

ANDREW CORREIA LACERDA PITOLI

PARTIÇÕES ATÔMICAS: UMA ABORDAGEM COMPLEMENTAR AO MODELO QTAIM/CCFDF.

CAMPINAS

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDREW CORREIA LACERDA PITOLI

PARTIÇÕES ATÔMICAS: UMA ABORDAGEM COMPLEMENTAR AO MODELO QTAIM/CCFDF.

ORIENTADOR: PROF. DR. ROY EDWARD BRUNS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Química Danielle Dantas de Sousa - CRB 8/6490

 Pitoli, Andrew Correia Lacerda, 1989-Partições atômicas : uma abordagem complementar ao modelo QTAIM/CCFDF / Andrew Correia Lacerda Pitoli. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.
 Orientador: Roy Edward Bruns. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
 1. QTAIM. 2. CCFDF. 3. Intensidades. 4. Infravermelho. I. Bruns, Roy Edward. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Atomic partitions : a complementary approach to the QTAIM/CCFDF model Palavras-chave em inglês: QTAIM CCFDF Intensities Infrared Área de concentração: Físico-Química Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química Banca examinadora: Roy Edward Bruns [Orientador] Luciano Nassif Vidal Leandro Martínez Data de defesa: 07-10-2013 Programa de Pós-Graduação: Química

'I think the downside these days is thinking that "I can do this all on my own". Yes, you can do this all on your own, but you'll be a much happier human being to do it with other human beings and I can guarantee you that.'

Mick Fleetwood

Agradecimentos

Eu agradeço, acima de tudo, aos meus pais e familiares, aqueles que sempre me incentivaram a estudar e me ensinaram os valores que ajudaram a construir o caráter que tenho hoje.

Agradeço ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns pela exemplar orientação ao longo da realização deste trabalho, sempre muito profissional em nossos contatos, incentivando-me a buscar novos conhecimentos, pelas inestimáveis discussões e que se mostrou ser um ótimo amigo e companheiro durante nossas confraternizações.

Agradeço aos meus companheiros de pesquisa, Arnaldo e Wagner, pela amizade, o acolhimento em minha chegada ao grupo de pesquisa, paciência durante a minha ambientação aos softwares de trabalho e, acima de tudo, pelas inúmeras pequenas contribuições que cada um de vocês proporcionou ao desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos professores Dr. Rogério Custódio, Dr. Pedro A. M. Vazquez e Dr. Roy E. Bruns pelos cursos ministrados que complementaram minha formação acadêmica e, consequentemente, enriqueceram o conteúdo deste texto científico.

Agradeço aos meus amigos mais próximos e de corredor da teórica, os quais sempre contribuíram para um ótimo ambiente social, tanto durante o trabalho quanto durante nossas confraternizações.

Agradeço, em especial, à professora Dr. leda Spacino Scarminio, pelo carinho e orientação durante a graduação e pela indicação e recomendação do professor Dr. Roy E. Bruns como orientador durante esta etapa de minha trajetória acadêmica.

Por fim, agradeço ao Instituto de Química e à Unicamp pelas instalações fornecidas para o desenvolvimento deste trabalho, e ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome: Andrew Correia Lacerda Pitoli Data de nascimento: 21/09/1989 Naturalidade: Londrina, PR. Endereço atual: Rua Antônio Meneghetti, 687. Bairro: Jd. São Gonçalo Cidade: Campinas E-mail: andrew.pitoli@iqm.unicamp.br

Formação acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química com opção em Química Tecnológica Instituição: Universidade Estadual de Londrina, UEL. Cidade: Londrina. Período: 02/2007 a 11/2010.

Mestrado: Mestrado em Química Instituição: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Cidade: Campinas Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns. Período: 08/2011 a 10/2013.

Formação complementar

Atividade: Minicurso de química forense. Instituição: Universidade Estadual de Londrina Período: 2008

Atividade: Minicurso de quimiometria. Instituição: Universidade Estadual de Londrina Período: 2008

Atividade: Iniciação Científica Instituição: Universidade Estadual de Londrina Período: 2008 Orientador: Prof. Dr. Terezinha de Jesus Faria

Atividade: Iniciação Científica Instituição: Universidade Estadual de Londrina Período: 2008 a 2011 Orientador: Prof. Dr. Ieda Spacino Scarminio

Projetos de pesquisa desenvolvidos

Título: Planejamento de defensivos agrícolas de origem vegetal. Nível: Graduação Orientador: Prof. Dra. Terezinha de Jesus Faria Título: Desenvolvimento de metodologia analítica para a busca de metabólitos secundários de plantas por planejamento estatístico.

Nível: Graduação

Orientador: Prof. Dra. Ieda Spacino Scarmínio

Título: Comparação de diferentes extratos para busca de impressão digital de material vegetal.

Nível: Graduação

Orientador: Prof. Dra. leda Spacino Scarmínio

Título: Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF para o estudo dos tensores moleculares para moléculas com grupo funcional CN.

Nível: Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Artigos publicados em periódicos indexados

Richter, W. E.; Silva, A. F.; Pitoli, A. C. L.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. QTAIM charge-charge flux-dipole flux models for the fundamental infrared intensities of BF₃ and BCl₃. *Spectrochimica Acta A*. 116, 136-142, 2013.

Resumo

Nesta dissertação de mestrado investigaram-se as partições atômicas, uma abordagem inovadora e complementar ao modelo QTAIM/CCFDF. da derivada do momento dipolar molecular e das intensidades no infravermelho. O nível de teoria QCISD/6-311++G(d,p) foi escolhido para realização dos cálculos por apresentar o menor erro rms associado ao menor custo computacional, quando comparamos os resultados obtidos experimentalmente e diretamente da função de onda para a derivada média do momento dipolar, ±0,0187e, de nove moléculas diatômicas: CO, HBr, HCl, HF, LiH, LiF, LiCl, NaF e NaCl. Os resultados calculados para a derivada média do momento dipolar, a anisotropia atômica, o quadrado da carga efetiva, o momento dipolar molecular e sua derivada, guando comparados os valores calculados aos experimentais, ratificaram a gualidade da função de onda obtida e comprovou a eficácia da teoria QTAIM na descrição de propriedades moleculares. A partição atômica da derivada do momento dipolar molecular durante a vibração mostrou, segundo um modelo simples, que, para as diatômicas em geral, a polarização da nuvem eletrônica se dá em direção ao átomo mais eletronegativo na molécula, como observado pelo termo de transferência de carga, entretanto, a nuvem eletrônica tende a acomodar-se na região internuclear nas imediações do núcleo mais eletronegativo, como observado pelo sentido das variações dos dipolos atômicos. Avaliando as partições atômicas das intensidades no infravermelho, observou-se a importância do fator mecânico relacionado à massa reduzida do sistema, para as moléculas diatômicas em estudo, onde a contribuição do átomo de hidrogênio à intensidade no infravermelho é predominante nas moléculas que o contém. As partições atômicas da intensidade no infravermelho da banda característica do grupo carbonil, na série de fluorocloroaldeídos em estudo, revelou que a soma das contribuições atômicas do carbono, oxigênio e a interação de dois núcleos C,O é predominante na descrição do valor da banda. Ainda segundo o modelo de partições atômicas, observou-se que a contribuição dos átomos de carbono à soma das intensidades no infravermelho na série dos fluorocloroaldeídos e dos fluoroclorometanos é correlacionada positivamente à média de eletronegatividade de seus substituintes, enquanto o comportamento oposto é observado para a série dos oxissulfetos de carbono. Por fim, uma comparação entre o modelo de partições atômicas e o modelo de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns revelou que, embora os dois modelos partam de quantidades físicas diferentes, os resultados previstos pelos modelos e obtidos experimentalmente estão em acordo menor que dois porcento entre os erros rms dos desvios relativos percentuais de ambos os modelos.

Abstract

In this dissertation we investigated atomic partitions, an innovative and complementary approach to the QTAIM/CCFDF model, of the molecular dipole moment derivative and infrared intensities. Calculations were carried at the QCISD/6-311++G(d,p) level of theory due to its reasonable computational cost and its lower rms error, ± 0.0187 e, on comparing mean moment dipole derivative results obtained experimentally with those calculated directly from the wave functions of nine diatomic molecules: CO, HBr, HCI, HF, LiH, LiF, LiCI, NaF and NaCl. The calculated results for the mean moment dipole derivative, atomic anisotropy, square of the effective charge, the molecular dipole moment and its derivative, on comparison with the experimental values, ratified the guality of the wave function obtained and proved the QTAIM theory efficacy in the description of molecular properties. The atomic partitions of the molecular dipole moment derivative during vibration revealed that, according to a simple model, for the diatomic molecules in general, the electron density accumulates in the direction of the more electronegative atom in the molecule, as observed by the charge transfer term. However, the electron cloud tends to polarize in the opposite direction as noted by the direction of changes in atomic dipoles. Evaluating the atomic partitions of the infrared intensities, we observed the importance of mechanical factors related to the system mass for the diatomic molecules under study, as the contribution of the hydrogen atom to the infrared intensity is predominant in molecules containing it. For the fluorine and chlorine substituted aldehydes under study, the atomic partitions of the carbonyl characteristic absorption intensity revealed that the sum of the carbon and oxygen atomic contributions and their interaction term is predominant in the description of the band value. Regarding the atomic partitions model, it was observed that the carbon atoms atomic contributions to the intensity sum are positively correlated to the average electronegativity of its substituents for both the fluorine and chlorine substituted aldehydes and methanes, while the opposite behavior is observed for the oxide sulfide substituted carbons. Finally, a comparison between the atomic partitions model and the electronegativity model of Barros Neto & Bruns revealed that, although both models are based on different physical phenomena, the results predicted by both models and experimental data are in agreement with less than two percent deviation between the rms errors of the relative percentage deviations of both models.

