elementos produz. Suas propriedades nos conduzem a uma série de consequências interessantes, como as eqs. (I.8) e (III.33). Talvez, a característica mais fundamental e relevante dos tensores polares seja o fato que a correção rotacional em coordenadas cartesianas apresenta valores bem definidos e únicos, além de poder ser calculada de um modo extremamente simples e seguro. Por sua vez, esta correção rotacional nos permite calcular valores para correções rotacionais em coordenadas internas e de simetria. Uma vez familiarizados com este último cálculo, ele também se torna simples e seguro. Obtemos então valores para estas últimas correções rotacionais que encerram grande credibilidade, o que nos permite, inclusive, corrigir com bastante confiança valores encontrados na literatura. Não seria demais, portanto, afirmar que o cálculo das derivadas vibracionais puras, cuja serventia na resolução dos problemas vibracionais já foi amplamente comprovada, é uma das utilidades dos tensores polares.

A possibilidade de que as cargas efetivas, em alguns casos, sejam transferíveis, encerra grandes potencialidades, conforme frisou King³. Esta possibilidade transforma a carga efetiva numa propriedade vibracional de cada ligação em si, independentemente do resto da molécula. King encontrou esta transferibilidade para a carga efetiva do hidrogênio, para a série de hidrocarbonetos CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 e C_2H_4 e também nos halogenetos de metila CH_3X , onde $\text{X} = \text{Cl}$, Br e I . No primeiro caso, ξ_{H} varia entre 0,16 e 0,18 e. Considerações quanto ao erro experimental indicam que ξ_{H} é transferível para estes hidrocarbonetos. No segundo caso, o valor obtido foi $\xi_{\text{H}} = 0,13$ e, algo inferior ao valor calculado para os hidrocarbonetos.

No mesmo trabalho³, porém, constam os valores 0,33 e 0,37 e para ξ_H nas moléculas C_2H_2 e HCN respectivamente, enquanto que Person² obteve $\xi_H = 0,21$ e na molécula H_2CO . Isto indica que, embora as incertezas experimentais possam ser grandes, provavelmente a carga efetiva do hidrogênio não é transferível de um modo geral. No cap. VI, mostramos que as cargas efetivas do cloro e do flúor são transferíveis, dentro do erro experimental, para as moléculas X_2CY ($X = F, Cl$; $Y = O, S$). Mostramos também, porém, que as cargas efetivas dos átomos de oxigênio, enxofre e carbono não parecem transferíveis.

Entretanto, a propriedade de transferibilidade não é essencial para que as cargas efetivas se tornem grandezas realmente úteis na interpretação das intensidades infra-vermelhas. Ela pode ser substituída, sem prejuízo nenhum para a serventia destas grandezas, por equações empíricas que relacionem as cargas efetivas dos diferentes átomos de uma molécula com as cargas efetivas dos átomos de outras moléculas. A existência de equações deste tipo foi por nós demonstrada, dentro do erro experimental, para as quatro moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS e Cl_2CS (cap. VI). A relação que indicamos haver entre as cargas efetivas referentes aos átomos destas quatro moléculas nos permitiu, por sua vez, afirmar que existe uma equação interligando suas respectivas somas de intensidades. Podemos imaginar que equações semelhantes ocorram também em outros grupos de moléculas. De fato, Person e copesquisadores aplicaram uma equação parecida para interrelacionar somas de intensidades de derivados halogenados do metano. Embora a incerteza experimental seja grande, a equação demonstra ser adequada ao sistema³². Outra utilidade potencial da existência de tais regras empíricas talvez esteja na identificação de átomos em moléculas.

PLANOS FUTUROS

Utilizando equações análogas às encontradas no cap. VI, as cargas efetivas e os tensores polares relativos à molécula Br_2CS foram por nós estimados, a partir dos dados referentes às moléculas F_2CO , Br_2CO e F_2CS^{22} . Como já frisamos no cap. VI, os dados relativos à molécula Br_2CO merecem, porém, uma revisão. Provavelmente, a diferença de 11 km mol^{-1} entre as somas de intensidades experimental e obtida através da eq. (I.8), que corresponde a mais de 2% do valor experimental, pode ser atribuída a imprecisões aritméticas durante a normalização $\underline{L} \underline{L}^T = \underline{G}$. Esta afirmação, porém, precisa ser comprovada. Todavia, não acreditamos que os valores anteriormente relatados venham a sofrer modificações sensíveis.

Temos em vista uma pesquisa que pretende investigar, no grupo formado pelas moléculas PH_3 , NH_3 , NF_3 e PF_3 , a existência de regras empíricas semelhantes às encontradas no cap. VI. Poderemos, quiçá, obter uma equação interrelacionando somas de intensidades. Estas moléculas apresentam tantos átomos quantos as do grupo X_2CY , mas têm configuração espacial. O estudo da molécula PF_3 já foi efetuado (cap. VIII). Para NF_3 , dois campos de forças são matematicamente possíveis^{33,34}, como ocorre para PF_3 . Uma aplicação do método dos tensores polares aos dados experimentais publicados nas citadas referências produziu somas de intensidades, em ambos os campos, extremamente próximas do valor experimental (diferenças menores de 1 km mol^{-1}). Os dados experimentais relativos às moléculas PH_3 e NH_3 foram divulgados na ref. (35). Através deles, tensores polares e cargas efetivas para estas duas moléculas já foram por nós calculados. Comparações entre os resultados obtidos para estas quatro moléculas já foram iniciadas, porém ainda não pudemos estabelecer correlações claras.

Uma de nossas metas a prazo médio é o estudo da relação exis-

tente entre a carga efetiva e grandezas químicas tais como eletro-negatividade e polarizabilidade. Para tal investigação, faz-se ne-cessário acumular quantidade suficiente de dados, provenientes de várias moléculas. Note-se, por exemplo, que nas moléculas estuda-das no cap. VI a carga efetiva do flúor é em torno de 0,19 e maior que a do cloro, enquanto que a substituição do flúor pelo cloro a-baixa a carga efetiva do oxigênio e do enxôfre em 0,13 e. Também, a tab. (VI.4) indica que a carga efetiva do carbono aumenta quando átomos mais eletronegativos são a ele ligados.

Para esta última pesquisa, usaremos os dados existentes na bi-bliografia e valores por nós calculados. Já obtivemos, por exemplo, os valores relativos às moléculas planares BF_3 e BCl_3 . Estas molé-culas já foram bem investigadas, sendo inclusive conhecidos os si-nais corretos de suas derivadas $\partial p_O / \partial Q_i$ ^{36,37}. Os resultados de nos-sos cálculos já foram relatados³⁸. Outras moléculas estudadas fo-ram alguns derivados halogenados do etileno ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ cis, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ cis e $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ vic). A molécula $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ vic despertou nosso interesse por sua planaridade e semelhança com F_2CO (basta substituir o oxi-gênio pelo grupo CH_2). Os dados experimentais relativos a elas po-dem ser encontrados nas refs. (39) e (40), onde inclusive são forne-cidos valores referentes a derivados obtidos por substituição iso-tópica. Isto nos permite calcular de modo indireto as cargas efe-tivas, através da eq. (I.8) (ver propriedade 7.B das cargas efeti-vas, cap. I). Além disto, um estudo teórico, pelo método CNDO/2, já foi realizado para estas moléculas⁴¹, indicando inclusive quais os sinais mais prováveis para as derivadas $\partial p_O / \partial Q_i$. Contudo, nossa análise numérica da molécula $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ vic, em termos de tensores po-lares, não está ainda completa.

Outra pesquisa interessante seria o estudo da viabilidade e da utilidade de uma regra de soma F, análoga à eq. (I.8), mas baseada

na equação $\underline{L}^T \underline{F} \underline{L} = \underline{A}^{16}$, ao invés que na equação $\underline{L} \underline{L}^T = \underline{G}$. Finalmente, além da carga efetiva, duas outras grandezas invariantes existem para os tensores polares. São elas a anisotropia e o traço do tensor polar atômico. Estas grandezas são, já faz tempo, aplicadas em espectroscopia Raman para o tensor polarizabilidade. Newton e Person⁴² mostraram que a carga efetiva pode ser escrita em termos destas duas grandezas. O cálculo destas quantidades, nas moléculas cujos tensores polares conhecemos, talvez nos proporcione maiores informações quanto às suas estruturas eletrônicas.

APÊNDICE

O PROGRAMA PARA COMPUTADOR E SUA UTILIZAÇÃO

O programa por nós construído subdivide-se em três subprogramas e três subrotinas. O subprograma I trata da parte vibracional do tensor polar. Ele lê as matrizes relacionadas com o problema, ou seja, $\underline{B}$, $\underline{U}$, $\underline{P}_S$ ou $\underline{L}^{-1}$ e $\underline{P}_Q$ e executa todos os cálculos envolvidos na obtenção desta parte do tensor polar (cap. III). O subprograma II refere-se à parte rotacional do tensor polar. Por isto, ele lê o número de átomos da molécula, as massas atômicas, a geometria e o momento dipolar molecular no equilíbrio. O subprograma III calcula o tensor polar molecular, efetua as rotações dos tensores polares atômicos e calcula $\underline{P}_Q$ a partir de $\underline{P}_X$ (eq. III.31a). Ele escreve também todas as matrizes necessárias para o cálculo, conforme o método do cap. IV, das derivadas do momento dipolar vibracionais puras e das respectivas correções rotacionais.

A subrotina PRMAT efetua o produto entre duas matrizes. Quando é chamada, devem ser para ela transferidos os elementos das matrizes que desejamos multiplicar, o número de linhas e colunas de cada uma destas matrizes e um número de controle a que chamaremos IND. Quando $IND = 0$, a multiplicação matricial é efetuada do modo normal. Quando $IND \neq 0$, a multiplicação matricial é efetuada com os módulos dos elementos das matrizes fatores.

A subrotina CEMAS calcula o centro de massa da molécula, a massa molecular e as coordenadas cartesianas dos núcleos em relação a um sistema de eixos centrado no centro de massa. A ela devem ser transferidos os valores correspondentes às coordenadas cartesianas dos núcleos em relação a um sistema de eixos ortogonais qualquer, as massas atômicas e o número de átomos da molécula. As coordenadas nucleares relativas ao centro de massa por ela fornecidas, re-

ferem-se a um sistema de eixos paralelos aos que correspondem às coordenadas transferidas para a subrotina.

A subrotina AMOIN calcula os momentos de inércia da molécula em relação a um sistema de eixos ortogonais dado. Para ela, devem ser transferidos os valores das coordenadas cartesianas dos núcleos, as massas atômicas e o número de átomos na molécula.

SUBPROGRAMA I

Este subprograma obedece aos números de controle NB e NH. É também influenciado pelos controles IND, ND e NG, estes dois últimos só no caso de NB = 4.

Quando NB é menor que 2, o subprograma I não é utilizado. Quando NB = 2, é apenas efetuada a leitura das matrizes B e U (nesta ordem), o produto U x B e a retirada das linhas nulas da matriz produto. As linhas nulas correspondem às coordenadas de simetria redundantes. O subprograma imprime as matrizes B, U e U B. A matriz U B é impressa antes que as linhas nulas sejam retiradas, de forma que se pode facilmente identificar qual ou quais são as linhas nulas. Este subprograma, com NB = 2, pode ser utilizado para calcular qualquer produto entre duas matrizes.

O controle NH atua justamente nesta parte inicial do subprograma. Ele permite que os elementos da matriz U sejam fornecidos sem anterior normalização. Quando desejamos que o programa normalize U, antes de multiplicá-la por B, fazemos NH = 0. Quando desejamos que a matriz U seja diretamente multiplicada por B, fazemos NH ≠ 0.

O uso de NB = 2 não se restringe ao caso em que utilizamos o programa somente para calcular o produto entre duas matrizes. Este deve ser o valor de NB quando, por exemplo, estamos interessados apenas em calcular a correção rotacional nas derivadas $\partial p_0 / \partial S_1$. Para tanto, o subprograma III necessita das matrizes B e U B, para

calcular respectivamente $\underline{B}$ ($R \ E \ F$) e $\underline{U} \underline{B}$ ($R \ E \ F$), mas a parte vibracional do tensor polar é completamente desnecessária.

