

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

João Bosco Lucena de Oliveira
Carta de Aprovação

*Este exemplar corresponde a
Redação Final da Tese defendida
por João Bosco Lucena de Oliveira
e aprovada pela Comissão Julgadora
12.08.84*

ESTUDO SOBRE A TRANSFERIBILIDADE INTERMOLECULAR
DE PARÂMETROS ELETRO-ÓTICOS RELACIONADOS COM AS
INTENSIDADES DAS BANDAS FUNDAMENTAIS NO INFRA-
VERMELHO DE MOLÉCULAS EM FASE GASOSA.

JOÃO BOSCO LUCENA DE OLIVEIRA

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. ADALBERTO B.M.S. BASSI

CAMPINAS
1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao meu pai (em memória),
a minha querida mãe,
aos meus queridos irmãos
Fernanda, Toinho, Lúcia, Ana e
Vicente, pelo amor e carinho.

- Os meus agradecimentos a todos os meus amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para este trabalho, que me incentivaram e me acolheram nos bons e maus momentos desta caminhada, e que estarão sempre comigo.
- A minha gratidão ao Prof. Dr. Adalberto B.M.S. Bassi, pela maneira com que acompanhou este trabalho, com incentivo e compreensão.
- Em especial, os meus agradecimentos aos amigos Lourivaldo, William, Torres, Mário, Maria Helena, Angela e Marileide, pelo incentivo e amizade. Ao Prof. Bruns, Mozart e Márcia pelas sugestões.
- À CAPES e ao CNPq, pela concessão de bolsas de estudos.
- Ao Sr. William Kalaf, pelo excelente trabalho datilográfico. Ao Rogério, por sua dedicação e amizade, e pelos excelentes desenhos.
- Às pessoas amigas que conheci durante o período de pós-graduação, que contribuíram para uma vida mais amável.

" O caminho da vida pode ser o da liberdade e da beleza, porém nos extraviamos ...

... Nossos conhecimentos fizeram-nos céticos; nossa inteligência, empedernidos e cruéis. Pensamos em demasia e sentimos bem pouco. Mais do que de máquinas, precisamos de humanidade. Mais do que de inteligência, precisamos de afeição e doçura. Sem essas virtudes, a vida será de violência e tudo será perdido ... "

Charles Chaplin

ÍNDICE

	<u>Página</u>
INTRODUÇÃO	1
I. FORMALISMO DOS TENSORES POLARES	7
1. Introdução	7
2. Os tensores polares	8
3. As cargas efetivas	14
II. INTERPRETAÇÃO DOS DADOS PARA A CONSTRUÇÃO DOS TENSORES POLARES E DAS CARGAS EFETIVAS DAS MOLÉCULAS DE F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS	17
1. Fluoreto de carbonila, F_2CO	17
2. Fluoreto de tiocarbonila, F_2CS	24
3. Cloreto de carbonila, Cl_2CO	26
4. Cloreto de tiocarbonila, Cl_2CS	28
III. RESULTADOS OBTIDOS	32
1. Fluoreto de carbonila, F_2CO	32
2. Fluoreto de tiocarbonila, F_2CS	36
3. Cloreto de carbonila, Cl_2CO	38
4. Cloreto de tiocarbonila, Cl_2CS	40
IV. ESTUDO DAS RELAÇÕES EXISTENTES ENTRE OS RESULTADOS APRESENTADOS NO CAPÍTULO III	43
A. Tensores Polares	43
A.1. Molécula de F_2CO	43
A.2. Molécula de F_2CS	54
A.3. Molécula de Cl_2CO	64
A.4. Molécula de Cl_2CS	75
B. Cargas Efetivas	85
C. Anisotropias	88
V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	93
Tabelas	93
A. Tensores polares, derivadas dipolares médias e as partes antissimétricas	99
B. Cargas Efetivas	106
C. Anisotropias	108

	<u>Página</u>
VI. CONCLUSÕES	111
A. Transferibilidade de Parâmetros	111
A.1. Derivada dipolar média	111
A.2. Anisotropia	111
A.3. Cargas efetivas	111
A.4. Tensores polares	112
B. Transferência dos Tensores Polares	112
C. Possibilidades Futuras	118
BIBLIOGRAFIA	120

FIGURAS

	<u>Página</u>
II.1. O sistema de coordenadas cartesianas e coordenadas de deslocamento interno	18
II.2. Movimentos de simetria definidos pela matriz γ ..	22

TABELAS

	<u>Página</u>
II.1. Coordenadas de simetria em termos de coordenadas internas	19
II.2. As intensidades experimentais do F_2CO	19
II.3. Comparação entre os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ experimentais e teóricos por nós conseguidos e os encontrados na literatura, F_2CO	21
II.4. As intensidades experimentais do F_2CS	25
II.5. Comparação entre os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ experimentais e teóricos por nós conseguidos e os encontrados na literatura, F_2CS	26
II.6. As intensidades experimentais do Cl_2CO	27
II.7. Comparação entre os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ experimentais e teóricos por nós conseguidos e os encontrados na literatura, Cl_2CO	28
II.8. As intensidades experimentais do Cl_2CS	29
II.9. Comparação entre os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ experimentais e teóricos por nós conseguidos e os encontrados na literatura, Cl_2CS	30
III.1. Valores das cargas efetivas (ξ_α), dos quadrados das cargas efetivas (ξ_α^2) e das anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das cargas elétricas teóricas no equilíbrio (q_α), F_2CO	35
III.2. Valores das cargas efetivas (ξ_α), dos quadrados das cargas efetivas (ξ_α^2) e das anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das cargas elétricas teóricas no equilíbrio (q_α), F_2CS	37
III.3. Valores das cargas efetivas (ξ_α), dos quadrados das cargas efetivas (ξ_α^2) e das anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das cargas elétricas teóricas no equilíbrio (q_α), Cl_2CO	40

III.4.	Valores das cargas efetivas (ξ_α), dos quadrados das cargas efetivas (ξ_α^2) e das anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das cargas elétricas teóricas no equilíbrio (q_α), Cl_2CS	42
IV.1.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula F_2CO , na primeira potência	49
IV.2.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula de F_2CO , na primeira potência	50
IV.3.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula de F_2CO , na segunda potência	51
IV.4.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula de F_2CO , na segunda potência	52
IV.5.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados reais para a molécula de F_2CO	53
IV.6.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula de F_2CS , na primeira potência	60
IV.7.	Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os	

Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula de F_2CS , na primeira potência ..	61
IV.8. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula de F_2CS , na segunda potência	62
IV.9. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula de F_2CS , na segunda potência	63
IV.10. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados reais para a molécula de F_2CS	64
IV.11. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula Cl_2CO , na primeira potência	70
IV.12. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula Cl_2CO , na primeira potência	71
IV.13. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula Cl_2CO , na segunda potência	72
IV.14. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula Cl_2CO , na segunda potência	73

IV.15. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados reais para a molécula Cl_2CO	74
IV.16. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula Cl_2CS , na primeira potência	80
IV.17. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula Cl_2CS , na primeira potência	81
IV.18. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados experimentais para a molécula Cl_2CS , na segunda potência	82
IV.19. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados teóricos para a molécula Cl_2CS , na segunda potência	83
IV.20. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos, dados reais para a molécula Cl_2CS	84
IV.21. Diferenças entre as Cargas Efetivas Experimentais, Calculadas e Reais, na primeira potência	85
IV.22. Diferenças entre as Cargas Efetivas Teóricas, Calculadas e Reais, na primeira potência	86
IV.23. Diferenças entre as Cargas Efetivas Experimentais, Calculadas e Reais, na segunda potência	87
IV.24. Diferenças entre as Cargas Efetivas Teóricas, Calculadas e Reais, na segunda potência	87

IV.25. Diferenças entre as Cargas Efetivas Reais, Teóricas e Experimentais	88
IV.26. Diferenças entre as Anisotropias Experimentais, Calculadas e Reais	89
IV.27. Diferenças entre as Anisotropias Teóricas, Calculadas e Reais	90
IV.28. Diferenças entre as Anisotropias Reais, Teóricas e Experimentais.....	90
V.1. Módulos das Diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula F_2CO ..	93
V.2. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos, para a molécula F_2CS ...	94
V.3. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula Cl_2CO .	95
V.4. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula Cl_2CS .	96
V.5. Módulos das diferenças nas cargas efetivas, para as moléculas F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS	97
V.6. Módulos das diferenças nas anisotropias, para as moléculas F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS	98
VI.1. Os Tensores Polares da molécula de Cl_2CO	116

RESUMO

Estudamos a transferibilidade dos tensores polares e de outros parâmetros, obtidos a partir destes tensores, para o grupo de moléculas F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS . Utilizamos programas computacionais tanto na obtenção dos tensores polares experimentais (programa TPOLAR) como teóricos (programa CNDO/2). A validade de equações empíricas divulgadas na literatura foi detalhadamente examinada. Consequentemente, verificamos a transferência das derivadas dipolares médias e das anisotropias e, para a transferência dos tensores polares, sugerimos uma correção nos valores experimentais, através de cálculos teóricos. Propusemos uma possível interpretação física para estes fatos.

ABSTRACT

The transferability of polar tensors and other related quantities was investigated for the F_2CO , F_2CS , Cl_2CO and Cl_2CS molecules. Computational programs were used to obtain the experimental (Program TPOLAR) and theoretical (Program CNDO/2) polar tensors. The validity of previously reported empirical equations for these molecules, was examined. Transferability of mean dipole derivatives and anisotropies was confirmed, and a theoretically calculated correction applicable to experimental polar tensors before transference was proposed. A possible physical interpretation of the transferability was suggested.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia, também conhecida como análise espectral, é o estudo dos constituintes da luz, ou da radiação em geral. Podemos também dizer que é o estudo das interações da radiação com a matéria. Em outras palavras, a espectroscopia é uma importante ferramenta para o estudo da matéria.

Nos últimos anos, houveram avanços muito importantes da espectroscopia. Mais especificamente, no infravermelho, eles foram devidos a um grande progresso da tecnologia, onde a computação abriu novas perspectivas para o aprimoramento de cálculos relacionados com dados de intensidades e frequências. Surgiram também os modernos espectrômetros com as transformadas de Fourier (FI-IR), com microprocessadores acoplados, que permitem a mensuração de intensidades de absorção em tempo bem menor e com maior precisão. Por causa da necessidade de melhor interpretação teórica dos resultados, surgiram novos parâmetros, tais como os parâmetros eletro-óticos desenvolvidos por Gribov⁽¹⁾, os tensores polares introduzidos por Morcillo et al.⁽²⁾ e as cargas efetivas definidas por King et al.⁽³⁾.

Os espectros roto-vibracionais podem suprir informações importantes, sobre as forças entre os átomos e sobre a estrutura das moléculas, através das frequências de transição vibracional e das intensidades das bandas correspondentes.

Os valores das frequências têm sido extensivamente usados, na investigação da dinâmica da vibração, para a caracterização de compostos, tanto em bases empíricas quanto em associação com os cálculos de coordenadas normais. A energia potencial é usualmente expressa como uma função de parâmetros (constantes de for

ça) que podem ser relacionados com as frequências experimentais. A experiência mostra que as constantes de força apresentam características marcantes dos grupos químicos aos quais estão associadas, permitindo-nos fazer predições sobre o campo de forças de moléculas grandes a partir do conhecimento de campos de força de moléculas pequenas, nos quais ocorrem os mesmos grupos químicos⁽⁴⁾. Entretanto, também é importante o conhecimento do modo normal de vibração e da coordenada normal associada com cada frequência vibracional fundamental, porque isto é essencial para a interpretação das intensidades destas bandas, o que se reflete em informações sobre a estrutura molecular. Para as intensidades, além da complexidade de uma interpretação teórica adequada aos resultados experimentais, existe o problema da precisão com que são feitas essas medidas, que apresentam grandes dificuldades, mesmo na fase gasosa, onde o nosso interesse é maior. É na fase gasosa que existe uma melhor compreensão dos fenômenos registrados num espectro, pois é nesta fase que a teoria aplica-se com maior precisão. De fato, a teoria ainda não está adequada para explicar os valores das intensidades e das frequências das bandas no espectro infravermelho que ocorrem com amostras líquidas e sólidas. Na fase gasosa, admitimos a hipótese das moléculas estarem isoladas, podendo-se assim desprezar os efeitos das interações intermoleculares.

Quando a radiação infravermelha é absorvida por uma molécula, a intensidade de absorção está relacionada com o movimento de cargas eletrônicas durante a vibração molecular. As distorções moleculares que acompanham as vibrações estão associadas a mudanças na estrutura eletrônica das ligações individuais. Se, conhecendo-se as frequências das vibrações fundamentais e ou

tras informações, for possível obter o campo de força da molécula, sabendo-se sua geometria de equilíbrio e as massas atômicas é possível calcular os modos normais de vibração, que descrevem os movimentos individuais dos átomos numa vibração normal. O conhecimento dos modos normais de vibração poderá ser usado, em conjunto com as medidas de intensidades, para produzir informações sobre a redistribuição de cargas na molécula, durante as vibrações. Sabendo-se como as cargas se redistribuem numa vibração normal, pode-se prever como se redistribuiriam quando houvesse qualquer pequeno movimento molecular, a partir da posição de equilíbrio.

A teoria da absorção de radiação está apoiada numa equação básica que nos mostra a relação existente entre a intensidade de monocromática incidente sobre a amostra (I_0), a intensidade de radiação por ela transmitida (I) e o coeficiente de absorção molar (α), sendo (n) a concentração do gás que está numa cela de caminho ótico (l), chamada lei de Beer⁽⁵⁾,

$$\ln (I_0/I) = \alpha n l . \quad (0.1)$$

O coeficiente α depende da frequência e da espécie química absorvente, mas independe de n , l e I_0 . Para uma banda vibracional, podemos integrar o coeficiente de absorção molar sobre o intervalo finito de frequências da banda, definindo-se o coeficiente de absorção integrada, também chamado simplesmente de intensidade da banda⁽⁶⁾,

$$A = \int \alpha dv = (1/nl) \int \ln (I_0/I) dv \quad (0.2)$$

Entretanto, a obtenção do valor experimental de A , a partir desta última equação, só seria rigorosamente válida se a fonte de

radiação fosse absolutamente monocromática, mas na realidade o monocromador não transmite apenas uma única frequência de radiação de cada vez, mas sim um intervalo finito de frequências. Mas, geralmente, este problema está solucionado, porque as medidas de intensidades em fase gasosa são feitas usando o método de Wilson-Wells⁽⁷⁾ e Penner-Weber⁽⁸⁾, que contornou o citado problema.

Também, é preciso afirmar que uma vibração molecular não é exatamente harmônica, porque o potencial no qual os átomos se movem não é exatamente parabólico, sendo os desvios grandes para um grande deslocamento do equilíbrio. Frequentemente, consideramos a hipótese da dupla harmonicidade, isto é, fazemos a energia potencial ser uma função quadrática dos deslocamentos, desprezando a anarmonicidade mecânica, e o momento dipolar ser uma função linear do deslocamento, desprezando a anarmonicidade elétrica. Deduz-se então a relação fundamental entre a intensidade da banda e a variação do momento dipolar, decorrente do fluxo de carga associado com o movimento vibracional da molécula⁽⁶⁾,

$$A_i = \frac{N_o \pi v_i}{3c^2 \omega_i} di \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2. \quad (0.3)$$

Nesta equação, A_i é a intensidade da i -ésima banda fundamental, proporcional ao quadrado da derivada do vetor momento dipolar em relação à i -ésima coordenada normal da molécula. N_o é o número de Avogadro, c é a velocidade da luz, di é a degenerescência do i -ésimo modo normal de vibração, v_i é a frequência experimental da banda fundamental i e ω_i é a frequência harmônica associada ao modo normal de vibração relativo a esta banda. A razão v_i/ω_i é, em geral, aproximadamente igual à unidade.

A derivada do momento dipolar, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, envolve duas informações a respeito da redistribuição de cargas associada ao i -ésimo modo normal de vibração: sua magnitude e sua direção. A medida dos valores de A_i nos fornece a magnitude da derivada, porém sua direção permanece indeterminada. Podem ajudar a resolver este problema diversas técnicas, entre as quais citamos: (a) uso das cargas efetivas e da regra de soma G das intensidades em moléculas isotopicamente relacionadas⁽⁹⁾; (b) cálculos de mecânica quântica⁽¹⁰⁾; (c) análise de contorno de bandas⁽¹¹⁾; (d) medidas de momento dipolares em estado vibracionalmente excitados⁽¹²⁾ e (e) comparação dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ⁽¹³⁾ ou $\partial \vec{p} / \partial X_j$ ⁽¹⁴⁾ em moléculas isotopicamente relacionadas.

Numa tentativa de melhor elucidar estruturas de moléculas com ambientes eletrônicos semelhantes, foram criadas certas grandezas cujos valores seriam transferíveis entre as moléculas, assim como ocorre com as frequências características de grupos funcionais, permitindo-se portanto fazer a previsão dos espectros destas moléculas, no que se refere à posição e a intensidade das bandas fundamentais. Entre estas grandezas encontramos os tensores polares⁽¹⁵⁾, as cargas efetivas⁽³⁾ e os parâmetros eletro-óticos⁽¹⁶⁾. O nosso trabalho está concentrado no aperfeiçoamento dos tensores polares e das cargas efetivas, surgindo várias informações quanto à própria viabilidade da transferência.

No primeiro capítulo desenvolveremos o formalismo dos tensores polares. No segundo capítulo, apresentaremos os dados experimentais em que se basearam nossos cálculos. No terceiro capítulo, informaremos os resultados numéricos obtidos e, no quarto e quinto, discutiremos e interpretaremos esses resultados.

No sexto capítulo colocaremos as conclusões finais e proporemos possíveis desenvolvimentos futuros.

CAPÍTULO I

FORMALISMO DO TENSOR POLAR

Introdução

O uso dos tensores polares em coordenadas cartesianas nos permite calcular mais 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 dos seus núcleos. De fato, usando os tensores polares de todos os átomos da molécula, pode-se prever a variação de momento dipolar que por unidade de distorção da geometria molecular, 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 atômicos. No entanto, o nosso maior interesse quanto aos tensores polares é a sua transferibilidade, que foi introduzida por Person e Newton⁽¹⁵⁾.

Quanto às cargas efetivas, não temos ainda uma interpretação completa sobre elas. Embora tenham sido definidas por King et al.⁽³⁾ como parâmetros atômicos, pode-se dizer que são grandezas que dependem também das ligações atômicas: o valor da carga efetiva varia em ambos os átomos, quando trocamos um dos dois nas extremidades de uma ligação. Por isto, quando estudamos a transferibilidade das cargas efetivas, na realidade estamos estudando a transferibilidade de uma propriedade do átomo e da ligação.

Os Tensores Polares

Morcillo et al. (2), introduziram o método de análise de valores de intensidades no infravermelho através do que eles chamaram de tensores polares, um para cada átomo de uma molécula. Os tensores polares relacionam a variação do momento dipolar molecular total $\Delta \vec{p}$ com pequenos deslocamentos dos átomos α , r_α , onde $r = x, y$ ou z , através da expressão,

$$p_s = \sum_{\alpha=1}^N \sum_r (P_X^{(\alpha)})_{sr} r_\alpha, \quad (I.1)$$

onde $s = x, y$ ou z , p_s é a componente s de $\Delta \vec{p}$ e $P_X^{(\alpha)}$ é o tensor polar associado com o átomo α . Supõe-se portanto que as mudanças do momento dipolar dependem linearmente de pequenos deslocamentos r_α dos átomos e que simultâneos deslocamentos atômicos produzem um efeito aditivo na variação do momento dipolar.

Na equação (0.3), vimos que os valores de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ são obtidos a partir dos valores das intensidades. Para moléculas com razoável simetria, a direção de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ é paralela a um dos eixos principais de inércia da molécula (x, y ou z). Utilizando-se o símbolo $\sigma_i = \pm 1$ para indicar o sentido da derivada, podemos escrever

$$\partial \vec{p} / \partial Q_i = \sigma_i |\partial p_s / \partial Q_i| \vec{s}, \quad (I.2)$$

onde $\vec{s}$ é um vetor unidade na direção x, y ou z e o sistema de eixos é fixo na molécula e paralelo aos seus eixos principais de inércia. Podemos escrever a matriz P_Q , de dimensão $3 \times (3N-6)$, das derivadas do momento dipolar com respeito às coordenadas normais. Os módulos dos valores não nulos dos elementos desta matriz são obtidos a partir das intensidades experimentais, atra-

vés da equação (0.3). A matriz coluna associada com a coordenada normal Q_i é

$$P_{Q_i} = \begin{bmatrix} \sigma_i |\partial p_x / \partial Q_i| \\ \sigma_i |\partial p_y / \partial Q_i| \\ \sigma_i |\partial p_z / \partial Q_i| \end{bmatrix}, \quad (1.3)$$

sendo apenas um de seus elementos não nulo e a matriz $3 \times (3N-6)$ total é formada pela justaposição das $3N-6$ matrizes colunas,

$$P_Q = \{ P_{Q_1} \vdots P_{Q_2} \vdots \dots \vdots P_{Q_i} \vdots \dots \vdots P_{Q_{3N-6}} \}. \quad (1.4)$$

Precisamos mudar de coordenadas, pois os $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ são parâmetros intrínsecos de cada molécula e até uma substituição isotópica muda o valor de $\partial p_s / \partial Q_i$. Faz-se necessário, portanto, uma mudança para coordenadas que independem da massa. Outro problema é que o sistema de eixos usado está fixo na molécula, logo a visão dos movimentos da molécula é restrita a apenas um, o de vibração. Coordenadas fixas no espaço mostrariam todos os movimentos que ocorrem na molécula.

As $3N-6$ coordenadas de simetria S estão relacionadas com as coordenadas normais através da matriz L . As coordenadas de simetria são mais úteis para a visualização do movimento molecular que provoca determinada variação no momento dipolar, porque elas correspondem a $(3N-6)$ movimentos ortonormais arbitrários que, entretanto, satisfazem as propriedades de simetria da molécula. Temos

$$S_j = \sum_i L_{ji} Q_i, \quad (1.5)$$

onde os coeficientes $L_{ji} = (\partial S_j / \partial Q_i)$ são os elementos da matriz L , de dimensão $(3N-6) \times (3N-6)$. A matriz L é obtida resolven-

do-se a equação secular⁽¹⁷⁾

$$\underline{G} \underline{F} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda}, \quad (I.6)$$

cujos autovalores, os elementos da diagonal da matriz diagonal $\underline{\Lambda}$, correspondem às frequências vibracionais harmônicas. $\underline{F}$ é a matriz das constantes de força e $\underline{G}^{-1}$ é a matriz que corresponde à energia cinética da vibração. Em termos de derivadas do momento dipolar, a equação (I.5) torna-se

$$\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1}, \quad (I.7)$$

onde, $\underline{P}_S$ é uma matriz de dimensão $3 \times (3N-6)$, constituída pelos elementos $\partial p_s / \partial S_j$. Ao contrário do que ocorre com os modos normais de vibração, numa rotação, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer⁽⁶⁾, os movimentos de simetria são frequentemente determinados apenas pelas propriedades de simetria da distribuição de cargas na molécula, independentemente das massas atômicas. Por isto, as comparações de $\partial p_s / \partial S_j$, em moléculas relacionadas isotopicamente, são de grande importância na determinação dos sinais dos $\partial \vec{p} / \partial Q_i$.

As coordenadas de simetria são facilmente relacionadas com as coordenadas internas, que são estiramentos das ligações e de formações angulares da molécula, por

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R} \quad \text{ou} \quad \underline{R} = \underline{U}^{-1} \underline{S}, \quad (I.8)$$

onde a forma de $\underline{U}$ é determinada pelo grupo pontual ao qual pertence a molécula. Frequentemente, $\underline{U}$ tem a propriedade de ser ortogonal⁽¹⁸⁾ ($\underline{U}^{-1} = \underline{U}^T$). Portanto,

$$\underline{P}_R = \underline{P}_S \underline{U} \quad \text{ou} \quad \underline{P}_S = \underline{P}_R \underline{U}^{-1}. \quad (I.9)$$

As coordenadas internas, por sua vez, podem ser relacionadas com as coordenadas Cartesianas através da matriz $\underline{B}$, de dimensão $(3N-6) \times 3N$,

$$\underline{R} = \underline{B} \underline{X} . \quad (I.10)$$

Os movimentos correspondentes às coordenadas Q , S e R até agora considerados, referem-se a um sistema de eixos fixo na molécula, através das condições de Eckart^(17,19). Isto porque determinadas grandezas, por definição, se mantêm constantes durante um movimento vibracional. Estas grandezas são o momento linear e o momento angular da molécula. Pode ser mostrado que, quando um sistema de coordenadas apropriado é usado, a equação de onda completa da molécula pode ser aproximadamente separada em três equações, uma para translação, uma para a rotação e outra para vibração⁽²⁰⁾. Admite-se que as coordenadas apropriadas a isto são as seguintes: as seis condições de Eckart ρ_i ($i = 1, \dots, 6$) que, quando nulas, correspondem aproximadamente à constância dos momentos linear e angular, e as $(3N-6)$ coordenadas normais de vibração, Q_i ($i = 1, \dots, 3N-6$). Na verdade, as condições de Eckart são em número de seis ou cinco, conforme a molécula seja linear ou não, de modo que, conjuntamente com as coordenadas normais, de simetria ou internas, temos sempre $3N$ coordenadas, número portanto suficiente para definir de modo completo o movimento molecular, em relação a um sistema de eixos qualquer, fixo no espaço. Quando $\rho_i = 0$, $i = 1, \dots, 6$, temos um movimento vibracional. Como, para um sistema fixo na molécula através das condições de Eckart, $\rho_i = 0$, $i = 1, \dots, 6$, por definição, pode-se definir o movimento vibracional como aquele "visto" por tal sistema. Como as intensidades referem-se a movimentos vibracionais, os movi-

mentos correspondentes às coordenadas Q_i e suas combinações lineares S_i e R_i referem-se ao sistema de eixos fixo na molécula. A grosso modo, o sistema de eixos fixo na molécula pode ser imaginado como um sistema que sofre a mesma translação e a mesma rotação da molécula. De acordo com a equação (I.1), temos

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{pmatrix} . \quad (I.11)$$

Para uma molécula constituída de N átomos, o tensor polar molecular de dimensão $(3 \times 3N)$ é formado pela justaposição dos N tensores polares atômicos,

$$\underline{P}_X = \{ \underline{P}_X^{(1)} \vdots \underline{P}_X^{(2)} \vdots \dots \vdots \underline{P}_X^{(\alpha)} \vdots \dots \vdots \underline{P}_X^{(n)} \} . \quad (I.12)$$

O tensor polar molecular é obtido a partir de $\underline{P}_R$ pelas transformações matriciais

$$\underline{P}_X = \underline{P}_R \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} , \quad (I.13)$$

onde $\underline{P}_\rho \underline{\beta}$ é um termo rotacional causado pela passagem do sistema de eixos fixo na molécula pelas condições de Eckart para um sistema arbitrário fixo no espaço (sistema de laboratório). $\underline{P}_X$, portanto, não é restrito a movimentos vibracionais, como $\underline{P}_Q$, $\underline{P}_S$ e $\underline{P}_R$. Ao contrário, de acordo com sua definição, os elementos de $\underline{P}_X$ indicam a variação de p_s com o deslocamento de cada átomo, mantendo-se os outros átomos fixos.

Utilizando as equações (I.9) e (I.7) em (I.13), temos então

$$\underline{P}_X = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{B} + \underline{P}_\rho \underline{\beta} . \quad (I.14)$$

Esta última equação nos mostra como o tensor polar molecular em coordenadas cartesianas, $\underline{P}_X$, pode ser calculado a partir das medidas experimentais. Recapitulando,

$$\underline{P}_Q \text{ consiste dos elementos } \frac{\partial p_s}{\partial Q_i} = \pm \frac{3c^2 \omega_i}{N\pi v_i d_i} (A_i)^{1/2}.$$

$\underline{L}$ é obtida da equação secular.