Índice

Seção págin	a
I. AbreviaçõesXI	V
II. SímbolosX	V
III. Lista de tabelasXV	III
IV. Lista de figurasX	X
1. Introdução	.1
1.1. Quantum Theory of Atoms in Molecules	1
1.2. Propriedades atômicas	.4
1.3. Momento dipolar molecular e o tensor polar atômico	.6
1.4. Intensidade no infravermelho e o tensor polar molecular	10
2. A primeira derivada do momento dipolar e suas implicações1	2
2.1. Partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular1	4
2.2. Partições atômicas da intensidade no infravermelho1	6
3. Objetivos	19
4. Cálculos	20
5. Resultados e discussão	25
5.1. Diatômicas2	25
5.1.1. Avaliando a qualidade das funções de onda2	25
5.1.2. Partições atômicas da derivada do momento dipolar	30
5.2. Triatômicas: partições atômicas da derivada do momento dipolar	6
5.3. Partições atômicas da intensidade no infravermelho4	10
5.3.1. Diatômicas, triatômicas e fluorocloroaldeídos4	10
5.3.2. Fluoroclorometanos	15
6. Conclusões	51
7. Referências	3
8. Apêndice	55

I – Abreviações

- QTAIM Quantum Theory of Atoms in Molecules, teoria quântica de átomos em moléculas.
- BCP Bond Critical Point, ponto crítico de ligação.
- APT Atomic Polar Tensor, tensor polar atômico.
- GAPT Generalized Atomic Polar Tensor, tensor polar atômico generalizado.
- CCFDF Charge-Charge Flux-Dipole Flux, carga-fluxo de carga- fluxo de dipolo.
- QCISD Quadratic Configuration Interaction with Singles and Doubles Excitations, interação de configurações quadráticas com excitações simples e duplas.
- MP2 Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory, teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem.
- rms Root Mean Square Error, raiz quadrada do erro quadrático médio

II – Símbolos

σ	-	direção Cartesiana x, y ou z
τ	-	direção Cartesiana x, y ou z
j	-	j-ésimo átomo em uma molécula
k	-	k-ésimo átomo em uma molécula
i	-	<i>i</i> -ésima banda fundamental do espectro infravermelho
Q_i	-	<i>i</i> -ésima coordenada normal de vibração
е	-	carga elementar do próton
Ν	-	número de átomos de uma molécula
N _A	-	número de Avogadro
С	-	velocidade da luz no vácuo
С	-	concentração molar de moléculas do absorvente
l	-	comprimento do caminho ótico
ν	-	frequência da radiação incidente
I ₀	-	intensidade da radiação incidente
Ι	-	intensidade da radiação transmitida
δ	-	deslocamento Cartesiano
$ec{r}$	-	vetor posição eletrônica
$\vec{r_c}$	-	vetor posição eletrônica no ponto crítico
$ec{r_j}$	-	vetor posição eletrônica em relação a <i>j</i>

\vec{R}_j	-	vetor posição do núcleo atômico <i>j</i>
X _j	-	coordenada Cartesiana x do núcleo atômico j
Y _j	-	coordenada Cartesiana y do núcleo atômico j
Zj	-	coordenada Cartesiana z do núcleo atômico j
$ec{\mathcal{R}}$	-	vetor de posições atômicas
R	-	distância internuclear em uma molécula diatômica
R _{jk}	-	distância internuclear entre os átomos $j \in k$
$ ho(ec{r})$	-	densidade de carga eletrônica
ī	-	vetor unitário associado à direção Cartesiana x
Ĵ	-	vetor unitário associado à direção Cartesiana y
\vec{k}	-	vetor unitário associado à direção Cartesiana z
S(j)	-	superfície de fluxo zero associada ao átomo j
$\vec{n}(\vec{r})$	-	vetor unitário normal à $S(j)$
<i>q</i> _j	-	carga atômica da QTAIM
Z_j	-	número atômico de <i>j</i>
n(j)	-	população eletrônica total do átomo j
\vec{m}_j	-	vetor momento dipolar atômico de j
$m_{j,\sigma}$	-	componente σ do vetor momento dipolar atômico de j
$ec{p}$	-	vetor momento dipolar molecular
p_{σ}	-	componente σ do vetor momento dipolar molecular

$\mathbb{P}_{\mathbf{X}}^{(j)}$	-	tensor polar atômico de <i>j</i> , o sinal til indica uma matriz
P _X ∼	-	tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas
P _Q ∼	-	tensor polar molecular em coordenadas normais
\bar{p}_j	-	derivada média do momento dipolar molecular
χ_j^2	-	quadrado da carga efetiva de j
β_j^2	-	anisotropia atômica de <i>j</i>
A _i	-	intensidade no infravermelho da <i>i</i> -ésima banda fundamental
С	-	contribuição de carga do modelo CCFDF
CF	-	contribuição de fluxo de carga do modelo CCFDF
DF	-	contribuição de fluxo de dipolo do modelo CCFDF
ω	-	termos CCFDF de segunda ordem distintos
$\{TDSO(\omega,\sigma)\}$	-	conjunto de termos CCFDF distintos de segunda ordem

 $A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}$ - contribuição do tipo ω do modelo de partições atômicas, associada aos *j*-ésimo e *k*-ésimo átomos para vibrações moleculares ao longo da direção Cartesiana σ , à intensidade da *i*ésima banda fundamental do espectro infravermelho

 $A_{i,j}$ - contribuição do átomo *j* à intensidade da i-ésima banda fundamental do espectro infravermelho

III – Lista de tabelas

Tabela 1. Derivada média do momento dipolar, \bar{p}_b , e o erro rms associado a cada nível de teoria para as moléculas diatômicas em estudo.

Tabela 2. Componente *z* do momento dipolar molecular, p_z ; sua derivada em relação à direção Cartesiana *z*, $\partial p_z / \partial Z_b$; derivada média do momento dipolar, \bar{p}_b ; anisotropia atômica, β_b^2 ; e o p.26 quadrado da carga efetiva, χ_b^2 ; obtidas experimentalmente e calculadas no nível QCISD/6-311++G(d,p).

Tabela 3. Carga atômica, q_j ; dipolo atômico, $m_{j,z}$; transferência de carga, $\partial q_j / \partial Z_b$; variação de dipolo atômico, $\partial m_{j,z} / \partial Z_b$, derivada do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$ e distância internuclear p.31 otimizada, *R*; calculadas através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para o conjunto de moléculas diatômicas em estudo.

Tabela 4. Derivada da componente *z* do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$, e os termos relacionados às suas partições atômicas, calculadas através da QTAIM no nível QCISD/6- p.34 311++G(d,p), para as moléculas diatômicas em estudo.

Tabela 5. Derivada da componente *z* do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$; carga atômica do carbono, q_b ; distâncias internucleares otimizadas, R_{jk} ; transferências de carga, $\partial q_j / \partial Z_b$; e variações de dipolo atômico, $\partial m_{j,z} / \partial Z_b$; calculadas através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para as moléculas triatômicas em estudo.

Tabela 6. Derivada da componente *z* do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$; e os termos relacionados às suas partições atômicas, calculados através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para as moléculas triatômicas em estudo.

XVIII

Tabela 7. Somatório das intensidades no infravermelho, $\sum A_i$; contribuições atômicas de j, $\sum \sum A_{i,\omega}^{j,j,\sigma}$; e soma das interações jk, $\sum \sum A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}$; calculadas para as moléculas em estudo através do modelo de partição atômica, definidas na Eq. 26 no nível QCISD/6-311++G(d,p), em $km \ mol^{-1}$.

Tabela 8. Média de eletronegatividade dos substituintes, \overline{E}_{α} ; soma das intensidades no infravermelho das bandas fundamentais, $\sum_{i} A_{i}$; e contribuição do átomo de carbono à soma das intensidades, $\sum_{i} A_{carbono}$; para os fluoroclorometanos em estudo. Os valores p.47 entre parênteses são os erros relativos percentuais em relação aos respectivos valores experimentais.

Tabela 9. Média aritmética das contribuições atômicas e de interação de dois núcleos, $\sum \sum A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}$, referentes às partições atômicas da soma das intensidades; e a contribuição dos substituintes à soma das intensidades, $\sum A_{i,j}$, referente ao modelo de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns; em $km \ mol^{-1}$, para os fluoroclorometanos em estudo. Os valores em parênteses são os desvios padrão associados às médias obtidas para cada tipo de partição.

IV – Lista de figuras

Figura 1: (a) Mapa de contorno de $\rho(\vec{r})$ e (b) linhas de trajetória do vetor gradiente $\nabla \rho(\vec{r})$ projetadas no plano molecular do HFCO. Pode-se observar a coletânea de caminhos de ligação e seus associados pontos críticos de ligação como pontes entre os núcleos e esferas verdes, respectivamente. O corte esquemático mostra em (a) as regiões de isodensidade de $\rho(\vec{r})$, em unidades de a_0^{-3} ; e em (b) as linhas escuras e claras são as superfícies de fluxo zero e trajetórias do vetor gradiente, respectivamente. As figuras foram obtidas através da suíte de programas AIMAll³.