Usamos $NB = 3$ quando desejamos fornecer ao programa as derivadas $\partial p_O / \partial S_1$ diretamente. Este caso ocorre, por exemplo, quando conhecemos os valores destas derivadas por meio de cálculos teóricos mecânico quânticos e desejamos calcular o tensor polar correspondente. Quando $NB = 3$, além de ler $\underline{B}$ e $\underline{U}$, o subprograma lê também a matriz $\underline{P}_S$ e multiplica esta matriz pela matriz $\underline{U} \underline{B}$. O número de colunas de $\underline{P}_S$ deverá ser igual ao número de linhas de $\underline{U} \underline{B}$ e não deverão ser incluídas em $\underline{P}_S$ coordenadas redundantes, porque as linhas nulas de $\underline{U} \underline{B}$ são retiradas logo após a efetuação do produto $\underline{U} \underline{B}$. A matriz $\underline{P}_S$ deve conter no máximo $3n - 6$ (ou $3n - 5$ em moléculas lineares) colunas, mas pode conter um número menor de colunas, no caso em que uma ou mais coordenadas de simetria não modifica o momento dipolar. Deve-se sublinhar que os elementos da matriz $\underline{P}_S$ não são vibracionais puros. Por isto, quando calculamos por meios mecânico quânticos os valores de $(\partial p_O / \partial S_1)_O$, a correção rotacional deverá ser somada aos valores destas derivadas, antes de fornecê-los ao programa. Com $NB = 3$, este subprograma imprime as matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$, $\underline{U} \underline{B}$, $\underline{P}_S$ e a parte vibracional do tensor polar, $\underline{P}_{XV}$.

Utiliza-se $NB = 4$ sempre que as matrizes $\underline{P}_Q$ e $\underline{L}^{-1}$ são fornecidas ao programa. São então lidas as matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$, $\underline{L}^{-1}$ e $\underline{P}_Q$. Como nos outros casos, as linhas nulas de $\underline{U} \underline{B}$ são retiradas assim que este produto é efetuado. A matriz $\underline{P}_Q$ deverá, obrigatoriamente, apresentar sempre $3n - 6$ (ou $3n - 5$ em moléculas lineares) colunas, incluindo-se portanto tantas colunas nulas quantas as coordenadas normais que não modificam o momento dipolar, caso existam. A matriz $\underline{L}^{-1}$ deverá ser uma matriz quadrada de ordem $3n - 6$ (ou $3n - 5$ em moléculas lineares), o que significa que $\underline{U} \underline{B}$ deverá, obrigatoriamente, conter $3n - 6$ (ou $3n - 5$ em moléculas lineares) linhas não nulas.

Com $NB = 4$ este subprograma, após efetuar o produto $\underline{U} \underline{B}$ e retirar as linhas nulas, multiplica $\underline{P}_Q$ por $\underline{L}^{-1}$, obtendo $\underline{P}_S$. Em seguida multiplica $\underline{L}^{-1}$ por $\underline{U} \underline{B}$, obtendo a matriz $\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}$. Esta última é então transposta e cada linha é dividida pela massa do correspondente átomo, obtendo-se assim a matriz $\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T$. É efetuado o produto $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) [\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T]$, devendo-se teoricamente obter como resultado uma matriz unitária de ordem $3n - 6$ (ou $3n - 5$ em moléculas lineares) (eq. III.27a). O subprograma calcula também a parte vibracional do tensor polar, efetuando o produto $\underline{P}_Q (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})$.

Nestas condições, o subprograma imprime as matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$, $\underline{U} \underline{B}$, $\underline{L}^{-1}$, $\underline{P}_S$, $\underline{P}_Q$, $\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}$, $\underline{P}_{XV}$, $(\underline{P}_A)$, $\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T$ e $(\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) [\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T]$. As matrizes são impressas nesta ordem e as últimas três só serão calculadas e impressas se ND não é negativo. Isto deve-se ao fato de que as últimas duas matrizes dependem das massas atômicas, que são lidas no subprograma II, controlado pelo indicador ND . Após imprimir a parte vibracional do tensor polar, $\underline{P}_{XV}$, o subprograma I recorre ao segundo subprograma. Lê então o número de átomos na molécula e as massas atômicas, imprime estas [matriz $(\underline{P}_A)$] e retorna ao subprograma I, onde calcula as duas matrizes restantes. Quando ND é negativo o subprograma II não é utilizado, portanto as massas atômicas não são lidas. Nesta situação, após imprimir $\underline{P}_{XV}$ o programa abandona o subprograma I, dirigindo-se ao subprograma III.

O valor atribuído ao controle NG não tem nenhuma influência em todo o programa, quando $NB \neq 4$. Quando $NB = 4$, NG age nos subprogramas I e III. Sua utilidade é permitir o cálculo de $\underline{P}_Q$ a partir de um tensor polar dado, $\underline{P}_X$. Tal cálculo é efetuado no subprograma III e necessita dos valores dos elementos da matriz $\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T$, calculada no subprograma I. Como se deseja utilizar um tensor polar dado, que será lido no subprograma III, a matriz $\underline{P}_Q$ não deverá ser lida pelo subprograma I, bem como não deverão ser calculadas as

matrizes $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_{XV}$. Utiliza-se $NG = 0$ sempre que desejamos seja lida a matriz $\underline{P}_Q$ e sejam impressas as matrizes $\underline{P}_S$, $\underline{P}_Q$ e $\underline{P}_{XV}$. Utiliza-se $NG \neq 0$ quando queremos que sejam lidas as matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$ e $\underline{L}^{-1}$ apenas. Neste caso, $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_{XV}$ não serão calculadas e $\underline{P}_S$, $\underline{P}_Q$ e $\underline{P}_{XV}$ não aparecerão na resposta.

Por meio de sua ação sobre a subrotina PRMAT, o indicador IND influi nos produtos (1), (2), (3) e (4) abaixo relacionados. O valor referente ao indicador IND, fornecido no cartão de controle lido pelo programa, não afeta o produto (5). Isto porque o subprograma atribui sempre valor zero a este indicador quando tal produto é efetuado, independentemente do valor real de IND. O produto (6) não é efetuado pela subrotina PRMAT mas sim pelo próprio programa, sempre segundo o modo normal de multiplicação matricial. O produto (7) é afetado pelo valor de IND de um modo especial, que explicaremos depois.

$$(1) \underline{P}_S (\underline{U} \underline{B}) = \underline{P}_{XV} \quad (NB = 3)$$

$$(2) \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} = \underline{P}_S \quad (NB = 4)$$

$$(3) \underline{L}^{-1} (\underline{U} \underline{B}) = \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} \quad (NB = 4)$$

$$(4) \underline{P}_Q (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) = \underline{P}_{XV} \quad (NB = 4)$$

$$(5) \underline{U} \underline{B} = \underline{U} \underline{B} \quad (NB = 2, 3 \text{ e } 4)$$

$$(6) \underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T = |\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T| \quad (NB = 4)$$

$$(7) (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) |\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T| = \\ = \{ (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}) |\underline{M}^{-1} (\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B})^T| \} \quad (NB = 4)$$

Como já afirmamos, a subrotina PRMAT distingue apenas dois conjuntos de valores de IND: se $IND = 0$ as duas matrizes são multiplicadas normalmente e se $IND \neq 0$ são multiplicadas entre si duas matrizes cujos elementos são, respectivamente, os módulos dos elementos das matrizes fornecidas. Portanto, qualquer valor de IND diferente de zero, positivo ou negativo que seja, produz exatamente o

mesmo efeito na subrotina PRMAT.

Por isto, quando $NB \neq 4$, se desejamos calcular propagações dos erros podemos usar para IND qualquer valor inteiro não nulo, positivo ou negativo. Quando $NB = 4$, porém, valores positivos de IND tem significado diferente de valores negativos.

Sendo $NB = 4$, IND positivo significa que as matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$ e $\underline{L}^{-1}$ serão fornecidas ao programa contendo os valores exatos de seus respectivos elementos, enquanto que os valores fornecidos para os elementos da matriz $\underline{P}_Q$ serão os desvios máximos dos respectivos elementos. Nesta situação, o subprograma atribuirá valor zero ao indicador IND quando efetuar os produtos (3) e (7), além de assim agir também em relação ao produto (5). Um valor positivo de IND agirá portanto só sobre os produtos (2) e (4), se $NB = 4$. Esta ação será no sentido de que estas multiplicações sejam efetuadas entre matrizes cujos elementos serão os módulos dos respectivos elementos das matrizes fatores. Isto significa que os elementos de $\underline{L}^{-1}$ e $\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}$ serão exatos e que os produtos (2) e (4) serão efetuados entre os módulos dos elementos de $\underline{P}_Q$ (desvios) e os de $\underline{L}^{-1}$ ou $\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}$, respectivamente. As matrizes $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_{XV}$ assim obtidas serão formadas por elementos positivos, cujos valores numéricos serão os desvios máximos dos respectivos elementos médios das matrizes. Estes desvios serão devidos unicamente à incerteza nos elementos de $\underline{P}_Q$, admitindo-se ausência de incerteza nos elementos das matrizes $\underline{L}^{-1}$, $\underline{U}$ e $\underline{B}$.

Se $NB = 4$ e $IND < 0$, IND age nos produtos (2), (3), (4) e (7). Sua ação em (7) será vista posteriormente. Sua ação em (2), (3) e (4) é análoga a sua ação em (2) e (4) quando $IND > 0$. Com estes controles, devem ser fornecidos ao programa os valores exatos dos elementos das matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$ e $\underline{P}_Q$ e os desvios máximos dos elementos de $\underline{L}^{-1}$. As matrizes $\underline{P}_S$, $\underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B}$ e $\underline{P}_{XV}$, impressas pelo subprogra-

ma, contêm então os desvios máximos de seus respectivos elementos, devidos exclusivamente às incertezas nos elementos de L^{-1} .

Embora o produto (6) não seja afetado por IND, quando $IND = 0$ ou $IND > 0$ os elementos da matriz produto serão exatos e quando $IND < 0$ seus elementos serão os desvios máximos dos respectivos elementos da matriz. Isto se deve ao fato que os elementos de M^{-1} são sempre todos positivos e que os elementos de $L^{-1} U B$ são exatos quando $IND = 0$ ou $IND > 0$ e são desvios máximos positivos quando $IND < 0$.

Pelo que foi exposto, percebe-se que não existe a possibilidade de propagar simultaneamente as incertezas em P_Q e L^{-1} para P_S e P_{XV} (eq. V.6). Para que isto fosse possível, o programa deveria ter a capacidade de ler, memorizar e trabalhar com duas matrizes P_Q , uma contendo os valores exatos de seus elementos, enquanto que os elementos da outra seriam os respectivos desvios. Além disto, a mesma capacidade deveria apresentar em relação à matriz L^{-1} , onde também duas matrizes deveriam ser lidas, armazenadas e elaboradas. Esta necessidade pode ser verificada se examinarmos a eq. (V.6). Esta mesma equação aproximada, porém, mostra que os desvios máximos totais em P_S e P_{XV} , produzidos conjuntamente pelas incertezas em P_Q e L^{-1} , podem ser calculados somando-se respectivamente os desvios em P_S e P_{XV} obtidos com $IND > 0$ e $IND < 0$. Nas condições de validade da eq. (V.6), para se calcular os valores médios e os desvios máximos totais dos elementos de P_S e P_{XV} , será necessário passar o programa três vezes, usando respectivamente $IND = 0$, $IND > 0$ e $IND < 0$.

Por motivo semelhante ao exposto no parágrafo anterior, quando $NB=4$ e $IND < 0$ o produto (7) não é efetuado, porque os elementos da matriz produto não seriam os valores dos desvios máximos propagados a esta matriz pelas incertezas dos elementos de L^{-1} . A influência

de IND sobre o produto (7) consiste portanto em que ele seja executado, com $IND = 0$, sempre que $IND = 0$ ou $IND > 0$ no cartão de controle; em que ele não seja executado, e portanto também não seja impressa a matriz produto, quando $IND < 0$.

Quando $NB = 3$, IND só influi no produto (1), que será efetuado de modo normal se $IND = 0$, ou entre os módulos dos elementos das duas matrizes se $IND \neq 0$. Neste último caso, o resultado será uma matriz P_{XV} cujos elementos serão os desvios máximos dos respectivos elementos desta matriz, devidos exclusivamente às incertezas nos elementos de P_S . Nestas condições, certamente a matriz P_S fornecida ao programa deverá conter os desvios máximos de seus respectivos elementos.

Quando $NB = 2$, IND não tem nenhuma influência no subprograma I, porque a única multiplicação efetuada é o produto (5). Este produto sempre é efetuado com $IND = 0$ automaticamente, porque as incertezas nos valores dos elementos das matrizes U e B são desprezíveis frente às incertezas em P_Q , L^{-1} e P_S .

SUBPROGRAMA II

Este subprograma obedece ao número de controle ND, sendo influenciado por IND quando $ND = 1$ ou $ND = 2$.