$\underline{U}$ é determinado pela simetria molecular.

$\underline{B}$ depende apenas da geometria da molécula e efetua a transformação de coordenadas Cartesianas em coordenadas internas.

$\underline{P}_\rho \beta$ depende do momento dipolar no equilíbrio, das massas e das coordenadas atômicas. Esta parcela corresponde à contribuição rotacional, pelo fato dos movimentos Q_i , S_i e R_i conservarem os momentos angulares e lineares⁽¹⁷⁾. Para as moléculas com momento dipolar igual a zero, ($\vec{p}=0$), temos $\underline{P}_\rho \beta = 0$.

$\underline{P}_\rho$ é uma matriz retangular com três linhas e 6 colunas. Desde que uma translação molecular não muda o momento dipolar da molécula, $\partial p_s / \partial \rho_i$ é zero para ρ_1 , ρ_2 e ρ_3 , as translações ao longo do eixo x, y ou z; para as três rotações ρ_4 , ρ_5 e ρ_6 sobre os eixos principais de inercia x, y e z, podemos usar valores de $\partial p_s / \partial \rho_i$ dados por Biarge, Herranz e Morcillo⁽²⁾, mostrados na referência (15).

β é uma matriz que nos fornece os coeficientes das combinações lineares das coordenadas cartesianas $\underline{X}$ que produzem as condições de Eckart ρ_i . Ela tem 6 linhas e 3N colunas e os valores de seus elementos podem ser vistos na referência (15).

O tensor polar apresenta propriedades características, que são úteis para o estudo das intensidades no infravermelho. Entre elas, podemos distinguir:

(1) Ele é invariante à substituição isotópica, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer.

(2) A partir dele, poderemos definir as cargas efetivas.

(3) O somatório de todos os tensores polares atômicos de uma molécula é uma matriz nula de dimensão (3×3) ,

$$\sum_{\alpha} \underline{p}_X^{(\alpha)} = \underline{0} . \quad (I.15).$$

(4) Existe a possibilidade de que o tensor polar atômico seja um parâmetro transferível.

As Cargas Efetivas

Elas podem ser determinadas a partir dos tensores polares, usando-se a expressão (3,21)

$$\xi_{\alpha}^2 = \text{Tr} (\underline{p}_X^{(\alpha)} \underline{p}_X^{(\alpha)T}) \quad (I.16.a)$$

$$= |\text{grad}_{\alpha} p_x|^2 + |\text{grad}_{\alpha} p_y|^2 + |\text{grad}_{\alpha} p_z|^2 \quad (I.16.b)$$

$$= |\partial \vec{p} / \partial x_{\alpha}|^2 + |\partial \vec{p} / \partial y_{\alpha}|^2 + |\partial \vec{p} / \partial z_{\alpha}|^2 . \quad (I.16.c)$$

As equações acima mostram que a carga efetiva é uma medida da tendência de redistribuição de carga, causada pelo movimento do átomo α , na posição de equilíbrio molecular.

Como os tensores polares, as cargas efetivas apresentam propriedades características muito úteis no estudo das intensidades no infravermelho, entre as quais ressaltamos:

(1) As cargas efetivas, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, são invariantes sob transformação isotópica da molécula⁽³⁾.

(2) As cargas efetivas, assim como o traço do tensor po-

lar, são invariantes sob transformação de similaridade⁽¹⁵⁾. Isto indica que a carga efetiva não varia quando o tensor sofre rotação.

(3) Átomos iguais e simetricamente equivalentes, numa mesma molécula, apresentam iguais cargas efetivas.

(4) As cargas efetivas podem ser transferíveis, em determinados grupos moleculares⁽³⁾.

Podemos definir outras duas grandezas que estão relacionadas com os tensores polares e as cargas efetivas. São elas a derivada dipolar média⁽²²⁾,

$$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{3} \left[2 \left(\frac{p_e}{r_e} \right) + \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_e \right] \quad (I.17)$$

e a anisotropia⁽²²⁾

$$\beta_\alpha^2 = \left[\left(\frac{p_e}{r_e} \right) - \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)_e \right]^2 \quad (I.18)$$

Pode-se combinar linearmente o quadrado da derivada dipolar média e a anisotropia, para dar o quadrado da carga efetiva⁽²³⁾,

$$\xi_\alpha^2 = 3 (\bar{p}_\alpha)^2 + \frac{2}{3} \beta_\alpha^2 \quad (I.19)$$

Usamos na definição acima a hipótese do momento de ligação. Num definição mais geral, em termos dos tensores polares, a derivada dipolar média é representada pela expressão⁽²⁴⁾,

$$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{3} \{ (p_{-X}^{(\alpha)})_{xx} + (p_{-X}^{(\alpha)})_{yy} + (p_{-X}^{(\alpha)})_{zz} \} \quad (I.20)$$

e a anisotropia⁽²⁴⁾,

$$\begin{aligned} \beta_\alpha^2 = \frac{1}{2} & \left[\{ (p_{-X}^{(\alpha)})_{xx} - (p_{-X}^{(\alpha)})_{yy} \}^2 + \{ (p_{-X}^{(\alpha)})_{yy} - (p_{-X}^{(\alpha)})_{zz} \}^2 + \{ (p_{-X}^{(\alpha)})_{zz} - \right. \\ & - (p_{-X}^{(\alpha)})_{xx} \}^2 + 3 \{ (p_{-X}^{(\alpha)})_{xy}^2 + (p_{-X}^{(\alpha)})_{xz}^2 + (p_{-X}^{(\alpha)})_{zx}^2 + (p_{-X}^{(\alpha)})_{yx}^2 + \\ & \left. + (p_{-X}^{(\alpha)})_{zy}^2 + (p_{-X}^{(\alpha)})_{yz}^2 \} \right] \quad (I.21) \end{aligned}$$

Poderemos decompor o tensor polar em duas partes, uma parte simétrica ou isotrópica, que se relaciona com a derivada dipolar média, e a outra parte antissimétrica ou anisotrópica, que se refere à anisotropia. Podemos então escrever ⁽²⁴⁾

$$\underline{P}_X^{(\alpha)} = \underline{P}_X^{(\alpha)s} + \underline{P}_X^{(\alpha)a}, \quad (I.22)$$

onde a parte simétrica (s) é representada por uma matriz (3 x 3), sendo os elementos de sua diagonal iguais à derivada dipolar média,

$$\underline{P}_X^{(\alpha)s} = \begin{pmatrix} \bar{p}_\alpha & 0 & 0 \\ 0 & \bar{p}_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \bar{p}_\alpha \end{pmatrix} \quad (I.23)$$

e a parte antissimétrica (a) é representada por uma matriz (3 x 3), formada pelos elementos do tensor polar e pela derivada dipolar média,

$$\underline{P}_X^{(\alpha)a} = \begin{pmatrix} |(P_X^{(\alpha)})_{xx} - \bar{p}| & (P_X^{(\alpha)})_{xy} & (P_X^{(\alpha)})_{xz} \\ (P_X^{(\alpha)})_{yx} & |(P_X^{(\alpha)})_{yy} - \bar{p}_\alpha| & (P_X^{(\alpha)})_{yz} \\ (P_X^{(\alpha)})_{zx} & (P_X^{(\alpha)})_{zy} & |(P_X^{(\alpha)})_{zz} - \bar{p}_\alpha| \end{pmatrix}. \quad (I.24)$$

A derivada dipolar média de $\underline{P}_X^{(\alpha)}$ e de $\underline{P}_X^{(\alpha)s}$ é a mesma, mas a anisotropia de $\underline{P}_X^{(\alpha)s}$ é nula. Analogamente, a derivada dipolar média de $\underline{P}_X^{(\alpha)a}$ é nula, embora sua anisotropia seja a de $\underline{P}_X^{(\alpha)}$. Deve-se notar que a derivada dipolar média, anisotropia e a carga efetiva são invariantes do tensor polar, assim chamadas porque seus valores independem da orientação do sistema de eixos cartesianos que define o tensor.

CAPÍTULO II

INTERPRETAÇÃO DOS DADOS PARA A CONSTRUÇÃO DOS TENSORES POLARES E DAS CARGAS EFETIVAS DAS MOLÉCULAS DE F_2CO , F_2CS , Cl_2CO E Cl_2CS .

Como vimos no capítulo anterior, são necessários alguns cálculos para interpretarmos os dados de intensidades e para chegarmos aos tensores polares e às cargas efetivas. Neste capítulo, apresentaremos e discutiremos os dados que serão utilizados para os cálculos que efetuaremos. Usamos mais frequentemente os programas TPOLAR⁽²⁵⁾ e CNDO/2⁽²⁶⁾, para estes cálculos. Nas quatro moléculas, usamos a geometria experimental, tanto para os cálculos com o programa TPOLAR (valores experimentais), quanto para os cálculos com o programa CNDO/2 (valores mecânico-quânticos).

As moléculas F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS pertencem ao mesmo grupo pontual C_{2v} , todas têm momento dipolar no equilíbrio e apresentam, no espectro infravermelho em fase gasosa, três bandas de espécie A_1 (vibrações simétricas no plano molecular), duas bandas de espécie B_1 (vibrações antissimétricas no plano molecular) e uma de espécie B_2 (vibração perpendicular ao plano molecular). Consequentemente, definiremos as mesmas coordenadas internas e de simetria para as quatro moléculas. A semelhança na geometria molecular nos levará a uma semelhança nas coordenadas cartesianas. Começaremos a analisar cada molécula separadamente.

II.1. Fluoreto de Carbonila, F_2CO

O fluoreto de carbonila é uma molécula planar, contendo

uma ligação dupla C=O. A geometria usada por nós para a molécula F_2CO , é a mesma indicada no artigo de Laurie, Pence e Jackson⁽²⁷⁾, onde $r(F-C) = 1,312 \text{ (Å)}$, $r(C=O) = 1,174 \text{ (Å)}$ e $\angle FCF = 108^\circ 0'$. O momento dipolar experimental de $\mu = 0,951 \pm 0,01 \text{ D}$ foi obtido pelo mesmo grupo que obteve a geometria experimental⁽²⁷⁾, onde o oxigênio do carbonil possui a extremidade negativa do dipolo, em concordância com os nossos cálculos de CNDO e com cálculos anteriores^(28,29).

As coordenadas cartesianas são definidas na figura II.1, onde (1) é O ou S, (2) é C e (3) e (4) são F ou Cl. Na mesma figura, definimos também as coordenadas de deslocamento interno⁽³⁰⁾. As coordenadas de simetria são definidas em termos das coordenadas internas, na tabela II.1⁽³⁰⁾.

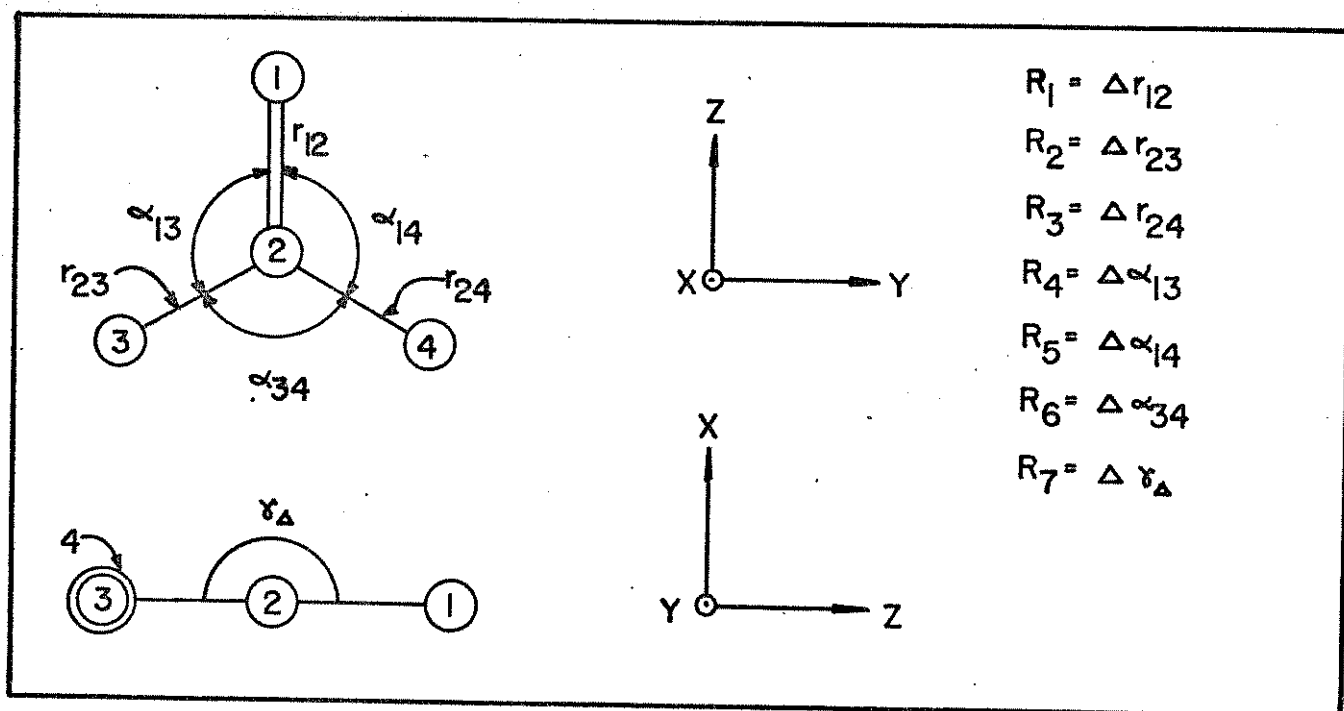


FIGURA II.1. O sistema de coordenadas cartesianas e coordenadas de deslocamento interno.

Os dados de intensidades foram todos obtidos do trabalho de Hopper, Russell e Overend⁽³⁰⁾, porém uma correção foi feita, ou seja, foram trocadas, em concordância com o recomendado por McKean⁽³¹⁾, as frequências ν_3 e ν_5 . As intensidades usadas encon

tram-se na tabela II.2.

TABELA II.1. Coordenadas de simetria em termos de coordenadas internas.

$$\begin{array}{ll}
 A_1 & \begin{aligned} S_1 &= R_1 \\ S_2 &= 2^{-1/2} (R_2 + R_3) \\ S_3 &= 6^{-1/2} (2R_6 - R_4 - R_5) \\ S_R &= 3^{-1/2} (R_4 + R_5 + R_6) \end{aligned} \\
 B_1 & \begin{aligned} S_4 &= 2^{-1/2} (R_2 - R_3) \\ S_5 &= 2^{-1/2} (R_4 - R_5) \end{aligned} \\
 B_2 & S_6 = R_7
 \end{array}$$

TABELA II.2. As intensidades experimentais do F_2CO .

	ν (cm^{-1})	Γ (cm^2/mol)
A_1	ν_1 1928	19800 ± 322
	ν_2 965	5849 ± 83
	ν_3 584	1124 ± 45
B_1	ν_4 1249	29687 ± 408
	ν_5 626	891 ± 45
B_2	ν_6 774	3959 ± 73

Quanto à matriz $\underline{L}^{-1}$ que é obtida a partir da equação secular, a usada na referência (30) serviu de base para os nossos cálculos, mas não satisfaz à condição de ortonormalização. Usam-se as equações abaixo para ortonormalizar $\underline{L}^{-1}$,

$$\underline{L} \underline{L}^T = \underline{G} \quad (\text{II.1})$$

ou

$$(\underline{L}^{-1})^T (\underline{L}^{-1}) = \underline{G}^{-1}, \quad (\text{II.2})$$

onde

$$\underline{U} \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}^T \underline{U}^T = \underline{G}, \quad (\text{II.3})$$

sendo que a matriz $\underline{B}$ é definida pela geometria molecular e a matriz $\underline{M}$ é a matriz diagonal das massas atômicas. Por causa da discordância da matriz $\underline{L}^{-1}$ relatada na referência (30) com as nossas matrizes $\underline{B}$ e $\underline{M}$, tivemos de otimizá-la, de forma que as equações II.1 e II.2 fossem obedecidas. Nossa matriz $\underline{L}^{-1}$, depois de otimizada, ficou assim definida:

	S_1	S_2	S_3
Q_1	2,380831	-0,270453	0,113810
Q_2	2,124677	3,268007	-0,407656
Q_3	-1,392590	2,000285	2,576059
	S_4	S_5	S_6
Q_4	-2,108971	0,322914	0
Q_5	2,704711	2,148963	0
Q_6	0	0	1,452621

Se olharmos para a equação (0.3), veremos que a quantidade observada é $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)^2$ e não $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)$, a ambigüidade de sinal dando origem 2^n diferentes soluções para $(\partial \vec{p} / \partial S_j)$, onde n é o número de vibrações normais ativas de uma particular espécie de simetria. Entretanto, apenas uma destas soluções é fisicamente correta, embora algumas delas possam ser razoavelmente corretas, principalmente quando existem módulos de derivadas pequenos. No caso da espécie A_1 , teremos oito possíveis conjuntos de sinais. A boa concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos ocorrida com o conjunto de sinais $(-+-)$ para os $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, concorda com a escolha proposta por McKean, Bruns, Person e Segal⁽²⁹⁾. Na espécie B_1 , entre os quatro conjuntos existentes

nós escolhemos o conjunto (--) para os $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, também concordando com o indicado na referência (29). Na espécie B_2 , preferimos o conjunto (-), novamente em acordo com a referência (29).

No capítulo seguinte, discutiremos os resultados por nós conseguidos. Entretanto, como nosso objetivo não é a escolha do conjunto correto de sinais das derivadas $\partial p_s / \partial Q_j$, o que já foi relatado na literatura⁽²⁹⁾ e nós nos limitamos a confirmar antes de seguir nossos cálculos, informamos na tabela II.3 o conjunto de valores experimentais de $\partial p_s / \partial S_j$ por nós preferido, para os movimentos da simetria definidos na figura II.2. Informamos também os correspondentes valores CNDO por nós obtidos.

TABELA II.3. Comparação entre os valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ^(a) experimentais e teóricos por nós conseguidos e os encontrados na literatura^(b).

	Exp. (1)	Exp. (2)	Teor. (1)	Teor. (2)
$\partial p_z / \partial S_1$	-4,15	-4,13	-5,47	-5,44
$\partial p_z / \partial S_2$	+3,80	+3,88	+4,29	+4,60
$\partial p_z / \partial S_3$	-1,83	-1,84	-1,62	-1,91
$\partial p_y / \partial S_4$	+5,30	+5,23	+4,35	+5,10
$\partial p_y / \partial S_5$	-1,26	-1,26	-2,18	-2,35
$\partial p_x / \partial S_6$	-1,79	-1,76	-2,92	-3,05

(a) As coordenadas de simetria, definidas matematicamente na tabela II.1, são: S_1 , estiramento $C=O$; S_2 , estiramento simétrico CF; S_3 , deformação angular simétrica FCF; S_4 , estiramento assimétrico CF; S_5 , deformação angular assimétrica FCF; e S_6 , deformação angular para fora do plano molecular.

(b) A unidade é $(D/\text{\AA})$.

(1) Cálculos experimentais e teóricos feitos por nós.

(2) Resultados extraídos da referência (29).

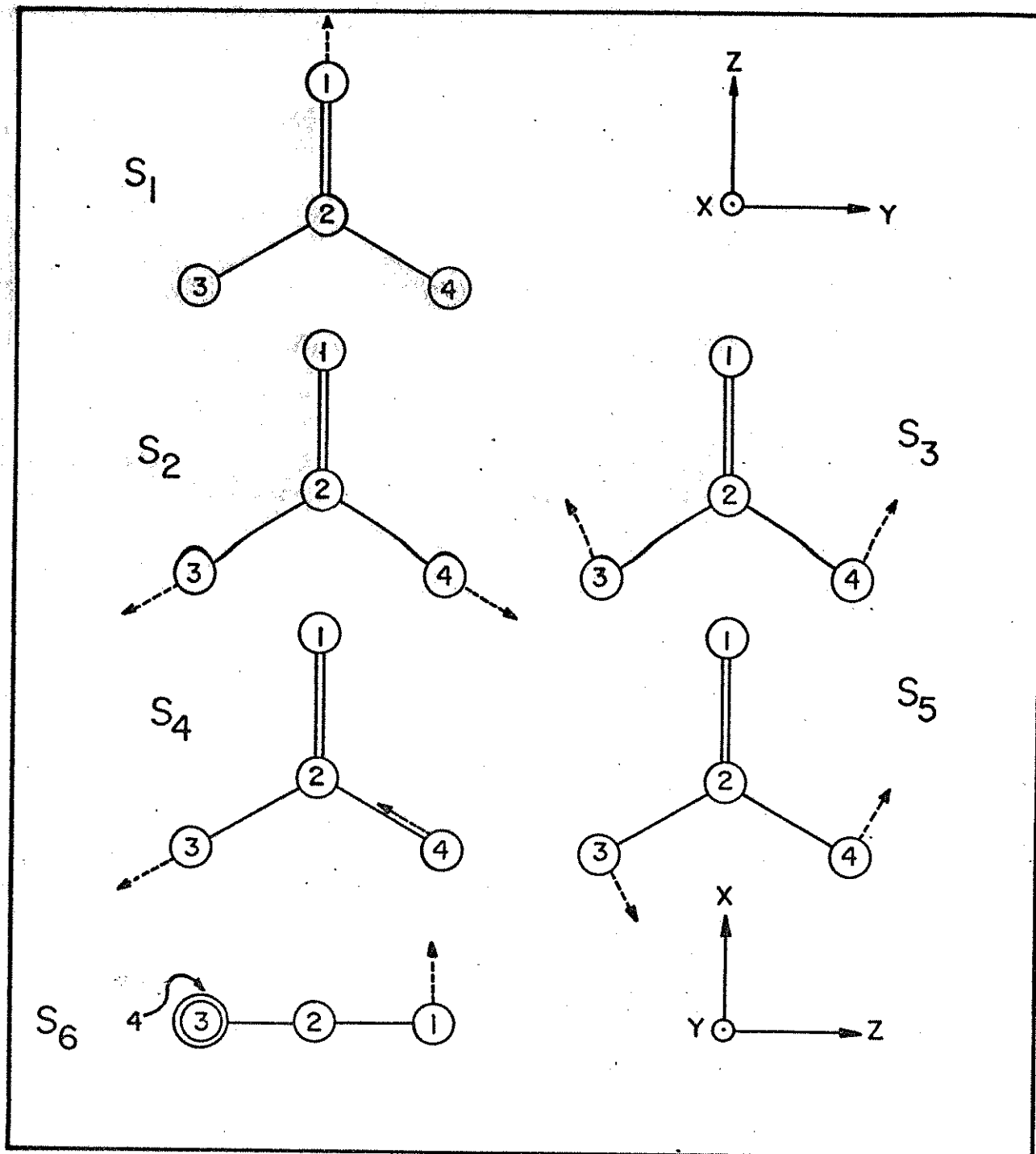


FIGURA II.2. Movimentos de simetria definidos pela matriz $\underline{\gamma}$.

Os valores das derivadas $\partial p_s / \partial S_j$ relativas aos movimentos de simetria na figura II.2 podem ser obtidos substituindo-se a matriz $\underline{\beta}^{(15)}$, que fornece as condições de Eckart⁽¹⁹⁾, $\underline{\rho}$, em função das variações de coordenadas cartesianas $\underline{X}$, por uma nova matriz $\underline{\gamma}$ tal que

$$\underline{\rho} = \underline{\beta} \underline{X} \quad \text{e} \quad (II.4)$$

$$\underline{\mu} = \underline{\gamma} \underline{X} . \quad (\text{II.5})$$

Temos que

$$\begin{pmatrix} \underline{S} \\ \underline{\rho} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{U} & \underline{B} \\ \dots & \dots \\ \dots & \underline{\beta} \end{pmatrix} \underline{X} \quad \text{e} \quad (\text{II.6})$$

$$\underline{X} = \begin{pmatrix} \underline{U} & \underline{B} \\ \dots & \dots \\ \dots & \underline{\beta} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \underline{S} \\ \underline{\rho} \end{pmatrix} . \quad (\text{II.7})$$

Os valores de $\partial p_s / \partial S_j$ contidos na matriz $\underline{P}_S = \underline{P}_Q \underline{L}^{-1}$ correspondem a movimentos de simetria tais que $\underline{\rho} = \underline{0}$, porque são obtidos por combinações lineares dos valores dos elementos de $\underline{P}_Q$. Os movimentos a que se refere a matriz $\underline{P}_Q$ são os modos normais de vibração, para os quais $\underline{\rho} = \underline{0}$ por definição. Embora os valores dos elementos de $\underline{U} \ \underline{B}$ independam das massas atômicas, os valores dos elementos de $\underline{\beta}$ dependem das massas⁽¹⁵⁾, logo os valores dos elementos do $\underline{P}_S$ dependem das massas, quando referem-se a movimentos de simetria para os quais $\underline{\rho} = \underline{0}$. Isto só não ocorre no caso especial em que o momento dipolar da molécula no equilíbrio é nulo e para as coordenadas que pertencem às espécies de simetria que correspondem a uma composição vetorial dos deslocamentos atômicos colinear ao vetor momento dipolar no equilíbrio.

Para obter uma matriz $\underline{P}_S$ que corresponda a movimentos de simetria independentes das massas atômicas, portanto invariante sob substituição isotópica como ocorre com os tensores polares cartesianos, a matriz $\underline{\beta}$ pode ser substituída por uma matriz $\underline{\gamma}$ adequada, definida em termos puramente geométricos. Nestes casos, foi definida uma matriz $\underline{\gamma}$ que, através da fórmula

$$\underline{X} = \begin{pmatrix} \underline{U} & \underline{B} \\ \dots & \dots \\ \dots & \underline{\gamma} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \underline{S} \\ \underline{\mu} \end{pmatrix} , \quad (\text{II.8})$$

define os movimentos de simetria puramente geométricos esquematizados na figura II.2. O cálculo dos valores CNDO referidos na tabela II.3 é efetuado fornecendo-se ao programa a geometria de equilíbrio, adicionada de deslocamentos atômicos proporcionais aos elementos das colunas da matriz

$$\begin{pmatrix} U & B \\ \vdots & \vdots \\ Y \end{pmatrix}^{-1}$$

II.2. Fluoreto de Tiocarbonila, F_2CS

É também uma molécula planar, contendo uma ligação dupla C=S. A geometria usada por nós, para a molécula de F_2CS , é a mesma encontrada no artigo de Careless, Kroto e Landsberg⁽³²⁾, onde temos que $r(F-C) = 1,315 \text{ (Å)}$, $r(C=S) = 1,589 \text{ (Å)}$ e $\angle FCF = 107^\circ 1'$. O momento dipolar experimental usado por nós, indicado pelos mesmos autores⁽³²⁾, é $\mu = 0,080 + 0,001 \text{ D}$, onde o enxofre é a parte negativa da molécula, de acordo com os nossos cálculos CNDO e com os cálculos anteriores⁽³³⁾.

As coordenadas cartesianas e de deslocamento interno são as mesmas definidas pela figura II.1. As coordenadas de simetria estão definidas na tabela II.1.

Os dados de intensidades foram obtidos por Hopper, Russell e Overend⁽³⁴⁾ e estão relatados na tabela II.4.

A matriz L^{-1} presente na referência (34) teve que ser otimizada de acordo com as equações II.1 e II.2. A nossa matriz L^{-1} depois da otimização, ficou assim definida:

	S_1	S_2	S_3
Q_1	1,700400	-1,186800	0,290000
Q_2	2,888000	3,767700	0,263700
Q_3	-2,912000	0,894800	2,712800

	S_4	S_5	S_6
Q_4	-2,360911	0,142700	0
Q_5	2,664900	2,901897	0
Q_6	0	0	1,671681

TABELA II.4. As intensidades experimentais do F_2CS .