Figura 2: Orientação espacial adotada para a molécula diatômica ab. Os átomos a e b estão posicionados sobre a origem do sistema de coordenadas e na direção positiva do eixo Cartesiano z, p.14 respectivamente.

Figura 3: Orientação espacial adotada para o grupo de moléculas em estudo. Todas as moléculas foram orientadas sobre o plano xzde forma às moléculas lineares e o grupo carbonil situarem-se ao p.20 longo da direção Cartesiana z.

Figura 4: Acordo entre as propriedades calculadas diretamente através da função de onda, no nível QCISD/6-311++G(d,p); através da QTAIM; e obtidas experimentalmente, para a (a) componente *z* do momento dipolar molecular e (b) sua derivada, p.28 (c) a derivada média do momento dipolar, (d) a anisotropia atômica e (e) o quadrado da carga efetiva.

Figura 5: Carga, transferência de carga e variação de dipolo atômico durante a vibração molecular, simbolizados como números fracionários, carga parcial e magnete elíptico, respectivamente. O sinal que acompanha o símbolo δ indica o sinal da transferência de carga atômica. A orientação do magnete elíptico segue a convenção que variação positiva de dipolo atômico aponta o polo positivo do magnete na direção Cartesiana positiva, enquanto variação negativa de dipolo atômico aponta o polo negativo do magnete na direção Cartesiana positiva. As setas indicam o sentido do deslocamento cartesiano dos átomos situados nos sítios *b* durante a vibração molecular.

Figura 6: Gráfico de barras das quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular, para as moléculas diatômicas em estudo. O índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva.

Figura 7: Gráfico de barras das quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular, para as moléculas triatômicas lineares em estudo. O índice * p.39 refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva.

Figura 8: Gráfico de barras das quantidades relacionadas às partições atômicas da soma das intensidades no infravermelho das bandas fundamentais para as moléculas (a) diatômicas, (b) triatômicas lineares, (c) tetratômicas lineares e (d) do modo vibracional relacionado ao estiramento do grupo carbonílico dos fluorocloroaldeídos em estudo. O índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva.

Figura 9: Soma das intensidades no infravermelho obtidas experimentalmente e pelos modelos de partições atômicas e de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns versus a média de eletronegatividade dos substituintes, para os fluoroclorometanos p.48 em estudo.

Figura 10: Contribuições atômicas do carbono obtidas pelos modelos de partições atômicas e de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns versus a média de eletronegatividade dos p.48 substituintes, para os fluoroclorometanos em estudo.

1. INTRODUÇÃO¹

A atribuição de algumas propriedades a átomos e grupos funcionais, e como elas são transferíveis de uma molécula a outra, tem exercido um papel importante no desenvolvimento da Química. Estas observações provêm base para modelos de adição de grupos e pode-se facilmente verificar a consistência da contribuição destes grupos em propriedades termodinâmicas e espectroscópicas. A base eletrônica desta transferibilidade empírica é o alvo da teoria quântica de átomos em moléculas, do inglês *Quantum Theory of Atoms in Molecules* ou QTAIM, desenvolvida pelo Professor Richard F. W. Bader e seus colaboradores.

1.1 Quantum Theory of Atoms in Molecules^{1, 2}

A QTAIM possibilita definir fronteiras para cada átomo em uma molécula, atribuir valor às propriedades em nível atômico e, no caso de dada propriedade possuir caráter aditivo, a soma da contribuição de todas as bacias atômicas deve resultar no valor da propriedade molecular.

Embora a QTAIM tenha motivações atomísticas clássicas, a teoria tem origens mecânico quânticas e seu veículo de expressão é a densidade de carga eletrônica, $\rho(\vec{r})$. A densidade de carga é uma quantidade física, finita e bem definida em cada ponto do espaço. O campo escalar que a descreve é, geralmente, representado na forma de vetores gradiente ou mapas de contorno em planos moleculares (Fig. 1), sendo o vetor gradiente definido pela operação

$$\nabla \rho(\vec{r}) = \frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}} = \left[\vec{\iota}\frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial \rho}{\partial z}\right],\tag{1}$$

onde $\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$ é o vetor posição eletrônica.

A cada aspecto topológico de $\rho(\vec{r})$, seja ele um ponto de máximo, mínimo ou de sela, é associado um ponto crítico onde $\nabla \rho(\vec{r} = \vec{r}_c) = \vec{0}$. O vetor zero indica que todas as derivadas individuais do operador gradiente, ∇ , são zero, e não apenas sua soma.

O vetor gradiente de um escalar aponta para a direção de maior aumento no escalar, todavia, as trajetórias de $\nabla \rho$ são perpendiculares às superfícies de isodensidade (Fig. 1), sendo elas aquelas compostas por pontos no espaço aos quais se atribui o mesmo valor numérico de densidade eletrônica.

Uma vez que $\nabla \rho$ define apenas uma direção para cada ponto \vec{r} no espaço, trajetórias do vetor gradiente não podem se cruzar. Devido a este fato, a superfície onde não há vetores gradiente cruzando-a em nenhum ponto recebe o nome de superfície de fluxo zero, [S(j)](Fig. 1b). Esta superfície delimita internamente uma bacia atômica em uma molécula e é expressa matematicamente como o produto escalar $\nabla \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0$, para todo \vec{r} pertencente à superfície S(j), onde $\vec{n}(\vec{r})$ é o vetor unitário normal à S(j).

A presença da superfície de fluxo zero entre dois átomos ligados em uma molécula é sempre acompanhada de outra característica topológica molecular: o caminho da ligação química (Fig. 1). O ponto sobre o caminho da ligação com o valor mínimo de $\rho(\vec{r})$ ao longo dela é chamado de ponto crítico de ligação, do inglês *bond critical point* ou BCP, e é neste ponto onde o caminho da ligação intercepta a superfície de fluxo zero que separa os dois átomos.

Conhecendo o limite interno de uma bacia atômica, S(j), resta-nos definir o limite externo, encontrar seu volume e, finalmente, obter as propriedades atômicas e moleculares as quais são o escopo deste texto. Comumente, a superfície de isodensidade onde $\rho(\vec{r}) = 0,001 a_0^{-3}$ é escolhida como invólucro externo por se aproximar do volume molecular experimental de Van der Waals na fase gasosa e incluir mais que 99% da população eletrônica da molécula.



Figura 1: (a) Mapa de contorno de $\rho(\vec{r})$ e (b) linhas de trajetória do vetor gradiente $\nabla \rho(\vec{r})$ projetadas no plano molecular do HFCO. Pode-se observar a coletânea de caminhos de ligação e seus associados pontos críticos de ligação como pontes entre os núcleos e esferas verdes, respectivamente. O corte esquemático mostra em (a) as regiões de isodensidade de $\rho(\vec{r})$, em unidades de a_0^{-3} ; e em (b) as linhas escuras e claras são as superfícies de fluxo zero e trajetórias do vetor gradiente, respectivamente. As figuras foram obtidas através da suíte de programas AIMAII³.

1.2 Propriedades atômicas

A carga atômica é o valor mensurável esperado de um observável de Dirac⁴, e ela, assim como sua variação, contribui para um grande número de propriedades mensuráveis, e.g. todos os momentos moleculares⁵, a polarizabilidade molecular⁶, as intensidades de absorção dos espectros eletrônico⁷, infravermelho⁸⁻¹⁰ e Raman^{11,12}, entre outros.

Devido à forma que populações e cargas atômicas são definidas na QTAIM, estes representam verdadeiros valores quânticos médios esperados, ou seja, são observáveis no sentido mecânico quântico. Observáveis não são necessariamente medidos na prática, mas qualquer quantidade mensurável é um observável ou pode ser expresso em termos de um ou mais observáveis. Evidências experimentais indiretas reforçam a premissa da natureza física das populações e cargas atômicas QTAIM^{2, 13}.

A carga atômica¹⁴, q_j , é definida como a soma entre a carga nuclear e a carga referente à população eletrônica do átomo *j*,

$$q_{j} = \left[\left(Z_{j} - n(j) \right) e \right] = \left[\left(Z_{j} - \int_{j} dx \, dy \, dz \, \rho(\vec{r}) \right) e \right], \tag{2}$$

sendo Z_j o número atômico de j; n(j) a população eletrônica total do átomo j; $\rho(\vec{r})$ a densidade de carga eletrônica, definida tal que $\rho(\vec{r}) dx dy dz$ é a probabilidade de se

encontrar qualquer um dos elétrons no elemento infinitesimal de volume dx dy dz; e *e* a carga elementar do próton. A integral é avaliada sobre os limites da bacia atômica de *j*.

Uma vez que a distribuição espacial da nuvem eletrônica na maioria dos átomos em sistemas moleculares não é simétrica, a posição do centroide de carga atômica devido à nuvem eletrônica não é coincidente à posição do núcleo. Esta assimetria na distribuição eletrônica corresponde a uma polarização dipolar em cada bacia atômica e, segundo a QTAIM, é expressa vetorialmente como $\vec{m_j}$. O momento dipolar do átomo j, $\vec{m_j}$, é um vetor tridimensional com componentes definidas como

$$\vec{m}_{j} = \begin{bmatrix} m_{j,x} \\ m_{j,y} \\ m_{j,z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -e \int_{j} dx dy dz (x - X_{j}) \rho(\vec{r}) \\ -e \int_{j} dx dy dz (y - Y_{j}) \rho(\vec{r}) \\ -e \int_{j} dx dy dz (z - Z_{j}) \rho(\vec{r}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -e \int_{j} dx dy dz \vec{r}_{j} \rho(\vec{r}) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

onde $m_{j,\sigma}$ é a componente do vetor de dipolo atômico do átomo *j* na direção Cartesiana σ ; e \vec{r}_j é o vetor posição eletrônica em relação a *j*, o qual é medido em relação ao vetor posição do núcleo atômico *j*, $\vec{\mathcal{R}}_j = X_j \vec{\iota} + Y_j \vec{j} + Z_j \vec{k}$, tal que $\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{\mathcal{R}}_j$. As integrais são avaliadas sobre os limites da bacia atômica de *j*.