Se $ND < 0$ o subprograma não é utilizado. Quando $ND = 0$, é efetuada a leitura do número de átomos na molécula, das massas atômicas e das coordenadas cartesianas dos núcleos. Estas últimas devem ser fornecidas em função de um sistema de três eixos ortogonais centrado num ponto qualquer do espaço, mas cujos eixos são paralelos aos eixos principais de inércia da molécula. O subprograma calcula as coordenadas do centro de massa da molécula, em relação ao sistema de eixos a que se referem as coordenadas cartesianas fornecidas. Em seguida, corrige todas as coordenadas cartesianas para

um novo sistema centrado no centro de massa, cujos eixos são paralelos aos do sistema antigo. Calcula também os momentos de inércia moleculares em relação a estes novos eixos e, utilizando as massas atômicas, estes momentos de inércia e as novas coordenadas atômicas, calcula a matriz β .

Com $ND = 0$, o subprograma imprime as matrizes: (PA) (se já não foi impressa pelo subprograma I), X (coordenadas cartesianas lidas pelo subprograma), $(C \ C \ M)$ (coordenadas do centro de massa), Y (coordenadas cartesianas centradas no centro de massa), $(A \ M \ I)$ (momentos de inércia) e β . Utiliza-se $ND \leq 0$ sempre que o momento dipolar da molécula em equilíbrio é nulo, o que implica em que a parte rotacional do tensor polar seja nula, assim como todas as correções rotacionais. Usa-se $ND \leq 0$ também quando deseja-se ler no subprograma III um tensor polar (não apenas a parte vibracional dele) e não estamos interessados em calcular a parte rotacional deste tensor polar ou as correções rotacionais.

Quando ND é um inteiro positivo, o subprograma executa tudo o que seria feito com $ND = 0$ e além disto lê as três componentes do momento dipolar da molécula no equilíbrio, calcula a matriz P_0 e efetua o produto $P_0 \times \beta = P_{XR}$, obtendo assim a parte rotacional do tensor polar. Além das matrizes impressas quando $ND = 0$, com ND positivo serão impressas também as matrizes $(D \ M)$ (as três componentes do momento dipolo), P_0 e P_{XR} . Usa-se para ND um inteiro positivo quando deseja-se calcular a parte rotacional do tensor polar. Embora o subprograma II não distinga entre si valores de ND positivos, tal distinção ocorre no subprograma III.

O controle IND age no único produto matricial existente no subprograma II, acessível apenas quando ND é positivo. Naturalmente, quando $IND = 0$ a multiplicação é executada normalmente e quando $IND \neq 0$ são multiplicadas duas matrizes formadas pelos módulos dos

elementos das matrizes $\underline{P}_\rho$ e $\underline{\beta}$, respectivamente. Nesta última situação, fornece-se ao programa não os valores médios das componentes do momento dipolar, mas sim os desvios máximos destes valores. A matriz $\underline{P}_\rho$ será então construída da mesma forma usada quando $IND = 0$, mas conterá os desvios máximos dos elementos de $\underline{P}_\rho$.

Os elementos desta matriz $\underline{P}_\rho$, obtida com $IND \neq 0$, deverão certamente ser positivos. Por simplicidade, nosso programa calcula e imprime a matriz de um modo que elementos negativos podem aparecer na resposta. Isto não nos deve preocupar, porque o produto $\underline{P}_\rho \times \underline{\beta}$ é efetuado entre os módulos dos elementos das respectivas matrizes. Os elementos da matriz produto $\underline{P}_{XR} = \underline{P}_\rho \times \underline{\beta}$ serão portanto todos positivos quando $IND \neq 0$ e representarão os valores dos desvios máximos dos respectivos valores médios dos elementos de $\underline{P}_{XR}$. Estes desvios, causados pelas incertezas nos valores das componentes do momento dipolar, são às vezes desprezíveis quando comparados com os desvios produzidos em $\underline{P}_{XV}$ pelas incertezas nos valores das intensidades. Nestes casos, usa-se $IND \neq 0$ e $ND = 0$ ou $ND < 0$, de acordo com as necessidades do problema em questão.

Novamente, incertezas em dados geométricos são consideradas desprezíveis em relação às incertezas no momento dipolar e suas derivadas, motivo porque os elementos da matriz $\underline{\beta}$ são sempre considerados exatos.

SUBPROGRAMA III

Obedece ao controle NF. É influenciado pelos controles NB, ND, NG e IND.

Se NF é um valor negativo, o subprograma III não é utilizado. Usa-se $NF = 0$ sempre que não são necessárias rotações dos tensores polares atômicos e também desnecessárias são as matrizes $(R \ E \ F)$, $\underline{B}$ $(R \ E \ F)$ e $\underline{U} \ \underline{B}$ $(R \ E \ F)$. Isto ocorre, por exemplo, em moléculas

lineares e sempre que desejamos apenas obter o tensor polar da molécula.

Quando $NF = 0$, o subprograma inicialmente verifica se deve ou não ler uma matriz. Se $NB < 3$ ou se $NB = 4$ e $NG \neq 0$, a matriz será lida. Se $NB = 3$ ou $NB = 4$ e $NG = 0$, a matriz não será lida. No primeiro caso, podemos fornecer uma matriz nula ao programa, quando não desejamos tal leitura. Isto ocorre, por exemplo, quando queremos calcular somente a parte rotacional do tensor polar e as correções rotacionais das derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$. Neste caso, usamos $NB = 2$ e $ND = 1$, mas não desejamos que seja lida uma matriz no subprograma III.

A matriz lida deverá ser um tensor polar molecular, ou apenas a parte vibracional deste. Não existe a possibilidade de ser lida a parte rotacional do tensor polar.

A matriz lida será considerada pelo subprograma uma matriz $\underline{P}_{XV}$ somente quando $ND = 1$. Neste caso, a matriz $\underline{P}_{XR}$, obtida no subprograma II, será somada à matriz lida, obtendo-se então $\underline{P}_X$. Se $ND \neq 1$, a matriz lida será igualada a $\underline{P}_X$. Este último caso engloba as possibilidades $ND = 0$ e $ND < 0$, em que a matriz $\underline{P}_{XR}$ não é calculada pelo programa II, e a possibilidade $ND > 1$.

Quando ND é um inteiro positivo maior do que 1, a parte rotacional do tensor polar é calculada no subprograma II, mas não é somada à matriz lida. Isto será utilizado, por exemplo, quando a partir de um tensor polar dado (que pode ter sido calculado por meios mecânico quânticos), desejamos conhecer as derivadas $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ e as correções rotacionais destas. Usa-se então $NB = 2$ e $ND > 1$. Isto nos permite calcular $(\partial p_\sigma / \partial S_i)_0$ e $CR(\sigma, S_i)$ através do conhecimento das matrizes $\underline{B}$, $\underline{U}$, $\underline{P}_{XR}$ e $\underline{P}_X$, sendo portanto necessárias as massas atômicas, as coordenadas cartesianas nucleares e o momento dipolar da molécula no equilíbrio.

Lê-se uma matriz no subprograma III, sendo $ND = 0$, quando a molécula tem momento dipolar nulo ou quando não estamos interessados na parte rotacional do tensor polar (p.e., deseja-se apenas efetuar rotações em tensores polares atômicos). A possibilidade de leitura de uma matriz no subprograma III obedece ao critério de que não tenha sido calculada a matriz P_{XV} no subprograma I. Isto ocorre quando $NB < 3$ e quando $NB = 4$ e $NG \neq 0$. Neste último caso, a leitura é possibilitada para que, a partir de um tensor polar dado, possa ser calculada a matriz P_Q pelo subprograma III.

Com $NF = 0$, após ler ou não a matriz, o subprograma calcula os tensores polares atômicos em concordância com os controles NB e ND . Se $ND \neq 1$, $P_X = C$, onde C simboliza ou a matriz P_{XV} calculada pelo subprograma I, ou a matriz lida pelo subprograma III. Se $ND = 1$, $P_X = C + P_{XR}$, onde C tem o mesmo sentido anterior. Quando $NB < 3$, ou $NB = 4$, $NG \neq 0$ e a matriz lida é nula, $P_X = P_{XR}$ se $ND = 1$ e $P_X = 0$ se $ND \neq 1$.

Com $NF = 0$, se $NB = 4$ o subprograma calcula também a matriz P_Q a partir de P_X , por meio do produto $P_X \times [M^{-1} (L^{-1} U B)^T]$. Este é, aliás, o único ponto em que o indicador IND influencia o subprograma III. Se $NB = 4$ e $NG = 0$, se $IND > 0$ o produto é efetuado entre os módulos e se $IND < 0$ o produto não será efetuado, por motivos análogos aos anteriormente explicados. Se $NB = 4$ e $NG \neq 0$, $IND < 0$ significa que a matriz L^{-1} fornecida contém os desvios máximos dos respectivos elementos, enquanto que $IND > 0$ tem o mesmo significado para a matriz lida pelo subprograma III. Quando $NB = 4$ e $NG \neq 0$, portanto, seja com IND positivo como negativo a multiplicação é efetuada, sendo os elementos da matriz produto os desvios máximos dos respectivos elementos médios da matriz P_Q , provocados respectivamente pelas incertezas nos elementos do tensor polar (os elementos de L^{-1} são exatos) ou da matriz L^{-1} (elementos do tensor polar

exatos).

Se a matriz lida no subprograma III contiver desvios e usarmos $IND < 0$, a matriz P_Q obtida na citada multiplicação será falsa, não representando os desvios máximos nos elementos de P_Q , devidos simultaneamente às incertezas no tensor polar e em L^{-1} . Tal matriz falsa será impressa, porque o programa não pode saber se lhe foram fornecidos os valores médios dos elementos do tensor polar ou os seus desvios.

Quando $NF = 0$, de acordo com os valores dos indicadores NB , NG e IND , são impressas as matrizes: matriz lida, tensores polares atômicos sem rotação e P_Q obtida a partir de P_X .

Quando $NF = 1$, o subprograma III executa tudo o que faz com $NF = 0$. Além disto, para os átomos indicados, efetua a primeira etapa da rotação de seus respectivos tensores polares e das partes rotacionais deles. O modo de proceder para indicar ao subprograma quais os átomos a serem girados e as instruções relativas a cada uma destas rotações serão explicados na listagem do próprio subprograma. Esta primeira etapa da rotação corresponde a girar os eixos em relação aos quais medimos os deslocamentos do átomo, sem girar porém os eixos segundo os quais decompomos o vetor momento dipolar da molécula.

Além disto, se $NB > 1$, com $NF = 1$ o subprograma obtém a matriz $(R \ E \ F)$ e efetua os produtos

$$\underline{B} \times (R \ E \ F) = [\underline{B} \ (R \ E \ F)] \text{ e}$$

$$(\underline{U} \ \underline{B}) \times (R \ E \ F) = [(\underline{U} \ \underline{B}) \ (R \ E \ F)] .$$

Estes produtos são sempre executados com $IND = 0$, qualquer que seja o valor deste indicador no cartão de controle. Mais uma vez, isto se deve ao fato que desvios provenientes de incertezas geométricas são desprezíveis em relação a desvios provenientes de incertezas no momento dipolar e suas derivadas.

Queremos finalmente advertir que ND também tem influência sobre esta parte do subprograma, porque se $ND < 0$ não pode ser executada a rotação dos tensores atômicos. Isto se deve ao fato de que as coordenadas dos núcleos da molécula devem ser conhecidas para se efetuar tais rotações. Portanto, se $ND < 0$ e $NF > 0$, o programa será interrompido ao atingir este estágio e acusará erro. Com $NF = 1$, o subprograma III imprimirá as matrizes listadas para $NF = 0$, os tensores polares após a primeira etapa da rotação e a parte rotacional deles e, se $NB > 1$, também as matrizes $(R \ E \ F)$, $B \ (R \ E \ F)$ e $U \ B \ (R \ E \ F)$.

Usa-se $NF > 1$ quando queremos executar tudo o que o subprograma faz com $NF = 1$ e ainda calcular também a rotação completa dos tensores atômicos que já sofreram as respectivas primeiras etapas da rotação. A rotação completa consiste em decompor o vetor momento dipolar segundo os mesmos eixos em relação aos quais, para cada átomo, medem-se os deslocamentos nucleares após a primeira parte da rotação. Esta operação é executada sem que nenhuma nova informação precise ser lida e nenhum controle age sobre esta parte do subprograma, a não ser NF. Quando $NF > 1$, o subprograma imprimirá as matrizes listadas para $NF = 1$ e, além disto, também os tensores atômicos com rotação completa.