		$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (cm}^2\text{/mol)}$
A_1	ν_1	1.368	28.534 ± 202
	ν_2	787	1.134 ± 55
	ν_3	526	1.277 ± 42
B_1	ν_4	1.189	16.950 ± 398
	ν_5	417	59 ± 12
B_2	ν_6	622	214 ± 20

Quanto à ambiguidade de sinais dos $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)$, que nos leva a diversos conjuntos possíveis de valores das $\partial p_s / \partial S_j$, nós concordamos com os conjuntos de sinais obtidos por Bruns⁽³³⁾. Para a espécie A_1 , temos $(-+-)$ para os $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, para a espécie B_1 temos $(--)$ e para a espécie B_2 temos $(-)$. Para a espécie B_2 , sempre temos o conjunto de sinais idêntico ao da referência (33), mas a magnitude do valor da derivada $\partial p_s / \partial S_j$ diferente daquela apresentada na referência (33), devido ao fato do nosso movimento de simetria ser definido diferentemente. Na tabela II.5 apresentamos o conjunto de valores experimentais de $\partial p_s / \partial S_j$ por nós preferido, para os movimentos de simetria definidos na figura II.2. Nesta tabela, apresentamos também os valores CNDO por nós obtidos.

TABELA II.5. Comparação dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ^(a) experimentais e teóricos por nós conseguidos e encontrados na literatura ^(b).

	Exp. (1)	Exp. (2)	Teor. (1)	Teor. (2)
$\partial p_z / \partial S_1$	-2,68	-3,07	-5,25	-4,64
$\partial p_z / \partial S_2$	+4,98	+4,83	+7,90	+7,63
$\partial p_z / \partial S_3$	-1,84	-1,81	-1,58	-1,75
$\partial p_y / \partial S_4$	+4,95	+4,80	+4,80	+4,76
$\partial p_y / \partial S_5$	-0,50	-0,60	-1,38	-2,21
$\partial p_x / \partial S_6$ ^(c)	-0,35	-0,27	-2,59	-1,48

(a) As coordenadas de simetria definidas matematicamente na tabela II.1 são: S_1 , estiramento C=S; S_2 , estiramento simétrico CF; S_3 , deformação angular simétrica FCF; S_4 , estiramento assimétrico CF; S_5 , deformação angular assimétrica FCF; S_6 , deformação angular para fora do plano molecular.

(b) A unidade é ($D/\text{\AA}$).

(c) Movimento de simetria definido diferentemente nas colunas (1) e (2).

(1) Cálculos experimentais e teóricos feito por nós.

(2) Resultados extraídos da referência (33).

II.3. Cloreto de Carbonila, Cl_2CO

É uma molécula que apresenta características semelhantes às duas anteriormente citadas, tendo um grupo carbonil. A geometria desta molécula, usada por nós, foi definida por Robinson ⁽³⁵⁾, onde $r(\text{Cl}-\text{C}) = 1,746 \text{ (\AA)}$, $r(\text{C}=\text{O}) = 1,166 \text{ (\AA)}$, $\angle \text{ClCCl} = 111^\circ 18'$. Quanto ao momento dipolar experimental usado por nós, apresentado na referência (35), é $\mu = 1,18 \text{ D}$, com o oxigênio sendo a parte negativa, de acordo com os nossos cálculos CNDO e com cálculos anteriores ⁽³⁶⁾.

As coordenadas cartesianas e de deslocamentos internos es

tão definidas na figura II.1. As coordenadas de simetria são de finidas na tabela II.1.

Os dados de intensidades foram extraídos da referência (30) e estão relatados na tabela II.6.

TABELA II.6. As intensidades experimentais do Cl_2CO .

		$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Gamma \text{ (cm}^2\text{/mol)}$
A_1	ν_1	1.872	13.424 ± 178
	ν_2	567	2.554 ± 340
	ν_3	285	$24,5 \pm 6,0$
B_1	ν_4	850	44.288 ± 770
	ν_5	440	40 ± 10
B_2	ν_6	580	844 ± 340

Quanto à matriz L^{-1} , nós concordamos com a matriz citada por Hopper, Russell e Overend⁽³⁰⁾, mesmo porque a geometria usada por nós nesta molécula foi a mesma usada por eles, não sendo necessário o recálculo da matriz L^{-1} , que transpomos abaixo:

	S_1	S_2	S_3
Q_1	2,537790	-0,107545	0,046259
Q_2	2,326980	3,902385	-0,699293
Q_3	-1,237605	3,433076	4,213320
	S_4	S_5	S_6
Q_4	-1,777823	0,683594	0
Q_5	3,562740	2,507541	0
Q_6	0	0	1,683900

O conjunto de sinais escolhidos por nós foi o mesmo proposto por Bruns e Nair⁽³⁶⁾. Para a simetria A_1 , o conjunto de melhor concordância foi $(-+-)$ para os $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, para a simetria B_1 o conjunto escolhido foi $(--)$ e para a simetria B_2 foi $(-)$. Na

tabela II.7 apresentamos o conjunto de valores experimentais de $\partial p_s / \partial S_j$ por nós preferidos, para os movimentos de simetria definidos na figura II.2. Nesta mesma tabela, apresentamos também os valores CNDO por nós obtidos.

TABELA II.7. Comparação dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ^(a) experimentais e teóricos por nós conseguidos e encontrados na literatura ^(b).

	Exp. (1)	Exp. (2)	Teor. (1)	Teor. (2)
$\partial p_z / \partial S_1$	-4,70	-4,70	-7,03	-7,03
$\partial p_z / \partial S_2$	+2,40	+2,40	+1,50	+1,51
$\partial p_z / \partial S_3$	-0,69	-0,69	-1,25	-1,26
$\partial p_y / \partial S_4$	+5,20	+5,19	+2,69	+2,61
$\partial p_y / \partial S_5$	-1,49	-1,49	-2,52	-2,52
$\partial p_x / \partial S_6$ ^(c)	-1,15	+0,03	-1,99	-1,57

(a) As coordenadas de simetria definidas matematicamente na tabela II.1 são: S_1 , estiramento C=O; S_2 , estiramento simétrico CCl; S_3 , deformação angular simétrica ClCCl; S_4 , estiramento assimétrico CCl; S_5 , deformação angular assimétrica ClCCl; S_6 , deformação angular para fora do plano molecular.

(b) A unidade é $D/\text{\AA}$.

(c) Movimento de simetria definido diferentemente nas colunas (1) e (2).

(1) Cálculos experimentais e teóricos feitos por nós.

(2) Resultados extraídos da referência (36).

II.4. Cloreto de Tiocarbonila, Cl_2CS

É uma molécula semelhante às três anteriores e tem uma dupla C=S. A geometria usada por nós, para esta molécula, foi a mesma apresentada na referência (34), onde temos que $r(\text{Cl}-\text{C}) = 1,75 \text{ \AA}$, $r(\text{C}=\text{S}) = 1,56 \text{ \AA}$ e $\angle \text{ClCCl} = 111^\circ 18'$. O momento dipolar experimental usado por nós é o mesmo publicado na referência (37), que é, $\mu = 0,28 \text{ D}$, com o enxofre sendo a extremidade

negativa, de acordo com os nossos cálculos CNDO e com os cálculos anteriores⁽³³⁾.

As coordenadas cartesianas e de deslocamentos internos estão definidos na figura II.1. As coordenadas de simetria são definidas na tabela II.1.

Os dados de intensidades foram extraídos da referência (34) e estão relatados na tabela II.8.

TABELA II.8. As intensidades experimentais do Cl_2CS .

		$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\Gamma (\text{cm}^2/\text{mol})$
A_1	ν_1	1.137	18.540 ± 404
	ν_2	505	2.735 ± 150
	ν_3	220	0
B_1	ν_4	816	19.967 ± 466
	ν_5	294	103 ± 52
B_2	ν_6	473	498 ± 150

A matriz $\underline{L}^{-1}$ presente na referência (34) teve que ser otimizada de acordo com as equações II.1 e II.2. A nossa matriz $\underline{L}^{-1}$, depois da otimização, ficou assim definida:

	S_1	S_2	S_3
Q_1	2,400872	-0,766000	0,102795
Q_2	3,574000	4,289644	-0,802400
Q_3	-2,668000	3,073500	4,518740
	S_4	S_5	S_6
Q_4	-2,529900	0,142100	0
Q_5	3,737900	3,901549	0
Q_6	0	0	1,980400

Quanto aos sinais dos $\partial \bar{\nu} / \partial Q_i$, temos um problema: como a intensidade da banda em ν_3 é extremamente fraca, tem sido atribuí

do o valor zero a $\partial \vec{p} / \partial Q_3$. Esta tendência já ocorre no Cl_2CO , sendo a medida de intensidade da banda em ν_3 de $24,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ (30). Portanto, somente quatro conjuntos de valores $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ocorrem na espécie A_1 para o Cl_2CS , correspondendo às possíveis combinações de sinais de $\partial \vec{p} / \partial Q_1$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_2$. A escolha de sinais $\partial \vec{p} / \partial Q_1 < 0$ e $\partial \vec{p} / \partial Q_2 > 0$ resulta no único conjunto de valores experimentais em concordância com os valores previstos pela teoria CNDO. O conjunto de sinais para espécie A_1 foi $(-+)$, para espécie B_1 $(--)$ e para espécie B_1 $(-)$, em concordância com o obtido na referência (33). Na tabela II.9 apresentamos o conjunto de valores experimentais de $\partial \vec{p}_s / \partial S_j$ por nós preferido, para os movimentos de simetria definidos na figura II.2. Nesta tabela, apresentamos também os valores CNDO por nós obtidos.

TABELA II.9. Comparação dos valores de $\partial \vec{p} / \partial S_j$ ^(a) experimentais e teóricos por nós conseguidos e encontrados na literatura ^(b).

	Exp. (1)	Exp. (2)	Teor. (1)	Teor. (2)
$\partial p_z / \partial S_1$	-3,32	-3,70	-4,93	-4,93
$\partial p_z / \partial S_2$	+4,16	+3,70	+3,25	+3,28
$\partial p_z / \partial S_3$	-0,69	-0,71	-1,24	-1,26
$\partial p_y / \partial S_4$	+4,66	+4,64	+2,40	+2,40
$\partial p_y / \partial S_5$	-0,47	-0,67	-1,56	-2,72
$\partial p_x / \partial S_6$ ^(c)	-0,64	-0,34	-1,60	-1,06

(a) As coordenadas de simetria definidas matematicamente na tabela II.1 são: S_1 , estiramento $\text{C}=\text{S}$; S_2 , estiramento simétrico CCl ; S_3 , deformação angular simétrica ClSCl ; S_4 , estiramento assimétrico CCl ; S_5 , deformação angular assimétrica ClSCl ; S_6 , deformação angular para fora do plano molecular.

(b) A unidade é $\text{D}/\text{\AA}$.

(c) Movimento de simetria definido diferentemente nas colunas (1) e (2).

(1) Cálculos experimentais e teóricos feitos por nós.

(2) Resultados extraídos da referência (33).

No capítulo seguinte, mostraremos os resultados obtidos a partir destes dados.

CAPÍTULO III

RESULTADOS OBTIDOS

A partir deste capítulo, substituiremos a notação $P_{-X}^{(\alpha)}$ por $P_X^{(\alpha)}$, para maior simplicidade. Relataremos todos os resultados obtidos através dos programas vibracional e semi-empírico mecânico-quântico. Nos tensores polares, consideraremos suas partes simétrica e antissimétrica, onde a parte simétrica é representada pela derivada dipolar média.

III.1. Fluoreto de Carbonila, F_2CO

Os resultados experimentais obtidos para os Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em elétrons):

$$P_X^{(O)} = \begin{bmatrix} -0,318 & & \\ & -0,485 & \\ & & -0,864 \end{bmatrix}; \bar{p}_O = -0,555; P_X^{(O)a} = \begin{bmatrix} 0,237 & & \\ & 0,070 & \\ & & -0,309 \end{bmatrix}$$

$$P_X^{(C)} = \begin{bmatrix} 0,544 & & \\ & 1,914 & \\ & & 2,097 \end{bmatrix}; \bar{p}_C = 1,519; P_X^{(C)a} = \begin{bmatrix} -0,975 & & \\ & 0,395 & \\ & & 0,578 \end{bmatrix}$$

$$P_X^{(F_1)} = \begin{bmatrix} -0,113 & & \\ & -0,715 & -0,344 \\ & -0,244 & -0,616 \end{bmatrix}; \bar{p}_{F_1} = -0,482; P_X^{(F_1)a} = \begin{bmatrix} 0,369 & & \\ & -0,233 & -0,344 \\ & -0,244 & -0,134 \end{bmatrix}$$

$$P_X^{(F_2)} = \begin{bmatrix} -0,113 & & \\ & -0,715 & 0,344 \\ & 0,244 & -0,616 \end{bmatrix}; \bar{p}_{F_2} = -0,482; P_X^{(F_2)a} = \begin{bmatrix} 0,369 & & \\ & -0,233 & 0,344 \\ & 0,244 & -0,134 \end{bmatrix}$$

Estes resultados referem-se aos átomos F_1 e F_2 sem rotação, onde os eixos cartesianos são indicados na figura II.1. Nesta figura, podemos notar que o eixo z coincide com a direção

da ligação C=O. Por isto, os primeiros dois elementos da diagonal do tensor polar do átomo de oxigênio correspondem às distorções angulares desta ligação, notando-se que o módulo da variação do momento dipolar é maior para a distorção dentro do plano da molécula. Por outro lado, o módulo da variação do momento dipolar devido ao estiramento da ligação, é da ordem do dobro dos módulos das variações devidas às deformações angulares. Por isto, uma redistribuição mais acentuada de cargas deve ocorrer no estiramento do que nas deformações. Além disto, a existência de elementos não nulos apenas na diagonal, indica que cada deslocamento do átomo de oxigênio produz uma variação do momento dipolar colinear ao deslocamento. Como os elementos da diagonal são todos negativos, os vetores deslocamento atômico e variação do momento dipolar são opostos. Este último resultado era esperado, pois só não ocorreria se tivesse havido um forte deslocamento de carga do oxigênio para o carbono, quando a ligação é alongada, em relação a distância de equilíbrio.

Examinando a figura II.1, notamos também que os eixos y e z são ambos inclinados em relação às ligações C-F, sendo apenas o eixo x, perpendicular ao plano molecular, ortogonal à ligação. Para melhor interpretarmos o tensor polar do átomo de fluor, torna-se útil efetuar uma rotação dos eixos y e z, sendo x o eixo de rotação, até que o eixo z seja colinear à ligação C-F, posição esta em que y será perpendicular à ligação. Na figura II.1, são representados os eixos x, y e z e os novos eixos y' e z' para F₁ e y" e z" para F₂.

Após a rotação de eixos, foram obtidos os tensores polares

$$P'_X(F_1) = P'_X(F_2) = \begin{pmatrix} -0,113 & & \\ & -0,371 & -0,006 \\ & 0,089 & -0,960 \end{pmatrix}; \bar{p}_F = -0,482;$$

$$P'_X(F_1)a = P'_X(F_2)a = \begin{pmatrix} 0,369 & & \\ & 0,111 & -0,006 \\ & 0,089 & -0,478 \end{pmatrix}.$$

Comparando os tensores $P'_X(F)$ e $P_X(F)$, notamos que os elementos fora da diagonal diminuíram sensivelmente de módulo. Este resultado, que era esperado, indica porém que existe interação fraca entre o estiramento e a distorção angular no plano molecular: o estiramento produz uma variação de momento dipolar perpendicular à ligação, no plano molecular, da ordem de 6 milésimos do valor do estiramento e de sinal oposto ao deste último, enquanto que a deformação angular no plano molecular, medida pelo segmento de circunferência percorrido pelo átomo de fluor, produz uma variação de momento dipolar paralelo à ligação, da ordem de 9% do valor da deformação e de mesmo sinal.

Para uma melhor compreensão do significado dos valores acima, lembramos que, num modelo em que cada átomo fosse substituído por uma única carga elétrica pontual, o tensor polar associado a cada átomo seria diagonal, tendo os elementos da diagonal módulo e sinal iguais aos da carga elétrica do átomo.

Os Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos obtidos teoricamente foram (em elétrons):

$$P_X^{(0)} = \begin{pmatrix} -0,517 & & \\ & -0,701 & \\ & & -1,139 \end{pmatrix}; \bar{p}_O = -0,786; P_X^{(0)a} = \begin{pmatrix} 0,269 & & \\ & 0,085 & \\ & & -0,353 \end{pmatrix}$$

$$P_x^{(C)} = \begin{bmatrix} 1,072 & & \\ & 2,024 & \\ & & 2,383 \end{bmatrix}; \bar{p}_C = 1,827; P_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} -0,755 & & \\ & 0,197 & \\ & & 0,556 \end{bmatrix}$$

$$P_x^{(F_1)} = \begin{bmatrix} -0,277 & & \\ & -0,662 & -0,178 \\ & -0,320 & -0,622 \end{bmatrix}; \bar{p}_{F_1} = -0,521; P_x^{(F_1)a} = \begin{bmatrix} 0,244 & & \\ & -0,141 & -0,178 \\ & -0,320 & -0,101 \end{bmatrix}$$

$$P_x^{(F_2)} = \begin{bmatrix} -0,277 & & \\ & -0,662 & 0,178 \\ & 0,320 & -0,622 \end{bmatrix}; \bar{p}_{F_2} = -0,521; P_x^{(F_2)a} = \begin{bmatrix} 0,244 & & \\ & -0,141 & 0,178 \\ & 0,320 & -0,101 \end{bmatrix}$$

Com rotação para os novos eixos y' , z' , y'' e z'' temos,

$$P_x^{(F_1)} = P_x^{(F_2)} = \begin{bmatrix} -0,277 & & \\ & -0,399 & 0,129 \\ & -0,013 & -0,885 \end{bmatrix}; \bar{p}_F = -0,521;$$

$$P_x^{(F_1)a} = P_x^{(F_2)a} = \begin{bmatrix} 0,244 & & \\ & 0,122 & 0,129 \\ & -0,013 & -0,364 \end{bmatrix}$$

Na tabela III.1, apresentamos as Cargas Efetivas (ξ_α), os quadrados das Cargas Efetivas (ξ_α^2) e as Anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das Cargas Elétricas teóricas no equilíbrio (q_α).

TABELA III.1

	0	C	F(a)
ξ_α (exp) (e)	1,041	2,891	1,040
ξ_α^2 (exp.) (e ²)	1,082	8,349	1,080
β_α^2 (exp.) (e ²)	0,235	2,158	0,578
ξ_α (teor.) (e)	1,434	3,306	1,018
ξ_α^2 (teor.) (e ²)	2,053	10,915	1,035
β_α^2 (teor.) (e ²)	0,305	1,376	0,334
q_α (teor.) (e)	-0,274	0,662	-0,194

(a) Os valores de F_1 e F_2 são idênticos.

No modelo de cargas pontuais antes citado, teríamos $\xi_\alpha = \sqrt{3}|q_\alpha|$, $\bar{p}_\alpha = q_\alpha$ e $\beta_\alpha^2 = 0$. (13)

III.2. Fluoreto de Tiocarbonila, F₂CS

Os resultados experimentais dos Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em elétrons):

$$\begin{aligned}
 P_X^{(S)} &= \begin{pmatrix} -0,046 & & \\ & -0,104 & \\ & & -0,558 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_S = -0,236; \quad P_X^{(S)a} = \begin{pmatrix} 0,190 & & \\ & 0,132 & \\ & & -0,322 \end{pmatrix} \\
 P_X^{(C)} &= \begin{pmatrix} 0,118 & & \\ & 1,342 & \\ & & 2,004 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_C = 1,155; \quad P_X^{(C)a} = \begin{pmatrix} -1,037 & & \\ & 0,187 & \\ & & 0,849 \end{pmatrix} \\
 P_X^{(F_1)} &= \begin{pmatrix} -0,036 & & \\ & -0,620 & -0,388 \\ & -0,378 & -0,723 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_{F_1} = -0,459; \quad P_X^{(F_1)a} = \begin{pmatrix} 0,423 & & \\ & -0,161 & -0,388 \\ & -0,378 & -0,264 \end{pmatrix} \\
 P_X^{(F_2)} &= \begin{pmatrix} -0,036 & & \\ & -0,620 & 0,388 \\ & 0,378 & -0,723 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_{F_2} = -0,459; \quad P_X^{(F_2)a} = \begin{pmatrix} 0,423 & & \\ & -0,161 & 0,388 \\ & 0,378 & -0,264 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Com rotação para os novos eixos y' , z' , y'' e z'' , temos

$$\begin{aligned}
 P_X^{(F_1)} = P_X^{(F_2)} &= \begin{pmatrix} -0,036 & & \\ & -0,321 & 0,157 \\ & 0,161 & -1,022 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_F = -0,459; \\
 P_X^{(F_1)a} = P_X^{(F_2)a} &= \begin{pmatrix} 0,423 & & \\ & 0,138 & 0,157 \\ & 0,167 & -0,563 \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

Os resultados teóricos dos Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em e-

lêtrons):

$$\begin{aligned}
 P_X^{(S)} &= \begin{bmatrix} -0,340 \\ -0,385 \\ -1,093 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_S = -0,606; \quad P_X^{(S)a} = \begin{bmatrix} 0,266 \\ 0,221 \\ -0,487 \end{bmatrix} \\
 P_X^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,769 \\ 1,706 \\ 2,968 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_C = 1,814; \quad P_X^{(C)a} = \begin{bmatrix} -1,045 \\ -0,108 \\ 1,154 \end{bmatrix} \\
 P_X^{(F_1)} &= \begin{bmatrix} -0,215 \\ -0,660 & -0,295 \\ -0,754 & -0,938 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_{F_1} = -0,604; \quad P_X^{(F_1)a} = \begin{bmatrix} 0,389 \\ -0,056 & -0,295 \\ -0,754 & -0,334 \end{bmatrix} \\
 P_X^{(F_2)} &= \begin{bmatrix} -0,215 \\ -0,660 & 0,295 \\ 0,754 & -0,938 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_{F_2} = -0,604; \quad P_X^{(F_2)a} = \begin{bmatrix} 0,389 \\ -0,056 & 0,295 \\ 0,754 & -0,334 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Com rotação para os novos eixos,

$$\begin{aligned}
 P_X^{(F_1)} = P_X^{(F_2)} &= \begin{bmatrix} -0,215 \\ -0,338 & 0,516 \\ 0,058 & -1,260 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_F = -0,604; \\
 P_X^{(F_1)a} = P_X^{(F_2)a} &= \begin{bmatrix} 0,389 \\ 0,266 & 0,516 \\ 0,058 & -0,656 \end{bmatrix}.
 \end{aligned}$$

Na tabela III.2, apresentamos as Cargas Efetivas (ξ_α), os quadrados das Cargas Efetivas (ξ_α^2) e as Anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das Cargas Elétricas teóricas no equilíbrio (q_α).

TABELA III.2

	S	C	F(a)
ϵ_{α} (exp.) (e)	0,569	2,415	1,096
ϵ_{α}^2 (exp.) (e ²)	0,324	5,826	1,199
β_{α}^2 (exp.) (e ²)	0,235	2,742	0,850
ϵ_{α} (teor.) (e)	1,207	3,509	1,420
ϵ_{α}^2 (teor.) (e ²)	1,456	12,297	2,014
β_{α}^2 (teor.) (e ²)	0,535	3,649	1,380
q_{α} (teor.) (e)	-0,142	0,474	-0,166

(a) Os valores de F_1 e F_2 são idênticos.

III.3. Cloreto de Carbonila, Cl₂CO

Os resultados experimentais dos Tensores Polares, Derivados das Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em elétrons):

$$\begin{aligned}
 p_x^{(0)} &= \begin{bmatrix} -0,206 & & \\ & -0,587 & \\ & & -0,979 \end{bmatrix}; \bar{p}_0 = -0,590; p_x^{(0)a} = \begin{bmatrix} 0,384 & & \\ & 0,003 & \\ & & 0,389 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,200 & & \\ & 1,992 & \\ & & 1,545 \end{bmatrix}; \bar{p}_C = 1,246; p_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} -1,046 & & \\ & 0,746 & \\ & & 0,299 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(Cl_1)} &= \begin{bmatrix} 0,003 & & \\ & -0,702 & -0,328 \\ & -0,235 & -0,283 \end{bmatrix}; \bar{p}_{Cl_1} = -0,327; p_x^{(Cl_1)a} = \begin{bmatrix} 0,324 & & \\ & -0,375 & -0,328 \\ & -0,235 & 0,044 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(Cl_2)} &= \begin{bmatrix} 0,003 & & \\ & -0,702 & 0,328 \\ & 0,235 & -0,283 \end{bmatrix}; \bar{p}_{Cl_2} = -0,327; p_x^{(Cl_2)a} = \begin{bmatrix} 0,324 & & \\ & -0,375 & 0,328 \\ & 0,235 & 0,044 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Com rotação para os novos eixos y' , z' , y'' e z'' ,

temos:

$$P_X^{(Cl_1)} = P_X^{(Cl_2)} = \begin{pmatrix} 0,003 & & \\ & -0,154 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,831 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_{Cl} = -0,327;$$

$$P_X^{(Cl_1)a} = P_X^{(Cl_2)a} = \begin{pmatrix} 0,324 & & \\ & 0,173 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,504 \end{pmatrix}.$$

Os resultados teóricos dos Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em elétrons):

$$P_X^{(0)} = \begin{pmatrix} -0,355 & & \\ & -0,708 & \\ & & -1,464 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_0 = -0,842; \quad P_X^{(0)a} = \begin{pmatrix} 0,487 & & \\ & 0,134 & \\ & & -0,622 \end{pmatrix}$$

$$P_X^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,691 & & \\ & 1,602 & \\ & & 2,016 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_C = 1,436; \quad P_X^{(C)a} = \begin{pmatrix} -0,745 & & \\ & 0,166 & \\ & & 0,580 \end{pmatrix}$$

$$P_X^{(Cl_1)} = \begin{pmatrix} -0,168 & & \\ & -0,447 & -0,048 \\ & -0,079 & -0,276 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_{Cl_1} = -0,297; \quad P_X^{(Cl_1)a} = \begin{pmatrix} 0,129 & & \\ & -0,150 & -0,048 \\ & -0,079 & 0,021 \end{pmatrix}$$

$$P_X^{(Cl_2)} = \begin{pmatrix} -0,168 & & \\ & -0,447 & 0,048 \\ & 0,079 & -0,276 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_{Cl_2} = -0,297; \quad P_X^{(Cl_2)a} = \begin{pmatrix} 0,129 & & \\ & -0,150 & 0,048 \\ & 0,079 & 0,021 \end{pmatrix}$$

Com rotação para os novos eixos y' , z' , y'' e z'' , temos,

$$P_X^{(Cl_1)} = P_X^{(Cl_2)} = \begin{pmatrix} -0,168 & & \\ & -0,271 & -0,041 \\ & -0,072 & -0,452 \end{pmatrix}; \quad \bar{p}_{Cl} = -0,297;$$

$$P_X^{(Cl_1)a} = P_X^{(Cl_2)a} = \begin{pmatrix} 0,129 & & \\ & 0,026 & -0,041 \\ & -0,072 & 0,155 \end{pmatrix}.$$

Na tabela III.3, apresentamos as Cargas Efetivas (ξ_α), os quadrados das Cargas Efetivas (ξ_α^2) e as Anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das Cargas Elétricas teóricas no equilíbrio (q_α).

TABELA III.3

	0	C	Cl(a)
ξ_α (exp.) (e)	1,160	2,529	0,858
ξ_α^2 (exp.) (e ²)	1,344	6,389	0,735
β_α^2 (exp.) (e ²)	0,448	2,609	0,621
ξ_α (teor.) (e)	1,664	2,666	0,559
ξ_α^2 (teor.) (e ²)	2,766	7,100	0,313
β_α^2 (teor.) (e ²)	0,961	1,378	0,072
q_α (teor.) (e)	-0,202	0,316	-0,057

(a) Os valores de Cl₁ e Cl₂ são idênticos.