Para o caso do momento de dipolo de um sistema não neutro, tal como o momento dipolar de um átomo em uma molécula diatômica heteronuclear, é convencional usar o centroide de carga ou de massa do sistema eletrônico como origem do sistema de coordenadas¹⁵. Para um átomo, o centro de massa é virtualmente coincidente à posição do núcleo e, na QTAIM, é usado como referência para o vetor posição eletrônica, $\vec{r_i}$.

1.3 Momento dipolar molecular e o tensor polar atômico

O momento de dipolo de uma molécula neutra, $[\vec{p}]$, pode ser expresso em termos de um somatório envolvendo as cargas e o primeiro momento de cada átomo na molécula, assim como¹⁴

$$\vec{p} = \begin{bmatrix} p_{x} \\ p_{y} \\ p_{z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{j}^{N} [q_{j} X_{j} + m_{j,x}] \\ \sum_{j}^{N} [q_{j} Y_{j} + m_{j,y}] \\ \sum_{j}^{N} [q_{j} Z_{j} + m_{j,z}] \end{bmatrix} = \sum_{j}^{N} [q_{j} \vec{\mathcal{R}}_{j} + \vec{m}_{j}], \qquad (4)$$

sendo $p_{\sigma} e \sigma_j$ a componente do momento de dipolo molecular e a coordenada do átomo *j* na direção Cartesiana σ , respectivamente. Os termos somatórios são avaliados sobre os *N* átomos da molécula.

O momento de dipolo molecular é dependente da posição de todos os núcleos atômicos em uma molécula (Eq. 4), portanto, alterações na posição Cartesiana dos átomos, e.g. devido às vibrações moleculares, fará com que o momento dipolar molecular observado varie. Esta regra não se aplica aos casos onde a simetria da vibração é tal que não modifica o vetor \vec{p} .

Neste trabalho, estamos interessados em avaliar a alteração da estrutura eletrônica molecular durante as vibrações. Portanto, é conveniente tomar a primeira derivada do vetor momento dipolar molecular, \vec{p} , em relação ao vetor de posições atômicas, $\vec{\mathcal{R}}$.

A matriz de derivadas parciais de um vetor em relação a outro vetor¹⁶, conhecida como matriz Jacobiana, é chamada de tensor polar quando o vetor a ser derivado é o momento dipolar molecular. O tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas, P_X , é uma matriz $3 \times 3N$ (Eq. 5), composta por uma linha para cada componente do vetor \vec{p} e uma

coluna para cada coordenada Cartesiana do vetor de posições atômicas, e contém a informação de como a estrutura eletrônica molecular varia durante o movimento vibracional dos átomos em uma molécula

$$\overset{P_{X}}{\sim} = \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}} = \begin{bmatrix}
\overset{\partial p_{x}}{\partial X_{1}} & \overset{\partial p_{x}}{\partial Y_{1}} & \overset{\partial p_{x}}{\partial Z_{1}} & \overset{\partial p_{x}}{\partial Z_{1}} & \overset{\partial p_{x}}{\partial X_{N}} & \overset{\partial p_{x}}{\partial Y_{N}} & \overset{\partial p_{x}}{\partial Z_{N}} \\
\overset{\partial p_{y}}{\partial X_{1}} & \overset{\partial p_{y}}{\partial Y_{1}} & \overset{\partial p_{y}}{\partial Z_{1}} & \cdots & \overset{\partial p_{y}}{\partial X_{N}} & \overset{\partial p_{y}}{\partial Y_{N}} & \overset{\partial p_{y}}{\partial Z_{N}} \\
\overset{\partial p_{z}}{\partial X_{1}} & \overset{\partial p_{z}}{\partial Y_{1}} & \overset{\partial p_{z}}{\partial Z_{1}} & \cdots & \overset{\partial p_{z}}{\partial Z_{N}} & \overset{\partial p_{z}}{\partial Z_{N}} & \overset{\partial p_{z}}{\partial Z_{N}} \\
\end{aligned}$$
(5)

onde o vetor de posições atômicas, $\vec{\mathcal{R}}$, pode ser escrito como a justaposição dos *N* vetores posição atômica para os átomos da molécula (Eq. 6).

$$\vec{\mathcal{R}} = \begin{bmatrix} \vec{\mathcal{R}}_1 & \vdots & \vec{\mathcal{R}}_2 & \vdots & \dots & \vdots & \vec{\mathcal{R}}_N \end{bmatrix}$$
(6)

O valor numérico de todas as derivadas que constituem o tensor polar refere-se à situação em que todos os átomos estão em suas respectivas posições na geometria de equilíbrio.

O tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas pode ser dividido em *N* matrizes quadradas de ordem três chamadas tensores polares atômicos, do inglês *Atomic Polar Tensor* ou APT. O APT de *j* em coordenadas Cartesianas, $P_X^{(j)}$, é a derivada do vetor \vec{p} em relação ao vetor posição atômica de *j*, $\vec{\mathcal{R}}_j$, onde cada linha e coluna do tensor corresponde a uma componente do momento dipolar molecular e uma coordenada Cartesiana do vetor posição atômica de *j*, respectivamente (Eq. 7).

$$P_{X}^{(j)} = \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_{j}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial p_{x}}{\partial X_{j}} & \frac{\partial p_{x}}{\partial Y_{j}} & \frac{\partial p_{x}}{\partial Z_{j}} \\ \frac{\partial p_{y}}{\partial X_{j}} & \frac{\partial p_{y}}{\partial Y_{j}} & \frac{\partial p_{y}}{\partial Z_{j}} \\ \frac{\partial p_{z}}{\partial X_{j}} & \frac{\partial p_{z}}{\partial Y_{j}} & \frac{\partial p_{z}}{\partial Z_{j}} \end{bmatrix}$$
(7)

A interpretação das derivadas que compõem os APT é uma tarefa complicada, agravada pelo fato que a mudança na orientação da molécula, seja ela e.g. através de uma rotação, altera os valores dos elementos do tensor. Entretanto, algumas propriedades do tensor não são afetadas por estas mudanças e são conhecidas como invariantes. Entre elas, na análise do APT, destacam-se o traço do tensor, a soma dos quadrados e a parte anisotrópica³⁸.

A derivada média do momento dipolar molecular, \bar{p}_j , é definida como a média do traço do APT de *j*, da forma

$$\bar{p}_{j} = \left[\frac{1}{3} \operatorname{TR}\left(P_{X}^{(j)}\right)\right] = \left[\frac{1}{3}\left(\frac{\partial p_{X}}{\partial X_{j}} + \frac{\partial p_{Y}}{\partial Y_{j}} + \frac{\partial p_{Z}}{\partial Z_{j}}\right)\right],\tag{8}$$

onde \bar{p}_j é a derivada média do momento dipolar molecular em relação ao átomo *j*. Cioslowski¹⁷ propôs chamá-la carga GAPT, do inglês *Generalized Atomic Polar Tensor*, por apresentar propriedades matemáticas semelhantes àquelas das cargas atômicas. O quadrado da carga efetiva de *j*, χ_j^2 , é simplesmente a terça parte da soma dos quadrados de todos os elementos do APT de *j*, assim como

$$\chi_j^2 = \left[\frac{1}{3} \operatorname{TR}\left\{ \left(\mathbf{P}_{\mathbf{X}}^{(j)} \right) \left(\mathbf{P}_{\mathbf{X}}^{(j)} \right)^t \right\} \right],\tag{9}$$

de forma que a definição matricial é mais conveniente. A anisotropia atômica de j, β_j^2 , é proporcional à diferença entre os quadrados da carga efetiva e da derivada média do momento dipolar (Eq. 10) e é análoga à parte anisotrópica do tensor de polarizabilidade empregado na espectroscopia Raman.

$$\beta_j^2 = \frac{9}{2} \Big[\chi_j^2 - \left(\bar{p}_j \right)^2 \Big], \tag{10}$$

$$\beta_{j}^{2} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial p_{x}}{\partial X_{j}} - \frac{\partial p_{y}}{\partial Y_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{y}}{\partial Y_{j}} - \frac{\partial p_{z}}{\partial Z_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{x}}{\partial X_{j}} - \frac{\partial p_{z}}{\partial Z_{j}} \right)^{2} + 3 \left\{ \left(\frac{\partial p_{x}}{\partial Y_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{x}}{\partial Z_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{y}}{\partial X_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{y}}{\partial Z_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{z}}{\partial X_{j}} \right)^{2} + \left(\frac{\partial p_{z}}{\partial Y_{j}} \right)^{2} \right\} \right]$$
(11)

1.4 Intensidade no infravermelho e o tensor polar molecular

O movimento vibracional é uma característica inerente a todas as moléculas da natureza. Entretanto, caso radiação eletromagnética de energia adequada, na região do infravermelho, seja absorvida pela molécula, esta pode sofrer uma transição vibracional.