As informações práticas para o uso do programa, tais como as instruções para o fornecimento dos dados de entrada, são comentadas em sua própria listagem. Esta, será apresentada a seguir.

PROGRAMA TEMPO

FEITO EM FEVEREIRO DE 1975 POR A. B. M. S. BASSI
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
CAMPINAS, ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL.

DESCRIÇÃO GERAL DOS SUBPROGRAMAS

SUBPROGRAMA 1

ESTE PROGRAMA LE A MATRIZ B, QUE TRANSFORMA AS $3N$ COORDENADAS CARTESIANAS EM $(3N-6 + \text{COORDENADAS REDUNDANTES})$ COORDENADAS INTERNAS. LE A MATRIZ U QUE TRANSFORMA AS COORDENADAS INTERNAS EM COORDENADAS DE SIMETRIA, E MULTIPLICA U POR B, OBTENDO $3N-6$ LINHAS NÃO NULAS E TANTAS LINHAS NULAS QUANTAS AS COORDENADAS DE SIMETRIA REDUNDANTES. RETIRA AS LINHAS NULAS DA MATRIZ PRODUTO UB, LE AS MATRIZES P INDICE S OU $1/L$ E P INDICE Q, RESPECTIVAMENTE A MATRIZ DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLO EM RELAÇÃO AS COORDENADAS DE SIMETRIA, A MATRIZ QUE TRANSFORMA AS COORDENADAS DE SIMETRIA NAS COORDENADAS NORMAIS DE VIBRAÇÃO, E A MATRIZ DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLO EM RELAÇÃO AS COORDENADAS NORMAIS. QUANDO LE P INDICE S, MULTIPLICA ESTA POR UB, OBTENDO A PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR. QUANDO LE $1/L$ E P INDICE Q, MULTIPLICA INICIALMENTE A SEGUNDA PELA PRIMEIRA, OBTENDO P INDICE S. EM SEQUIDA MULTIPLICA $1/L$ POR UB. MULTIPLICA P INDICE Q POR ESTE PRODUTO, OBTENDO A PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR. O PRODUTO $(1/L)UB$ É TRANSPOSTO, E CADA LINHA É DIVIDIDA PELA MASSA DO ÁTOMO CORRESPONDENTE, OBTENDO-SE A MATRIZ A. A MATRIZ $(1/L)UB$ É MULTIPLICADA POR A, DEVENDO-SE TEORICAMENTE OBTER UMA MATRIZ UNITÁRIA.

OBSERVAÇÃO:

A MATRIZ P INDICE S DEVE SER FORNECIDA AO PROGRAMA SEM A SUBTRAÇÃO DA CORREÇÃO ROTACIONAL.

OBSERVAÇÃO:

A MATRIZ $(1/L)$ DEVE SER UMA MATRIZ QUADRADA DE ORDEM $(3N-6)$ OU $(3N-5)$.

SUBPROGRAMA 2

LE AS MASSAS ATÔMICAS E A MATRIZ X DAS $3N$ COORDENADAS CARTESIANAS, OBTENDO A MATRIZ BETA, NECESSÁRIA PARA A CORREÇÃO ROTACIONAL. LE AS COMPONENTES X, Y, E Z DO MOMENTO DIPOLO DA MOLECULA EM EQUILÍBRIO E OBTÉM A MATRIZ PR. AS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLO EM RELAÇÃO AS SEIS CONDIÇÕES DE ECKART. MULTIPLICA A SEGUNDA PELA PRIMEIRA, OBTENDO A PARTE ROTACIONAL DO TENSOR POLAR.

SUBPROGRAMA 3

SE A PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR NÃO É FORNECIDA PELO SUBPROGRAMA 1, ESTA, OU O PRÓPRIO TENSOR POLAR, É LIDA AGORA. OBTÉM OS TENSORES POLARES ATÔMICOS. LE OS PONTOS DE REFERÊNCIA PARA AS ROTACÕES DOS TENSORES POLARES, E AS EFETUA. EFETUA TAMBÉM A PRIMEIRA ROTACÃO DAS PARTES ROTACIONAIS DOS TENSORES POLARES. OBTÉM A MATRIZ REF, QUE TRANSFORMA AS COORDENADAS CARTESIANAS APÓS A PRIMEIRA ROTACÃO NAS INICIAIS, E AS MATRIZES BREF E UBREF QUE, CONJUNTAMENTE COM OS TENSORES POLARES APÓS A PRIMEIRA ROTACÃO, PERMITEM CALCULAR AS DERIVADAS VIBRACIONAIS PURAS. EFETUA TAMBÉM A MULTIPLICAÇÃO DO TENSOR POLAR MOLECULAR PELA MATRIZ A, DO QUE DEVE RESULTAR TEORICAMENTE A MATRIZ P INDICE Q.

ORDEM DE LEITURA DOS DADOS

PRIMEIRO LE O NÚMERO DE PROBLEMAS A SEREM RESOLVIDOS
DEPOIS, PARA CADA PROBLEMA:

PRIMEIRO LE DOIS CARTÕES DE TÍTULO DO PROBLEMA
SEGUNDO LE O CARTÃO DE CONTROLE

```

C   TERCEIRO  LE TODOS OS DADOS DO SUBPROGRAMA 1
C   QUARTO   LE TODOS OS DADOS DO SUBPROGRAMA 2
C   QUINTO  LE TODOS OS DADOS DO SUBPROGRAMA 3
C   *****
C   DIMENSOES, EQUIVALENCIAS E FORMATOS
C   O PROGRAMA ESTA DIMENSIONADO PARA MOLECULAS DE ATÉ 12 ATOMOS
    DIMENSION B(36,36),U(36,36),X(36,36),PQ(36,36),UB(36,36),
    1YUB(36,36),PQDUB(36,36),NL(1297),NC(1296),NTLA(4),NTCA(4),
    2ILN(36),X(3,12),PA(12),CCM(3),ANI(3),RET(36,36),PR(36,36),
    3DM(3),PRBET(36,36),A(1296),REF(36,36),APX(36,36),APEF(36,36),
    4NOME(48),PX(12,3,3),NAR(12),AREF(12,3,3),PXR(12,3,3)
    EQUIVALENCE(PQLUB(1,1),U(1,1)),(YUB(1,1),PR(1,1),REF(1,1))
    EQUIVALENCE(A(1),APX(1,1)),(RET(1,1),APEF(1,1),X(1,1))
1   FORMAT(4(2I3,F12.6))
34  FORMAT(6F12.6)
84  FORMAT (18H MATRIZ PRODUTO UB)
85  FORMAT (41H MATRIZ PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR)
87  FORMAT(12H MATRIZ BETA)
88  FORMAT(19H MATRIZ P INDICE NO)
89  FORMAT(40H MATRIZ PARTE ROTACIONAL DO TENSOR POLAR)
500  FORMAT(/16H PROBLEMA NUMERO,I3/)
90  FORMAT (/40H MATRIZ TENSOR POLAR PARA O ATOMO NUMERO,I3,9H DE MASS
1A,F12.6)
606  FORMAT (24A3)
600  FORMAT(3F12.6,3X,24H DERIVADAS DE P INDICE X,I1,36H EM RELACAO AS
1 COORDENADAS ATOMICAS)
603  FORMAT(/29H TENSORES POLARES SEM ROTACAO)
604  FORMAT(I3,3F12.6,/6F12.6)
102  FORMAT(/63H TENSORES POLARES COM ROTACAO DOS DESLOCAMENTOS ATOMICO
1S APENAS)
609  FORMAT(9H MATRIZ B)
610  FORMAT(21H MATRIZ U NORMALIZADA)
635  FORMAT(42H MATRIZ P INDICE S SEM CORRECAO ROTACIONAL)
636  FORMAT(13H MATRIZ (1/L))
640  FORMAT(16H MASSAS ATOMICAS)
641  FORMAT(116H MATRIZ DAS COORDENADAS ATOMICAS FORNECIDAS.A ENESIMA C
1OLUNA REFERE-SE AO ENESIMO ATOMO, AS LINHAS NA ORDEM X1,X2,X3)
642  FORMAT(18H MATRIZ P INDICE Q)
645  FORMAT(31H COORDENADAS DO CENTRO DE MASSA)
646  FORMAT(50H COORDENADAS ATOMICAS CENTRADAS NO CENTRO DE MASSA)
647  FORMAT(32H MOMENTOS DE INERCIA MOLECULARES)
648  FORMAT(43H MOMENTOS DIPOLOS DA MOLECULA EM EQUILIBRIO)
651  FORMAT(/100H PONTOS QUE DEFINEM RESPECTIVAMENTE OS NOVOS EIXOS X1,
1X2 E X3 PARA O TENSOR POLAR DO ATOMO DE NUMERO,I3)
652  FORMAT(43H SENTIDO DOS EIXOS: DO ATOMO PARA OS PONTOS)
653  FORMAT(3(3F11.6,7X))
710  FORMAT(/93H TENSORES POLARES COM ROTACAO DOS DESLOCAMENTOS ATOMICO
1S E ROTACAO IDENTICA OOS PX1,PX2 E PX3)
810  FORMAT(25H MATRIZ TENSOR POLAR LIDO)
900  FORMAT(/34H MODULO DO ERRO NA MATRIZ REFERIDA/)
916  FORMAT(/98H PROGRAMA INTERROMPIDO POR CAUSA DE ERRO NO CARTAO DE
1CONTROLE OU INCOERENCIA NOS DADOS FORNECIDOS,31NOU ALTERACAO ERRAD
2A NO PROGRAMA//)
820  FORMAT(/51H MATRIZ REF CALCULADA A PARTIR DOS PONTOS REF DADOS)
7   FORMAT(24I3)
830  FORMAT(21H MATRIZ PRODUTO UBREF)
1058  FORMAT(26H MATRIZ U SEM NORMALIZACAO)
1130  FORMAT(20H MATRIZ PRODUTO BREF)
813  FORMAT(/56H MATRIZ PARTE ROTACIONAL DO TENSOR POLAR DO ATOMO NUMER
10,I3,9H DE MASSA,F12.6)

```

```

803  FORMAT(/50H MATRIZ P INDICE Q OBTIDA A PARTIR DO TENSOR POLAR)
1107  FORMAT(17H MATRIZ ((1/L)UB))
1119  FORMAT(34H MATRIZ (1/M)((1/L)UB)TRANSPOSTA))
1127  FORMAT(53H MATRIZ PRODUTO ((1/L)UB)*(1/M)*((1/L)UB)TRANSPOSTA))
1136  FORMAT(/85H PARTE ROTACIONAL DOS TENSORES POLARES COM ROTACAO DOS
1  DESLOCAMENTOS ATOMICOS APENAS)
C  *****
C  PARTE INICIAL
C  CODIGOS DE CHAMADA DA LEITORA (IX) E DA IMPRESSORA (IY)
C  IX=2
C  IY=5
C  LEITURA DO NUMERO DE PROBLEMAS A SEREM RESOLVIDOS NPAR
C  READ (IX,7) NPAR
C  DO 914 NPSR=1,NPAR
C  DEFINICAO INICIAL DE DOIS PARAMETROS INTERNOS
C  NIY=-1
C  NIND=0
C  IMPRESSAO DO NUMERO CORRESPONDENTE AO PROBLEMA
C  WRITE (IY,500) NPSR
C  LEITURA E IMPRESSAO DE DOIS CARTOES DE TITULO DO PROBLEMA,
C  TAIS CARTOES PODEM SER PERFURADOS DA COLUNA 1 ATE 72.
C  READ(IX,606) (NOME(I),I=1,48)
C  WRITE(IY,606)(NOME(I),I=1,48)
C  LEITURA DO CARTAO DE CONTROLE
C  CONTEM OS INDICADORES NB,NH,ND,NF,NG E IND, PERFURADOS SEGUIDAMEN-
C  TE, TODOS EM FORMATO I3, 18 COLUNAS AO TODO,
C  NB=1 OU NB MENOR QUE 1      NAO USA O SUBPROGRAMA 1
C  NB=2 SE NH =0, NORMALIZA U
C  SE NH DIFERENTE DE 0, U PERMANECE COMO FOI FORNECIDO.
C  MULTIPLICA U POR B, E RETIRA AS LINHAS NULAS DA MATRIZ UB,
C  NB=3 INCLUI NB=2 E MULTIPLICA P INDICE S POR UB,
C  NB=4 INCLUI NB=2
C  MULTIPLICA P INDICE Q POR 1/L, OBTENDO P INDICE S, SE NG=0,
C  MULTIPLICA 1/L POR UB, OBTENDO (1/L)UB.
C  MULTIPLICA P INDICE Q POR (1/L)UB, OBTENDO A PARTE VIBRACIO-
C  NAL DO TENSOR POLAR, SE NG=0.
C  TRANSPOE (1/L)UB E DIVIDE CADA LINHA PELA MASSA DO ATOMO
C  RESPECTIVO, OBTENDO A, SE ND MAIOR OU IGUAL A 0.
C  MULTIPLICA (1/L)UB POR A, SE ND MAIOR OU IGUAL A ZERO E IND
C  NULO OU POSITIVO.
C  ND NEGATIVO NAO USA O SUBPROGRAMA 2
C  ND=0 OBTEM APENAS BETA NO SUBPROGRAMA 2
C  ND=1 INCLUI ND=0, CALCULA P INDICE RO (PR) E MULTIPLICA ESTA POR
C  BETA, OBTENDO A PARTE ROTACIONAL DO TENSOR POLAR (PRBET).
C  ND MAIOR OU IGUAL A 2: EM TODO IGUAL A ND=1, A NAO SER PELO FATO
C  DE QUE , NO SUBPROGRAMA 3, O TENSOR POLAR E TOMADO SEM SER A
C  ELE SOMADO PRBET.
C  NF NEGATIVO NAO USA O SUBPROGRAMA 3
C  NF=0 SE NB MENOR OU IGUAL A 2 OU SE NB=4 E NG DIFERENTE DE 0, LE
C  UMA MATRIZ QUE SERA A PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR SE
C  ND=1, OU O PROPRIO TENSOR POLAR , SE ND DIFERENTE DE 1.
C  OBTEN OS TENSORES POLARES ATOMICOS SEM ROTACAO
C  EFETUA A MULTIPLICACAO DO TENSOR POLAR POR A, QUANDO NB=4,
C  NF=1 INCLUI NF=0 E OBTEN TENSORES POLARES ATOMICOS COM OS
C  PX1,PX2 E PX3 ORIGINAIS, MAS COM OS DESLOCAMENTOS ATOMICOS
C  X1, X2 E X3 NOVOS, INDICADOS PELOS PONTOS REF FORNECIDOS
C  (PX1 E X1 TEM DIRECOES DIFERENTES, O MESMO ACONTECENDO PARA
C  OS INDICES 2 E 3).
C  SE NB MAIOR OU IGUAL A 2, OBTEN TAMBEM AS MATRIZES REF,
C  BREF E UBREF.