III.4. Cloreto de Tiocarbonila, Cl₂CS

Os resultados experimentais dos Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em elétrons):

$$\begin{aligned}
 P_x^{(S)} &= \begin{bmatrix} 0,040 & & \\ & -0,126 & \\ & & -0,691 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_S = -0,259; \quad P_x^{(S)a} = \begin{bmatrix} 0,299 & & \\ & 0,133 & \\ & & -0,432 \end{bmatrix} \\
 P_x^{(C)} &= \begin{bmatrix} -0,162 & & \\ & 1,303 & \\ & & 1,548 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_C = 0,897; \quad P_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} -1,059 & & \\ & 0,406 & \\ & & 0,651 \end{bmatrix} \\
 P_x^{(Cl_1)} &= \begin{bmatrix} 0,061 & & \\ & -0,588 & -0,354 \\ & -0,449 & -0,429 \end{bmatrix}; \quad \bar{P}_{Cl_1} = -0,319; \quad P_x^{(Cl_1)a} = \begin{bmatrix} 0,380 & & \\ & -0,269 & -0,354 \\ & -0,449 & -0,110 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$p_x^{(Cl_2)} = \begin{pmatrix} 0,061 & & \\ -0,588 & 0,354 & \\ & 0,449 & -0,429 \end{pmatrix}; \bar{p}_{Cl_2} = -0,319; p_x^{(Cl_2)a} = \begin{pmatrix} 0,380 & & \\ -0,269 & 0,354 & \\ & 0,449 & -0,110 \end{pmatrix}$$

Com rotação para os novos eixos y' , z' , y'' e z'' , temos,

$$p_x^{(Cl_1)} = p_x^{(Cl_2)} = \begin{pmatrix} 0,061 & & \\ -0,105 & 0,119 & \\ & 0,024 & -0,912 \end{pmatrix}; \bar{p}_{Cl} = -0,319;$$

$$p_x^{(Cl_1)a} = p_x^{(Cl_2)a} = \begin{pmatrix} 0,380 & & \\ & 0,214 & 0,119 \\ & 0,024 & -0,593 \end{pmatrix}$$

Os resultados teóricos dos Tensores Polares, Derivadas Dipolares Médias e Tensores Polares Antissimétricos foram (em elétrons):

$$p_x^{(S)} = \begin{pmatrix} -0,214 & & \\ & -0,367 & \\ & & -1,026 \end{pmatrix}; \bar{p}_S = -0,536; p_x^{(S)a} = \begin{pmatrix} 0,322 & & \\ & 0,169 & \\ & & 0,490 \end{pmatrix}$$

$$p_x^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,438 & & \\ & 1,098 & \\ & & 1,866 \end{pmatrix}; \bar{p}_C = 1,134; p_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} -0,696 & & \\ & -0,036 & \\ & & 0,732 \end{pmatrix}$$

$$p_x^{(Cl_1)} = \begin{pmatrix} -0,112 & & \\ -0,365 & -0,090 & \\ -0,293 & -0,420 & \end{pmatrix}; \bar{p}_{Cl_1} = -0,299; p_x^{(Cl_1)a} = \begin{pmatrix} 0,187 & & \\ -0,066 & -0,090 & \\ -0,293 & -0,121 & \end{pmatrix}$$

$$p_x^{(Cl_2)} = \begin{pmatrix} -0,112 & & \\ -0,365 & 0,090 & \\ 0,293 & -0,420 & \end{pmatrix}; \bar{p}_{Cl_2} = -0,299; p_x^{(Cl_2)a} = \begin{pmatrix} 0,187 & & \\ -0,066 & 0,090 & \\ 0,293 & -0,121 & \end{pmatrix}$$

Com rotação para os novos eixos y' , z' , y'' e z'' ,

temos,

$$P'_x(Cl_1) = P'_x(Cl_2) = \begin{bmatrix} -0,112 & & \\ & -0,224 & 0,197 \\ & -0,006 & -0,561 \end{bmatrix}; \quad \bar{p}_{Cl} = -0,299;$$

$$P'_x(Cl_1)_a = P'_x(Cl_2)_a = \begin{bmatrix} 0,187 & & \\ & 0,075 & 0,197 \\ & -0,006 & -0,262 \end{bmatrix}.$$

Na tabela III.4, apresentamos as Cargas Efetivas (ξ_α) os quadrados das Cargas Efetivas (ξ_α^2) e as Anisotropias (β_α^2) experimentais e teóricas, além das Cargas Elétricas teóricas no equilíbrio (q_α).

TABELA III.4

	S	C	Cl
ξ_α (exp.) (e)	0,704	2,030	0,928
ξ_α^2 (exp.) (e ²)	0,494	4,116	0,860
β_α^2 (exp.) (e ²)	0,440	2,562	0,834
ξ_α (teor.) (e)	1,110	2,209	0,654
ξ_α^2 (teor.) (e ²)	1,231	4,873	0,416
β_α^2 (teor.) (e ²)	0,557	1,530	0,222
q_α (teor.) (e)	-0,080	0,134	-0,027

No próximo capítulo, pesquisaremos relações existentes entre os resultados aqui reportados, para estas quatro moléculas.

CAPÍTULO IV

ESTUDO DAS RELAÇÕES EXISTENTES ENTRE OS RESULTADOS APRESENTADOS NO CAPÍTULO III

A. Tensores Polares

Em concordância com as conclusões apresentadas na referência (21), calculamos os tensores polares atômicos de cada molécula a partir dos tensores polares atômicos das outras três moléculas, através das equações.

$$P_X^{(\alpha_1)}(F_2CS) - P_X^{(\alpha_2)}(F_2CO) = P_X^{(\alpha_3)}(Cl_2CS) - P_X^{(\alpha_4)}(Cl_2CO) \text{ e } \quad (IV.1)$$

$$|P_X^{(\alpha_1)}(F_2CS)|^2 - |P_X^{(\alpha_2)}(F_2CO)|^2 = |P_X^{(\alpha_3)}(Cl_2CS)|^2 - |P_X^{(\alpha_4)}(Cl_2CO)|^2, \quad (IV.2)$$

- onde temos: (a) $\alpha_1 = \alpha_3 = S$ e $\alpha_2 = \alpha_4 = O$
 (b) $\alpha_1 = \alpha_2 = F$ e $\alpha_3 = \alpha_4 = Cl$ e
 (c) $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = C$.

A.1. Molécula de F_2CO

Para a molécula de F_2CO , usando-se a equação (IV.1) para os átomos de fluor, temos

$$P_X^{(F_1)}(F_2CO) = P_X^{(F_1)}(F_2CS) - P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CS) + P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CO)$$

e uma equação análoga para F_2 . O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras moléculas é então (em elétrons):

$$P_X^{(F_1)} = P_X^{(F_2)} = \begin{pmatrix} -0,094 & & \\ & -0,370 & -0,102 \\ & 0,096 & -0,941 \end{pmatrix}.$$

Da mesma forma, a derivada dipolar média calculada através da equação (38)

$$\bar{p}_F (F_2CO) = \bar{p}_F (F_2CS) - \bar{p}_{Cl} (Cl_2CS) + \bar{p}_{Cl} (Cl_2CO)$$

é (elétrons):

$$\bar{p}_F = -0,467 .$$

Para o tensor polar antissimétrico, aplicando a equação (21,24)

$$p'_X(F)a(F_2CO) = p'_X(F)a(F_2CS) - p'_X(Cl)a(Cl_2CS) + p'_X(Cl)a(Cl_2CO)$$

obtemos (elétrons):

$$p'_X(F)a = \begin{pmatrix} 0,373 & & \\ & 0,097 & -0,102 \\ & 0,096 & -0,474 \end{pmatrix} .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos com rotação é (elétrons):

$$p'_X(F) = \begin{pmatrix} -0,271 & & \\ & -0,385 & 0,278 \\ & -0,008 & -1,151 \end{pmatrix} , \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_F = -0,602 \text{ e}$$

$$p'_X(F)a = \begin{pmatrix} 0,331 & & \\ & 0,217 & 0,278 \\ & -0,008 & -0,549 \end{pmatrix} .$$

Para o átomo de oxigênio, temos a equação

$$p_X^{(0)}(F_2CO) = p_X^{(S)}(F_2CS) - p_X^{(S)}(Cl_2CS) + p_X^{(0)}(Cl_2CO) .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores experimentais das outras três moléculas é então (elétrons):

$$p_x^{(0)} = \begin{pmatrix} -0,292 & & \\ & -0,565 & \\ & & -0,846 \end{pmatrix},$$

enquanto que

$$\bar{p}_0 = -0,567 \text{ e}$$

$$p_x^{(0)a} = \begin{pmatrix} 0,275 & & \\ & 0,002 & \\ & & -0,279 \end{pmatrix},$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_0(F_2CO) = \bar{p}_S(F_2CS) - \bar{p}_S(Cl_2CS) + \bar{p}_0(Cl_2CO) \text{ e}$$

$$p_x^{(0)a}(F_2CO) = p_x^{(S)a}(F_2CS) - p_x^{(S)a}(Cl_2CS) + p_x^{(0)a}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos $\bar{e}$ (elétrons):

$$p_x^{(0)} = \begin{pmatrix} -0,481 & & \\ & -0,726 & \\ & & -1,531 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_0 = -0,912 \text{ e}$$

$$p_x^{(0)a} = \begin{pmatrix} 0,431 & & \\ & 0,186 & \\ & & -0,619 \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de carbono, temos a equação

$$p_x^{(C)}(F_2CO) = p_x^{(C)}(F_2CS) - p_x^{(C)}(Cl_2CS) + p_x^{(C)}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas $\bar{e}$ (elétrons):

$$p_x^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,480 & & \\ & 2,031 & \\ & & 2,001 \end{pmatrix},$$

enquanto que

$$\bar{p}_C = 1,504 \text{ e}$$

$$p_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} -1,024 & & \\ & 0,527 & \\ & & 0,497 \end{pmatrix},$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_C(F_2CO) = \bar{p}_C(F_2CS) - \bar{p}_C(Cl_2CS) + \bar{p}_C(Cl_2CO) \text{ e}$$

$$p_x^{(C)a}(F_2CO) = p_x^{(C)a}(F_2CS) - p_x^{(C)a}(Cl_2CS) + p_x^{(C)a}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$p_x^{(C)} = \begin{pmatrix} 1,022 & & \\ & 2,210 & \\ & & 3,118 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = 2,116 \text{ e}$$

$$p_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} -1,094 & & \\ & 0,096 & \\ & & 1,002 \end{pmatrix}.$$

Para a molécula de F_2CO , usando-se a equação (IV.2) para os átomos de fluor, temos

$$|p_x^{(F)}(F_2CO)|^2 = |p_x^{(F)}(F_2CS)|^2 - |p_x^{(Cl)}(Cl_2CS)|^2 + |p_x^{(Cl)}(Cl_2CO)|^2 \text{ e,}$$

analogamente,

$$|\bar{p}_F(F_2CO)|^2 = |\bar{p}_F(F_2CS)|^2 - |\bar{p}_{Cl}(Cl_2CS)|^2 + |\bar{p}_{Cl}(Cl_2CO)|^2 \text{ e}$$

$$|P_X^{(F)a}(F_2CO)|^2 = |P_X^{(F)a}(F_2CS)|^2 - |P_X^{(Cl)a}(Cl_2CS)|^2 + \\ + |P_X^{(Cl)a}(Cl_2CO)|^2 .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras três moléculas, a derivada dipolar média e tensor polar antissimétrico calculados, são respectivamente (elétrons):

$$P_X^{(F)} = \begin{pmatrix} \pm 0,055i \\ \pm 0,341 \pm 0,176 \\ \pm 0,170 \pm 0,950 \end{pmatrix} ,$$

$$\bar{p}_F = \pm 0,462 \text{ e}$$

$$P_X^{(F)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,374 \\ \pm 0,055 \pm 0,176 \\ \pm 0,170 \pm 0,468 \end{pmatrix} ,$$

onde a indeterminação nos sinais é devida ao cálculo através da raiz quadrada.

Os valores calculados a partir dos dados teóricos das outras três moléculas são (elétrons):

$$P_X^{(F)} = \begin{pmatrix} \pm 0,247 \\ \pm 0,370 \pm 0,479 \\ \pm 0,089 \pm 1,215 \end{pmatrix} ,$$

$$\bar{p}_F = \pm 0,603$$

$$P_X^{(F)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,365 \\ \pm 0,257 \pm 0,479 \\ \pm 0,089 \pm 0,620 \end{pmatrix} .$$

Para o átomo de oxigênio, temos as equações

$$[P_X^{(0)}(F_2CO)]^2 = [P_X^{(S)}(F_2CS)]^2 - [P_X^{(S)}(Cl_2CS)]^2 + [P_X^{(0)}(Cl_2CO)]^2 ,$$

$$[\bar{p}_0(F_2CO)]^2 = [\bar{p}_S(F_2CS)]^2 - [\bar{p}_S(Cl_2CS)]^2 + [\bar{p}_0(Cl_2CO)]^2 \quad e$$

$$[p_x^{(0)a}(F_2CO)]^2 = [p_x^{(S)a}(F_2CS)]^2 - [p_x^{(S)a}(Cl_2CS)]^2 + [p_x^{(0)a}(Cl_2CO)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$p_x^{(0)} = \begin{pmatrix} \pm 0,205 & & \\ & \pm 0,583 & \\ & & \pm 0,890 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_0 = \pm 0,581 \quad e$$

$$p_x^{(0)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,307 & & \\ & \pm 0,032i & \\ & & \pm 0,261 \end{pmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$p_x^{(0)} = \begin{pmatrix} \pm 0,443 & & \\ & \pm 0,717 & \\ & & \pm 1,512 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_0 = \pm 0,888 \quad e$$

$$p_x^{(0)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,452 & & \\ & \pm 0,195 & \\ & & \pm 0,620 \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de carbono, temos as equações

$$[p_x^{(C)}(F_2CO)]^2 = [p_x^{(C)}(F_2CS)]^2 - [p_x^{(C)}(Cl_2CS)]^2 + [p_x^{(C)}(Cl_2CO)]^2,$$

$$[\bar{p}_C(F_2CO)]^2 = [\bar{p}_C(F_2CS)]^2 - [\bar{p}_C(Cl_2CS)]^2 + [\bar{p}_C(Cl_2CO)]^2 \quad e$$

$$[p_x^{(C)a}(F_2CO)]^2 = [p_x^{(C)a}(F_2CS)]^2 - [p_x^{(C)a}(Cl_2CS)]^2 + [p_x^{(C)a}(Cl_2CO)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$p_x^{(C)} = \begin{bmatrix} \pm 0,167 & & \\ & \pm 2,018 & \\ & & \pm 2,002 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = \pm 1,443 \text{ e}$$

$$p_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} \pm 1,024 & & \\ & \pm 0,653 & \\ & & \pm 0,621 \end{bmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$p_x^{(C)} = \begin{bmatrix} \pm 0,936 & & \\ & \pm 2,066 & \\ & & \pm 3,064 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = \pm 2,017 \text{ e}$$

$$p_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} \pm 1,078 & & \\ & \pm 0,195 & \\ & & \pm 1,064 \end{bmatrix}.$$

As tabelas de IV.1 a IV.5 resumem, de forma comparativa, os resultados obtidos para os tensores polares, suas partes antissimétricas e suas derivadas dipolares médias, da molécula F_2CO .

TABELA IV.1. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados experimentais para a molécula de F_2CO (elétrons)

	Calculado (a)	Real	Módulo da Diferença
$p_x^{(F)}$	$\begin{bmatrix} -0,094 & & \\ & -0,370 & -0,102 \\ & -0,096 & -0,941 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,113 & & \\ & -0,371 & -0,006 \\ & 0,089 & -0,960 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,019 & & \\ & 0,001 & 0,096 \\ & 0,007 & 0,019 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_F$	-0,467	-0,482	0,015

$$\begin{aligned}
 p_x^{(F)a} &= \begin{bmatrix} 0,373 \\ 0,097 & -0,102 \\ -0,096 & -0,474 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,369 \\ 0,111 & -0,006 \\ 0,089 & -0,478 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,004 \\ 0,014 & 0,096 \\ 0,007 & 0,004 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(0)} &= \begin{bmatrix} -0,292 \\ -0,565 \\ -0,846 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,318 \\ -0,485 \\ -0,864 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,026 \\ 0,080 \\ 0,018 \end{bmatrix} \\
 \bar{p}_0 &= \begin{matrix} -0,567 & -0,555 & 0,012 \end{matrix} \\
 p_x^{(0)a} &= \begin{bmatrix} 0,275 \\ 0,002 \\ -0,279 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,237 \\ 0,070 \\ -0,309 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,038 \\ 0,068 \\ 0,030 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,480 \\ 2,031 \\ 2,001 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,544 \\ 1,914 \\ 2,097 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,064 \\ 0,117 \\ 0,096 \end{bmatrix} \\
 \bar{p}_C &= \begin{matrix} 1,504 & 1,519 & 0,015 \end{matrix} \\
 p_x^{(C)a} &= \begin{bmatrix} -1,024 \\ 0,527 \\ 0,497 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,975 \\ 0,395 \\ 0,578 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,049 \\ 0,132 \\ 0,081 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.2. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados teóricos para a molécula de F_2CO (elétrons)

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$p_x^{(F)}$	$\begin{bmatrix} -0,271 \\ -0,385 & 0,278 \\ -0,008 & -1,151 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,277 \\ -0,399 & 0,129 \\ -0,013 & -0,885 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,006 \\ 0,014 & 0,149 \\ 0,005 & 0,266 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_F$	$-0,602$	$-0,521$	$0,081$
$p_x^{(F)a}$	$\begin{bmatrix} 0,331 \\ 0,217 & 0,278 \\ -0,008 & -0,549 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,244 \\ 0,122 & 0,129 \\ -0,013 & 0,364 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,087 \\ 0,095 & 0,149 \\ 0,005 & 0,185 \end{bmatrix}$

$$P_X^{(0)} = \begin{bmatrix} 0,481 & & \\ & -0,726 & \\ & & -1,531 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,517 & & \\ & -0,701 & \\ & & -1,139 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,036 & & \\ & 0,025 & \\ & & 0,392 \end{bmatrix}$$

$$\bar{P}_0 = \begin{matrix} & -0,912 & & -0,786 & & 0,126 \end{matrix}$$

$$P_X^{(0)a} = \begin{bmatrix} 0,431 & & \\ & 0,186 & \\ & & -0,619 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,269 & & \\ & 0,085 & \\ & & -0,353 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,162 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,266 \end{bmatrix}$$

$$P_X^{(C)} = \begin{bmatrix} 1,022 & & \\ & 2,210 & \\ & & 3,118 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1,072 & & \\ & 2,024 & \\ & & 2,383 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,050 & & \\ & 0,186 & \\ & & 0,735 \end{bmatrix}$$

$$\bar{P}_C = \begin{matrix} & 2,116 & & 1,827 & & 0,289 \end{matrix}$$

$$P_X^{(C)a} = \begin{bmatrix} -1,094 & & \\ & 0,096 & \\ & & 1,002 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,755 & & \\ & 0,197 & \\ & & 0,556 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,339 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,446 \end{bmatrix}$$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.3. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados experimentais para a molécula de F_2CO (elétrons)

	Módulo do valor Calculado(a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$P_X^{(F)} =$	$\begin{bmatrix} 0,055^{(b)} & & \\ & 0,341 & 0,176 \\ & 0,170 & 0,950 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,113 & & \\ & 0,371 & 0,006 \\ & 0,089 & 0,960 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,126 & & \\ & 0,030 & 0,170 \\ & 0,081 & 0,010 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_F =$	0,462	0,482	0,020
$P_X^{(F)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,374 & & \\ & 0,055 & 0,176 \\ & 0,170 & 0,468 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,369 & & \\ & 0,111 & 0,006 \\ & 0,089 & 0,478 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,005 & & \\ & 0,056 & 0,170 \\ & 0,081 & 0,010 \end{bmatrix}$
$P_X^{(0)} =$	$\begin{bmatrix} 0,205 & & \\ & 0,583 & \\ & & 0,890 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,318 & & \\ & 0,485 & \\ & & 0,864 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,113 & & \\ & 0,098 & \\ & & 0,026 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned}
 \bar{p}_0 &= \begin{matrix} & 0,581 & & 0,555 & & 0,026 \end{matrix} \\
 p_x^{(0)a} &= \begin{bmatrix} 0,307 & & \\ & 0,032^{(b)} & \\ & & 0,261 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,237 & & \\ & 0,070 & \\ & & 0,309 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,070 & & \\ & 0,077 & \\ & & 0,048 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(c)} &= \begin{bmatrix} 0,167 & & \\ & 2,018 & \\ & & 2,002 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,544 & & \\ & 1,914 & \\ & & 2,097 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,377 & & \\ & 0,104 & \\ & & 0,095 \end{bmatrix} \\
 \bar{p}_c &= \begin{matrix} & 1,443 & & 1,519 & & 0,076 \end{matrix} \\
 p_x^{(c)a} &= \begin{bmatrix} 1,024 & & \\ & 0,653 & \\ & & 0,621 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,975 & & \\ & 0,395 & \\ & & 0,578 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,049 & & \\ & 0,258 & \\ & & 0,043 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.4. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados teóricos para a molécula de F_2CO (elétrons)

	Módulo do valor Calculado ^(a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$P'_X(F) = \begin{bmatrix} 0,247 & & \\ & 0,370 & 0,479 \\ & 0,089 & 1,215 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,277 & & \\ & 0,399 & 0,129 \\ & 0,013 & 0,885 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,030 & & \\ & 0,029 & 0,350 \\ & 0,076 & 0,330 \end{bmatrix}$	
$\overline{p}_F =$	0,603	0,521	0,082
$P'_X(F)a = \begin{bmatrix} 0,365 & & \\ & 0,257 & 0,479 \\ & 0,089 & 0,620 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,244 & & \\ & 0,122 & 0,129 \\ & 0,013 & 0,364 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,121 & & \\ & 0,135 & 0,350 \\ & 0,076 & 0,256 \end{bmatrix}$	
$P_X^{(0)} = \begin{bmatrix} 0,443 & & \\ & 0,717 & \\ & & 1,512 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,517 & & \\ & 0,701 & \\ & & 1,139 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,074 & & \\ & 0,016 & \\ & & 0,373 \end{bmatrix}$	
$\overline{p}_0 =$	0,888	0,786	0,102

$$\begin{aligned}
 p_x^{(0)a} &= \begin{bmatrix} 0,452 & & \\ & 0,195 & \\ & & 0,620 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,269 & & \\ & 0,085 & \\ & & 0,353 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,183 & & \\ & 0,110 & \\ & & 0,267 \end{bmatrix} \\
 p_x^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,936 & & \\ & 2,066 & \\ & & 3,064 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1,072 & & \\ & 2,024 & \\ & & 2,383 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,136 & & \\ & 0,042 & \\ & & 0,681 \end{bmatrix} \\
 \bar{p}_C &= \begin{matrix} & 2,017 & & 1,827 & & 0,190 \end{matrix} \\
 p_x^{(C)a} &= \begin{bmatrix} 1,078 & & \\ & 0,195 & \\ & & 1,064 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,755 & & \\ & 0,194 & \\ & & 0,556 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,323 & & \\ & 0,001 & \\ & & 0,508 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

TABELA IV.5. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados reais para a molécula de F_2CO (elétrons)

	Experimental	Teórico	Módulo da Diferença
$p_x^{(F)}$	$\begin{bmatrix} -0,113 & & \\ & -0,371 & -0,006 \\ & 0,089 & -0,960 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,277 & & \\ & -0,399 & 0,129 \\ & -0,013 & -0,885 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,164 & & \\ & 0,028 & 0,135 \\ & 0,102 & 0,075 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_F$	-0,482	-0,521	0,039
$p_x^{(F)a}$	$\begin{bmatrix} 0,369 & & \\ & 0,111 & -0,006 \\ & 0,089 & -0,478 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,244 & & \\ & 0,122 & 0,129 \\ & -0,013 & -0,364 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,125 & & \\ & 0,011 & 0,135 \\ & 0,102 & 0,114 \end{bmatrix}$
$p_x^{(0)}$	$\begin{bmatrix} -0,318 & & \\ & -0,485 & \\ & & -0,864 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,517 & & \\ & -0,701 & \\ & & -1,139 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,199 & & \\ & 0,216 & \\ & & 0,275 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_O$	-0,555	-0,786	0,231
$p_x^{(0)a}$	$\begin{bmatrix} 0,237 & & \\ & 0,070 & \\ & & -0,309 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,269 & & \\ & 0,085 & \\ & & -0,353 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,032 & & \\ & 0,015 & \\ & & 0,044 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned}
 P_x^{(C)} &= \begin{pmatrix} 0,544 & & \\ & 1,914 & \\ & & 2,097 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1,072 & & \\ & 2,024 & \\ & & 2,383 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,528 & & \\ & 0,110 & \\ & & 0,286 \end{pmatrix} \\
 \bar{P}_C &= \begin{pmatrix} & 1,519 & \\ & & 1,827 & \\ & & & 0,308 \end{pmatrix} \\
 P_x^{(C)a} &= \begin{pmatrix} -0,975 & & \\ & 0,395 & \\ & & 0,578 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0,755 & & \\ & 0,194 & \\ & & 0,556 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,220 & & \\ & 0,201 & \\ & & 0,220 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

A.2. Molécula de F_2CS

Para a molécula de F_2CS , usando-se a equação (IV.1) para os átomos de fluor, temos

$$P_x^{(F_1)}(F_2CS) = P_x^{(F_1)}(F_2CO) + P_x^{(Cl_1)}(Cl_2CS) - P_x^{(Cl_1)}(Cl_2CO) \quad e$$

uma equação análoga para o F_2 . O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras moléculas é então (em elétrons):

$$P_x^{(F_1)} = P_x^{(F_2)} = \begin{pmatrix} -0,055 & & \\ & -0,322 & 0,253 \\ & & 0,160 & -1,041 \end{pmatrix},$$

sendo a derivada dipolar média (elétrons):

$\bar{P}_F = -0,474$ e o tensor polar antissimétrico (elétrons):

$$P_x^{(F)a} = \begin{pmatrix} 0,419 & & \\ & 0,152 & 0,253 \\ & & 0,160 & -0,567 \end{pmatrix}$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{P}_F(F_2CS) = \bar{P}_F(F_2CO) + \bar{P}_{Cl}(Cl_2CS) - \bar{P}_{Cl}(Cl_2CO) \quad e$$

$$P_x^{(F)a}(F_2CS) = P_x^{(F)a}(F_2CO) + P_x^{(Cl)}(Cl_2CS) - P_x^{(Cl)}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos com rotação é (elétrons):

$$P_X^{(F)} = \begin{pmatrix} -0,221 & & \\ & -0,352 & 0,367 \\ & 0,053 & -0,994 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_F = -0,523 \quad e$$

$$P_X^{(F)a} = \begin{pmatrix} 0,302 & & \\ & 0,171 & 0,367 \\ & 0,053 & -0,471 \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de enxôfre, temos a equação

$$P_X^{(S)}(F_2CS) = P_X^{(0)}(F_2CO) + P_X^{(S)}(Cl_2CS) - P_X^{(0)}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores experimentais das outras moléculas é então (elétrons):

$$P_X^{(S)} = \begin{pmatrix} -0,072 & & \\ & -0,024 & \\ & & -0,576 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = -0,224 \quad e$$

$$P_X^{(S)a} = \begin{pmatrix} 0,072 & & \\ & 0,200 & \\ & & -0,352 \end{pmatrix}.$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_S(F_2CS) = \bar{p}_0(F_2CO) + \bar{p}_S(Cl_2CS) - \bar{p}_0(Cl_2CO) \quad e$$

$$P_X^{(S)a}(F_2CS) = P_X^{(0)a}(F_2CO) + P_X^{(S)a}(Cl_2CS) - P_X^{(0)a}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$P_X^{(S)} = \begin{pmatrix} -0,376 & & \\ & -0,360 & \\ & & -0,701 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = -0,480 \quad e$$

$$P_x^{(S)a} = \begin{pmatrix} 0,104 & & \\ & 0,120 & \\ & & -0,221 \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de carbono, temos a equação

$$P_x^{(C)}(F_2CS) = P_x^{(C)}(F_2CO) + P_x^{(C)}(Cl_2CS) - P_x^{(C)}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,182 & & \\ & 1,225 & \\ & & 2,100 \end{pmatrix}, \text{ enquanto que}$$

$$\bar{p}_C = 1,170 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} -0,988 & & \\ & 0,055 & \\ & & 0,930 \end{pmatrix}.$$

respectivamente calculados a partir das equações,

$$\bar{p}_C(F_2CS) = \bar{p}_C(F_2CO) + \bar{p}_C(Cl_2CS) - \bar{p}_C(Cl_2CO) \quad e$$

$$P_x^{(C)a}(F_2CS) = P_x^{(C)a}(F_2CO) + P_x^{(C)a}(Cl_2CS) - P_x^{(C)a}(Cl_2CO).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{pmatrix} 0,819 & & \\ & 1,520 & \\ & & 2,233 \end{pmatrix}, \text{ enquanto que}$$

$$\bar{p}_C = 1,525 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} -0,706 & & \\ & 0,005 & \\ & & 0,708 \end{pmatrix}.$$

Para a molécula de F_2CS , usando-se a equação (IV.2) para os átomos de fluor, temos

$$[P'_X(F)(F_2CS)]^2 = [P'_X(F)(F_2CO)]^2 + [P'_X(Cl)(Cl_2CS)]^2 - [P'_X(Cl)(Cl_2CO)]^2$$

e analogamente

$$[\bar{p}_F(F_2CS)]^2 = [\bar{p}_F(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_{Cl}(Cl_2CS)]^2 - [\bar{p}_{Cl}(Cl_2CO)]^2 \text{ e}$$

$$[P'_X(F)a(F_2CS)]^2 = [P'_X(F)a(F_2CO)]^2 + [P'_X(Cl)(Cl_2CS)]^2 - \\ - [P'_X(Cl)(Cl_2CO)]^2 .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras três moléculas, a derivada dipolar média e o tensor polar antissimétrico calculados, são respectivamente (elétrons):

$$P'_X(F) = \begin{pmatrix} \pm 0,130 \\ \pm 0,354 \pm 0,077i \\ \pm 0,084 \pm 1,031 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_F = \pm 0,476 \text{ e}$$

$$P'_X(F)a = \begin{pmatrix} \pm 0,414 \\ \pm 0,167 \pm 0,077i \\ \pm 0,084 \pm 0,571 \end{pmatrix},$$

onde a indeterminação nos sinais é devida ao cálculo através da raiz quadrada.