Uma transição é observada no espectro de absorção na região do infravermelho desde que haja interação entre alguma componente do dipolo molecular e o campo elétrico gerado pela radiação, em outras palavras, deve haver a variação do momento dipolar molecular durante a vibração para que haja absorção. Experimentalmente, foi definido que a intensidade da *i*-ésima banda vibracional fundamental, A_i , do espectro infravermelho de uma substância em estado gasoso é

$$A_{i} = \left[\frac{1}{\mathcal{C}\ell} \int_{banda \ i} d\nu \ ln \frac{I_{0}}{I}\right],\tag{11}$$

sendo C a concentração molar de moléculas do absorvente na amostra; ℓ o comprimento do caminho ótico percorrido pela radiação eletromagnética; v a frequência incidente; e I_0 e I as intensidades da radiação incidente e transmitida, respectivamente¹⁸. A integral é avaliada sobre os limites de frequência da banda *i*.

Supondo que a variação de \vec{p} seja linear para pequenas distorções em relação à geometria de equilíbrio e que a vibração molecular seja harmônica, a intensidade da *i*-ésima banda vibracional fundamental pode ser expressa em função do quadrado da derivada do momento dipolar molecular em relação à *i*-ésima coordenada normal de vibração, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$,

$$A_{i} = \left[\frac{N_{A}\pi}{3c^{2}} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_{i}}\right)^{2}\right],\tag{12}$$

10

sendo N_A o número de Avogadro e *c* a velocidade da luz no vácuo¹⁹. As derivadas do momento dipolar molecular podem ser transformadas para coordenadas Cartesianas atômicas usando a expressão^{20, 21}

$$\sum_{n=1}^{P_{\rm Q}} \sum_{n=1}^{L^{-1} \cup B} + \sum_{n=1}^{P_{\rho} \beta} ,$$
 (13)

onde $\stackrel{P_Q}{\sim}$ é o tensor polar molecular em coordenadas normais, uma matriz $3 \times 3N - 6$ composta pelas derivadas do momento dipolar molecular, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, obtidas a partir das intensidades no infravermelho medidas; $\stackrel{L^{-1}}{\sim}$, $\stackrel{U}{\sim}$ e $\stackrel{B}{\sim}$ são matrizes de transformação bem conhecidas e comumente usadas em análises de coordenadas normais²²; e o produto $\stackrel{P_{\rho}\beta}{\sim}$ provêm a contribuição rotacional aos elementos do tensor.

2. A PRIMEIRA DERIVADA DO MOMENTO DIPOLAR MOLECULAR E SUAS IMPLICAÇÕES

Neste trabalho, daremos enfoque à primeira derivada das componentes do dipolo molecular em relação às componentes do vetor posição atômica, generalizadas na Eq. 14. As derivadas podem ser discriminadas em dois grupos: aquelas onde a componente do dipolo molecular é coaxial ao deslocamento do átomo b (Eq. 15), sendo elas os três elementos diagonais do APT de b (Eq. 5); e aquelas onde a componente do dipolo molecular é perpendicular ao deslocamento do átomo b (Eq. 16), sendo elas os demais seis elementos não diagonais do tensor;

$$\frac{\partial p_{\tau}}{\partial \sigma_b} = \frac{\partial}{\partial \sigma_b} \left(\sum_{j}^{N} \left[q_j \ \tau_j + m_{j,\tau} \right] \right) = \sum_{j}^{N} \left(q_j \frac{\partial \tau_j}{\partial \sigma_b} + \tau_j \frac{\partial q_j}{\partial \sigma_b} + \frac{\partial m_{j,\tau}}{\partial \sigma_b} \right); \tag{14}$$

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial \sigma_{b}} = \left[q_{b} + \sum_{j}^{N} \sigma_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial \sigma_{b}} + \sum_{j}^{N} \frac{\partial m_{j,\sigma}}{\partial \sigma_{b}} \right] ; \quad \sigma \parallel \tau \quad \therefore \quad \tau \equiv \sigma ;$$
(15)

$$\frac{\partial p_{\sigma'}}{\partial \sigma_b} = \left[\sum_{j}^{N} \sigma'_j \frac{\partial q_j}{\partial \sigma_b} + \sum_{j}^{N} \frac{\partial m_{j,\sigma'}}{\partial \sigma_b} \right] ; \quad \sigma \perp \tau \quad \therefore \quad \tau \equiv \sigma' ;$$
(16)

onde σ , $\sigma' \in \tau$ representam direções Cartesianas.

Os termos somatórios do lado direito da Eq. 14 são denominados carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, respectivamente, e vem sendo o carro-chefe do nosso grupo de

pesquisa na última década sob a sigla CCFDF, do inglês *charge-charge flux-dipole flux*. O modelo QTAIM/CCFDF particiona as derivadas das componentes Cartesianas do momento dipolar molecular e, desta forma, o APT de *b* pode ser reescrito

$$P_{X}^{(b)} = \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_{b}}\right)_{C} + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_{b}}\right)_{CF} + \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_{b}}\right)_{DF},$$
(17)

onde

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_b} \end{pmatrix}_C = \begin{bmatrix} q_b & 0 & 0\\ 0 & q_b & 0\\ 0 & 0 & q_b \end{bmatrix},$$
(18)

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_{b}} \end{pmatrix}_{CF} = \begin{bmatrix} \sum_{j}^{j} X_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial X_{b}} & \sum_{j}^{j} X_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Y_{b}} & \sum_{j}^{j} X_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Z_{b}} \\ \sum_{j}^{j} Y_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial X_{b}} & \sum_{j}^{j} Y_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Y_{b}} & \sum_{j}^{j} Y_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Z_{b}} \\ \sum_{j}^{j} Z_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial X_{b}} & \sum_{j}^{j} Z_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Y_{b}} & \sum_{j}^{j} Z_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Z_{b}} \end{bmatrix}$$
(19)

е

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \vec{p}}{\partial \vec{\mathcal{R}}_{b}} \end{pmatrix}_{DF} = \begin{bmatrix} \sum_{j} \frac{\partial m_{j,x}}{\partial X_{b}} & \sum_{j} \frac{\partial m_{j,x}}{\partial Y_{b}} & \sum_{j} \frac{\partial m_{j,x}}{\partial Z_{b}} \\ \sum_{j} \frac{\partial m_{j,y}}{\partial X_{b}} & \sum_{j} \frac{\partial m_{j,y}}{\partial Y_{b}} & \sum_{j} \frac{\partial m_{j,y}}{\partial Z_{b}} \\ \sum_{j} \frac{\partial m_{j,z}}{\partial X_{b}} & \sum_{j} \frac{\partial m_{j,z}}{\partial Y_{b}} & \sum_{j} \frac{\partial m_{j,z}}{\partial Z_{b}} \end{bmatrix},$$
(20)

são as contribuições de carga (Eq.18), fluxo de carga (Eq. 19) e fluxo de dipolo (Eq. 20) do APT de *b*.

2.1 Partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular

A fim de investigar o comportamento sistemático das partições atômicas de \vec{p} , a seguir será realizada a análise da expressão expandida da derivada do momento dipolar molecular quando a molécula em foco é diatômica, neutra e heteronuclear. Para uma molécula *ab*, orientada ao longo da direção Cartesiana *z*, de acordo à Fig. 2, a derivada $\partial p_z / \partial Z_b$ tem a forma da Eq. 15 onde cada um dos dois últimos elementos do somatório é expandido em dois termos, como se pode observar na Eq. 21.

$$\frac{\partial p_z}{\partial Z_b} = \left[q_b + \sum_j^2 Z_j \frac{\partial q_j}{\partial Z_b} + \sum_j^2 \frac{\partial m_{j,z}}{\partial Z_b} \right] = \left[q_b + Z_a \frac{\partial q_a}{\partial Z_b} + Z_b \frac{\partial q_b}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{a,z}}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{b,z}}{\partial Z_b} \right]$$
(21)



Figura 2: Orientação espacial adotada para a molécula diatômica *ab*. Os átomos *a* e *b* estão posicionados sobre a origem do sistema de coordenadas e na direção positiva do eixo Cartesiano *z*, respectivamente.

Considerando a molécula *ab* como neutra, a soma das cargas atômicas, $\sum q_j$, é igual a zero e, consequentemente, também é a sua derivada (Eq. 22).

$$\left[\frac{\partial q_a}{\partial Z_b} + \frac{\partial q_b}{\partial Z_b}\right] = 0 \tag{22}$$

Devido a este fato, é possível reduzir o número de variáveis presentes na Eq. 21. Substituindo a Eq. 22 na Eq. 21, obtém-se

$$\frac{\partial p_z}{\partial Z_b} = \left[q_b + Z_a \left(-\frac{\partial q_a}{\partial Z_b} \right) + Z_b \frac{\partial q_b}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{a,z}}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{b,z}}{\partial Z_b} \right]$$

$$= \left[q_b + R \frac{\partial q_b}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{a,z}}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{b,z}}{\partial Z_b} \right],$$
(23)

onde $R = Z_b - Z_a$ é a distância internuclear. O lado direito da Eq. 23 revela a dependência da derivada $\partial p_z / \partial Z_b$ com relação às partições atômicas. Nesta expressão há dois termos relacionados apenas à contribuição atômica de *b*: a carga atômica, $[q_b]$, e a variação de dipolo atômico, $\partial m_{b,z} / \partial Z_b$; um termo relacionado apenas à contribuição atômica de *a*: a variação de dipolo atômico, $\partial m_{a,z} / \partial Z_b$; e um último termo relacionado à distância internuclear, ponderada pela transferência de carga ao longo da molécula, $R(\partial q_b / \partial Z_b)$.