```

NF IGUAL OU MAIOR QUE 2 INCLUI NF=1 E OBTÉM TENSORES POLARES EM QUE TANTO AS VARIACOES DE PX1, PX2 E PX3 COMO OS DESLOCA-
 MENTOS ATOMICOS NOVOS (INDICADOS PELOS PONTOS REF) TEM A
 MESMA DIRECAO E SENTIDO (PX1 E X1 TEM MESMA DIRECAO, O MESMO
 ACONTECENDO COM OS INDICES 2 E 3).

O SUBPROGRAMA 3, SE NF MAIOR OU IGUAL A 1, SO E ATINGIVEL COM
 ND=0 OU ND POSITIVO, PORQUE UTILIZA DADOS DO SUBPROGRAMA 2
 O INDICADOR NG SO DEVE SER PERFURADO (NUMERO NEGATIVO OU POSITIVO)
 QUANDO NB=4 MAS SO FORNECEMOS AS MATRIZES B, U E 1/U, E DESEJAMOS
 QUE SEJA LIDO O TENSOR POLAR OU SUA PARTE VIBRACIONAL EM NF=0.
 O INDICADOR IND SO DEVE SER PERFURADO (NUMERO NEGATIVO OU POSITI-
 VO) SE ESTAMOS CALCULANDO OS ERROS DOS RESULTADOS DESEJADOS. ATUA
 NA SUBROUTINE PRMAT.CALCULANDO ERROS, SE NB MENOR OU IGUAL A 3,
 IND PODE SER POSITIVO OU NEGATIVO. QUANDO NB=4, IND POSITIVO
 SIGNIFICA ERRO EM P INDICE G SE NG=0, OU NA MATRIZ LIDA PELO
 SUBPROGRAMA 3, SE NG DIFERENTE DE 0, E AUSENCIA DE ERRO EM (1/L).
 QUANDO NB=4, IND NEGATIVO SIGNIFICA ERRO EM (1/L) E AUSENCIA DE
 ERRO EM P INDICE G OU NA MATRIZ LIDA.
 CONSIDERAMOS PODEREM EXISTIR ERROS APENAS NAS MATRIZES
 FORNECIDAS AO PROGRAMA CONTENDO VALORES DO MOMENTO DIPOLO OU
 DE SUAS DERIVADAS E NA MATRIZ (1/L). ERROS PROVENIENTES DE DADOS
 GEOMETRICOS NAO SAO COMPUTAVEIS PELO PROGRAMA.

OBSERVACAO:

ESTAS RESTRICOES SAO DEVIDAS AO FATO QUE, NUM PRODUTO DE DUAS
 MATRIZES, O CALCULO DO ERRO E EFETUADO TOMANDO-SE PARA ELEMENTOS
 DE UMA MATRIZ SEUS VALORES EXATOS, ENQUANTO QUE OS ELEMENTOS DA
 OUTRA SAO OS MODULOS DOS ERROS. SE AS DUAS MATRIZES APRESENTAM
 ERRO, O PROGRAMA DEVERIA LER 4 MATRIZES, O QUE NAO FAX. NESTE
 CASO, DEVE-SE PASSAR O PROGRAMA 2 VEZES, E SOMAR OS ERROS DAS
 DUAS MATRIZES PRODUTO. POR ESTE MOTIVO, QUANDO NB=4 E IND MENOR
 QUE 0, A MATRIZ PRODUTO (1/L)UB*A NAO APARECE NA RESPOSTA, O
 MESMO OCORRENDO COM A MATRIZ PRODUTO DO TENSOR POLAR POR A QUANDO
 NG=0.

READ(IX,7)NB,NH,ND,NF,NG,IND

 SUBPROGRAMA 1

IF (NB=2)801,22,22

LEITURA DOS DADOS PARA O SUBPROGRAMA 1

TODOS OS DADOS SAO LIDOS CONJUNTAMENTE. OS CARTOES DE DADOS COM OS
 ELEMENTOS DE CADA MATRIZ SAO SEMPRE PRECEDIDOS POR UM CARTAO QUE
 INDICA SEU NUMERO DE LINHAS E COLUNAS. O NUMERO DE LINHAS E PERFU-
 RADO NAS PRIMEIRAS 3 COLUNAS, E O NUMERO DE COLUNAS NAS 3 COLUNAS
 SEGUINTE.

CADA CARTAO DE DADOS PARA OS ELEMENTOS DAS MATRIZES POSSUI 4 CAM-
 POS, CADA UM COM 18 COLUNAS. NAS PRIMEIRAS 3 COLUNAS DE CADA
 CAMPO PERFURA-SE A LINHA, NAS 3 SEGUINTE A COLUNA, E NAS 12 RES-
 TANTES O VALOR DO ELEMENTO DA MATRIZ, EM FORMATO F12.6. OS ELE-
 MENTOS NULOS NAO PRECISAM SER PERFURADOS. A ORDEM DOS ELEMENTOS E
 IRRELEVANTE. PARA INDICAR O FIM DOS ELEMENTOS DE UMA MATRIZ PER-
 FURA-SE UM INTEIRO NEGATIVO NO LUGAR DA LINHA DO SEGUINTE CAMPO.
 ORDEM DE LEITURA DAS MATRIZES:

MATRIZ B

MATRIZ U

MATRIZ P INDICE S OU 1/L

MATRIZ P INDICE G

L=NB

IF(NB=4)1150,1151,24

IF(NG)1152,1150,1152

L=3

DO 6 M=1,L

22

1151

1152

1150


```

      READ (IX,7) NTLA(M),NTCA(M)
      NTL=NTLA(M)
      NTC=NTCA(M)
      DO 2 I=1,NTL
      DO 2 J=1,NTC
      IF(M-1) 24,110,111
110    B(I,J)=0.
      GO TO 2
111    IF(M-2)24,112,113
112    U(I,J)=0.
      GO TO 2
113    IF(M-3)24,114,115
114    Y(I,J)=0.
      GO TO 2
115    IF(M-4)24,116,24
116    PQ(I,J)=0.
2      CONTINUE
8      READ(IX,1) (NL(K),NC(K),A(K),K=1,4)
      DO 4 K=1,4
      IF(NL(K))6,4,5
5      I=NL(K)
      J=NC(K)
      IF(M-1)18,9,10
9      B(I,J)=A(K)
      GO TO 4
10     IF(M-2)12,11,12
11     U(I,J)=A(K)
      GO TO 4
12     IF(M-3)10,35,3
35     Y(I,J)=A(K)
      GO TO 4
3      PQ(I,J)=A(K)
4      CONTINUE
      GO TO 8
6      CONTINUE
C      IMPRESSAO DA MATRIZ B
      NTL=NTLA(1)
      NTC=NTCA(1)
      II=1
      WRITE(IY,609)
      GO TO 52
C      NORMALIZACAO E IMPRESSAO DA MATRIZ U
626    NTL=NTLA(2)
      NTC=NTCA(2)
      II=2
      IF(NH)1056,1057,1056
1057   DO 120 I=1,NTL
      AU=0.
      DO 121 J=1,NTC
121    AU=AU+U(I,J)**2
      AU=SQRT(AU)
      DO 120 K=1,NTC
120    U(I,K)=U(I,K)/AU
      WRITE(IY,610)
      GO TO 52
1056   WRITE(IY,1058)
      GO TO 52
C      CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ J
628    IF(NTC-NTLA(1))24,56,24
56     II=3

```

```

NTC=NICA(1)
CALL PRMAT (U,B,UB,NTL,NTLA(1),NTC,0)
NLN=0
WRITE(IY,84)
PROGRAMA PARA A EXECUSSAO DAS ORDENS DE IMPRESSAO DA MAIORIA DAS
MATRIZES DE TODOS OS SUBPROGRAMAS, ELAS SAO IMPRESSAS UMA DE CADA
VEZ, CADA UMA QUANDO VEM A RESPECTIVA ORDEN DE IMPRESSAO.
VALORES EM MODULO MENORES OU IGUAIS A 6.0001 NAO SAO IMPRESSOS,
EMBORA NAO SEJAM ANULADOS NAS RESPECTIVAS MATRIZES, SALVO NA
MATRIZ UB.
AQUI E TAMBEM EFETUADO O CALCULO DE QUANTAS E QUAIS AS LINHAS
NULAS DE UB.
II E UM INDICADOR QUE INFORMA QUAL A MATRIZ A SER IMPRESSA:
II=1  IMPRIME B
II=2  IMPRIME U
II=3  IMPRIME UB
II=4  IMPRIME P INDICE S SEM CORRECAO ROTACIONAL SE NB=3, OU
      (1/L) SE NB=4.
II=5  NO SUBPROGRAMA 1, IMPRIME:
      NIXUB=-1 PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR, SE NB=3
      NIXUB=-2 P INDICE S, SE NB=4
      NO SUBPROGRAMA 3, IMPRIME:
      NIXUB=0  O TENSOR POLAR LIDO
      NIXUB=1  P INDICE Q OBTIDO A PARTIR DO TENSOR POLAR, SE NB=
      NIXUB=2  REF
      NIXUB=3  BREF
      NIXUB=4  QBREF
II=6  IMPRIME PQ
II=7  SE NB=4, IMPRIME:
      NIY=0  (1/L)UB
      NIY=1  PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR (NB=4)
      NIY=2  (1/M)((1/L)UB TRANSPOSTA)
      NIY=3  ((1/L)UB)*((1/M)*((1/L)UB TRANSPOSTA)
II=8  IMPRIME AS COORDENADAS ATOMICAS FORNECIDAS E AS COORDENADAS
      ATOMICAS CENTRADAS NO CENTRO DE MASSA.
II=9  IMPRIME BETA
II=10 IMPRIME P INDICE RO
II=11 IMPRIME A PARTE ROTACIONAL DO TENSOR POLAR
L=1
DO 26 I=1,NTL
M=0
DO 26 J=1,NTC
IF(II-1) 24,611,612
IF(B(I,J))613,26,613
611 A(L)=B(I,J)
613 GO TO 13
612 IF(II-2) 24,614,615
614 IF(U(I,J))616,26,616
616 A(L)=U(I,J)
GO TO 13
615 IF(II-3)24,36,37
36 IF(UB(I,J))83,14,83
83 A(L)=UB(I,J)
GO TO 13
37 IF(II-4)24,617,618
617 IF(X(I,J))619,26,619
619 A(L)=X(I,J)
GO TO 13
618 IF(II-5)24,819,39
819 IF(NIXUB+2)24,38,824