Os valores calculados a partir dos dados teóricos das outras três moléculas são (elétrons):

$$P'_X(F) = \begin{pmatrix} \pm 0,249 \\ \pm 0,369 \pm 0,232 \\ \pm 0,071i \pm 0,946 \end{pmatrix}, \text{ enquanto que}$$

$$\bar{p}_F = \pm 0,523 \text{ e}$$

$$P_X^{(F)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,279 & & \\ & \pm 0,141 & \pm 0,232 \\ & \pm 0,071i & \pm 0,421 \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de enxofre, temos as equações

$$[P_X^{(S)}(F_2CS)]^2 = [P_X^{(0)}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(S)}(Cl_2CS)]^2 - [P_X^{(0)}(Cl_2CO)]^2,$$

$$[\bar{p}_S(F_2CS)]^2 = [\bar{p}_0(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_S(Cl_2CS)]^2 - [\bar{p}_0(Cl_2CO)]^2 \text{ e}$$

$$[P_X^{(S)a}(F_2CS)]^2 = [P_X^{(0)a}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(S)a}(Cl_2CS)]^2 - [P_X^{(0)a}(Cl_2CO)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(S)} = \begin{pmatrix} \pm 0,247 & & \\ & \pm 0,307i & \\ & & \pm 0,515 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = \pm 0,164 \text{ e}$$

$$P_X^{(S)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,207i & & \\ & \pm 0,152 & \\ & & \pm 0,362 \end{pmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(S)} = \begin{pmatrix} \pm 0,432 & & \\ & \pm 0,354 & \\ & & \pm 0,455 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = \pm 0,443 \text{ e}$$

$$P_X^{(S)a} = \begin{vmatrix} \pm 0,247i & & \\ & \pm 0,134 & \\ & & \pm 0,148i \end{vmatrix}.$$

Para o átomo de carbono, temos as equações

$$[P_x^{(C)}(F_2CS)]^2 = [P_x^{(C)}(F_2CO)]^2 + [P_x^{(C)}(Cl_2CS)]^2 - [P_x^{(C)}(Cl_2CO)]^2,$$

$$[\bar{p}_C(F_2CS)]^2 = [\bar{p}_C(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_C(Cl_2CS)]^2 - [\bar{p}_C(Cl_2CO)]^2 \quad e$$

$$[P_x^{(C)a}(F_2CS)]^2 = [P_x^{(C)a}(F_2CO)]^2 + [P_x^{(C)a}(Cl_2CS)]^2 - [P_x^{(C)a}(Cl_2CO)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{pmatrix} \pm 0,531 & & \\ & \pm 1,180 & \\ & & \pm 2,099 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = \pm 1,249 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,989 & & \\ & \pm 0,486i & \\ & & \pm 0,818 \end{pmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{pmatrix} \pm 0,930 & & \\ & \pm 1,654 & \\ & & \pm 2,258 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = \pm 1,586 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,706 & & \\ & \pm 0,105 & \\ & & \pm 0,713 \end{pmatrix}.$$

As tabelas de IV.6 a IV.10 resumem, de forma comparativa, os resultados obtidos para os tensores polares, suas partes antissimétricas e suas derivadas dipolares médias, da molécula de F_2CS .

TABELA IV.6. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados experimentais para a molécula de F_2CS (elétrons)

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$P_X^{(F)}$	$\begin{bmatrix} -0,055 & & \\ & -0,322 & 0,253 \\ & 0,160 & -1,041 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,036 & & \\ & -0,321 & 0,157 \\ & 0,167 & -1,022 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,019 & & \\ & 0,001 & 0,096 \\ & 0,007 & 0,019 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_F$	-0,474	-0,459	0,015
$P_X^{(F)a}$	$\begin{bmatrix} 0,419 & & \\ & 0,152 & 0,253 \\ & 0,160 & -0,567 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,423 & & \\ & 0,138 & 0,157 \\ & 0,167 & -0,563 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,004 & & \\ & 0,014 & 0,096 \\ & 0,007 & 0,004 \end{bmatrix}$
$P_X^{(S)}$	$\begin{bmatrix} -0,072 & & \\ & -0,024 & \\ & & -0,576 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,046 & & \\ & -0,104 & \\ & & -0,558 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,026 & & \\ & 0,080 & \\ & & 0,018 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_S$	-0,224	-0,236	0,012
$P_X^{(S)a}$	$\begin{bmatrix} 0,152 & & \\ & 0,200 & \\ & & -0,352 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,190 & & \\ & 0,132 & \\ & & -0,322 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,038 & & \\ & 0,068 & \\ & & 0,030 \end{bmatrix}$
$P_X^{(C)}$	$\begin{bmatrix} 0,182 & & \\ & 1,225 & \\ & & 2,100 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,118 & & \\ & 1,342 & \\ & & 2,004 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,064 & & \\ & 0,117 & \\ & & 0,096 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_C$	1,170	1,155	0,015
$P_X^{(C)a}$	$\begin{bmatrix} -0,988 & & \\ & 0,055 & \\ & & 0,930 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1,037 & & \\ & 0,187 & \\ & & 0,849 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,049 & & \\ & 0,132 & \\ & & 0,081 \end{bmatrix}$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.7. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados teóricos para a molécula de F_2CS (elétrons)

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$P_X^{(F)} =$	$\begin{bmatrix} -0,221 & & \\ & -0,352 & 0,367 \\ & 0,053 & -0,994 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,215 & & \\ & -0,338 & 0,516 \\ & 0,058 & -1,260 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,006 & & \\ & 0,014 & 0,149 \\ & 0,005 & 0,266 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_F =$	-0,523	-0,604	0,081
$P_X^{(F)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,302 & & \\ & 0,171 & 0,367 \\ & 0,053 & -0,471 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,389 & & \\ & 0,266 & 0,516 \\ & 0,058 & -0,656 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,087 & & \\ & 0,095 & 0,149 \\ & 0,005 & 0,185 \end{bmatrix}$
$P_X^{(S)} =$	$\begin{bmatrix} -0,376 & & \\ & -0,360 & \\ & & -0,701 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,340 & & \\ & -0,385 & \\ & & -1,093 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,036 & & \\ & 0,025 & \\ & & 0,392 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_S =$	-0,480	-0,606	0,126
$P_X^{(S)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,104 & & \\ & 0,120 & \\ & & -0,221 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,266 & & \\ & 0,221 & \\ & & -0,487 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,162 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,266 \end{bmatrix}$
$P_X^{(C)} =$	$\begin{bmatrix} 0,819 & & \\ & 1,520 & \\ & & 2,233 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,769 & & \\ & 1,706 & \\ & & 2,968 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,050 & & \\ & 0,186 & \\ & & 0,735 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_C =$	1,525	1,814	0,289
$P_X^{(C)a} =$	$\begin{bmatrix} -0,706 & & \\ & -0,005 & \\ & & 0,708 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1,045 & & \\ & -0,108 & \\ & & 1,154 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,339 & & \\ & 0,103 & \\ & & 0,446 \end{bmatrix}$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.8. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados experimentais para a molécula de F_2CS (elétrons)

	Módulo do valor Calculado(a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$P'_x(F) = \begin{bmatrix} 0,130 & & \\ & 0,354 & 0,077^{(b)} \\ & 0,084 & 1,031 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,036 & & \\ & 0,321 & 0,157 \\ & 0,167 & 1,022 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,094 & & \\ & 0,033 & 0,175 \\ & 0,083 & 0,009 \end{bmatrix}$	
$\overline{P}_F =$	0,476	0,459	0,017
$P'^{(F)a}_x = \begin{bmatrix} 0,414 & & \\ & 0,167 & 0,077^{(b)} \\ & 0,084 & 0,571 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,423 & & \\ & 0,138 & 0,157 \\ & 0,167 & 0,563 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,009 & & \\ & 0,029 & 0,175 \\ & 0,083 & 0,008 \end{bmatrix}$	
$P^{(S)}_x = \begin{bmatrix} 0,247 & & \\ & 0,307^{(b)} & \\ & & 0,515 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,046 & & \\ & 0,104 & \\ & & 0,558 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,201 & & \\ & 0,324 & \\ & & 0,043 \end{bmatrix}$	
$\overline{P}_S =$	0,164	0,236	0,072
$P^{(S)a}_x = \begin{bmatrix} 0,207^{(b)} & & \\ & 0,152 & \\ & & 0,362 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,190 & & \\ & 0,132 & \\ & & 0,322 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,270 & & \\ & 0,020 & \\ & & 0,040 \end{bmatrix}$	
$P^{(C)}_x = \begin{bmatrix} 0,531 & & \\ & 1,180 & \\ & & 2,099 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,118 & & \\ & 1,342 & \\ & & 2,004 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,413 & & \\ & 0,162 & \\ & & 0,095 \end{bmatrix}$	
$\overline{P}_C =$	1,249	1,155	0,094
$P^{(C)a}_x = \begin{bmatrix} 0,988 & & \\ & 0,486^{(b)} & \\ & & 0,818 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1,037 & & \\ & 0,187 & \\ & & 0,849 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,049 & & \\ & 0,521 & \\ & & 0,031 \end{bmatrix}$	

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.9. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados teóricos para a molécula de F_2CS (elétrons)

	Módulo do valor Calculado ^(a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$P_x^{(F)} =$	$\begin{bmatrix} 0,249 \\ 0,369 & 0,232 \\ 0,071^b & 0,946 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,215 \\ 0,338 & 0,516 \\ 0,058 & 1,260 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,034 \\ 0,031 & 0,284 \\ 0,092 & 0,314 \end{bmatrix}$
$\overline{p}_F =$	0,523	0,604	0,081
$P_x^{(F)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,279 \\ 0,141 & 0,232 \\ 0,071^b & 0,421 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,389 \\ 0,266 & 0,516 \\ 0,058 & 0,656 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,110 \\ 0,125 & 0,284 \\ 0,092 & 0,235 \end{bmatrix}$
$P_x^{(S)} =$	$\begin{bmatrix} 0,432 \\ 0,354 \\ 0,455 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,340 \\ 0,385 \\ 1,093 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,092 \\ 0,031 \\ 0,638 \end{bmatrix}$
$\overline{p}_S =$	0,443	0,606	0,163
$P_x^{(S)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,247^b \\ 0,134 \\ 0,148^b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,266 \\ 0,221 \\ 0,487 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,363 \\ 0,087 \\ 0,509 \end{bmatrix}$
$P_x^{(C)} =$	$\begin{bmatrix} 0,930 \\ 1,654 \\ 2,258 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,769 \\ 1,706 \\ 2,968 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,161 \\ 0,052 \\ 0,710 \end{bmatrix}$
$\overline{p}_C =$	1,586	1,814	0,228
$P_x^{(C)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,706 \\ 0,105 \\ 0,713 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1,045 \\ 0,108 \\ 1,154 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,339 \\ 0,003 \\ 0,441 \end{bmatrix}$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.10. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados reais para a molécula de F_2CS (elétrons)

	Experimental	Teórico	Módulo da Diferença
$P_X^{(F)} =$	$\begin{bmatrix} -0,036 \\ -0,321 & 0,157 \\ 0,167 & -1,022 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,215 \\ -0,338 & 0,516 \\ 0,058 & -1,260 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,179 \\ 0,017 & 0,359 \\ 0,109 & 0,238 \end{bmatrix}$
$\overline{P}_F =$	-0,459	-0,604	0,145
$P_X^{(F)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,423 \\ 0,138 & 0,157 \\ 0,167 & -0,563 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,389 \\ 0,266 & 0,516 \\ 0,058 & -0,656 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,034 \\ 0,128 & 0,359 \\ 0,109 & 0,093 \end{bmatrix}$
$P_X^{(S)} =$	$\begin{bmatrix} -0,046 \\ -0,104 \\ -0,558 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,340 \\ -0,385 \\ -1,093 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,294 \\ 0,281 \\ 0,535 \end{bmatrix}$
$\overline{P}_S =$	-0,236	-0,606	0,370
$P_X^{(S)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,190 \\ 0,132 \\ -0,322 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,266 \\ 0,221 \\ -0,487 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,076 \\ 0,089 \\ 0,165 \end{bmatrix}$
$P_X^{(C)} =$	$\begin{bmatrix} 0,118 \\ 1,342 \\ 2,004 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,769 \\ 1,706 \\ 2,968 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,651 \\ 0,364 \\ 0,964 \end{bmatrix}$
$\overline{P}_C =$	1,155	1,814	0,659
$P_X^{(C)a} =$	$\begin{bmatrix} -1,037 \\ 0,187 \\ 0,849 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1,045 \\ -0,106 \\ 1,154 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,081 \\ 0,305 \end{bmatrix}$

A.3. Molécula de Cl_2CO

Para a molécula de Cl_2CO , usando-se a equação (IV.1) para os átomos de cloro, temos

$$P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CO) = -P_X^{(F_1)}(F_2CS) + P_X^{(F_1)}(F_2CO) + P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CS) \quad e$$

uma equação análoga para o Cl_2 . O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras três moléculas é então (em elétrons):

$$P'_X(\text{Cl}_1) = P'_X(\text{Cl}_2) = \begin{pmatrix} -0,016 & & \\ & -0,155 & -0,044 \\ & -0,054 & -0,850 \end{pmatrix},$$

sendo a derivada dipolar média (elétrons)

$$\bar{p}_{\text{Cl}} = -0,342 \text{ e tensor polar antissimétrico (elétrons)}$$

$$P'_X(\text{Cl})_a = \begin{pmatrix} 0,326 & & \\ & 0,187 & -0,044 \\ & -0,054 & -0,508 \end{pmatrix},$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_{\text{Cl}}(\text{Cl}_2\text{CO}) = -\bar{p}_F(\text{F}_2\text{CS}) + \bar{p}_F(\text{F}_2\text{CO}) + \bar{p}_{\text{Cl}}(\text{Cl}_2\text{CS}) \text{ e}$$

$$P'_X(\text{Cl})_a(\text{Cl}_2\text{CO}) = -P'_X(\text{F})_a(\text{F}_2\text{CS}) + P'_X(\text{F})_a(\text{F}_2\text{CO}) + P'_X(\text{Cl})_a(\text{Cl}_2\text{CS}).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos com rotação é (elétrons):

$$P'_X(\text{Cl}) = \begin{pmatrix} -0,174 & & \\ & -0,285 & -0,190 \\ & -0,077 & -0,186 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_{\text{Cl}} = -0,216 \text{ e}$$

$$P'_X(\text{Cl})_a = \begin{pmatrix} 0,042 & & \\ & -0,069 & -0,190 \\ & -0,077 & -0,030 \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de oxigênio, temos a equação

$$P^{(0)}_X(\text{Cl}_2\text{CO}) = -P^{(S)}_X(\text{F}_2\text{CS}) + P^{(0)}_X(\text{F}_2\text{CO}) + P^{(S)}_X(\text{Cl}_2\text{CS})$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(0)} = \begin{bmatrix} -0,232 & & \\ & -0,507 & \\ & & -0,997 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{P}_0 = -0,578 \quad e$$

$$P_X^{(0)a} = \begin{bmatrix} 0,346 & & \\ & 0,071 & \\ & & -0,419 \end{bmatrix},$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{P}_0(\text{Cl}_2\text{CO}) = -\bar{P}_S(\text{F}_2\text{CS}) + \bar{P}_0(\text{F}_2\text{CO}) + \bar{P}_S(\text{Cl}_2\text{CS}) \quad e$$

$$P_X^{(0)a}(\text{Cl}_2\text{CO}) = -P_X^{(S)}(\text{F}_2\text{CS}) + P_X^{(0)}(\text{F}_2\text{CO}) + P_X^{(S)}(\text{Cl}_2\text{CS}).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$P_X^{(0)} = \begin{bmatrix} -0,391 & & \\ & -0,683 & \\ & & -1,072 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{P}_0 = -0,716 \quad e$$

$$P_X^{(0)a} = \begin{bmatrix} 0,325 & & \\ & 0,033 & \\ & & -0,356 \end{bmatrix}.$$

Para o átomo de carbono, temos a equação

$$P_X^{(C)}(\text{Cl}_2\text{CO}) = -P_X^{(C)}(\text{F}_2\text{CS}) + P_X^{(C)}(\text{F}_2\text{CO}) + P_X^{(C)}(\text{Cl}_2\text{CS}).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras três moléculas, a derivada dipolar média e o tensor polar antissimétrico calculados, são respectivamente (elétrons):

$$P_X^{(Cl)} = \begin{pmatrix} \pm 0,126 \\ \pm 0,214 \pm 0,105i \\ \pm 0,138i \pm 0,843 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{P}_{Cl} = \pm 0,351 \quad e$$

$$P_X^{(Cl)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,318 \\ \pm 0,197 \pm 0,105i \\ \pm 0,138i \pm 0,513 \end{pmatrix},$$

onde a indeterminação nos sinais é devido ao cálculo através da raiz quadrada.

Os valores calculados a partir dos dados teóricos das outras três moléculas são (elétrons):

$$P_X^{(Cl)} = \begin{pmatrix} \pm 0,210 \\ \pm 0,308 \pm 0,458i \\ \pm 0,055i \pm 0,700i \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{P}_{Cl} = \pm 0,071i \quad e$$

$$P_X^{(Cl)a} = \begin{pmatrix} \pm 0,237i \\ \pm 0,224 \pm 0,458i \\ \pm 0,055i \pm 0,479i \end{pmatrix}.$$

Para o átomo de oxigênio, temos as equações

$$[P_X^{(0)}(Cl_2CO)]^2 = - [P_X^{(S)}(F_2CS)]^2 + [P_X^{(0)}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(S)}(Cl_2CS)]^2,$$

$$[\bar{P}_O(Cl_2CO)]^2 = - [\bar{P}_S(F_2CS)]^2 + [\bar{P}_O(F_2CO)]^2 + [\bar{P}_S(Cl_2CS)]^2 \quad e$$

$$[P_X^{(0)a}(Cl_2CO)]^2 = - [P_X^{(S)}(F_2CS)]^2 + [P_X^{(0)}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(S)}(Cl_2CS)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experi-

$$P_X^{(C)} = \begin{bmatrix} 0,264 & & \\ & 1,875 & \\ & & 1,641 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = 1,261 \quad e$$

$$P_X^{(C)a} = \begin{bmatrix} -0,997 & & \\ & 0,614 & \\ & & 0,380 \end{bmatrix},$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_C(Cl_2CO) = -\bar{p}_C(F_2CS) + \bar{p}_C(F_2CO) + \bar{p}_C(Cl_2CS) \quad e$$

$$P_X^{(C)a}(Cl_2CO) = -P_X^{(C)a}(F_2CS) + P_X^{(C)a}(F_2CO) + P_X^{(C)a}(Cl_2CS).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$P_X^{(C)} = \begin{bmatrix} 0,741 & & \\ & 1,416 & \\ & & 1,281 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = 1,147 \quad e$$

$$P_X^{(C)a} = \begin{bmatrix} -0,406 & & \\ & 0,267 & \\ & & 0,134 \end{bmatrix}.$$

Para a molécula de Cl_2CO , usando-se a equação (IV.2) para os átomos de cloro, temos

$$[P_X^{(Cl)}(Cl_2CO)]^2 = [P_X^{(F)}(F_2CS)]^2 + [P_X^{(F)}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(Cl)}(Cl_2CS)]^2$$

analogamente,

$$[\bar{p}_{Cl}(Cl_2CO)]^2 = -[\bar{p}_F(F_2CS)]^2 + [\bar{p}_F(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_{Cl}(Cl_2CS)]^2 \quad e$$

$$[P_X^{(Cl)a}(Cl_2CO)]^2 = [P_X^{(F)a}(F_2CS)]^2 + [P_X^{(F)a}(F_2CO)]^2 + \\ + [P_X^{(Cl)a}(Cl_2CS)]^2.$$

mentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(0)} = \begin{bmatrix} \pm 0,318 & & \\ & \pm 0,490 & \\ & & \pm 0,955 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_0 = \pm 0,565 \quad e$$

$$P_x^{(0)a} = \begin{bmatrix} \pm 0,330 & & \\ & \pm 0,077 & \\ & & \pm 0,422 \end{bmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(0)} = \begin{bmatrix} \pm 0,444 & & \\ & \pm 0,691 & \\ & & \pm 1,075 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_0 = \pm 0,733 \quad e$$

$$P_x^{(0)a} = \begin{bmatrix} \pm 0,324 & & \\ & \pm 0,114i & \\ & & \pm 0,358 \end{bmatrix}.$$

Para o átomo de carbono, temos as equações

$$[P_x^{(C)}(Cl_2CO)]^2 = - [P_x^{(C)}(F_2CS)]^2 + [P_x^{(C)}(F_2CO)]^2 + [P_x^{(C)}(Cl_2CS)]^2,$$

$$[\bar{p}_C(Cl_2CO)]^2 = - [\bar{p}_C(F_2CS)]^2 + [\bar{p}_C(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_C(Cl_2CS)]^2 \quad e$$

$$[P_x^{(C)a}(Cl_2CO)]^2 = - [P_x^{(C)a}(F_2CS)]^2 + [P_x^{(C)a}(F_2CO)]^2 + \\ + [P_x^{(C)a}(Cl_2CS)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{bmatrix} \pm 0,555 & & \\ & \pm 1,887 & \\ & & \pm 1,666 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = \pm 1,333 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} \pm 0,998 & & \\ & \pm 0,535 & \\ & & \pm 0,192 \end{bmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{bmatrix} \pm 0,866 & & \\ & \pm 1,547 & \\ & & \pm 0,593 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = \pm 1,155 \quad \text{e}$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} \pm 0,195i & & \\ & \pm 0,170 & \\ & & \pm 0,698i \end{bmatrix}.$$

As tabelas de IV.11 a IV.15 resumem, de forma comparativa, os resultados obtidos para os tensores polares, suas partes antissimétricas e suas derivadas dipolares médias, da molécula de Cl_2CO .

TABELA IV.11. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados experimentais para a molécula de Cl_2CO (elétrons)

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$P_x^{(Cl)} =$	$\begin{bmatrix} -0,016 & & \\ & -0,155 & -0,044 \\ & -0,054 & -0,850 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,003 & & \\ & -0,154 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,831 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,019 & & \\ & 0,001 & 0,096 \\ & 0,007 & 0,019 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_{Cl} =$	-0,342	-0,327	0,015
$P_x^{(Cl)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,326 & & \\ & 0,187 & -0,044 \\ & -0,054 & -0,508 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,330 & & \\ & 0,173 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,504 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,004 & & \\ & 0,014 & 0,096 \\ & 0,007 & 0,004 \end{bmatrix}$
$P_x^{(0)} =$	$\begin{bmatrix} -0,232 & & \\ & -0,507 & \\ & & -0,997 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,206 & & \\ & -0,587 & \\ & & -0,979 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,026 & & \\ & 0,080 & \\ & & 0,018 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned} \overline{p}_O &= \begin{matrix} & -0,578 & & -0,590 & & 0,012 \end{matrix} \\ p_x^{(0)a} &= \begin{bmatrix} 0,346 & & \\ & 0,071 & \\ & & -0,419 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,384 & & \\ & 0,003 & \\ & & -0,389 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,038 & & \\ & 0,068 & \\ & & 0,030 \end{bmatrix} \\ p_x^{(c)} &= \begin{bmatrix} 0,264 & & \\ & 1,875 & \\ & & 1,641 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,200 & & \\ & 1,992 & \\ & & 1,545 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,064 & & \\ & 0,117 & \\ & & 0,096 \end{bmatrix} \\ \overline{p}_C &= \begin{matrix} & 1,261 & & 1,246 & & 0,015 \end{matrix} \\ p_x^{(c)a} &= \begin{bmatrix} -0,997 & & \\ & 0,614 & \\ & & 0,380 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1,046 & & \\ & 0,746 & \\ & & 0,299 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,049 & & \\ & 0,132 & \\ & & 0,081 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.12. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados teóricos para a molécula de Cl₂CO (elétrons).