Este modelo mostra que a derivada do momento de dipolo molecular pode ser particionado em termos de contribuições atômicas individuais e termos de interação entre a transferência de carga ao longo da molécula e a distância internuclear.

2.2 Partições atômicas da intensidade no infravermelho

O mesmo tratamento descrito acima pode ser realizado em relação à intensidade no infravermelho da *i*-ésima banda fundamental, A_i . Entretanto, como A_i é diretamente proporcional ao quadrado de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ (Eq. 12), devemos avaliar o produto interno da derivada do vetor \vec{p} , o qual é igual a

$$\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \cdot \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} = \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i}\right)^2 = \left[\left(\frac{\partial p_x}{\partial Q_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial p_y}{\partial Q_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial p_z}{\partial Q_i}\right)^2\right],\tag{24}$$

e denota o quadrado do módulo da derivada do vetor \vec{p} . Em seguida, a primeira derivada da componente σ do momento dipolar molecular em relação à *i*-ésima coordenada normal, análoga a Eq. 14, é definida como

$$\frac{\partial p_{\sigma}}{\partial Q_{i}} = \left[\sum_{j}^{N} \left(q_{j} \frac{\partial \sigma_{j}}{\partial Q_{i}} + \sigma_{j} \frac{\partial q_{j}}{\partial Q_{i}} + \frac{\partial m_{j,\sigma}}{\partial Q_{i}} \right) \right] = \left[\sum_{j}^{N} \left\{ C(j,\sigma,i) + CF(j,\sigma,i) + DF(j,\sigma,i) \right\} \right], \quad (25)$$

onde [*C*], [*CF*] e [*DF*] são os termos do modelo CCFDF: carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, respectivamente. Cada termo CCFDF tem como parâmetros o átomo a qual se refere, *j*; a componente de dipolo molecular, σ ; e a *i*-ésima coordenada normal de vibração.

Por fim, substituindo as Eq. 24 e 25 na Eq. 12, obtém-se

$$A_{i} = \frac{N_{A}\pi}{3c^{2}} \left\{ \sum_{\sigma} \left[\sum_{j}^{N} C(j,\sigma,i) + CF(j,\sigma,i) + DF(j,\sigma,i) \right]^{2} \right\},$$
(26)

onde se pode expressar a intensidade no infravermelho como função das contribuições CCFDF.
De forma análoga à dedução feita para a derivada $\partial p_z / \partial Z_b$, a partir deste ponto é possível particionar a intensidade no infravermelho da *i*-ésima banda fundamental, definida na Eq. 26, em contribuições atômicas. Para tanto, é necessário expandir a expressão de A_i e, novamente, escolhemos fazê-lo quando o sistema é uma molécula diatômica, neutra e heteronuclear.

Como moléculas diatômicas apresentam apenas um modo normal de vibração, observa-se apenas uma banda fundamental no espectro infravermelho, A_1 . A intensidade no infravermelho para uma molécula ab, segundo a Eq. 26, pode ser expressa na forma

$$A_{1} = \left[\frac{N_{A}\pi}{3c^{2}}\left\{\sum_{\sigma}\left(\left[C(a,\sigma) + CF(a,\sigma) + DF(a,\sigma) + C(b,\sigma) + CF(b,\sigma) + DF(b,\sigma)\right]^{2}\right)\right\}\right], \quad (27)$$

onde o quadrado da soma de seis termos CCFDF (Eq. 27), para cada direção Cartesiana σ , resulta em seis termos quadráticos e quinze termos cruzados, totalizando vinte e um termos CCFDF distintos de segunda ordem (Eq. 28).

$$A_{1} = \left[\frac{N_{A}\pi}{3c^{2}} \Biggl\{ \sum_{\sigma} \left[C^{2}(a,\sigma) + CF^{2}(a,\sigma) + DF^{2}(a,\sigma) + C^{2}(b,\sigma) + CF^{2}(b,\sigma) + DF^{2}(b,\sigma) + 2C(a,\sigma)CF(a,\sigma) + 2C(a,\sigma)DF(a,\sigma) + 2C(a,\sigma)CF(b,\sigma) + 2CF(a,\sigma)DF(b,\sigma) + 2CF(a,\sigma)DF(b,\sigma) + 2CF(a,\sigma)CF(b,\sigma) + 2CF(a,\sigma)DF(b,\sigma) + 2DF(a,\sigma)C(b,\sigma) + 2DF(a,\sigma)CF(b,\sigma) + 2DF(a,\sigma)DF(b,\sigma) + 2CF(b,\sigma)DF(b,\sigma) + 2C(b,\sigma)DF(b,\sigma) + 2C(b,\sigma)DF(b,\sigma) + 2CF(b,\sigma)DF(b,\sigma) \right] \Biggr\}$$

$$= \frac{N_{A}\pi}{3c^{2}} \Biggl\{ \sum_{\sigma} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)} \omega \Biggr\} \Biggr]$$

$$(28)$$

É possível observar na Eq. 28 que há doze termos CCFDF distintos de segunda ordem que dependem apenas das contribuições de um único átomo, sendo seis deles referentes a a e os outros seis a b. Os termos cruzados tem uma análise mais complicada, uma vez que podem envolver quantidades físicas de dois núcleos diferentes o que torna difícil relacioná-los.

A Eq. 28, de forma a explicitar as contribuições atômicas, pode ser reescrita como

$$A_{1} = \left[\sum_{\sigma} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)} \frac{N_{A}\pi}{3c^{2}} \omega\right] = \left[\sum_{\sigma} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)} A_{1,\omega}^{j,k,\sigma}\right]$$

$$= \left[\sum_{\sigma} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)} A_{1,\omega}^{a,a,\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)} A_{1,\omega}^{b,b,\sigma} + \sum_{\sigma} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)} A_{1,\omega}^{a,b,\sigma}\right],$$
(29)

onde ω define os $\frac{3N}{2}(3N + 1)$ termos distintos do conjunto de termos CCFDF distintos de segunda ordem, { $TDSO(\omega, \sigma)$ }, sendo $j \in k$ os átomos parâmetros da função ω . Fica evidente na Eq. 29 a partição da intensidade no infravermelho da banda fundamental da molécula ab em termos que dependem apenas de a, apenas de b e termos cruzados de interação ab. As partições atômicas de A_i podem ser generalizadas para qualquer molécula segundo a Eq. 30. Os termos somatórios triplos do lado direito da Eq. 30 são as contribuições atômicas de j e a soma das interações jk, respectivamente.

$$A_{i} = \left[\sum_{\sigma}^{3} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)}^{\left[\frac{3N}{2}(3N+1)\right]} A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}\right] = \left[\sum_{\sigma}^{3} \sum_{j}^{N} \sum_{TDSO(\omega,\sigma)}^{6} A_{i,\omega}^{j,j,\sigma} + \sum_{\sigma}^{3} \sum_{j(30)$$

3. OBJETIVOS

O escopo inicial deste trabalho é investigar as propriedades moleculares obtidas através da QTAIM, no nível de teoria QCISD/6-311++G(d,p), comparando-as àquelas obtidas experimentalmente e diretamente através da função de onda, para um conjunto de nove moléculas diatômicas: CO, HF, HCI, HBr, LiH, LiF, LiCI, NaF e NaCI.

Em seguida, será investigado o comportamento sistemático das quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular e das intensidades no infravermelho para o conjunto de nove moléculas diatômicas, incluindo três moléculas triatômicas lineares: CO₂, CS₂ e OCS.

Por fim, utilizar-se-á o modelo de partição atômica para avaliar as intensidades no infravermelho das bandas fundamentais calculadas para os fluorocloroaldeídos: H₂CO, F₂CO, Cl₂CO e HFCO, atribuídas ao estiramento do grupo característico carbonil; e para a soma das intensidades de doze fluoroclorometanos: CH₄, CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, CF₄, CF₃Cl, CF₂Cl₂, CFCl₃, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃Cl.

4. CÁLCULOS

Em uma estação de trabalho *AMD 64 Opteron*, utilizou-se o *software* GAUSSIAN03²³ a fim de otimizar as geometrias moleculares e, a partir delas, calcular as componentes do momento de dipolo molecular e os APT para o conjunto de moléculas diatômicas: CO, HF, HCI, HBr, LiH, LiF, LiCI, NaF e NaCI. As palavras-chave *Nosymm e Density=Current* foram incluídas para prevenir a mudança de orientação da molécula pelo programa e para que a análise da população eletrônica fosse realizada através da matriz de densidade eletrônica, respectivamente. A orientação espacial molecular adotada para a realização dos cálculos neste trabalho é apresentada na Fig. 3.

$$\overset{x}{\uparrow} \\ a - b \longrightarrow z \qquad a - b - c \longrightarrow z \qquad a - b \overset{x}{\uparrow} \\ c - d \longrightarrow z \qquad b \overset{x}{\frown} \\ c = 0 \longrightarrow z$$

Figura 3: Orientação espacial adotada para o grupo de moléculas em estudo. Todas as moléculas foram orientadas sobre o plano *xz* de forma às moléculas lineares e o grupo carbonil situarem-se ao longo da direção Cartesiana *z*.