```

```

38 IF(YUB(I,J))91,26,91
91 A(L)=YUB(I,J)
GO TO 13
824 IF(NIYUB-1)825,825,815
825 IF(PQLUB(I,J))827,26,827
827 A(L)=PQLUB(I,J)
GO TO 13
815 IF(NIYUB-2)24,999,1006
999 IF(REF(I,J))955,26,955
955 A(L)=REF(I,J)
GO TO 13
1006 IF(NIYUB-3)24,933,933
933 IF(APEF(I,J))957,26,957
957 A(L)=APEF(I,J)
GO TO 13
39 IF(II-6)24,620,621
620 IF(PQ(I,J))622,26,622
622 A(L)=PQ(I,J)
GO TO 13
621 IF(II-7)24,40,41
40 IF(NIY)24,92,1103
92 IF(YUB(I,J))1104,26,1104
1104 A(L)=YUB(I,J)
GO TO 13
1101 IF(NIY-1)24,1105,1106
1105 IF(PQLUB(I,J))1120,26,1120
1120 A(L)=PQLUB(I,J)
GO TO 13
1106 IF(NIY-2)24,1121,1122
1121 IF(PQ(I,J))1123,26,1123
1121 A(L)=PQ(I,J)
GO TO 13
1122 IF(NIY-3)24,1128,24
1128 IF(Y(I,J))1129,26,1129
1129 A(L)=Y(I,J)
GO TO 13
41 IF(II-8)24,623,624
623 IF(X(I,J))625,26,625
625 A(L)=X(I,J)
GO TO 13
624 IF(II-9)24,42,43
42 IF(BET(I,J))93,26,93
93 A(L)=BET(I,J)
GO TO 13
43 IF(II-10)24,44,45
44 IF(PR(I,J))94,26,94
94 A(L)=PR(I,J)
GO TO 13
45 IF(II-11)24,46,24
46 IF(PRBET(I,J))95,26,95
95 A(L)=PRBET(I,J)
GO TO 13
13 AAA=A(L)
IF(AAA)200,24,201
200 IF(AAA-0,0001)833,202,202
201 IF(AAA-0,0001)202,202,833
202 IF(II-3)26,1050,26
1050 UB(I,J)=0.
GO TO 14
14 K=K+1

```

```

      IF(M=NTC)26,27,27
27    NLN=NLN+1
      ILN(NLN)=1
      GO TO 26
833    NL(L)=1
      NC(L)=J
      L=L+1
26    CONTINUE
      J=L-1
      WRITE(IY,1) (NL(K),NC(K),A(K),K=1,J)
      IF(II-1)24,626,627
627    IF(II-2)24,628,630
630    IF(II-3)24,25,1023
1023  IF(NB-2)55,55,631
C      RETIRADA DAS LINHAS NULAS DA MATRIZ UB
25    NTLUB=NTLA(2)
      NTC=NTCA(1)
      IF(NLN)629,629,28
28    DO 100 I=1,NLN
      NTLUB=NTLUB-1
      M=I-1
      J=ILN(I)-M
      IF(J-NTLUB)101,101,629
101    DO 100 L=J,NTLUB
      DO 100 K=1,NTC
100    UB(L,K)=UB(L+1,K)
429    IF(NB-2)55,55,48
C      IMPRESSAO DA MATRIZ P INDICE S SEM CORRECAO ROTACIONAL, SE NB=3,
C      OU DA MATRIZ (1/L), SE NB=4.
48    NTL=NTLA(3)
      NTC=NTCA(3)
      II=4
      IF(NB-3)24,632,633
632    WRITE(IY,635)
905    IF(IND)904,52,904
904    WRITE(IY,900)
      GO TO 52
633    WRITE(IY,636)
      IF(IND)904,52,52
631    IF(II-4)24,50,49
C      CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR,
C      SE NB=3, OU DA MATRIZ P INDICE S SEM CORRECAO ROTACIONAL, SE NB=4.
50    II=5
      IF(NB-3)24,68,69
68    IF(NTCA(3)-NTLUB)24,51,24
51    NTC=NTCA(1)
      CALL PRMAT(Y,UB,PGLUB,NTL,NTLUB,NTC,IND)
      WRITE(IY,85)
      NIXUB=-1
      NLP=NTL
      NCP=NTC
      GO TO 905
69    IF(NG)54,1153,54
1153  IF(NTCA(4)-NTL)24,130,24
130    NLP=NTLA(4)
      NTC=NTCA(3)
      CALL PRMAT(PQ,Y,YUB,NLP,NTL,NTC,IND)
      NIXUB=-2
      NTL=NLP
      WRITE(IY,635)

```

```

GO TO 905
49 IF(NB-3)24,55,53
C IMPRESSAO DA MATRIZ P INDICE 0
53 IF(11-5)24,649,57
649 IF(NIYUB)637,73,806
637 NTC=NTCA(4)
    IL=6
    WRITE(IY,642)
    IF(IND)52,52,904
57 IF(11-6)24,54,1108
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ ((1/L)UB)
54 IF(NTCA(3)-NTLUB)24,702,24
702 IL=7
    NIY=0
    NTC=NTCA(1)
    NTL=NTLA(3)
    IF(IND)1100,1101,1101
1100 I=1
    GO TO 1102
1101 I=0
1102 CALL PRMAT(Y,UB,YUB,NTL,NTLUB,NTC,I)
    WRITE(IY,1107)
    IF(IND)904,52,52
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR
C POLAR, SE NB=4.
1108 IF(11-7)24,1111,638
1111 IF(NIY)24,1112,1113
1112 NIY=1
    IF(NG)1113,1154,1113
1154 MCP=NTC
    CALL PRMAT(PQ,YUB,POLUB,NUP,NTC,NTC,IND)
    NTL=NUP
    WRITE(IY,85)
    GO TO 905
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ (1/M)*(((1/L)UB)TRANSPOTA)
1114 IF(NIY-1)24,59,1124
1114 K=1
    L=0
    NTC=NTLA(3)
    DO 1115 J=1,NCC
    IF(J-6-4)1117,1116,24
1116 L=L+3
    K=K+1
1117 DO 1118 I=1,NTC
1118 PQ(J,I)=YUB(I,J)/PA(K)
1115 CONTINUE
    NIY=2
    NTL=NCC
    WRITE(IY,1119)
    IF(IND)904,52,52
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ PRODUTO ((1/L)UB)*(1/M)*(((1/L)UB)
C TRANSPOTA)
1124 IF(NIY-2)24,1125,1110
1125 IF(IND)1110,1126,1126
1126 CALL PRMAT(YUB,PQ,Y,NTC,NCC,NTC,0)
    NTL=NTC
    NIY=3
    WRITE(IY,1127)
    GO TO 52
C *****

```

```

C      SUBPROGRAMA 2
C      SEUS DADOS SAO LIDOS NA SEGUINTE ORDEM:
C      PRIMEIRO O NUMERO DE ATOMOS DA MOLECULA
C      SEGUNDO AS MASSAS ATOMICAS
C      TERCEIRO A MATRIZ DAS COORDENADAS CARTESIANAS ATOMICAS NO EQUILIBRIO, Xe
C      QUARTO O MOMENTO DIPOLO DA MOLECULA NO EQUILIBRIO,
C      OBSERVACAO:
C      OS CARTOES QUE FORNECEM OS VALORES DOS ELEMENTOS DAS MATRIZES
C      DESSE SUBPROGRAMA NUNCA SAO PRECEDIDOS POR UM CARTAO QUE
C      INDIQUE O NUMERO DE LINHAS E COLUNAS DA MATRIZ.
55     IF(II-5)59,701,59
701    IF(NIYUB)59,73,808
59     IF(ND) 67,700,700
700    IF(II-7)20,20,638
801    IF(ND)67,20,20
C      LEITURA DO NUMERO DE ATOMOS DA MOLECULA. PERFURA-SE NAS TRES
C      PRIMEIRAS COLUNAS DE UM CARTAO.
20     READ(IX,7) NTA
C      LEITURA DAS MASSAS ATOMICAS DOS ATOMOS DA MOLECULA
C      AS MASSAS SAO PERFURADAS NA MESMA ORDEM ATOMICA DAS COLUNAS DA MA-
C      TRIZ DAS COORDENADAS, NO MAXIMO 6 EM CADA CARTAO, CADA UMA COM
C      FORMATO F12,6.. SAO PERFURADAS SEGUIDAMENTE, NAO E NECESSARIO IN-
C      FORMAR QUAL O ULTIMO DADO NEM QUAL O ATOMO, JA QUE A ORDEM DEVE
C      SER SEGUIDA.
      READ(IX,34)(PA(K),K=1,NTA)
C      IMPRESSAO DA MATRIZ PA (MASSAS ATOMICAS)
      WRITE(IY,640)
      WRITE(IX,34)(PA(K),K=1,NTA)
      NCC=3*NTA
      IF(NIY)1110,24,1109
1109   IF(NTC-NCC)24,1114,24
C      LEITURA DA MATRIZ DAS COORDENADAS CARTESIANAS DOS ATOMOS NA MO-
C      LECULA, CADA COLUNA CORRESPONDE A UM ATOMO E AS UNICAS TRES LINHAS
C      EXISTENTES CORRESPONDEM RESPECTIVAMENTE AS COORDENADAS X, Y E Z.
C      OS ELEMENTOS DA MATRIZ SAO FORNECIDOS DO MESMO MODO QUE NAS MATRIZES
C      ANTERIORES.
C      OS EIXOS CARTESIANOS DEVEM SER PARALELOS AOS EIXOS PRINCIPAIS DE
C      INERCIA DA MOLECULA NO EQUILIBRIO.
1110   DO 29 I=1,3
      DO 29 J=1,NTA
29     X(I,J)=0.
33     READ(IX,1)(NL(K),NC(K),A(K),K=1,4)
      DO 30 K=1,4
      IF(NL(K))639,30,32
32     I=NL(K)
      J=NC(K)
      X(I,J)=A(K)
30     CONTINUE
      GO TO 33
C      IMPRESSAO DA MATRIZ X
639    NTL=3
      NTC=NTA
      II=8
      NIPX=0
      WRITE(IY,641)
      GO TO 52
638    IF(II-8)24,644,60
644    IF(NIPX)24,31,643
C      CALCULO DO CENTRO DE MASSA DA MOLECULA E DAS COORDENADAS ATOMICAS

```

```

C CORRIGIDAS PARA EIXOS CARTESIANOS PARALELOS AOS INICIAIS MAS CEN-
C TRADOS NO CENTRO DE MASSA DA MOLECULA. OBTENOS TAMBEM A MASSA MO-
C LECULAR TOTAL. IMPRESSAO DAS COORDENADAS DO CENTRO DE MASSA E DAS
C COORDENADAS ATOMICAS CARTESIANAS CENTRADAS NO CENTRO DE MASSA.
31 CALL CEMAS (X,PA,NTA,CCM,SM)
WRITE(IY,645)
WRITE(IY,34)(CCM(I),I=1,3)
WRITE(IY,646)
NIPX=1
GO TO 52
C CALCULO E IMPRESSAO DOS MOMENTOS DE INERCIA EM RELACAO AOS EIXOS
C PRINCIPAIS DE INERCIA DA MOLECULA, CENTRADOS NO CENTRO DE MASSA
C DA MOLECULA EM EQUILIBRIO.
643 CALL AMOIN (X,PA,NTA,AMI)
WRITE(IY,647)
WRITE(IY,34)(AMI(I),I=1,3)
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ BETA
L=1
RSM=SQRT(SM)
P=SQRT(AMI(1))
Q=SQRT(AMI(2))
R=SQRT(AMI(3))
DO 58 K=1,NTA
D=PA(K)
E=D/RSM
F=D/P
G=D/Q
H=D/R
S=X(1,K)
T=X(2,K)
V=X(3,K)
BET(1,L)=E
BET(1,L+1)=0.
BET(1,L+2)=0.
BET(2,L)=0.
BET(2,L+1)=E
BET(2,L+2)=0.
BET(3,L)=0.
BET(3,L+1)=0.
BET(3,L+2)=E
BET(4,L)=0.
BET(4,L+1)=-F*V
BET(4,L+2)=F*T
BET(5,L)=G*V
BET(5,L+1)=0.
BET(5,L+2)=-G*S
BET(6,L)=-H*T
BET(6,L+1)=H*S
BET(6,L+2)=0.
58 L=L+3
II=9
NTL=6
NTC=NCC
WRITE(IY,87)
GO TO 52
C LEITURA DOS MOMENTOS DIPOLOS DA MOLECULA EM EQUILIBRIO, EM RELACAO
C AOS EIXOS X, Y, E Z. ELAS SAO PERCORRIDAS SEGUIDAMENTE NUM MESMO
C CARTAO, EM FORMATO F12.6, NA MESMA ORDEM DAS LINHAS DAS
C COORDENADAS ATOMICAS. O CARTAO CONTERA APENAS ESSES 3 VALORES.
60 IF(ND)24,67,61