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$p_x^{(Cl)}$	$\begin{bmatrix} -0,174 & & \\ & -0,285 & -0,190 \\ & -0,077 & -0,186 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,168 & & \\ & -0,271 & -0,041 \\ & -0,072 & -0,452 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,006 & & \\ & 0,014 & 0,149 \\ & 0,005 & 0,266 \end{bmatrix}$
$\overline{p}_{Cl}$	$-0,216$	$-0,297$	$0,081$
$p_x^{(Cl)a}$	$\begin{bmatrix} 0,042 & & \\ & -0,069 & -0,190 \\ & -0,077 & -0,030 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,129 & & \\ & 0,026 & -0,041 \\ & -0,072 & -0,155 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,087 & & \\ & 0,095 & 0,149 \\ & 0,005 & 0,185 \end{bmatrix}$
$p_x^{(0)}$	$\begin{bmatrix} -0,391 & & \\ & -0,683 & \\ & & -1,072 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,355 & & \\ & -0,708 & \\ & & -1,464 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,036 & & \\ & 0,025 & \\ & & 0,392 \end{bmatrix}$
$\overline{p}_O$	$-0,716$	$-0,842$	$0,126$
$p_x^{(0)a}$	$\begin{bmatrix} 0,325 & & \\ & 0,033 & \\ & & -0,356 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,487 & & \\ & 0,134 & \\ & & -0,622 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,162 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,266 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned}
 P_x^{(C)} &= \begin{pmatrix} 0,741 & & \\ & 1,416 & \\ & & 1,281 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,691 & & \\ & 1,602 & \\ & & 2,016 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,050 & & \\ & 0,186 & \\ & & 0,735 \end{pmatrix} \\
 \bar{P}_C &= \begin{pmatrix} & 1,147 & \\ & & 1,436 & \\ & & & 0,289 \end{pmatrix} \\
 P_x^{(C)a} &= \begin{pmatrix} -0,406 & & \\ & 0,267 & \\ & & 0,134 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0,745 & & \\ & 0,166 & \\ & & 0,580 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,339 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,446 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.13. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.
 Dados experimentais para a molécula de Cl₂CO (elétrons)

	Módulo do valor Calculado ^a	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$P_x^{(Cl)} =$	$\begin{pmatrix} 0,126 & & \\ & 0,214 & 0,105^b \\ & 0,138^b & 0,843 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,003 & & \\ & 0,154 & 0,140 \\ & 0,047 & 0,831 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,123 & & \\ & 0,060 & 0,175 \\ & 0,146 & 0,012 \end{pmatrix}$
$\bar{P}_{Cl} =$	0,351	0,327	0,024
$P_x^{(Cl)a} =$	$\begin{pmatrix} 0,318 & & \\ & 0,197 & 0,105^b \\ & 0,138^b & 0,513 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,324 & & \\ & 0,173 & 0,140 \\ & 0,047 & 0,504 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,006 & & \\ & 0,024 & 0,175 \\ & 0,146 & 0,009 \end{pmatrix}$
$P_x^{(O)} =$	$\begin{pmatrix} 0,318 & & \\ & 0,490 & \\ & & 0,955 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,206 & & \\ & 0,587 & \\ & & 0,979 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,112 & & \\ & 0,097 & \\ & & 0,024 \end{pmatrix}$
$\bar{P}_O =$	0,565	0,590	0,025
$P_x^{(O)a} =$	$\begin{pmatrix} 0,330 & & \\ & 0,077 & \\ & & 0,422 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,384 & & \\ & 0,003 & \\ & & 0,389 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,054 & & \\ & 0,074 & \\ & & 0,033 \end{pmatrix}$
$P_x^{(C)} =$	$\begin{pmatrix} 0,555 & & \\ & 1,887 & \\ & & 1,666 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,200 & & \\ & 1,992 & \\ & & 1,545 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,355 & & \\ & 0,105 & \\ & & 0,121 \end{pmatrix}$

$$\bar{p}_C = \begin{matrix} & 1,333 & & 1,246 & & 0,087 \\ p_x^{(C)a} = & \begin{pmatrix} 0,998 & & \\ & 0,535 & \\ & & 0,192 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1,046 & & \\ & 0,746 & \\ & & 0,299 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0,048 & & \\ & 0,211 & \\ & & 0,107 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.14. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados teóricos para a molécula de Cl_2CO (elétrons)

	Módulo do valor Calculado ^(a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$p_x^{(Cl)} =$	$\begin{pmatrix} 0,210 & & \\ & 0,308 & 0,458^b \\ & 0,055^b & 0,700^b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,168 & & \\ & 0,271 & 0,041 \\ & 0,072 & 0,452 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,042 & & \\ & 0,037 & 0,460 \\ & 0,091 & 0,833 \end{pmatrix}$
$\bar{p}_{Cl} =$	0,071 ^b	0,297	0,305
$p_x^{(Cl)a} =$	$\begin{pmatrix} 0,237^b & & \\ & 0,224 & 0,458^b \\ & 0,055^b & 0,479^b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,129 & & \\ & 0,026 & 0,041 \\ & 0,072 & 0,155 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,258 & & \\ & 0,128 & 0,460 \\ & 0,091 & 0,503 \end{pmatrix}$
$p_x^{(O)} =$	$\begin{pmatrix} 0,444 & & \\ & 0,691 & \\ & & 1,075 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,355 & & \\ & 0,708 & \\ & & 1,464 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,089 & & \\ & 0,017 & \\ & & 0,389 \end{pmatrix}$
$\bar{p}_O =$	0,733	0,842	0,109
$p_x^{(O)a} =$	$\begin{pmatrix} 0,324 & & \\ & 0,114^b & \\ & & 0,358 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,487 & & \\ & 0,134 & \\ & & 0,622 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,163 & & \\ & 0,176 & \\ & & 0,264 \end{pmatrix}$
$p_x^{(C)} =$	$\begin{pmatrix} 0,866 & & \\ & 1,547 & \\ & & 0,593 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,691 & & \\ & 1,602 & \\ & & 2,016 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,175 & & \\ & 0,055 & \\ & & 1,423 \end{pmatrix}$
$\bar{p}_C =$	1,155	1,436	0,281

$$P_x^{(C)a} = \begin{pmatrix} 0,195^b & & \\ & 0,170 & \\ & & 0,698^b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,745 & & \\ & 0,166 & \\ & & 0,580 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,770 & & \\ & 0,004 & \\ & & 0,908 \end{pmatrix}$$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.15. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados reais para a molécula de Cl_2CO (elétrons)

	Experimental	Teórico	Módulo da Diferença
$P_x^{(Cl)} =$	$\begin{pmatrix} 0,003 & & \\ & -0,154 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,831 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,168 & & \\ & -0,271 & -0,041 \\ & -0,072 & -0,452 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,171 & & \\ & 0,117 & 0,099 \\ & 0,025 & 0,379 \end{pmatrix}$
$\bar{p}_{Cl} =$	-0,327	-0,297	0,030
$P_x^{(Cl)a} =$	$\begin{pmatrix} 0,324 & & \\ & 0,173 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,504 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,129 & & \\ & 0,026 & -0,041 \\ & -0,072 & -0,155 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,195 & & \\ & 0,147 & 0,099 \\ & 0,025 & 0,349 \end{pmatrix}$
$P_x^{(O)} =$	$\begin{pmatrix} -0,206 & & \\ & -0,587 & \\ & & -0,979 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,355 & & \\ & -0,708 & \\ & & -1,464 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,149 & & \\ & 0,121 & \\ & & 0,485 \end{pmatrix}$
$\bar{p}_O =$	-0,590	-0,842	0,252
$P_x^{(O)a} =$	$\begin{pmatrix} 0,384 & & \\ & 0,003 & \\ & & -0,389 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,487 & & \\ & 0,134 & \\ & & -0,622 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,103 & & \\ & 0,131 & \\ & & 0,233 \end{pmatrix}$
$P_x^{(C)} =$	$\begin{pmatrix} 0,200 & & \\ & 1,992 & \\ & & 1,545 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,691 & & \\ & 1,602 & \\ & & 2,016 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,491 & & \\ & 0,390 & \\ & & 0,471 \end{pmatrix}$
$\bar{p}_C =$	1,246	1,436	0,190
$P_x^{(C)a} =$	$\begin{pmatrix} -1,046 & & \\ & 0,746 & \\ & & 0,299 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0,745 & & \\ & 0,166 & \\ & & 0,580 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,301 & & \\ & 0,580 & \\ & & 0,281 \end{pmatrix}$

A.4. Molécula de Cl_2CS

Para a molécula de Cl_2CS , usando-se a equação (IV.1) para os átomos de cloro, temos

$$P_x^{(\text{Cl}_1)}(\text{Cl}_2\text{CS}) = P_x^{(\text{F}_1)}(\text{F}_2\text{CS}) - P_x^{(\text{F}_1)}(\text{F}_2\text{CO}) + P_x^{(\text{Cl}_1)}(\text{Cl}_2\text{CO}) \quad \text{e}$$

uma equação análoga para o Cl_2 . O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras três moléculas é então (em elétrons):

$$P_x^{(\text{Cl}_1)} = P_x^{(\text{Cl}_2)} = \begin{pmatrix} 0,080 & & \\ & -0,104 & 0,023 \\ & 0,031 & -0,893 \end{pmatrix},$$

sendo a derivada dipolar média (elétrons)

$$\bar{p}_{\text{Cl}} = -0,304 \quad \text{e o}$$

tensor polar antissimétrico (elétrons)

$$P_x^{(\text{Cl})a} = \begin{pmatrix} 0,384 & & \\ & 0,200 & 0,023 \\ & 0,031 & -0,589 \end{pmatrix},$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_{\text{Cl}}(\text{Cl}_2\text{CS}) = \bar{p}_{\text{F}}(\text{F}_2\text{CS}) - \bar{p}_{\text{F}}(\text{F}_2\text{CO}) + \bar{p}_{\text{Cl}}(\text{Cl}_2\text{CO}) \quad \text{e}$$

$$P_x^{(\text{Cl})a}(\text{Cl}_2\text{CS}) = P_x^{(\text{F})a}(\text{F}_2\text{CS}) - P_x^{(\text{F})a}(\text{F}_2\text{CO}) + P_x^{(\text{Cl})a}(\text{Cl}_2\text{CO}).$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos com rotação é (elétrons):

$$P_x^{(\text{Cl})} = \begin{pmatrix} -0,106 & & \\ & -0,210 & 0,346 \\ & -0,001 & -0,827 \end{pmatrix}, \quad \text{sendo}$$

$$\bar{p}_{\text{C}} = -0,380 \quad \text{e}$$

$$p_x^{(Cl)a} = \begin{pmatrix} -0,274 & & \\ & 0,170 & 0,346 \\ & -0,001 & 0,447 \end{pmatrix} .$$

Para o átomo de enxofre, temos a equação

$$p_x^{(S)}(Cl_2CS) = p_x^{(S)}(F_2CS) - p_x^{(O)}(F_2CO) + p_x^{(O)}(Cl_2CO) .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$p_x^{(S)} = \begin{pmatrix} 0,066 & & \\ & -0,206 & \\ & & -0,673 \end{pmatrix} , \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = -0,271 \quad e$$

$$p_x^{(S)a} = \begin{pmatrix} 0,337 & & \\ & 0,065 & \\ & & -0,402 \end{pmatrix} ,$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_S(Cl_2CS) = \bar{p}_S(F_2CS) - \bar{p}_O(F_2CO) + \bar{p}_O(Cl_2CO) \quad e$$

$$p_x^{(S)a}(Cl_2CS) = p_x^{(S)a}(F_2CS) - p_x^{(O)a}(F_2CO) + p_x^{(O)a}(Cl_2CO) .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$p_x^{(S)} = \begin{pmatrix} -0,178 & & \\ & -0,392 & \\ & & -1,418 \end{pmatrix} , \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = -0,662 \quad e$$

$$p_x^{(S)a} = \begin{pmatrix} 0,482 & & \\ & 0,270 & \\ & & -0,756 \end{pmatrix} .$$

Para o átomo de carbono, temos a equação

$$P_x^{(C)}(Cl_2CS) = P_x^{(C)}(F_2CS) - P_x^{(C)}(F_2CO) + P_x^{(C)}(Cl_2CO) .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{bmatrix} -0,226 & & \\ & 1,420 & \\ & & 1,452 \end{bmatrix} , \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = 0,882 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} -1,108 & & \\ & 0,538 & \\ & & 0,570 \end{bmatrix} ,$$

respectivamente calculados a partir das equações

$$\bar{p}_C(Cl_2CS) = \bar{p}_C(F_2CS) - \bar{p}_C(F_2CO) + \bar{p}_C(Cl_2CO) \quad e$$

$$P_x^{(C)a}(Cl_2CS) = P_x^{(C)a}(F_2CS) - P_x^{(C)a}(F_2CO) + P_x^{(C)a}(Cl_2CO) .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos é (elétrons):

$$P_x^{(C)} = \begin{bmatrix} 0,388 & & \\ & 1,284 & \\ & & 2,601 \end{bmatrix} , \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_C = 1,423 \quad e$$

$$P_x^{(C)a} = \begin{bmatrix} -1,035 & & \\ & -0,137 & \\ & & 1,176 \end{bmatrix} .$$

Para a molécula de Cl_2CS , usando-se a equação (IV.2) para os átomos de cloro, temos

$$[P_x^{(Cl)}(Cl_2CS)]^2 = [P_x^{(F)}(F_2CS)]^2 - [P_x^{(F)}(F_2CO)]^2 + [P_x^{(Cl)}(Cl_2CO)]^2 ,$$

analogamente

$$[\bar{p}_{Cl}(Cl_2CS)]^2 = [\bar{p}_F(F_2CS)]^2 - [\bar{p}_F(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_{Cl}(Cl_2CO)]^2 \quad e$$

$$[P'_x(Cl)a(Cl_2CS)]^2 = [P'_x(F)a(F_2CS)]^2 - [P'_x(F)a(F_2CO)]^2 + \\ + [P'_x(Cl)a(Cl_2CO)]^2 .$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais com rotação das outras três moléculas, a derivada dipolar média e o tensor polar antissimétrico calculados, são respectivamente (elétrons):

$$P'_x(Cl) = \begin{pmatrix} \pm 0,110i \\ \pm 0,105i \pm 0,212 \\ \pm 0,148 \pm 0,902 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_{Cl} = \pm 0,292 \quad e$$

$$P'_x(Cl)a = \begin{pmatrix} \pm 0,385 \\ \pm 0,192 \pm 0,212 \\ \pm 0,148 \pm 0,586 \end{pmatrix},$$

onde a indeterminação nos sinais é devida ao cálculo através da raiz quadrada.

Os valores calculados a partir dos dados teóricos das outras três moléculas são (elétrons):

$$P'_x(Cl) = \begin{pmatrix} \pm 0,055i \\ \pm 0,167 \pm 0,501 \\ \pm 0,089 \pm 1,004 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_{Cl} = \pm 0,427 \quad e$$

$$P'_x(Cl)a = \begin{pmatrix} \pm 0,327 \\ \pm 0,239 \pm 0,501 \\ \pm 0,089 \pm 0,567 \end{pmatrix} .$$

Para o átomo de enxofre, temos as equações

$$[P_X^{(S)}(Cl_2CS)]^2 = [P_X^{(S)}(F_2CS)]^2 - [P_X^{(0)}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(0)}(Cl_2CO)]^2,$$

$$[\bar{p}_S(Cl_2CS)]^2 = [\bar{p}_S(F_2CS)]^2 - [\bar{p}_0(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_0(Cl_2CO)]^2 \quad e$$

$$[P_X^{(S)a}(Cl_2CS)]^2 = [P_X^{(S)a}(F_2CS)]^2 - [P_X^{(0)a}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(0)a}(Cl_2CO)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(S)} = \begin{bmatrix} \pm 0,239i & & \\ & \pm 0,348 & \\ & & \pm 0,723 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = \pm 0,310 \quad e$$

$$P_X^{(S)a} = \begin{bmatrix} \pm 0,356 & & \\ & \pm 0,110 & \\ & & \pm 0,400 \end{bmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(S)} = \begin{bmatrix} \pm 0,158i & & \\ & \pm 0,397 & \\ & & \pm 1,429 \end{bmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{p}_S = \pm 0,677 \quad e$$

$$P_X^{(S)a} = \begin{bmatrix} \pm 0,486 & & \\ & \pm 0,245 & \\ & & \pm 0,706 \end{bmatrix}.$$

Para o átomo do carbono, temos as equações

$$[P_X^{(C)}(Cl_2CS)]^2 = [P_X^{(C)}(F_2CS)]^2 - [P_X^{(C)}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(C)}(Cl_2CO)]^2,$$

$$[\bar{p}_C(Cl_2CS)]^2 = [\bar{p}_C(F_2CS)]^2 - [\bar{p}_C(F_2CO)]^2 + [\bar{p}_C^{(C)}(Cl_2CO)]^2 \quad e$$

$$[P_X^{(C)a}(Cl_2CS)]^2 = [P_X^{(C)a}(F_2CS)]^2 - [P_X^{(C)a}(F_2CO)]^2 + [P_X^{(C)a}(Cl_2CO)]^2.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares experimentais das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(C)} = \begin{pmatrix} \pm 0,492i & & \\ & \pm 1,451 & \\ & & \pm 1,416 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{P}_C = \pm 1,012 \quad e$$

$$P_X^{(C)a} = \begin{pmatrix} \pm 1,104 & & \\ & \pm 0,660 & \\ & & \pm 0,690 \end{pmatrix}.$$

O tensor polar calculado a partir dos tensores polares teóricos das outras três moléculas é (elétrons):

$$P_X^{(C)} = \begin{pmatrix} \pm 0,285i & & \\ & \pm 1,174 & \\ & & \pm 2,682 \end{pmatrix}, \text{ sendo}$$

$$\bar{P}_C = \pm 1,420 \quad e$$

$$P_X^{(C)a} = \begin{pmatrix} \pm 1,038 & & \\ & \pm 0,032 & \\ & & \pm 1,170 \end{pmatrix}.$$

As tabelas de IV.16 a IV.20 resumem, de forma comparativa, os resultados obtidos para os tensores polares, suas partes antissimétricas e suas derivadas dipolares médias, da molécula de Cl_2CS .

TABELA IV.16. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados experimentais para a molécula de Cl_2CS (elétrons)

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$P_X^{(Cl)} =$	$\begin{pmatrix} 0,080 & & \\ -0,104 & 0,023 & \\ -0,031 & -0,893 & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,061 & & \\ -0,105 & 0,119 & \\ 0,024 & -0,912 & \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,019 & & \\ 0,001 & 0,096 & \\ 0,007 & 0,019 & \end{pmatrix}$
$\bar{P}_{Cl} =$	-0,304	-0,319	0,015

$$\begin{aligned}
 P_X^{(Cl)a} &= \begin{bmatrix} 0,384 & & \\ & 0,200 & 0,023 \\ & 0,031 & -0,589 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,380 & & \\ & 0,214 & 0,119 \\ & 0,024 & -0,593 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,004 & & \\ & 0,014 & 0,096 \\ & 0,007 & 0,004 \end{bmatrix} \\
 P_X^{(S)} &= \begin{bmatrix} 0,066 & & \\ & -0,206 & \\ & & -0,673 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,040 & & \\ & -0,126 & \\ & & -0,691 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,026 & & \\ & 0,080 & \\ & & 0,018 \end{bmatrix} \\
 \bar{P}_S &= \begin{matrix} & -0,271 & & -0,259 & & 0,012 \end{matrix} \\
 P_X^{(S)a} &= \begin{bmatrix} 0,337 & & \\ & 0,065 & \\ & & -0,402 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,299 & & \\ & 0,133 & \\ & & -0,432 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,038 & & \\ & 0,068 & \\ & & 0,030 \end{bmatrix} \\
 P_X^{(C)} &= \begin{bmatrix} -0,226 & & \\ & 1,420 & \\ & & 1,452 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,162 & & \\ & 1,303 & \\ & & 1,548 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,064 & & \\ & 0,117 & \\ & & 0,096 \end{bmatrix} \\
 \bar{P}_C &= \begin{matrix} & 0,882 & & 0,897 & & 0,015 \end{matrix} \\
 P_X^{(C)a} &= \begin{bmatrix} -1,108 & & \\ & 0,538 & \\ & & 0,570 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1,059 & & \\ & 0,406 & \\ & & 0,051 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,049 & & \\ & 0,132 & \\ & & 0,081 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em primeira potência.

TABELA IV.17. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados teóricos para a molécula de Cl_2CS (elétrons)

	Calculado ^(a)	Real	Módulo da Diferença
$P_X^{(Cl)} = \begin{bmatrix} -0,106 & & \\ & -0,210 & 0,346 \\ & -0,001 & -0,827 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,112 & & \\ & -0,224 & 0,197 \\ & -0,006 & -0,561 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,006 & & \\ & 0,014 & 0,149 \\ & 0,005 & 0,266 \end{bmatrix}$	
$\bar{P}_{Cl} =$	$-0,380$	$-0,299$	$0,081$
$P_X^{(Cl)a} = \begin{bmatrix} 0,274 & & \\ & 0,170 & 0,346 \\ & -0,001 & -0,447 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,187 & & \\ & 0,075 & 0,197 \\ & -0,006 & -0,262 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,087 & & \\ & 0,095 & 0,149 \\ & 0,005 & 0,185 \end{bmatrix}$	

$$\begin{aligned}
 P_x^{(S)} &= \begin{bmatrix} -0,178 & & \\ & -0,392 & \\ & & -1,418 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,214 & & \\ & -0,367 & \\ & & -1,026 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,036 & & \\ & 0,025 & \\ & & 0,392 \end{bmatrix} \\
 \bar{P}_S &= \begin{matrix} & -0,662 & & & -0,536 & & 0,126 \end{matrix} \\
 P_x^{(S)a} &= \begin{bmatrix} 0,484 & & \\ & 0,270 & \\ & & -0,756 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,322 & & \\ & 0,169 & \\ & & -0,490 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,162 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,266 \end{bmatrix} \\
 P_x^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,388 & & \\ & 1,284 & \\ & & 2,601 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,438 & & \\ & 1,098 & \\ & & 1,866 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,050 & & \\ & 0,186 & \\ & & 0,735 \end{bmatrix} \\
 \bar{P}_C &= \begin{matrix} & 1,423 & & & 1,134 & & 0,289 \end{matrix} \\
 P_x^{(C)a} &= \begin{bmatrix} -1,035 & & \\ & -0,137 & \\ & & 1,176 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -0,696 & & \\ & -0,036 & \\ & & 0,732 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,339 & & \\ & 0,101 & \\ & & 0,444 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Calculado através das equações em primeira potência.

TABELA IV.18. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados experimentais para a molécula de Cl_2CS (elétrons)

	Módulo do valor Calculado ^(a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$P_x^{(Cl)} = \begin{bmatrix} 0,110^b & & \\ & 0,105^b & 0,212 \\ & 0,148 & 0,902 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,061 & & \\ & 0,105 & 0,119 \\ & 0,024 & 0,912 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,126 & & \\ & 0,148 & 0,093 \\ & 0,124 & 0,010 \end{bmatrix}$	
$\bar{P}_{Cl} =$	0,292	0,319	0,027
$P_x^{(Cl)a} = \begin{bmatrix} 0,385 & & \\ & 0,192 & 0,212 \\ & 0,148 & 0,586 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,380 & & \\ & 0,214 & 0,119 \\ & 0,024 & 0,593 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,005 & & \\ & 0,022 & 0,093 \\ & 0,124 & 0,007 \end{bmatrix}$	
$P_x^{(S)} = \begin{bmatrix} 0,239^b & & \\ & 0,348 & \\ & & 0,723 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,040 & & \\ & 0,126 & \\ & & 0,691 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,242 & & \\ & 0,222 & \\ & & 0,032 \end{bmatrix}$	

$$\begin{aligned}
 \bar{p}_S &= \begin{matrix} 0,310 & & 0,259 & & 0,051 \end{matrix} \\
 p_X^{(S)a} &= \begin{bmatrix} 0,356 & & & & \\ & 0,110 & & & \\ & & 0,400 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,219 & & & & \\ & 0,133 & & & \\ & & 0,432 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,137 & & & & \\ & 0,023 & & & \\ & & 0,032 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \\
 p_X^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,492^b & & & & \\ & 1,451 & & & \\ & & 1,416 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,162 & & & & \\ & 1,303 & & & \\ & & 1,548 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,518 & & & & \\ & 0,148 & & & \\ & & 0,132 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \\
 \bar{p}_C &= \begin{matrix} 1,012 & & 0,897 & & 0,115 \end{matrix} \\
 p_X^{(C)a} &= \begin{bmatrix} 1,104 & & & & \\ & 0,660 & & & \\ & & 0,690 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1,059 & & & & \\ & 0,406 & & & \\ & & 0,651 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,045 & & & & \\ & 0,254 & & & \\ & & 0,039 & & \\ & & & & \\ & & & & \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.19. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos. Dados teóricos para a molécula de Cl_2CS (elétrons)

	Módulo do valor Calculado (a)	Módulo do valor Real	Módulo da menor dife- rença entre os valores calculado e real
$p_X^{(Cl)}$	$\begin{bmatrix} 0,055^b & & \\ & 0,167 & 0,501 \\ & 0,089 & 1,004 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,112 & & \\ & 0,224 & 0,197 \\ & 0,006 & 0,561 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,125 & & \\ & 0,057 & 0,304 \\ & 0,083 & 0,443 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_{Cl}$	$\begin{matrix} 0,427 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,299 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,128 \end{matrix}$
$p_X^{(Cl)a}$	$\begin{bmatrix} 0,327 & & \\ & 0,239 & 0,501 \\ & 0,089 & 0,567 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,187 & & \\ & 0,075 & 0,197 \\ & 0,006 & 0,262 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,140 & & \\ & 0,164 & 0,304 \\ & 0,083 & 0,305 \end{bmatrix}$
$p_X^{(S)}$	$\begin{bmatrix} 0,158^b & & \\ & 0,397 & \\ & & 1,429 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,214 & & \\ & 0,367 & \\ & & 1,026 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,266 & & \\ & 0,030 & \\ & & 0,403 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_S$	$\begin{matrix} 0,677 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,536 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0,141 \end{matrix}$

$$\begin{aligned}
 P_X^{(S)a} &= \begin{bmatrix} 0,486 & & \\ & 0,245 & \\ & & 0,706 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,322 & & \\ & 0,169 & \\ & & 0,490 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,164 & & \\ & 0,076 & \\ & & 0,216 \end{bmatrix} \\
 P_X^{(C)} &= \begin{bmatrix} 0,285^b & & \\ & 1,174 & \\ & & 2,682 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,438 & & \\ & 1,098 & \\ & & 1,866 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,523 & & \\ & 0,076 & \\ & & 0,816 \end{bmatrix} \\
 \bar{p}_C &= \quad \quad \quad 1,420 \quad \quad \quad 1,134 \quad \quad \quad 0,286 \\
 P_X^{(C)a} &= \begin{bmatrix} 1,038 & & \\ & 0,032 & \\ & & 1,170 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,696 & & \\ & 0,036 & \\ & & 0,732 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0,342 & & \\ & 0,004 & \\ & & 0,438 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

(a) Cálculo através das equações em segunda potência.

(b) Valor calculado imaginário.

TABELA IV.20. Diferenças entre os Tensores Polares Atômicos, entre as Derivadas Dipolares Médias e entre os Tensores Polares Antissimétricos.

Dados reais para a molécula de Cl_2CS (elétrons)

	Experimental	Teórico	Módulo da Diferença
$P_X^{(Cl)}$	$\begin{bmatrix} 0,061 & & \\ & -0,105 & 0,119 \\ & 0,024 & -0,912 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,112 & & \\ & -0,224 & 0,197 \\ & -0,006 & -0,561 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,173 & & \\ & 0,119 & 0,078 \\ & 0,030 & 0,351 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_{Cl}$	-0,319	-0,299	0,020
$P_X^{(Cl)a}$	$\begin{bmatrix} 0,380 & & \\ & 0,214 & 0,119 \\ & 0,024 & -0,593 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,187 & & \\ & 0,075 & 0,197 \\ & -0,006 & -0,262 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,193 & & \\ & 0,139 & 0,078 \\ & 0,030 & 0,331 \end{bmatrix}$
$P_X^{(S)}$	$\begin{bmatrix} -0,040 & & \\ & -0,126 & \\ & & -0,691 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,214 & & \\ & -0,367 & \\ & & -1,026 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,174 & & \\ & 0,241 & \\ & & 0,335 \end{bmatrix}$
$\bar{p}_S$	-0,259	-0,536	0,277
$P_X^{(S)a}$	$\begin{bmatrix} 0,219 & & \\ & 0,133 & \\ & & -0,432 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,322 & & \\ & 0,169 & \\ & & -0,490 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,103 & & \\ & 0,036 & \\ & & 0,058 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned}
 P_x^{(C)} &= \begin{pmatrix} -0,162 & & \\ & 1,303 & \\ & & 1,548 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,438 & & \\ & 1,098 & \\ & & 1,866 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,276 & & \\ & 0,205 & \\ & & 0,318 \end{pmatrix} \\
 \bar{P}_C &= \begin{pmatrix} & 0,897 & & \\ & & 1,134 & \\ & & & 0,237 \end{pmatrix} \\
 P_x^{(C)a} &= \begin{pmatrix} -1,059 & & \\ & 0,406 & \\ & & 0,651 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0,696 & & \\ & -0,036 & \\ & & 0,732 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,363 & & \\ & 0,442 & \\ & & 0,081 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

B. Cargas Efetivas

Em concordância com as conclusões apresentadas na referência (21), calculamos as cargas efetivas atômicas de cada molécula a partir das cargas efetivas atômicas das outras três moléculas, através das equações⁽³⁸⁾:

$$\xi_{\alpha_1}(F_2CS) - \xi_{\alpha_2}(F_2CO) = \xi_{\alpha_3}(Cl_2CS) - \xi_{\alpha_4}(Cl_2CO) \quad e \quad (IV.3)$$

$$\xi_{\alpha_1}^2(F_2CS) - \xi_{\alpha_2}^2(F_2CO) = \xi_{\alpha_3}^2(Cl_2CS) - \xi_{\alpha_4}^2(Cl_2CO), \quad (IV.4)$$

onde temos

$$(a) \alpha_1 = \alpha_3 = S \quad e \quad \alpha_2 = \alpha_4 = 0,$$

$$(b) \alpha_1 = \alpha_2 = F \quad e \quad \alpha_3 = \alpha_4 = Cl \quad e$$

$$(c) \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = C.$$

Os resultados obtidos foram resumidos, de forma comparativa, nas tabelas de IV.21 a IV.25.