Nos cálculos descritos acima, empregaram-se trinta e dois níveis de teoria, sendo dois métodos de correlação eletrônica, MP2 e QCISD, para cada uma das dezesseis funções de base estudadas. Entre as funções de base estão doze bases de Pople: 6-31G; 6-31G(nd,np) n=1, 3; 6-311G; 6-311G(nd,np) n=1, 3; 6-311++G; 6-311++G(nd,np) n=1, 3; e quatro bases de Dunning: cc-pVDZ; cc-pVTZ; aug-cc-pVDZ; e aug-cc-pVTZ. Avaliando o invariante do tensor polar atômico [\bar{p}_b], calculado para as moléculas diatômicas em estudo e apresentado na Tabela 1, observa-se que os níveis de teoria QCISD/6-311++G(nd,np) n=1, 3; apresentam os menores erros rms associados, $\approx \pm 0,0185e$, e, portanto, os cálculos das propriedades QTAIM para o conjunto de moléculas em estudo foram realizados no nível QCISD/6-311++G(d,p), o qual requer o menor custo computacional entre aqueles com menores erros rms associados.

			rms/			
	-	CO	HF	HCI	HBr	10 ⁻² e
Experiment	al	-0,228	-0,382	-0,183	-0,114	-
Ref.	-	27	31	30	29	
6.310	MP2	-0,101	-0,391	-0,189	-0,105	6,22
0-31G	QCISD	-0,234	-0,376	-0,164	-0,084	6,28
	MP2	-0,120	-0,378	-0,206	-0,140	5,85
6-31G(0,p)	QCISD	-0,216	-0,370	-0,186	-0,123	5,19
6.21C(2d.2n)	MP2	-0,106	-0,354	-0,205	-0,120	6,17
6-31G(20,2p)	QCISD	-0,195	-0,349	-0,156	-0,104	4,86
	MP2	-0,131	-0,364	-0,187	-0,122	4,54
6-31G(30,3P)	QCISD	-0,220	-0,358	-0,171	-0,106	3,19
0.044.0	MP2	-0,091	-0,398	-0,204	-0,120	5,29
6-311G	QCISD	-0,223	-0,381	-0,179	-0,010	3,55
0.0440(1)	MP2	-0,111	-0,396	-0,215	-0,138	4,91
6-311G(0,p)	QCISD	-0,210	-0,388	-0,196	-0,120	2,92
	MP2	-0,111	-0,376	-0,208	-0,129	4,75
6-311G(20,2p)	QCISD	-0,203	-0,370	-0,191	-0,114	2,49
	MP2	-0,113	-0,352	-0,197	-0,122	4,59
6-311G(30,3p)	QCISD	-0,203	-0,348	-0,182	-0,108	2,44
0.011 + - 0	MP2	-0,107	-0,420	-0,199	-0,121	4,49
6-311++G	QCISD	-0,238	-0,401	-0,175	-0,101	2,21
0.044 + O(1 - 1)	MP2	-0,135	-0,422	-0,212	-0,139	3,87
6-311++G(d,p)	QCISD	-0,233	-0,411	-0,194	-0,121	1,87
	MP2	-0,134	-0,401	-0,206	-0,131	3,75
6-311++G(20,2p)	QCISD	-0,225	-0,393	-0,189	-0,116	1,82
6.211 + 0.024 2 m	MP2	-0,136	-0,389	-0,195	-0,124	3,61
6-311++G(30,3P)	QCISD	-0,225	-0,382	-0,180	-0,110	1,85
	MP2	-0,105	-0,391	-0,211	-0,138	6,21
cc-pvDZ	QCISD	-0,202	-0,382	-0,192	-0,118	4,88
	MP2	-0,122	-0,387	-0,204	-0,136	4,42
cc-pv12	QCISD	-0,216	-0,381	-0,189	-0,120	2,27
	MP2	-0,134	-0,385	-0,197	-0,128	3,79
aug-cc-pvDZ	QCISD	-0,225	-0,377	-0,181	-0,112	2,10
	MP2	-0,136	-0,387	-0,196	-0,129	3,75
aug-cc-pVTZ	QCISD	-0,228	-0,381	-0,182	-0,115	2,14

Tabela 1: Derivada média do momento dipolar, \bar{p}_b , e o erro rms associado a cada nível de teoria para as moléculas diatômicas em estudo.

Tabela 1, continuação

				$ar{p}_b/e$			rms /
	=	LiH	LiF	LiCl	NaF	NaCl	10 ⁻² e
Experiment	al	-0,656	-0,861	-0,820	-0,889	-0,844	-
Ref.	-	32	33	34	35	36	-
6.310	MP2	-0,616	-0,774	-0,779	-0,810	-0,808	6,22
0-3 IG	QCISD	-0,563	-0,761	-0,771	-0,784	-0,799	6,28
$6.21C(d_{1})$	MP2	-0,621	-0,773	-0,765	-0,824	-0,804	5,85
6-31G(u,p)	QCISD	-0,587	-0,770	-0,763	-0,814	-0,801	5,19
6 21C(2d 2n)	MP2	-0,630	-0,770	-0,760	-0,827	-0,801	6,17
6-31G(20,2p)	QCISD	-0,607	-0,773	-0,761	-0,829	-0,802	4,86
	MP2	-0,658	-0,812	-0,767	-0,851	-0,799	4,54
6-31G(30,3p)	QCISD	-0,640	-0,814	-0,767	-0,856	-0,800	3,19
0.2110	MP2	-0,649	-0,808	-0,828	-0,838	-0,860	5,29
0-311G	QCISD	-0,600	-0,801	-0,821	-0,823	-0,850	3,55
0.044O(1-)	MP2	-0,654	-0,798	-0,805	-0,845	-0,846	4,91
6-311G(d,p)	QCISD	-0,629	-0,798	-0,803	-0,843	-0,844	2,92
	MP2	-0,662	-0,803	-0,794	-0,849	-0,833	4,75
6-311G(20,2p)	QCISD	-0,643	-0,809	-0,795	-0,856	-0,835	2,49
C 244 C (24.2m)	MP2	-0,669	-0,812	-0,791	-0,858	-0,829	4,59
6-311G(30,3p)	QCISD	-0,652	-0,817	-0,791	-0,866	-0,830	2,44
0.044 + - 0	MP2	-0,655	-0,888	-0,820	-0,921	-0,856	4,49
0-311++G	QCISD	-0,607	-0,884	-0,814	-0,914	-0,850	2,21
C 244 \cup C (d =)	MP2	-0,662	-0,870	-0,797	-0,922	-0,846	3,87
6-311++G(d,p)	QCISD	-0,636	-0,869	-0,796	-0,922	-0,844	1,87
	MP2	-0,668	-0,866	-0,788	-0,925	-0,832	3,75
6-311++G(20,2p)	QCISD	-0,649	-0,868	-0,788	-0,929	-0,833	1,82
6.211 + C(2d.2n)	MP2	-0,671	-0,858	-0,786	-0,924	-0,827	3,61
6-311++G(30,3P)	QCISD	-0,654	-0,860	-0,786	-0,929	-0,827	1,85
	MP2	-0,638	-0,777	-0,752	-0,831	-0,790	6,21
cc-pvDZ	QCISD	-0,613	-0,776	-0,751	-0,827	-0,789	4,88
	MP2	-0,661	-0,822	-0,771	-0,885	-0,808	4,42
cc-pv12	QCISD	-0,640	-0,828	-0,775	-0,895	-0,812	2,27
	MP2	-0,665	-0,868	-0,789	-0,941	-0,838	3,79
aug-cc-pvDZ	QCISD	-0,647	-0,867	-0,789	-0,942	-0,838	2,10
	MP2	-0,671	-0,858	-0,785	-0,935	-0,829	3,75
aug-cc-pVTZ	QCISD	-0,652	-0,861	-0,787	-0,942	-0,831	2,14

Em seguida, utilizou-se o *software* PLACZEK²⁴, o qual coordena os *softwares* MORPHY98²⁵ e GAUSSIAN03, a fim de obter as propriedades QTAIM e as contribuições CCFDF das derivadas do momento dipolar molecular para todas as moléculas em estudo neste trabalho. É através do programa MORPHY98, o qual se utiliza das funções de onda moleculares obtidas pelo GAUSSIAN03, que foram calculadas as cargas e dipolos atômicos QTAIM nas geometrias de equilíbrio e distorcidas.

No total, o *software* PLACZEK realiza 6N + 1 ciclos de cálculos para cada molécula em estudo, sendo eles um referente à geometria de equilíbrio e duas vezes 3N referentes às distorções atômicas. De posse das propriedades atômicas QTAIM, o software PLACZEK realiza as operações aritméticas de derivação numérica, em relação ao deslocamento Cartesiano de cada átomo na molécula, para as cargas e dipolos atômicos, definidas nas Eq. 27 e 28, respectivamente,

$$\frac{\partial q_j}{\partial \sigma_k} = \left[\frac{q_j^{\sigma_{k'}+\delta} - q_j^{\sigma_{k'}-\delta}}{2\delta}\right]$$
(31)

$$\frac{\partial m_{j,\tau}}{\partial \sigma_k} = \left[\frac{m_{j,\tau}^{\sigma_k,+\delta} - m_{j,\tau}^{\sigma_k,-\delta}}{2\delta}\right]$$
(32)

sendo δ o deslocamento Cartesiano; $q_j^{\sigma_k,+\delta} \in q_j^{\sigma_k,-\delta}$ a carga atômica do átomo *j* quando, a partir da geometria de equilíbrio, o átomo *k* é deslocado $+\delta \in -\delta$ na direção Cartesiana σ , respectivamente; e $m_{j,\tau}^{\sigma_k,+\delta} \in m_{j,\tau}^{\sigma_k,-\delta}$ a componente τ do momento de dipolo atômico do átomo *j* quando, a partir da geometria de equilíbrio, o átomo *k* é deslocado $+\delta \in -\delta$ na direção Cartesiana σ , respectivamente. O deslocamento Cartesiano empregado neste trabalho foi de $\delta = 0,01$ Å. As quantidades definidas nas Eq. 27 e 28 são rotuladas transferência de carga e variação de dipolo atômico, respectivamente.