```

```

61 IF(IJ-9)24,62,63
62 READ(IX,34)(DM(K),K=1,3)
C IMPRESSAO DA MATRIZ DM (MOMENTOS DIPOLAR DA MOLECULA EM EQUILIBRIO)
WRITE(IY,648)
IF(IND)918,919,918
918 WRITE(IY,900)
919 WRITE(IX,34)(DM(K),K=1,3)
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ P INDICE RO (PR)
DO 65 I=1,3
DO 64 J=1,3
64 PR(I,J)=0.
65 PR(I,I+3)=0.
PR(1,5)=DM(3)/Q
PR(1,6)=-DM(2)/R
PR(2,4)=-DM(3)/P
PR(2,5)=DM(1)/R
PR(3,4)=DM(2)/P
PR(3,5)=-DM(1)/Q
II=10
NIL=3
NTC=6
WRITE(IY,88)
917 IF(IND)920,52,920
920 WRITE(IY,900)
GO TO 52
C CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ PRBET(PARTE ROTACIONAL DO TENSOR
C POLAR)
63 IF(II-10)24,66,67
66 NTC=NCC
CALL PRMAT (PR,BET,PRBET,3,6,NTC,IND)
II=11
WRITE(IY,89)
GO TO 917
C *****
C SUBPROGRAMA 3
C ORDEM DE LEITURA DOS DADOS
C PRIMEIRO: A MATRIZ A SER LIDA, QUANDO EXISTIR.
C SEGUNDO: OS DADOS PARA AS ROTACOES DOS TENSORES POLARES, SE NF
C MAIOR OU IGUAL A 1.
C SE NB MENOR OU IGUAL A 2, OU SE NB=4 E NG DIFERENTE DE 0, SERA
C EXECUTADA A LEITURA DE UMA MATRIZ
C QUE DEVERA SER A PARTE VIBRACIONAL DO TENSOR POLAR, SE ND=1, OU
C O PROPRIO TENSOR POLAR, SE ND DIFERENTE DE 1. SEUS ELE-
C MENTOS DEVERAO SER PRECEDIDOS POR UM CARTAO QUE INDIQUE DO MESMO
C MODO ANTERIOR O NUMERO DE LINHAS E COLUNAS DA MATRIZ A SER LIDA.
C OS ELEMENTOS SERAO FORNECIDOS DO MODO JA ESTIPULADO PARA TODAS
C AS OUTRAS MATRIZES.
C SE TEMOS NB MENOR OU IGUAL A 2, OU NB=4 E NG DIFERENTE DE 0, MAS
C DESEJAMOS QUE NAO SEJA LIDA
C UMA MATRIZ NESTE PONTO, FORNECEMOS O CARTAO COM O NUMERO CORRETO
C DE LINHAS E COLUNAS QUE TERIA ESTA MATRIZ, SEGUIDO DE UM CARTAO
C COM UM INTEIRO NEGATIVO NAS TRES PRIMEIRAS COLUNAS.
67 IF(NF)914,812,70
70 IF(ND)812,812,845
845 NIND=1
812 IF(NB=3)71,73,1155
1155 IF(NG)71,73,71
C LEITURA E IMPRESSAO DA MATRIZ LIDA PELO SUBPROGRAMA 3 QUANDO
C NB MENOR OU IGUAL A 2 OU NB=4 E NG DIFERENTE DE 0.
71 NIXUB=0

```



```

      READ(IX,7)NLP,NCP
      DO 75 I=1,NLP
      DO 75 J=1,NCP
75    POLUB(I,J)=0.
79    READ(IX,1)(NL(K),NC(K),A(K),K=1,4)
      DO 76 K=1,4
      IF(NL(K))650,76,78
78    I=NL(K)
      J=NC(K)
      POLUB(I,J)=A(K)
76    CONTINUE
      GO TO 79
650  LI=5
      NTL=NLP
      NTC=NCP
      IF(ND-1)1010,1011,1010
1011  WRITE(IY,85)
      GO TO 52
1010  WRITE(IY,810)
      GO TO 52
73    IF(ND)838,811,811
838  NCC=NCP
      NTA=NCC/3
811  IF(NLP-3)24,80,24
80    IF(NCC-NCP)24,81,24
C     CALCULO E IMPRESSAO DOS TENSORES POLARES ATOMICOS SEM ROTACAO.
81    DO 82 I=1,NLP
      DO 82 K=1,NTA
      L=3+K
      M=L-2
      N=1
      DO 82 J=M,L
      IF(ND)706,706,704
706  PX(K,I,N)=POLUB(I,J)
      GO TO 82
704  IF(NIND)985,985,986
986  PX(K,I,N)=PRBET(I,J)
      GO TO 82
985  IF(ND+1)24,74,706
74    PX(K,I,N)=POLUB(I,J)+PRBET(I,J)
82    N=N+1
      IF(NIND)987,987,908
987  WRITE(IY,603)
      IF(IND) 906,907,906
906  WRITE(IY,906)
907  DO 601 K=1,NTA
      WRITE(IY,90) K,PA(K)
      DO 601 I=1,3
601  WRITE(IY,600)((PX(K,I,J),J=1,3),I)
      IF(NF)24,800,945
945  IF(ND)24,908,908
C     ROTACAO DOS TENSORES POLARES ATOMICOS
C     SAO LIDOS OS SEGUINTEs DADOS:
C     PRIMEIRO O NUMERO DE TENSORES POLARES ATOMICOS QUE SE DESEJA
C     GIRAR:UM CARTAO COM O NUMERO PERFURADO NAS 3 PRIMEIRAS COLUNAS.
C     PARA CADA TENSOR ATOMICO QUE SE DESEJA GIRAR, FORNECEMOS ESTAO
C     DOIS CARTOES:
C     NAS PRIMEIRAS 3 COLUNAS DO PRIMEIRO CARTAO PERFURAMOS O NUMERO
C     DO ATOMO. EM SEGUIDA, EM FORMATO F12.6, 3 NUMEROS.
C     O SEGUNDO CARTAO CONTEM 6 NUMEROS EM FORMATO F12.6.

```

```

C      CADA CONJUNTO DE 3 NUMEROS SEGUIDOS FORNECE AS COORDENADAS X,Y E Z
C      (NA MESMA ORDEM DAS LINHAS DA MATRIZ DAS COORDENADAS CARTESIANAS
C      DOS ATOMOS) DE UM PONTO QUE, JUNTAMENTE COM O ATOMO, DEFINE UM NO-
C      VO EIXO, CUJO SENTIDO E DO ATOMO AO PONTO. A ORDEM DE SEQUENCIA
C      DOS 3 CONJUNTOS DEFINIRA OS NOYOS EIXOS NA ORDEM X LINHA, Y LI-
C      NHA E Z LINHA, OU SEJA, DETERMINARA A ORDEM DE SEQUENCIA DAS
C      COLUNAS APENAS (TENSOR POLAR ATOMICO COM UMA ROTACAO), OU DAS LI-
C      NHAS E COLUNAS (TENSOR POLAR ATOMICO COM DUAS ROTACOES) DO TENSOR
C      GIRADO.
C      CALCULO DA PRIMEIRA ROTACAO DOS TENSORES POLARES E IMPRESSAO COS
C      PONTOS REF DADOS, DOS TENSORES POLARES E DA PARTE ROTACIONAL DELES,
C      COM ROTACAO DOS DESLOCAMENTOS ATOMICOS APENAS.
908    IF(NIND)1133,1133,1134
1133   WRITE(IY,102)
      GO TO 1135
1134   WRITE(IY,1136)
1135   IF(IND)988,970,988
988    WRITE(IY,900)
970    IF(NIND)989,909,909
909    READ(IX,7)NRTPA
989    DO 47 K=1,NRTPA
      IF(NIND)991,990,990
990    READ(IX,604)(NAROT,((REF(I,J),I=1,3),J=1,3))
      WRITE(IY,651)NAROT
      WRITE(IY,652)
      WRITE(IY,653)((REF(I,J),I=1,3),J=1,3)
      DO 605 I=1,3
      VAQ=X(I,NAROT)
      VBO=CCM(I)
      DO 605 J=1,3
605    REF(I,J)=REF(I,J)-VAQ-VBO
      DO 607 J=1,3
      VAQ=0.
      DO 608 I=1,3
608    VAQ=REF(I,J)**2 + VAQ
      VAQ=SQRT(VAQ)
      DO 607 I=1,3
607    REF(I,J)=REF(I,J)/VAQ
      DO 96 I=1,3
      DO 96 J=1,3
96     AREF(K,I,J)=REF(I,J)
      NAR(K)=NAROT
991    IF(NIND)602,953,953
602    NAROT=NAR(K)
953    DO 992 I=1,3
      DO 992 J=1,3
      IF(NIND)952,992,992
952    REF(I,J)=AREF(K,I,J)
992    APX(I,J)=PX(NAROT,I,J)
      CALL PRMAT (APX,REF,APEF,3,3,3,IND)
      IF(NIND)993,993,994
993    WRITE(IY,90)NAROT,PA(NAROT)
      GO TO 998
994    WRITE(IY,813)NAROT,PA(NAROT)
998    DO 995 I=1,3
995    WRITE(IX,600)((APEF(I,J),J=1,3),I)
      IF(NIND)996,996,47
996    DO 997 I=1,3
      DO 997 J=1,3
997    PXR(NAROT,I,J)=APEF(I,J)

```

```

47      CONTINUE
      IF(NIND)1131,1131,1132
1132    NIND=-1
      GO TO 81
C      SEGUNDA ROTACAO: CALCULO E IMPRESSAO DOS TENSORES POLARES ATOMICOS
C      ROTACAO DOS MOMENTOS DIPOLO PX1,PX2 E PX3 DOS ANTIGOS EIXOS
C      DEFINIDOS PELAS COORDENADAS DOS ATOMOS DA MOLECULA, PARA
C      NOVOS EIXOS COLINEARES E DE MESMO SENTIDO DOS DESLOCAMENTOS
C      ATOMICOS NOVOS X1,X2, E X3, JA DEFINIDOS PELOS PONTOS REF,
1131    IF(NF-1)24,800,707
707    WRITE(IY,710)
      IF(IND) 910,911,910
910    WRITE(IY,900)
911    DO 709 K=1,NRTPA
      NAROT=NAR(K)
      DO 708 I=1,3
      DO 708 J=1,3
      REF(I,J)=AREF(K,J,I)
708    APX(I,J)=PXR(NAROT,I,J)
      CALL PRMAT (REF,APX,APEF,3,3,3,IND)
      WRITE(IY,90)NAROT,PA(NAROT)
      DO 709 I=1,3
709    WRITE(IY,600) ((APEF(I,J),J=1,3),I)
800    IF(NB-4)802,1156,24
1156    IF(IND)1157,804,804
1157    IF(NG)804,802,804
C      MUDANCA DE FORMA DA MATRIZ PX FORNECIDA POR NF = 1 OU NF =0.
804    DO 809 K=1,NTA
      DO 809 J=1,3
      L=3*K-3+J
      DO 809 I=1,3
809    YUB(I,L)=PX(K,I,J)
C      CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ P INDICE Q OBTIDA A PARTIR DO
C      TENSOR POLAR
      NTL=3
      NTC=NTLA(3)
      CALL PRMAT(YUB,PQ,POLUB,NTL,NCC,NTC,IND)
      II=5
      NIYUB=1
      WRITE(IY,803)
      IF(IND)971,52,971
971    WRITE(IY,900)
      GO TO 52
800    IF(NIYUB-1)24,802,941
802    IF(NB-2)914,937,937
937    IF(NF-1)914,1053,1053
C      CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ REF
1053    DO 817 I=1,NCC
      DO 817 J=1,NCC
817    REF(I,J)=0.
      DO 841 I=1,NTA
      DO 842 J=1,NRTPA
      IF(I-NAR(J))842,843,842
842    CONTINUE
      N=0
      GO TO 840
843    N=1
840    DO 837 K=1,3
      L=3*I-3+K
      DO 844 JJ=1,3