TABELA IV.21. Diferenças entre as Cargas Efetivas Experimentais Calculadas* e Reais.

	Calculado	Real	Módulo da Diferença
F_2CO			
F	1,026	1,040	0,014
O	1,026	1,041	0,015
C	2,914	2,891	0,023

F_2CS	F	1,110	1,096	0,014
	S	0,584	0,569	0,015
	C	2,392	2,415	0,023
Cl_2CO	Cl	0,872	0,858	0,014
	O	1,175	1,160	0,015
	C	2,506	2,529	0,023
Cl_2CS	Cl	0,914	0,928	0,014
	S	0,689	0,704	0,015
	C	2,053	2,030	0,023

* Calculadas através da equação em primeira potência.

TABELA IV.22. Diferenças entre as Cargas Efetivas Teóricas Calculadas* e Reais.

		Calculado	Real	Módulo da Diferença
F_2CO	F	1,334	1,018	0,316
	O	1,761	1,434	0,327
	C	3,966	3,304	0,662
F_2CS	F	1,104	1,420	0,316
	S	0,880	1,207	0,327
	C	2,848	3,507	0,661
Cl_2CO	Cl	0,243	0,559	0,316
	O	1,337	1,664	0,327
	C	2,006	2,666	0,660
Cl_2CS	Cl	0,961	0,645	0,316
	S	1,438	1,110	0,328
	C	2,869	2,209	0,660

* Calculadas através da equação em primeira potência.

TABELA IV.23. Diferenças entre as Cargas Efetivas Experimentais Calculadas* e Reais.

		Calculado	Real	Módulo da Diferença
F_2CO	F	1,037	1,040	0,003
	O	1,084	1,041	0,043
	C	2,847	2,891	0,044
F_2CS	F	1,098	1,096	0,002
	S	0,482	0,569	0,087
	C	2,466	2,415	0,051
Cl_2CO	Cl	0,862	0,858	0,004
	O	1,120	1,160	0,040
	C	2,578	2,529	0,049
Cl_2CS	Cl	0,928	0,928	0,000
	S	0,766	0,704	0,062
	C	1,967	2,030	0,063

* Calculadas através da equação em segunda potência.

TABELA IV.24. Diferenças entre as Cargas Efetivas Teóricas Calculadas* e Reais.

		Calculado	Real	Módulo da Diferença
F_2CO	F	1,383	1,018	0,365
	O	1,730	1,434	0,296
	C	3,813	3,306	0,507
F_2CS	F	1,068	1,420	0,352
	S	0,720	1,207	0,487
	C	2,949	3,509	0,560
Cl_2CO	Cl	0,751	0,559	0,192
	O	1,353	1,664	0,311
	C	1,869	2,666	0,797

Cl₂CS

Cl	1,137	0,645	0,492
S	1,474	1,110	0,364
C	2,914	2,209	0,705

* Calculadas através da equação em segunda potência.

TABELA IV.25. Diferenças entre as Cargas Efetivas Reais, Teóricas e Experimentais.

		Teórico	Experimental	Módulo da Diferença
F ₂ CO				
	F	1,018	1,040	0,022
	O	1,434	1,041	0,393
	C	3,306	2,891	0,415
F ₂ CS				
	F	1,420	1,096	0,324
	S	1,207	0,569	0,638
	C	3,509	2,415	1,094
Cl ₂ CO				
	Cl	0,559	0,858	0,299
	O	1,664	1,160	0,504
	C	2,666	2,529	0,137
Cl ₂ CS				
	Cl	0,645	0,926	0,281
	S	1,110	0,704	0,406
	C	2,209	2,030	0,179

C. Anisotropias

A anisotropia do tensor polar atômico (β_{α}^2) está relacionada aos quadrados das suas carga efetiva e derivada dipolar média através da expressão ⁽²³⁾:

$$\beta_{\alpha}^2 = \frac{3}{2} \xi_{\alpha}^2 - \frac{9}{2} (\bar{p}_{\alpha})^2.$$

Por isto, a validade da equação (IV.4) e da equação

$$\bar{p}_{\alpha_1}^2(F_2CS) - \bar{p}_{\alpha_2}^2(F_2CO) = \bar{p}_{\alpha_3}^2(Cl_2CS) - \bar{p}_{\alpha_4}^2(Cl_2CO), \quad (IV.5)$$

implica na validade da equação⁽³⁸⁾

$$\beta_{\alpha_1}^2(F_2CS) - \beta_{\alpha_2}^2(F_2CO) = \beta_{\alpha_3}^2(Cl_2CS) - \beta_{\alpha_4}^2(Cl_2CO), \quad (IV.6)$$

onde temos

$$(a) \alpha_1 = \alpha_3 = S \quad e \quad \alpha_2 = \alpha_4 = 0,$$

$$(b) \alpha_1 = \alpha_2 = F \quad e \quad \alpha_3 = \alpha_4 = Cl \quad e$$

$$(c) \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = C.$$

Então, calculamos através da equação (IV.6) as anisotropias atômicas de cada molécula, a partir das anisotropias atômicas das outras três moléculas. Os resultados obtidos foram resumidos, de forma comparativa, nas tabelas de IV.26 a IV.28.

TABELA IV.26. Diferenças entre as Anisotropias Experimentais, Calculadas e Reais.

		Calculado	Real	Módulo da Diferença
F_2CO				
	F	0,637	0,578	0,059
	O	0,243	0,235	0,008
	C	2,789	2,158	0,631
F_2CS				
	F	0,791	0,850	0,059
	S	0,227	0,235	0,008
	C	2,111	2,742	0,631
Cl_2CO				
	Cl	0,562	0,621	0,059
	O	0,440	0,448	0,008
	C	1,978	2,609	0,631
Cl_2CS				
	Cl	0,893	0,834	0,059
	S	0,448	0,440	0,008
	C	3,193	2,562	0,631

TABELA IV.27. Diferenças entre as Anisotropias Teóricas, Calculadas e Reais.

		Calculado	Real	Módulo da Diferença
F_2CO	F	1,230	0,334	0,896
	O	0,939	0,305	0,634
	C	3,497	1,376	2,121
F_2CS	F	0,484	1,380	0,896
	S	-0,099	0,535	0,634
	C	1,528	3,649	2,121
Cl_2CO	Cl	-0,824	0,072	0,896
	O	0,327	0,961	0,634
	C	-0,743	1,378	2,121
Cl_2CS	Cl	1,118	0,222	0,896
	S	1,191	0,557	0,634
	C	3,651	1,530	2,121

TABELA IV.28. Diferenças entre as Anisotropias Reais, Teóricas e Experimentais.

		Teórico	Experimental	Módulo da Diferença
F_2CO	F	0,334	0,578	0,244
	O	0,305	0,235	0,070
	C	1,376	2,158	0,782
F_2CS	F	1,380	0,850	0,530
	S	0,535	0,235	0,300
	C	3,649	2,742	0,907
Cl_2CO	Cl	0,072	0,621	0,549
	O	0,961	0,448	0,513
	C	1,378	2,609	1,231

Cl_2CS

Cl	0,222	0,834	0,612
S	0,557	0,440	0,117
C	1,530	2,562	1,032

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tabelas

TABELA V.1. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula F₂CO*.

	Dados experimentais ^a			Dados teóricos ^a			Dados experimentais ^b			Dados teóricos ^b			Dados reais		
$P_x^{(F)}$	0,019	0,001	0,096	0,006	0,014	0,149	0,126	0,030	0,170	0,029	0,350	0,164	0,028	0,135	
		0,007	0,019		0,005	0,266		0,081	0,010	0,076	0,330		0,102	0,075	
$\overline{P}_F$		0,015			0,081		0,020			0,082			0,039		
$P_x^{(F)a}$	0,004	0,014	0,096	0,087	0,095	0,149	0,005	0,056	0,170	0,121	0,350	0,125	0,011	0,135	
		0,007	0,004		0,005	0,185		0,081	0,010		0,256		0,102	0,114	
$P_x^{(O)}$	0,026	0,080		0,036	0,025		0,113	0,098		0,074		0,199	0,216	0,275	
			0,018		0,392		0,026	0,026			0,373				
$\overline{P}_O$		0,012			0,126					0,102			0,231		
$P_x^{(O)a}$	0,038	0,068		0,162	0,101		0,070	0,077		0,183		0,032	0,015	0,044	
			0,030		0,266			0,048			0,267				
$P_x^{(C)}$	0,064	0,117		0,050	0,186		0,377	0,104		0,136		0,528	0,110	0,286	
			0,096		0,735		0,095				0,681				
$\overline{P}_C$		0,015			0,289		0,076			0,190			0,308		
$P_x^{(C)a}$	0,049	0,132		0,339	0,101		0,049	0,258		0,323		0,220	0,201	0,220	
			0,081		0,446		0,043				0,508				

* Ver texto para esclarecer o significado dos valores apresentados.
a Cálculo feito na primeira potência.
b Cálculo feito na segunda potência.

TABELA V.2. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula F₂CS*.

	Dados experimentais ^a			Dados teóricos ^a			Dados experimentais ^b			Dados teóricos ^b			Dados reais		
$P_X^{(F)}$	0,019	0,001	0,096	0,006	0,014	0,149	0,094	0,033	0,175	0,034	0,031	0,284	0,179	0,017	0,359
		0,007	0,019		0,005	0,266		0,083	0,009		0,092	0,314		0,109	0,238
$\overline{P}_F$		0,015			0,081			0,017			0,081			0,145	
$P_X^{(F)a}$	0,004	0,014	0,096	0,087	0,095	0,149	0,009	0,029	0,175	0,110	0,125	0,284	0,034	0,128	0,359
		0,007	0,004		0,005	0,185		0,083	0,008		0,092	0,235		0,109	0,093
$P_X^{(S)}$	0,026	0,080		0,036	0,025		0,201	0,324		0,092	0,031		0,294	0,281	
			0,018		0,392			0,043			0,638			0,535	
$\overline{P}_S$		0,012			0,126			0,072			0,163			0,370	
$P_X^{(S)a}$	0,038	0,068		0,162	0,101		0,270	0,020		0,363	0,087		0,076	0,089	0,165
			0,030		0,266			0,040			0,509				
$P_X^{(C)}$	0,064	0,117		0,050	0,186		0,413	0,162		0,161	0,052		0,651	0,364	0,964
			0,096		0,735			0,095			0,710				
$\overline{P}_C$		0,015			0,289			0,094			0,228			0,659	
$P_X^{(C)a}$	0,049	0,132		0,339	0,103		0,049	0,521		0,339	0,003		0,008	0,081	0,305
			0,081		0,446			0,031			0,441				

* Ver texto para esclarecer o significado dos valores apresentados.
a Cálculo feito na primeira potência.
b Cálculo feito na segunda potência.

TABELA V.3. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula Cl_2CO^* .

	Dados experimentais ^a			Dados teóricos ^a			Dados experimentais ^b			Dados teóricos ^b			Dados reais		
$P_x^{(Cl)} =$	0,019	0,001	0,096	0,006	0,014	0,149	0,123	0,060	0,175	0,042	0,037	0,460	0,171	0,117	0,099
		0,007	0,019		0,005	0,266		0,146	0,012		0,091	0,833		0,025	0,379
$\overline{P}_{Cl} =$		0,015			0,081			0,024			0,305			0,030	
$P_x^{(Cl)a} =$	0,004	0,014	0,096	0,087	0,095	0,149	0,006	0,024	0,175	0,258	0,198	0,460	0,195	0,147	0,099
		0,007	0,004		0,005	0,185		0,146	0,009		0,091	0,503		0,025	0,349
$P_x^{(O)} =$	0,026	0,080	0,018	0,036	0,025	0,392	0,112	0,097	0,024	0,089	0,017	0,389	0,149	0,121	0,485
$\overline{P}_O =$		0,012			0,126			0,025			0,109			0,252	
$P_x^{(O)a} =$	0,038	0,068	0,030	0,162	0,101	0,266	0,054	0,074	0,033	0,163	0,176	0,264	0,103	0,131	0,233
$P_x^{(C)} =$	0,064	0,117	0,096	0,050	0,186	0,735	0,355	0,105	0,121	0,175	0,055	1,423	0,491	0,390	0,471
$\overline{P}_C =$		0,015			0,289			0,087			0,281			0,190	
$P_x^{(C)a} =$	0,049	0,132	0,081	0,339	0,101	0,446	0,048	0,211	0,107	0,770	0,004	0,908	0,301	0,580	0,281

* Ver texto para esclarecer o significado dos valores apresentados.

^a Cálculo feito na primeira potência.

^b Cálculo feito na segunda potência.

TABELA V.4. Módulos das diferenças nos Tensores Polares, nas Derivadas Dipolares Médias e nos Tensores Polares Antissimétricos para a molécula Cl_2CS^* .

	Dados experimentais ^a	Dados teóricos ^a	Dados experimentais ^b	Dados teóricos ^b	Dados reais
$P_x^{(Cl)} =$	$\begin{bmatrix} 0,019 \\ 0,001 \\ 0,007 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,006 \\ 0,014 \\ 0,005 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,126 \\ 0,148 \\ 0,124 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,125 \\ 0,057 \\ 0,083 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,173 \\ 0,119 \\ 0,030 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_{Cl} =$	0,015	0,081	0,027	0,128	0,020
$P_x^{(Cl)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,004 \\ 0,014 \\ 0,007 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,087 \\ 0,095 \\ 0,005 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,005 \\ 0,022 \\ 0,124 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,140 \\ 0,164 \\ 0,083 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,193 \\ 0,139 \\ 0,030 \end{bmatrix}$
$P_x^{(S)} =$	$\begin{bmatrix} 0,026 \\ 0,080 \\ 0,018 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,036 \\ 0,025 \\ 0,392 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,242 \\ 0,222 \\ 0,032 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,266 \\ 0,030 \\ 0,403 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,174 \\ 0,241 \\ 0,335 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_S =$	0,012	0,126	0,051	0,141	0,277
$P_x^{(S)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,038 \\ 0,068 \\ 0,030 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,162 \\ 0,101 \\ 0,266 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,137 \\ 0,023 \\ 0,032 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,164 \\ 0,076 \\ 0,216 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,103 \\ 0,036 \\ 0,058 \end{bmatrix}$
$P_x^{(C)} =$	$\begin{bmatrix} 0,064 \\ 0,117 \\ 0,096 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,050 \\ 0,186 \\ 0,735 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,518 \\ 0,148 \\ 0,132 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,523 \\ 0,076 \\ 0,816 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,276 \\ 0,205 \\ 0,318 \end{bmatrix}$
$\bar{P}_C =$	0,015	0,289	0,115	0,286	0,237
$P_x^{(C)a} =$	$\begin{bmatrix} 0,049 \\ 0,132 \\ 0,081 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,339 \\ 0,101 \\ 0,444 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,045 \\ 0,254 \\ 0,039 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,342 \\ 0,004 \\ 0,438 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,363 \\ 0,442 \\ 0,081 \end{bmatrix}$

* Ver texto para esclarecer o significado dos valores apresentados.

^a Cálculo feito na primeira potência.

^b Cálculo feito na segunda potência.

TABELA V.5. Módulos das diferenças nas cargas efetivas, para as moléculas F₂CO, F₂CS, Cl₂CO e Cl₂CS*.

	Dados experimentais ^a	Dados teóricos ^a	Dados experimentais ^b	Dados teóricos ^b	Dados reais
F ₂ CO					
ξ _F	0,014	0,316	0,003	0,365	0,022
ξ _O	0,015	0,327	0,043	0,296	0,393
ξ _C	0,023	0,662	0,044	0,507	0,415
F ₂ CS					
ξ _F	0,014	0,316	0,002	0,352	0,324
ξ _S	0,015	0,327	0,087	0,487	0,638
ξ _C	0,023	0,661	0,051	0,560	1,094
Cl ₂ CO					
ξ _{Cl}	0,014	0,316	0,004	0,192	0,299
ξ _O	0,015	0,327	0,040	0,311	0,504
ξ _C	0,023	0,660	0,049	0,797	0,137
Cl ₂ CS					
ξ _{Cl}	0,014	0,316	0,000	0,492	0,281
ξ _S	0,015	0,328	0,062	0,364	0,406
ξ _C	0,023	0,660	0,063	0,705	0,179

* Ver texto para esclarecer o significado dos valores apresentados.

^a Cálculo feito na primeira potência.

^b Cálculo feito na segunda potência.

TABELA V.6. Módulos das diferenças nas anisotropias, para as moléculas de F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS^* .

	Dados experimentais	Dados teóricos	Dados reais
F_2CO			
β_F^2	0,059	0,896	0,244
β_O^2	0,008	0,634	0,070
β_C^2	0,631	2,121	0,782
F_2CS			
β_F^2	0,059	0,896	0,530
β_S^2	0,008	0,634	0,300
β_C^2	0,631	2,121	0,907
Cl_2CO			
β_{Cl}^2	0,059	0,896	0,549
β_O^2	0,008	0,634	0,513
β_C^2	0,631	2,121	1,231
Cl_2CS			
β_{Cl}^2	0,059	0,896	0,612
β_S^2	0,008	0,634	0,117
β_C^2	0,631	2,121	1,032

* Ver texto para esclarecer o significado dos valores apresentados.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A. Discutiremos primeiro os resultados dos tensores polares, das derivadas dipolares médias e das partes antissimétricas dos tensores polares. Apresentamos, na tabela V.1, a reprodução da última coluna de cada uma das tabelas de IV.1 a IV.5, para com maior facilidade compararmos os módulos das diferenças entre os tensores polares, as derivadas dipolares médias e os tensores polares antissimétricos, calculados para a molécula de F_2CO a partir dos dados relativos às outras três moléculas, e os respectivos dados reais para esta molécula. Estes módulos de diferenças foram lançados nas primeiras quatro colunas da tabela V.1; referindo-se às duas primeiras temos os valores calculados através das equações em primeira potência, enquanto que nas duas colunas seguintes são relacionados os valores calculados usando-se as equações em segunda potência. As colunas primeira e terceira referem-se a valores experimentais, enquanto que a segunda e a quarta são relativas aos valores teóricos. Na última coluna, temos os módulos das diferenças entre os valores reais, teóricos e experimentais. As tabelas V.2, V.3 e V.4, relativas às moléculas F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS , respectivamente, foram obtidas de modo análogo, a partir das tabelas de IV.6 a IV.10, de IV.11 a IV.15 e de IV.16 a IV.20, respectivamente.

Entre as observações que podem ser extraídas da análise das tabelas de V.1 a V.4, enumeramos as seguintes:

1. Para os tensores polares, os módulos das diferenças calculadas utilizando valores experimentais e teóricos são da mes-

ma ordem de grandeza, seja para o cálculo usando a equação em primeira potência como em segunda potência (comparação entre as colunas 1 e 2 e entre as colunas 3 e 4), salvo para os estiramentos $\partial p_z / \partial z$ (elementos (3,3) das matrizes). Para estes estiramentos, aparentemente os módulos das diferenças para os dados teóricos são bem maiores que para os dados experimentais. Devemos entretanto lembrar que os citados estiramentos correspondem às derivadas do momento dipolar que apresentam maior módulo, portanto maior valor absoluto do erro inerente ao método de cálculo teórico utilizado. Ao se aplicarem as equações IV.1 e IV.2 aos valores teóricos, o maior erro absoluto é portanto esperado exatamente para estes valores.

2. Ao compararmos os valores das colunas 2 e 5 notamos que, para os tensores polares, os valores na coluna 2 são em geral consideravelmente menores, a não ser para os elementos (3,3) das matrizes. Isto indica que a equação IV.1 deve ser válida para os valores teóricos, independentemente de sua validade para os valores experimentais. Quando comparamos os valores das colunas 4 e 5, a validade da equação IV.2 não fica tão evidente para os valores teóricos, independente da sua validade para os valores experimentais. Esta dúvida aumenta na análise da tabela V.4.

3. Concentrando-nos nos dados experimentais (colunas 1 e 3), notamos que para os tensores polares os valores na coluna 1 são geralmente inferiores aos da coluna 3, levando-nos portanto a uma preferência pela equação IV.1. Esta tendência persiste para a derivada dipolar média e, embora com menos clareza, para a parte antissimétrica do tensor polar. Dentro de cada coluna (1 ou 3), notamos que os valores relativos às derivadas dipolares

médias e às partes antissimétricas dos tensores polares frequentemente são menores que os valores relativos aos próprios tensores polares. Isto, sem dúvida, indica que as equações empíricas são pelo menos tão válidas para as partes simétricas e antissimétricas dos tensores, quanto para os próprios tensores. Aliás, a análise das tabelas nos faz desconfiar de que as equações empíricas sejam primeiramente válidas para estas duas partes componentes dos tensores polares.

4. Com os dados teóricos (colunas 2 e 4), a preferência pela equação IV.1, para os tensores polares, não é tão clara quanto com os dados experimentais. Além disto, devido aos altos valores dos elementos nas posições (3,3) das matrizes correspondentes aos tensores polares teóricos, a análise das derivadas dipolares médias e das partes antissimétricas dos tensores polares teóricos ficou prejudicada. De fato, a comparação em relação aos valores na coluna 5 não nos permite, de forma alguma, afirmar que as equações empíricas para as derivadas dipolares médias e para as partes antissimétricas são válidas para os valores teóricos, independentemente de sua validade para os valores experimentais, ao contrário do que ocorre para os tensores polares teóricos.

5. A satisfação simultânea das equações IV.1 e IV.2 só pode ocorrer se os tensores polares dos átomos envolvidos forem transferíveis, ou seja, se eles forem grandezas atômicas que não se alteram de molécula para molécula. Examinando-se os dados experimentais e teóricos das tabelas de V.1 a V.4, notamos que os tensores mais transferíveis são os relativos aos halogênios, enquanto que os menos são relativos aos átomos de carbono.

De acordo com o que foi relatado nas observações anterio-

res, a preferência pela equação IV.1, (terceira observação), nos dados experimentais, é mais notável no tensor polar do que nas suas partes simétrica e antissimétrica, onde torna-se mais difícil escolher entre as equações em primeira e segunda potência. Entretanto, naquela mesma observação, foi ressaltado que as equações empíricas parecem pelo menos tão válidas para estas duas partes do tensor, quanto para o próprio tensor polar. Considerando-se o que foi posto na quinta observação, deduzimos então que parece mais provável que as partes do tensor sejam transferíveis, do que o próprio tensor. Uma análise das primeiras duas colunas das tabelas IV.5, IV.10, IV.15 e IV.20 mostra que:

a. Para os halogênios, seja os dados experimentais como os dados teóricos indicam claramente que as derivadas dipolares médias nas moléculas F_2CO e F_2CS são semelhantes, o mesmo ocorrendo para Cl_2CO e Cl_2CS , enquanto que o valor varia sensivelmente de um par de moléculas para o outro. O tensor polar antissimétrico, entretanto, é mais difícil de agrupar. Para os dados experimentais, a mesma tendência constatada para as derivadas dipolares médias persiste para os elementos da segunda coluna do tensor antissimétrico, sendo dúbia a tendência de agrupamento do elemento (1,1). Porém, para os outros elementos, a tendência aparente de agrupamento é (F_2CO, Cl_2CO) , (F_2CS, Cl_2CS) , embora os elementos (3,3) sejam todos eles muito parecidos entre si. Para os dados teóricos, todos os elementos da diagonal poderiam ser agrupados da forma (F_2CO, F_2CS) , (Cl_2CO, Cl_2CS) , mas os outros seriam melhor agrupados na forma (F_2CO, Cl_2CO) , (F_2CS, Cl_2CS) .

b. Para o oxigênio e o enxofre, a tendência de agrupamento (F_2CO, Cl_2CO) , (F_2CS, Cl_2CS) , é evidente para a derivada di-

polar média, indicada seja pelos dados experimentais como pelos teóricos. Entretanto, as tendências relativas aos tensores antissimétricos não são, mais uma vez, de caracterização tão clara. Seja os dados experimentais como os teóricos indicam que os elementos da segunda coluna dos tensores antissimétricos tendem ao mesmo tipo de agrupamento que ocorre para a derivada dipolar média, enquanto que os outros elementos agrupam-se da forma oposta, isto é, (F_2CO, F_2CS) , (Cl_2CO, Cl_2CS) . Para os valores experimentais, porém, é dúbia a tendência de agrupamento dos elementos (1,1) e os valores dos elementos (3,3) são muito semelhantes.

c. Para o carbono, seja para os dados teóricos como para os experimentais, e seja para as derivadas dipolares médias como para os tensores antissimétricos, parece difícil individualizar qualquer tendência. Os dados teóricos para a derivada dipolar média poderiam ser agrupados na forma (F_2CO, F_2CS) , (Cl_2CO, Cl_2CS) , enquanto que os elementos (2,2) e (3,3) do tensor polar antissimétrico teórico mostram a tendência preferencial (F_2CO, Cl_2CO) , (F_2CS, Cl_2CS) . É dúbia a tendência de agrupamento dos elementos (1,1) do tensor antissimétrico teórico e de todos os dados experimentais.

Considerando o exposto nos parágrafos anteriores, torna-se evidente que as derivadas dipolares médias dos átomos terminais F, Cl, O e S, nas moléculas consideradas, são valores transferíveis. De fato, retornando às tabelas IV.5, IV.10, IV.15 e IV.20 notamos que (valores experimentais, em elétrons):

$$\begin{array}{ll} \bar{p}_F = -0,471 \pm 0,012 & (\text{incerteza de } 2,5\%), \\ \bar{p}_{Cl} = -0,323 \pm 0,004 & (\text{incerteza de } 1,2\%), \\ \bar{p}_O = -0,573 \pm 0,018 & (\text{incerteza de } 3,1\%) \text{ e} \end{array}$$

$$\bar{p}_S = -0,248 \pm 0,012 \quad (\text{incerteza de } 4,8\%).$$

O conceito de ser a derivada dipolar média um parâmetro atômico transferível encontra respaldo no fato dela ser igual ao valor dos elementos da diagonal da parte simétrica do tensor polar. Esta parte simétrica, conforme já comentado, é um tensor diagonal de anisotropia nula. É razoável imaginar que a parte simétrica do tensor polar reflita propriedades intrínsecas do átomo considerado, porque esta parte é espacialmente isotrópica, como o átomo isolado, que não apresenta direção preferencial. Desta forma, a parte antissimétrica seria uma parcela aditiva que refletiria o efeito da ligação química no tensor polar total, tornando-o anisotrópico, exatamente como a ligação ao resto da molécula torna o átomo terminal anisotrópico.

Admitindo-se esta analogia, chega-se à conclusão de que os valores dos elementos da parte antissimétrica do tensor polar devem refletir características do átomo considerado e também do resto da molécula, já que as propriedades da ligação dependem de ambas as características. De fato, a existência de tendências de agrupamento de elementos do tensor antissimétrico, de forma oposta àquela apresentada pela derivada dipolar média, reflete a influência do resto da molécula. Por exemplo, nestes agrupamentos opostos, valores de elementos do tensor polar antissimétrico do átomo de F (ou de O), na molécula de F_2CO , seriam considerados transferíveis para o tensor polar antissimétrico do átomo de Cl (ou de S), na molécula de Cl_2CO (ou F_2CS), molécula esta que difere da original apenas pela substituição do(s) átomo(s) a que se refere o tensor antissimétrico considerado. Dentro deste raciocínio, torna-se razoável que seja facilmente perceptível uma única e bem determinada tendência de agrupamento

para os valores das derivadas dipolares médias dos átomos terminais, enquanto que tendências de agrupamento opostas agiriam sobre os tensores antissimétricos, dificultando a obtenção de uma lei geral de transferibilidade dos valores de seus elementos. Entretanto, se admitirmos que cada elemento do tensor polar antissimétrico é a soma de duas parcelas indeterminadas, uma dependente apenas das características do átomo, logo transferível, junto com o átomo, de uma molécula para outra, e outra dependente apenas do resto da molécula, logo transferível para outra molécula que difere da original apenas por substituição do átomo considerado, e se admitirmos que a derivada dipolar média depende apenas das características do átomo, demonstra-se algebricamente que a equação IV.1, para o tensor polar total, deve ser satisfeita para os átomos terminais. Porém, como o tensor polar do átomo de carbono é o simétrico da soma dos tensores polares dos átomos terminais, a equação IV.1 deve ser satisfeita totalmente, na forma enunciada.

Deve-se notar que, se o modelo proposto não fosse apenas para os átomos terminais, embora o tensor antissimétrico do carbono fosse diferente em cada uma das quatro moléculas, a derivada dipolar média seria sempre a mesma. Um exame nas tabelas IV.5, IV.10, IV.15 e IV.20 mostra entretanto que este valor varia desde 0,897 (e) no Cl_2CS até 1,519 (e) no F_2CO . Aliás, como a derivada dipolar média do carbono em cada molécula é o simétrico da soma das derivadas dipolares médias dos átomos terminais, nota-se que, se estas últimas são transferíveis, a derivada dipolar média do carbono não pode ser transferível. Por isto, não seria correta a afirmação genérica de que a derivada dipolar média é uma grandeza puramente dependente ao átomo considerado. De fato, é possível que, para um átomo preso à molécula

la por mais do que uma única ligação, o conjunto de ligações tenha, além da influência anisotrópica, também uma influência isotrópica no átomo considerado, influência esta que, evidentemente, será incorporada ao valor da derivada dipolar média. Para exemplificar, imaginemos a molécula de metano, na qual a soma das influências das quatro ligações no átomo de carbono é completamente isotrópica.

B. Discutiremos os resultados das cargas efetivas, relacionados na tabela V.5, reproduzida da última coluna de cada uma das tabelas de IV.21 a IV.25, nesta ordem, para com maior facilidade compararmos os módulos das diferenças entre as cargas efetivas calculadas, para as moléculas F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS , e as respectivas cargas efetivas reais para estas moléculas. Estes módulos das diferenças foram lançados nas primeiras quatro colunas da tabela V.5, referindo-se as duas primeiras aos valores calculados através da equação em primeira potência (equação IV.3), enquanto que nas duas colunas seguintes são relacionados os valores calculados usando-se a equação em segunda potência (equação IV.4). As colunas primeira e terceira referem-se aos valores experimentais, enquanto que a segunda e a quarta são relativas aos valores teóricos. Na última coluna, onde é reproduzida a última coluna da tabela IV.25, temos os módulos das diferenças entre os valores reais teóricos e experimentais.

Entre as observações que podem ser extraídas da análise da tabela V.5, enumeramos as seguintes:

1. Os dados teóricos (colunas 2 e 4), quando comparados com os dados da coluna 5, não nos permitem afirmar nem que a equação IV.3, nem que a equação IV.4, seja válida, para qualquer um dos átomos. Além da já citada existência de forte erro no e-

lemento (3,3) dos tensores polares teóricos, que influencia o cálculo das cargas efetivas, um outro fator também é causa da menor credibilidade para os valores teóricos das cargas efetivas, em relação aos valores teóricos dos tensores polares. Para explicar este fator, consideramos "A" o valor "exato" de um elemento do tensor polar e "a" o módulo da diferença entre o valor real, obtido experimentalmente ou por método mecânico-quântico, e o valor "exato". O valor real será então "A + a" e o seu quadrado será "A² + a² ± 2 Aa". Se "a" for pequeno em relação ao módulo de "A", "a²" pode ser considerado desprezível e, ao se somar os quadrados dos valores dos elementos do tensor polar, pode ocorrer compensação de erros. Podemos supor que isto ocorre quando calcula-se a carga efetiva experimental real. Entretanto, se "a" não for pequeno em relação ao módulo de "A", como de fato as tabelas IV.5, IV.10, IV.15 e IV.20 indicam para os valores teóricos reais, na soma dos quadrados dos valores dos elementos do tensor polar não pode ocorrer compensação dos erros "a²", ocasionando um erro no valor da carga efetiva muito superior aos erros existentes nos valores dos elementos do tensor polar. Por isto, nossa análise vai resumir-se aos dados experimentais, considerando-se prejudicados os valores teóricos.

2. Os valores experimentais indicam, nas quatro moléculas, uma clara preferência pela equação em primeira potência para o oxigênio e o carbono, e a tendência oposta para os halogênios. Torna-se, portanto, dúbia a opção entre as equações IV.3 e IV.4. Os baixos valores, seja na coluna um como na coluna três, mostram que a carga efetiva talvez seja transferível, o que faria com que ambas as equações IV.3 e IV.4 fossem satisfeitas. Teríamos então, de acordo com a tabela IV.25, (valores experimen-

tais, em elétrons):

ξ_F	$= 1,068 \pm 0,028$	(incerteza de 2,6%)
ξ_{Cl}	$= 0,893 \pm 0,035$	(incerteza de 3,9%)
ξ_O	$= 1,101 \pm 0,060$	(incerteza de 5,4%)
ξ_S	$= 0,637 \pm 0,068$	(incerteza de 10,7%)
ξ_C	$= 2,461 \pm 0,431$	(incerteza de 17,5%) .

Estes resultados, entretanto, mostram que as cargas efetivas do carbono e do enxofre não parecem transferíveis.

C. Discutiremos os resultados das anisotropias relacionadas na tabela V.6, que foi reproduzida da última coluna de cada uma das tabelas IV.26, IV.27 e IV.28, nesta ordem, sendo a leitura de seus dados semelhante à da tabela V.5. Entre as observações que podem ser extraídas da análise da Tabela V.6, enumeramos as seguintes:

1. Os dados teóricos (coluna 2), quando comparados com os dados da coluna 3, não nos permitem afirmar se a equação IV.6 é válida, para qualquer um dos átomos, ficando portanto prejudicados. Os motivos disto, são os mesmos citados na primeira observação relativa à tabela V.5.

2. Os valores experimentais indicam que a equação IV.6 é satisfeita para os átomos terminais. De fato, observando-se a coluna central da tabela IV.28, nota-se que a anisotropia dos átomos terminais independe do átomo em questão, sendo transferível quando o resto da molécula permanece inalterado. Então, a anisotropia do tensor polar antissimétrico (e do próprio tensor polar) depende apenas da estrutura atômica que se liga ao átomo terminal considerado. Os dados na tabela IV.28 mostram que (valores experimentais, em elétrons):

$$\begin{aligned}\beta_{F,Cl}^2(CO) &= 0,600 \pm 0,022 && (\text{incerteza de } 3,7\%) \\ \beta_{F,Cl}^2(CS) &= 0,842 \pm 0,088 && (\text{incerteza de } 1,0\%) \\ \beta_{O,S}^2(CF_2) &= 0,235 \pm 0,000 && (\text{incerteza nula}) \quad e \\ \beta_{O,S}^2(CCl_2) &= 0,444 \pm 0,004 && (\text{incerteza } 0,9\%) .\end{aligned}$$

Desta discussão, ficou claro que duas grandezas são transferíveis para os átomos terminais: a derivada dipolar média, que depende apenas das características do átomo considerado, e a anisotropia, que depende apenas das características do grupamento atômico ligado a este átomo. Esta conclusão, aliás, já tinha sido antecipada por Bruns⁽³⁸⁾. Usando-se a equação II.19, demonstra-se facilmente que isto implica em que a equação IV.4 seja válida para os átomos terminais.

O exame da terceira coluna da tabela V.5, entretanto, mostra valores que variam desde 0,000 até 0,087. Esta imprecisão pode ser explicada através da equação II.19. Reescrevendo esta equação, temos

$$\xi_{\alpha}^2 = 3 \bar{p}_{\alpha}^2 + \frac{2}{3} \beta_{\alpha}^2 ,$$

que indica que um erro em $\bar{p}_{\alpha}^2$ causa imprecisão em ξ_{α}^2 quatro e meio vezes maior do que igual erro no valor de β_{α}^2 . É claro que o valor calculado de ξ_{α}^2 , através da equação IV.4, deve coincidir com o valor obtido por meio da equação acima, onde β_{α}^2 é calculado através da equação IV.6 e $\bar{p}_{\alpha}^2$ provém da equação IV.5. Por isto, os maiores valores na coluna três da tabela V.5, ocorrem precisamente para aqueles átomos cujos valores de $\bar{p}_{\alpha}$ são transferidos com menor precisão. Além disto, a maior influência de

$\bar{p}_\alpha$ no valor de ξ_α faz com que a carga efetiva tenda a seguir uma regra de transferência semelhante à seguida pelas $\bar{p}_\alpha$, embora com incerteza maior, devido à ação oposta das anisotropias. A pseudo transferibilidade das cargas efetivas, causada pela equação II.19, é portanto responsável pela aparente satisfação da equação IV.3, já que esta equação deve ser satisfeita sempre que a carga efetiva for transferível. Deve também ser ressaltado que a satisfação da equação IV.4 não implica em que a equação IV.2 seja verdadeira, embora recíproca seja falsa. De fato, conforme já afirmado, a equação IV.2 não parece ser satisfeita pelos dados experimentais.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A. Transferibilidade de Parâmetros

A.1. Derivada Dipolar Média

As derivadas dipolares médias dos átomos terminais aparentemente possuem propriedades que permitem a sua transferência para outras moléculas que contenham estes átomos terminais. Podemos então dizer que a derivada dipolar média de um átomo terminal não sofre influência direta da molécula, pois seu valor depende unicamente das propriedades intrínsecas do átomo isolado. Contudo, esta afirmação não pode ser estendida ao átomo central, porque a derivada dipolar média deste átomo sofre influência dos demais átomos a que ele está ligado.

A.2. Anisotropia

Para os átomos terminais, a anisotropia é aparentemente transferível, e independe do átomo em questão, dependendo exclusivamente do ambiente eletrônico da molécula ligada ao átomo terminal. É possível que a anisotropia do átomo central também seja transferível, mas isto não foi testado, porque os ambientes eletrônicos em que estão imersos os átomos centrais das quatro moléculas usadas, são diferentes.

A.3. Cargas Efetivas

Por causa da predominância do valor da derivada dipolar média, na equação II.19, as cargas efetivas tendem a se compor-

tar como estas derivadas.

A.4. Tensores Polares

Os tensores polares, aparentemente, não são transferíveis. Entretanto, a equação IV.1 parece válida, seja para os valores experimentais como para os teóricos.

B. Transferência dos Tensores Polares

Nesta seção, queremos mostrar como os tensores polares poderiam ser corrigidos, antes da transferência, através do uso de cálculos teóricos. Suponhamos que se deseja prever os valores experimentais dos tensores polares dos átomos da molécula de Cl_2CO . Por simples transferência, tomar-se-ia o tensor polar experimental do Cl em Cl_2CS e do O em F_2CO , considerados conhecidos. Como aperfeiçoamento pode-se calcular a diferença entre os tensores polares teóricos do oxigênio, nas moléculas de Cl_2CO e F_2CO , e somar esta diferença ao tensor polar experimental do oxigênio, em F_2CO . De forma semelhante, obtém-se a diferença entre os tensores polares teóricos do cloro em Cl_2CO e Cl_2CS e soma-se esta diferença ao tensor polar experimental do cloro, em Cl_2CS .

Temos os tensores polares teóricos

$$P_x^{(0)}(\text{Cl}_2\text{CO}, t.) = \begin{bmatrix} -0,355 & & \\ & -0,708 & \\ & & -1,464 \end{bmatrix} e$$

$$P_x^{(0)}(\text{F}_2\text{CO}, t.) = \begin{bmatrix} -0,517 & & \\ & -0,701 & \\ & & -1,139 \end{bmatrix} ,$$

logo

$$P_X^{(0)}(Cl_2CO, t.) - P_X^{(0)}(F_2CO, t.) = \begin{pmatrix} 0,162 & & \\ & -0,007 & \\ & & -0,325 \end{pmatrix}.$$

Somando esta correção ao tensor polar experimental

$$P_X^{(0)}(F_2CO, e.) = \begin{pmatrix} -0,318 & & \\ & -0,485 & \\ & & -0,864 \end{pmatrix},$$

obtemos

$$P_X^{(0)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} -0,516 & & \\ & -0,492 & \\ & & -1,189 \end{pmatrix}.$$

Temos também os tensores polares teóricos

$$P_X^{(Cl)}(Cl_2CO, t.) = \begin{pmatrix} -0,168 & & \\ & -0,271 & -0,041 \\ & -0,072 & -0,452 \end{pmatrix} e$$

$$P_X^{(Cl)}(Cl_2CS, t.) = \begin{pmatrix} -0,112 & & \\ & -0,224 & -0,197 \\ & -0,006 & -0,561 \end{pmatrix},$$

logo

$$P_X^{(Cl)}(Cl_2CO, t.) - P_X^{(Cl)}(Cl_2CS, t.) = \begin{pmatrix} -0,056 & & \\ & -0,047 & 0,156 \\ & -0,066 & 0,109 \end{pmatrix}.$$

Somando esta correção ao tensor polar experimental

$$P_X^{(Cl)}(Cl_2CS, e.) = \begin{pmatrix} 0,061 & & \\ & -0,105 & 0,119 \\ & 0,024 & -0,912 \end{pmatrix},$$

obtemos

$$P_x^{(Cl)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} 0,005 & & \\ & -0,152 & 0,275 \\ & -0,042 & -0,803 \end{pmatrix}.$$

Já temos os tensores polares experimentais transferidos e corrigidos para Cl_2CO , do oxigênio e do cloro. O tensor polar do carbono pode tanto ser transferido do F_2CO , e corrigido pela diferença $Cl_2CO - F_2CO$, como ser transferido do Cl_2CS , e corrigido pela diferença $Cl_2CO - Cl_2CS$.

Para o cálculo a partir de F_2CO , temos os tensores polares teóricos

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO,t.) = \begin{pmatrix} 0,691 & & \\ & 1,602 & \\ & & 2,016 \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$P_x^{(C)}(F_2CO,t.) = \begin{pmatrix} 1,072 & & \\ & 2,024 & \\ & & 2,383 \end{pmatrix}.$$

logo

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO,t.) - P_x^{(C)}(F_2CO,t.) = \begin{pmatrix} -0,381 & & \\ & -0,422 & \\ & & -0,367 \end{pmatrix}.$$

Somando esta correção ao tensor polar experimental

$$P_x^{(C)}(F_2CO,e.) = \begin{pmatrix} 0,544 & & \\ & 1,914 & \\ & & 2,097 \end{pmatrix},$$

obtemos

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} 0,163 & & \\ & 1,494 & \\ & & 1,730 \end{pmatrix}.$$

Para o cálculo a partir de Cl_2CS , temos os tensores polares teóricos

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO,t.) = \begin{pmatrix} 0,691 & & \\ & 1,602 & \\ & & 2,016 \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$P_x^{(C)}(Cl_2CS,t.) = \begin{pmatrix} 0,438 & & \\ & 1,098 & \\ & & 1,866 \end{pmatrix},$$

logo

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO,t.) - P_x^{(C)}(Cl_2CS,t.) = \begin{pmatrix} 0,253 & & \\ & 0,504 & \\ & & 0,150 \end{pmatrix}.$$

Somando esta correção ao tensor polar experimental

$$P_x^{(C)}(Cl_2CS,e.) = \begin{pmatrix} -0,162 & & \\ & 1,303 & \\ & & 1,548 \end{pmatrix},$$

obtemos

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} 0,091 & & \\ & 1,807 & \\ & & 1,698 \end{pmatrix}.$$

Note-se que, embora os tensores polares experimentais do carbono, nas moléculas F_2CO e Cl_2CS , difiram sensivelmente e o processo de correção tenda a aproximá-los, os tensores corrigidos ainda diferem. Na tabela VI.1 foram reunidos, de uma forma comparativa, os resultados obtidos. A partir dos tensores para

oxigênio e cloro, na segunda coluna da tabela IV.1, pode-se calcular o tensor polar do carbono, através da equação $\sum_{\alpha} P_x^{(\alpha)} = 0$, mas para isto precisamos antes calcular o tensor polar do cloro, sem rotação, já que os tensores referentes a este átomo, na tabela IV.1, sofreram uma rotação em relação ao sistema de eixos que define os tensores do carbono e do oxigênio.

TABELA VI.1. Os tensores polares da molécula de Cl_2CO .

	Simples transferência	Transferência com correção	Experimental
O	$\begin{bmatrix} -0,318 & & \\ & -0,485 & \\ & & -0,864 \end{bmatrix}^*$	$\begin{bmatrix} -0,156 & & \\ & -0,492 & \\ & & -1,189 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -0,206 & & \\ & -0,587 & \\ & & -0,979 \end{bmatrix}$
Cl	$\begin{bmatrix} 0,061 & & \\ & -0,105 & 0,119 \\ & 0,024 & -0,912 \end{bmatrix}^{**}$	$\begin{bmatrix} 0,005 & & \\ & -0,152 & 0,275 \\ & -0,042 & -0,803 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,003 & & \\ & -0,154 & -0,140 \\ & -0,047 & -0,831 \end{bmatrix}$
C	$\begin{bmatrix} 0,544 & & \\ & 1,914 & \\ & & 2,097 \end{bmatrix}^*$	$\begin{bmatrix} 0,163 & & \\ & 1,494 & \\ & & 1,730 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,200 & & \\ & 1,992 & \\ & & 1,545 \end{bmatrix}$
C	$\begin{bmatrix} -0,162 & & \\ & 1,303 & \\ & & 1,548 \end{bmatrix}^{**}$	$\begin{bmatrix} 0,091 & & \\ & 1,807 & \\ & & 1,698 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,200 & & \\ & 1,992 & \\ & & 1,545 \end{bmatrix}$

* Transferência dos valores experimentais obtidos a partir da molécula de F_2CO .

** Transferência dos valores experimentais obtidos a partir da molécula de Cl_2CS .

Os tensores polares teóricos do cloro, sem rotação, são

$$P_x^{(Cl_1)}(Cl_2CO, t.) = \begin{bmatrix} -0,168 & & \\ & -0,447 & -0,048 \\ & -0,079 & -0,276 \end{bmatrix} \text{ e}$$

$$P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CS, t.) = \begin{pmatrix} -0,112 & & \\ & -0,361 & -0,090 \\ & -0,293 & -0,420 \end{pmatrix},$$

logo

$$P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CO, t.) - P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CS, t.) = \begin{pmatrix} -0,056 & & \\ & -0,086 & 0,042 \\ & 0,214 & 0,144 \end{pmatrix} e$$

$$P_X^{(Cl_2)}(Cl_2CO, t.) - P_X^{(Cl_2)}(Cl_2CS, t.) = \begin{pmatrix} -0,056 & & \\ & -0,086 & -0,042 \\ & -0,214 & 0,144 \end{pmatrix}.$$

Somando estas correções aos tensores polares experimentais

$$P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CS, e.) = \begin{pmatrix} 0,061 & & \\ & -0,588 & -0,354 \\ & -0,449 & -0,429 \end{pmatrix} e$$

$P_X^{(Cl_2)}(Cl_2CS, e.)$, obtemos

$$P_X^{(Cl_1)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} 0,005 & & \\ & -0,674 & -0,312 \\ & -0,235 & -0,285 \end{pmatrix} e$$

$$P_X^{(Cl_2)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} 0,005 & & \\ & -0,674 & 0,312 \\ & 0,235 & -0,285 \end{pmatrix}.$$

A equação $\sum_{\alpha} P_X^{(\alpha)} = 0$ nos fornece então, usando estes dois últimos tensores e o tensor do oxigênio na segunda coluna da tabela VI.1,

$$\begin{pmatrix} -0,156 & & \\ & -0,492 & \\ & & -1,189 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,005 & & \\ & -0,674 & -0,312 \\ & -0,235 & -0,285 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,005 & & \\ & -0,674 & 0,312 \\ & 0,235 & -0,285 \end{pmatrix}$$

$$= -P_X^{(C)}(Cl_2CO) \quad \text{ou}$$

$$P_x^{(C)}(Cl_2CO) = \begin{pmatrix} 0,146 & & \\ & 1,840 & \\ & & 1,759 \end{pmatrix}.$$

O exame da tabela VI.1 mostra que, entre os catorze valores de elementos do tensor polar presentes na primeira coluna, dez se aproximam dos respectivos valores experimentais (terceira coluna) quando é aplicada a correção. Considerando-se a simplicidade da correção aplicada, que envolve apenas o cálculo teórico dos tensores polares das moléculas doadoras e receptoras, seguido da obtenção de diferenças e somas das matrizes, e considerando-se que se utilizou um método semi-empírico simples, rápido e pouco sofisticado, sem sequer serem calculados os limites das razões $(\Delta p/\Delta x)$, o resultado obtido parece indicar que vale a pena corrigir tensores polares experimentais, através de cálculos teóricos, antes de transferi-los. Quanto ao tensor polar do carbono, a comparação dos três resultados obtidos, com o tensor experimental, torna difícil a escolha. O tensor obtido através da equação $\sum_{\alpha} P_x^{(\alpha)} = 0$ apresenta, porém, a vantagem da coerência com o fato físico de que o momento dipolar não varia com o movimento de translação.

C. Possibilidades Futuras

A pesquisa relativa à previsão dos valores dos tensores polares tem como consequência a previsão das intensidades das bandas fundamentais do espectro roto-vibracional, se o campo de forças da molécula em estado gasoso for conhecido. Um passo seguinte a este trabalho poderia ser o estudo de modos para calcular o tensor polar, sabendo-se a derivada dipolar média e a anisotropia (transferíveis) e partindo-se do tensor polar de uma mo

BIBLIOGRAFIA

- (1) L.A. Gribov, "Intensity Theory for Infrared Spectra of Polyatomic Molecules", traduzido por P.P. Sutton (Consultant Bureau, New York, 1964).
- (2) a) J. Morcillo, L.Z. Zamorano e J.M.V. Heredia, Spectrochim. Acta 22, 1969 (1966).
b) J.F. Biarge, J. Herrans e J. Morcillo, Anales. Real Soc. Españ. Fis. Quim. A57, 81 (1961).
- (3) W.T. King, G.B. Mast e P.P. Blanchette, J. Chem. Phys. 56, 1440 (1972).
- (4) I.M. Mills, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", (M. Davies, Ed.), Cap. V, Amsterdam, 1963.
- (5) Ver por exemplo J.N. Levine, "Physical Chemistry", (McGraw-Hill), New York, 1978.
- (6) J. Overend "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", (M. Davies, Ed.), Cap. X, Amsterdam, 1963.
- (7) E.B. Wilson, Jr., e A.J. Wells, J. Chem. Phys., 14, 578 (1946).
- (8) S.S. Penner e D. Weber, J. Chem. Phys., 19, 807 (1951).
- (9) R.E. Bruns e B. Barros, J. Chem. Phys., 68, 847 (1978).
- (10) J.A. Pople and D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", (McGraw-Hill), New York, 1970.
- (11) R.T. Bailey, "Molecular Spectroscopy", (R.F. Barrow et al., Ed.), Cap. III, London, 1974.
- (12) E.W. Kaiser, J. Chem. Phys., 53, 1686 (1970).
- (13) A.B.M.S. Bassi, 'Tese de Doutorado', Universidade Estadual de Campinas, 1975.
- (14) R.E. Bruns e A.B.M.S. Bassi, J. Chem. Phys., 64, 3053 (1976).
- (15) W.B. Person e J.H. Newton, J. Chem. Phys., 61, 1040 (1974).
- (16) M. Gussoni e S. Abbate, J. Chem. Phys., 65, 3439 (1976).

lêcula doadora e de possíveis correções teóricas aos seus elementos. Em outras palavras, considerando-se as conclusões apresentadas nos itens A e B, procurar-se-ia aperfeiçoar o tensor polar a ser transferido. A derivada dipolar média e a anisotropia podem ser escritos em função dos elementos do tensor polar. Entretanto, se estes forem desconhecidos e as duas primeiras grandezas conhecidas, teremos um sistema não linear de duas equações e mais do que duas incógnitas. Através de comparações com possíveis tensores polares corrigidos de moléculas doadoras, talvez possam ser selecionadas as melhores soluções do sistema.

- (17) E.B. Wilson, Jr., J.C. Decius e P.C. Cross, "Molecular Vibrations", (McGraw-Hill), New York, 1955.
- (18) H. Margenan e G.M. Murphy, "The Mathematics of Physics and Chemistry" (Van Nostrand, Ed.), Princenton, N.J., 1956, 2a. Ed.
- (19) V.C. Eckart, Phys. Rev., 47, 552 (1935).
- (20) I.N. Levine, "Molecular Spectroscopy", (John Wiley & Sons), New York, 1975.
- (21) A.B.M.S. Bassi e R.E. Bruns, J. Chem. Phys., 62, 3235 (1975).
- (22) R.E. Bruns e R.E. Brown, J. Chem. Phys., 68, 880 (1978).
- (23) J.H. Newton e W.B. Person, J. Chem. Phys., 64, 3036 (1976).
- (24) J.C. Evans, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", (M. Davies, Ed.), Cap. VI, Amsterdam, 1963.
- (25) Programa de interpretação de dados de intensidades no infravermelho, A.B.M.S. Bassi, Universidade Estadual de Campinas, 1981.
- (26) R.E. Bruns, Quantum Chemistry Program Exchange 10, 240 (1974), Programa CINDOM.
- (27) V.W. Lawrie, D.T. Pence e R.M. Jackson, J. Chem. Phys., 37, 2995 (1962).
- (28) G.A. Segal, R.E. Bruns e W.B. Person, J. Chem. Phys., 50, 3811 (1969).
- (29) D.C. McKean, R.E. Bruns, W.B. Person e G.A. Segal, J. Chem. Phys., 55, 2890 (1971).
- (30) M.J. Hopper, J.W. Russell e J. Overend, J. Chem. Phys., 48, 3765 (1968).
- (31) D.C. McKean, comunicação particular descrita na Ref. (29).
- (32) A.J. Careless, H.W. Kroto e B.M. Landsberg, Chem. Phys. Letters, 1, 371 (1973).
- (33) Roy E. Bruns, J. Chem. Phys., 58, 1855 (1973).
- (34) M.J. Hopper, J.W. Russell e J. Overend, Spectrochim. Acta, 28, 1215 (1972).
- (35) G.W. Robinson, J. Chem. Phys., 21, 1741 (1953).

- (36) R.E. Bruns e R.K. Nair, J. Chem. Phys., 58, 1849 (1973).
- (37) J.E. Coop. e L.E. Sutton, Trans. Faraday Soc., 35, 505 (1979).
- (38) Roy E. Bruns, J. Chem. Phys., 64, 3084 (1976).