```

```

      M=3*I+3+JJ
      IF(N)24,885,816
805   IF(K-JJ)844,818,844
818   REF(M,L)=1.
      GO TO 844
816   REF(M,L)=AREF(J,JJ,K)
844   CONTINUE
837   CONTINUE
841   CONTINUE
      II=5
      NIYUB=2
      NTC=NCC
      NTL=NCC
      WRITE(IY,820)
      GO TO 52
C     CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ PRODUTO BREF
941   IF(NIYUB-2)24,966,921
966   NTL=NTLA(1)
      CALL PRMAT(B,REF,APEF,NTL,NTC,NTC,0)
      NIYUB=3
      WRITE(IY,1130)
      GO TO 52
C     CALCULO E IMPRESSAO DA MATRIZ PRODUTO UBREF
921   IF(NIYUB-3)24,828,914
828   NTL=NTLUB
      CALL PRMAT(UB,REF,APEF,NTL,NTC,NTC,0)
      NIYUB=4
      WRITE(IY,830)
      GO TO 52
914   CONTINUE
      GO TO 915
24    WRITE(IY,915)
915   CALL EXIT
      END
SUBROUTINE PRMAT (A,B,C,LA,KA,KB,IND)
C     ESTA SUBROUTINE MULTIPLICA A MATRIZ A PELA MATRIZ B, OBTENDO A
C     MATRIZ C. A E B ENTRAM E SAEM COM OS MESMOS VALORES, E C ENTRA VA-
C     ZIO E SAI COM A MATRIZ PRODUTO. LA E O NUMERO DE LINHAS DA MATRIZ
C     A, KA O NUMERO DE LINHAS DA MATRIZ B OU DE COLUNAS DA MATRIZ A(IGU-
C     AIS), E KB E O NUMERO DE COLUNAS DA MATRIZ B. LA,KA E KB ENTRAM E
C     SAEM COM OS MESMOS VALORES.
C     A DIMENSAO DE AA E BB E IGUAL AO NUMERO DE COLUNAS DE A OU DE
C     LINHAS DE B.
C     O INDICADOR IND E UTILIZADO PARA CALCULAR O ERRO MAXIMO DO
C     PRODUTO C, QUANDO A OU B APRESENTAM UMA FAIXA DE ERRO E A OUTRA
C     MATRIZ E EXATA. ENTRAM EM A OU EM B, RESPECTIVAMENTE, OS MODULOS
C     DOS ERROS, E A OUTRA MATRIZ ENTRA COM SEUS VALORES EXATOS. SE IND
C     NAO E NULO, A SUBROUTINE CALCULA OS ERROS. SE IND=0, A SUBROUTINE
C     CALCULA C, ENTRANDO ENTAO OS VALORES EXATOS DAS DUAS MATRIZES.
      DIMENSION A(36,36),B(36,36),C(36,36),AA(36),BB(36)
      LAV=1
      KBV=1
      R=0.
      IA=1
4     DO 20 KAV=1,KA
      QB=BB(KAV,KBV)
      IF(IA)7,5,6
6     P=A(LAV,KAV)
      AA(KAV)=P
      BB(KAV)=Q

```

```

GO TO 8
7  BB(KAV)=Q
9  P=AA(KAV)
8  SSS=P*Q
   IF(IND) 18,20,18
18  IF(SSS) 19,20,20
19  SSS=-SSS
20  R=R+SSS
   C(LAV,KBV)=R
   R=0.
   IF(KBV-KB)2,3,3
2  KBV=KBV+1
   IA=0
   GO TO 4
3  IF(LAV-LA)9,14,14
5  KBV=LAV
   LAV=LAV+1
   IA=1
17  DO 23 KAV=1,KA
   Q=BB(KAV)
   P=A(LAV,KAV)
   IF(IA) 12,12,13
13  AA(KAV)=P
12  SSS=P*Q
   IF(IND) 21,23,21
21  IF(SSS)22,23,23
22  SSS=-SSS
23  R=R+SSS
   C(LAV,KBV)=R
   R=0.
   IF(LAV-LA) 15,16,16
15  LAV=LAV+1
   IA=0
   GO TO 17
16  IF(KBV-LB) 10,14,14
10  KBV=KBV+1
   LAV=KBV
   IA=-1
   GO TO 4
14  RETURN
END

SUBROUTINE CENAS (X,PA,NTA,CCM,SM)
C  ESTA SUBROUTINE CALCULA O CENTRO DE MASSA DA MOLECULA, SUA MAS-
C  SA TOTAL, E CORRIGE AS COORDENADAS ATOMICAS PARA UM SISTEMA DE EI-
C  XOS PARALELOS AO SISTEMA DADO, MAS CENTRADO NO CENTRO DE MASSA.
C  X  ENTRA A MATRIZ DAS COORDENADAS ATOMICAS, E SAI A MATRIZ DAS
C  COORDENADAS ATOMICAS CORRIGIDAS.
C  PA  MATRIZ DOS PESOS ATOMICOS; ENTRA E SAI IGUAL.
C  NTA  NUMERO DE ATOMOS DA MOLECULA; ENTRA E SAI IGUAL.
C  CCM  ENTRA VAZIO E SAEM AS COORDENADAS DO CENTRO DE MASSA DA
C  MOLECULA EM RELACAO AO SISTEMA DE EIXOS INICIAIS.
C  SM  ENTRA NULO E SAI A MASSA MOLECULAR.
C  A MATRIZ X TEM 3 LINHAS E TANTAS COLUNAS QUANTOS OS ATOMOS DA
C  MOLECULA. OS PESOS ATOMICOS SAO FORNECIDOS NA MESMA ORDEM ATOMICA
C  DAS COLUNAS DA MATRIZ X.
C  CCM E FORNECIDO NA MESMA ORDEM X,Y,Z DAS LINHAS DA MATRIZ X
C  DIMENSION X(3,12), PA(12), CCM(3)
   SM=0.
   DO 3 I=1,NTA
3  SM=SM+PA(I)

```

```

DO 1 I=1,3
SA=0.
DO 2 J=1,NTA
2 SA=SA+X(I,J)*PA(J)
D=SA/SM
CCM(I)=D
DO 1 K=1,NTA
1 X(I,K)=X(I,K)-D
RETURN
END
SUBROUTINE ANOIN (X,PA,NTA,AMI)
C ESTA SUBROUTINE CALCULA OS MOMENTOS DE INERCIA DA MOLECULA EM RE-
C LACAO A UM SISTEMA DE EIXOS ORTOGONAIS DADO. X E A MATRIZ DAS
C COORDENADAS CARTESIANAS DOS ATOMOS, PA SAO OS PESOS ATOMICOS, NTA
C E O NUMERO TOTAL DE ATOMOS, E AMI SAO OS TRES MOMENTOS DE INERCIA,
C A MATRIZ X TEM 3 LINHAS E TANTAS COLUNAS QUANTOS OS ATOMOS DA
C MOLECULA. OS PESOS ATOMICOS SAO FORNECIDOS NA MESMA ORDEM ATOMICA
C DAS COLUNAS DA MATRIZ X.
C X, PA E NTA ENTRAM E SAEM IGUAIS; AMI ENTRA VAZIO E SAEM OS
C MOMENTOS DE INERCIA.
C AMI E FORNECIDO NA MESMA ORDEM X,Y,Z DAS LINHAS DA MATRIZ X
C DIMENSION X(3,12),PA(12),AMI(3)
E=0.
F=0.
G=0.
DO 1 J=1,NTA
A=X(1,J)**2
B=X(2,J)**2
C=X(3,J)**2
D=PA(J)
E=E+D*(B+C)
F=F+D*(A+C)
1 G=G+D*(A+B)
AMI(1)=E
AMI(2)=F
AMI(3)=G
RETURN
END

```

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) J. Morcillo, L.Z. Zamorano and J.M.V. Heredia, *Spectrochim. Acta* 22, 1969 (1966).
b) J.F. Biarge, J. Herrans and J. Morcillo, *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim.* A57, 81 (1961).
2. W.B. Person and J.H. Newton, *J. Chem. Phys.* 61, 1040 (1974).
3. W.T. King, G.B. Mast and P.P. Blanchette, *J. Chem. Phys.* 56, 4440 (1972).
4. a) D.F. Hornig and D.C. McKean, *J. Phys. Chem.* 59, 1133 (1955).
b) L.A. Gribov, "Intensity Theory for Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Consultant Bureau, New York (1964).
5. B. Crawford, Jr, *J. Chem. Phys.* 20, 977 (1952).
6. W.B. Person, comunicação particular.
7. A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, *Ciência e Cultura*, aceito para publicação.
8. M.J. Hopper, J.W. Russel and J. Overend, *J. Chem. Phys.* 48, 3765 (1968).
9. M.J. Hopper, J.W. Russel and J. Overend, *Spectrochim. Acta* 28A, 1215 (1972).
10. a) G.A. Segal, R.E. Bruns and W.B. Person, *J. Chem. Phys.* 50, 3811 (1969).
b) D.C. McKean, R.E. Bruns, W.B. Person and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* 55, 2890 (1971).
11. R.E. Bruns and R.K. Nair, *J. Chem. Phys.* 58, 1849 (1973).
12. R.E. Bruns, *J. Chem. Phys.* 58, 1855 (1973).
13. a) J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory" (cap. III), McGraw-Hill Book Co. (1970).
b) J.A. Pople and G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* 44, 3289 (1966).
14. I.W. Levin and O.W. Adams, *J. Mol. Spectrosc.* 39, 380 (1971).

15. E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill Book Co. (1955).
16. J. Overend (Mansel Davies, Ed.) "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure" (cap. X), Elsevier Pu. Co. (1963).
17. G.A. Segal and M.L. Klein, J. Chem. Phys. 47, 4236 (1967).
18. A.J. van Straten and W.M.A. Smit, J. Mol. Spectrosc. 53, 315 (1974).
19. R.E. Bruns and A.B.M.S. Bassi, J. Mol. Spectrosc., submetido para publicação.
20. R.E. Bruns, J. Mol. Struct. 26, 124 (1975).
21. A.B.M.S. Bassi and R.E. Bruns, J. Chem. Phys. 62, 3235 (1975).
22. A.B.M.S. Bassi and R.E. Bruns, J. Phys. Chem., aceito para publicação.
23. P.L. Prasad and S. Singh, Chem. Phys. Let. 24, 543 (1974).
24. J. Overend and J.R. Scherer, J. Chem. Phys. 32, 1296 (1960).
25. W.B. Person and D. Steele, no Specialist Periodical Report of Chemical Society, nº 29, vol. 2, "Molecular Spectroscopy" (D.A. Long, Ed.), 357 (1974).
26. a) V.W. Laurie and D.T. Pence, J. Chem. Phys. 37, 2995 (1962).
b) O.L. Blank, V.W. Laurie and W.D. Gwinn, J. Chem. Phys. 33, 598 (1960).
27. G.W. Robinson, J. Chem. Phys. 21, 1741 (1953).
28. I.E. Coop and L.E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 35, 505 (1939).
29. A.J. Careless, H.W. Kroto and B.M. Landsberg, Chemical Physics 1, 371 (1973).
30. R.E. Bruns, "Programa Cindom", Quantum Chemistry Program Exchange, nº 240, University of Indiana, Bloomington, Indiana E.U.A..
31. E. Hirota and Y. Morino, J. Mol. Spectrosc. 33, 460 (1970).
32. W.B. Person, S.K. Rudys and J.H. Newton, a ser publicado.

33. a) P.N. Schatz and I.W. Levin, J. Chem. Phys. 29, 475 (1958).
b) I.W. Levin, J. Chem. Phys. 52, 2783 (1970).
34. A. Allan, J.L. Duncan, J.H. Holloway and D.C. McKean, J. Mol. Spectrosc. 31, 368 (1969).
35. D.C. McKean and P.N. Schatz, J. Chem. Phys. 24, 316 (1956).
36. R.E. Bruns and W.B. Person, J. Chem. Phys. 55, 5401 (1971).
37. R.E. Bruns and P.M. Kuznesof, J. Chem. Phys. 59, 4362 (1973).
38. A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, Ciência e Cultura (Suplemento), 26, 151 (1974).
39. R.O. Kagel, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, E.U.A. (1964).
40. M.J. Hopper, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, E.U.A. (1970).
41. R.E. Bruns and W.B. Person, comunicação particular.
42. J.H. Newton and W.B. Person, a ser publicado.