Para obtenção das partições atômicas das intensidades no infravermelho das bandas fundamentais, foi escrito um programa computacional em FORTRAN90 o qual importa uma matriz de transformação de coordenadas e os APT em termos CCFDF, criados como *output*

do programa PLACZEK, realiza as operações matriciais pertinentes e gera como *output* os termos dos somatórios expandidos generalizados na Eq. 26. O código fonte é apresentado no APÊNDICE.

Os cálculos dos fluoroclorometanos foram realizados em colaboração com o pesquisador Me. Arnaldo Filho Silva. O nível de teoria empregado foi o QCISD/cc-pVTZ e, como as somas das intensidades no infravermelho são independentes da orientação molecular adotada, não foi empregado a palavra-chave *Nosymm* para prevenção da reorientação molecular durante os cálculos do programa GAUSSIAN03.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Diatômicas

5.1.1 Diatômicas: avaliando a qualidade das funções de onda

Com o objetivo de avaliar a qualidade das funções de onda obtidas no nível QCISD/6-311++G(d,p), calculou-se a componente z do momento de dipolo molecular, sua derivada em relação à direção Cartesiana z e os invariantes dos APT, a partir da QTAIM e diretamente da função de onda, para o conjunto de moléculas diatômicas em estudo, a fim de compará-los aos seus respectivos valores experimentais, apresentados na Tabela 2.

A orientação das moléculas diatômicas adotada, onde o átomo mais eletronegativo está localizado na direção Cartesiana *z* positiva, segue a convenção que carga negativa localizada numa coordenada Cartesiana positiva tem contribuição negativa para o momento dipolar molecular²⁶.

A componente p_z calculada apresenta valores negativos para os haletos de hidrogênio e de metais alcalinos, indicando que a distribuição da nuvem eletrônica na molécula é tal que a densidade eletrônica é maior nas imediações do núcleo do átomo mais eletronegativo.

Pauling³⁷ interpreta a quantidade |p|/R como uma medida do caráter iônico em moléculas diatômicas neutras. Portanto, a observação de um valor muito elevado no módulo de \vec{p} em uma molécula diatômica, característica da acentuada separação de carga na molécula, é indício da predominância do caráter iônico na ligação química. Este comportamento é observado para o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, e o oposto para os haletos de hidrogênio e o monóxido de carbono. O pequeno valor positivo observado para o monóxido de carbono, $p_z(CO) \approx 0,1D$, indica predominância do caráter covalente na ligação química e, usando modelos simples, pode ser interpretado que a densidade eletrônica é maior nas imediações do núcleo do átomo de carbono.

Tabela 2. Componente *z* do momento dipolar molecular, p_z ; sua derivada em relação à direção Cartesiana *z*, $\partial p_z / \partial Z_b$; derivada média do momento dipolar, \bar{p}_b ; anisotropia atômica, β_b^2 ; e o quadrado da carga efetiva, χ_b^2 ; obtidas experimentalmente e calculadas no nível QCISD/6-311++G(d,p).

molécul	la	CO	HBr	HCI	HF	LiH	LiF	LiCl	NaF	NaCl
	b ¹	O*	Br*	Cl*	F*	H*	F*	Cl*	F*	Cl*
	QCISD ³	0,0870	-1,0506	-1,3288	-1,9521	-5,7929	-6,4935	-7,1577	-8,4939	-9,3274
m (D * ²	QTAIM ⁴	0,0706	-1,2804	-1,1704	-1,9553	-5,7769	-6,4907	-7,2179	-8,4929	-9,3353
p_z/D	Exp ⁵	0,122	0,8271	1,1086	1,8265	5,8836	6,3274	7,1289	8,1558	9,0012
	Ref.	27	29	30	31	32	33	34	35	36
	QCISD ³	-0,7302	-0,05380	-0,1474	-0,3459	-0,4010	-0,9003	-0,9132	-0,9682	-0,8951
∂p_z	QTAIM ⁶	-0,7204	-0,04966	-0,3471	-0,3506	-0,5217	-0,9169	-0,8823	-0,9678	-0,8866
$\frac{\partial z_b}{\partial z_b}$	Exp	-0,729	-0,100	-0,193	-0,317	-0,473	-0,908	-1,001	-0,910	-0,949
	Ref.	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	QCISD ³	-0,2327	-0,1209	-0,1937	-0,4114	-0,6364	-0,8694	-0,7960	-0,9218	-0,8440
$\overline{\mathbf{n}}$ /a	QTAIM ⁷	-0,2296	-0,1200	-0,2432	-0,4129	-0,6489	-0,8747	-0,7899	-0,9216	-0,8415
p_b/e	Exp	-0,229	-0,114	-0,185	-0,382	-0,670	-0,864	-0,823	-0,891	-0,846
	Ref.	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	QCISD ³	0,5568	0,0101	0,0048	0,0097	0,1247	0,0022	0,0309	0,0048	0,0059
$(0^2/2^2)$	QTAIM ⁸	0,5420	0,0111	0,0243	0,0087	0,0534	0,0040	0,0192	0,0048	0,0046
$(\boldsymbol{p}_{\bar{b}}/\boldsymbol{e})$	Exp	0,561	0,000	0,000	0,010	0,087	0,004	0,071	0,001	0,024
	Ref.	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	QCISD ³	0,1779	0,0169	0,0386	0,1714	0,4327	0,7563	0,6405	0,8508	0,7136
(x^2/a^2)	QTAIM ⁹	0,1732	0,0169	0,0645	0,1724	0,4684	0,7660	0,6282	0,8504	0,7092
$(\boldsymbol{\chi}_b/\boldsymbol{e}^{\perp})$	Exp	0,177	0,013	0,034	0,148	0,468	0,748	0,694	0,794	0,720
	Ref.	28	29	30	31	32	33	34	35	36

¹ o índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva. ² 1*D* = 0,393430307*ea*₀. ³ o rótulo QCISD referese à propriedade calculada diretamente da função de onda. ⁴ obtido através da Eq. 4. ⁵ o momento dipolar molecular experimental é o valor do módulo do vetor \vec{p} . ⁶ obtido através da Eq. 17. ⁷ obtido através da Eq. 6. ⁸ obtido através da Eq. 8. ⁹ obtido através da Eq. 9.

Neste trabalho, avaliamos a variação de \vec{p} através da derivada $\partial p_z/\partial Z_b$, a qual corresponde à inclinação da função linear do momento dipolar em relação ao estiramento da ligação química. Em suma, $\partial p_z/\partial Z_b$ expressa a variação da polarização molecular ao longo do eixo internuclear durante a vibração. Para todas as moléculas diatômicas em estudo, os

valores negativos de $\partial p_z/\partial Z_b$ indicam que a polaridade da molécula na geometria de equilíbrio tende a crescer durante o estiramento da ligação, exceto para o CO que se comporta de forma a invertê-la, e isto sugere como a densidade eletrônica tende a polarizarse em direção ao átomo mais eletronegativo durante a vibração molecular. Os valores absolutos máximos de $\partial p_z/\partial Z_b$ calculados são observados para o CO e os haletos de metais alcalinos, $\partial p_z/\partial Z_b \approx -0.9e$, enquanto para o hidreto de lítio e para os haletos de hidrogênio a variação é menos pronunciada, quase nula para o HBr, ∂p_z (HBr)/ $\partial Z_b \approx -0.05e$.

A anisotropia atômica é uma grandeza associada à covalência da ligação química²⁶. Para uma molécula diatômica em que a ligação é completamente iônica e as nuvens eletrônicas a cerca dos núcleos não são polarizáveis, a anisotropia atômica é nula, $\beta_j^2 = 0$. A anisotropia atômica calculada para os átomos no monóxido de carbono, $\beta_c^2 = \beta_o^2 \approx 0.5e^2$, é no mínimo mais que cinco vezes maior que os demais valores de β_j^2 calculados para o conjunto de moléculas diatômicas em estudo, em média $\beta_j^2 \approx 0.02e^2$, o que reforça a premissa da covalência da ligação CO.

De forma clássica²⁶, moléculas iônicas apresentam anisotropias atômicas muito pequenas, $\beta_j^2 < 0.1e^2$, e valores absolutos elevados para a derivada média do momento dipolar, \bar{p}_j . Entre os valores calculados, já era esperado que os haletos de metais alcalinos satisfizessem esta condição; por outro lado, na série dos haletos de hidrogênio se observada uma tendência crescente de ionicidade pelo aumento no valor absoluto de \bar{p}_j , $|\bar{p}_{Br}| < |\bar{p}_{Cl}| < |\bar{p}_F| \approx 0.4e$ e $\beta_j^2 < 0.03e^2$.

Os valores absolutos de \bar{p}_j e χ_j^2 são correlacionados positivamente à diferença de eletronegatividade³⁸ dos átomos numa molécula diatômica. Os valores absolutos máximos calculados para estas propriedades são observados para os haletos de metais alcalinos, onde a diferença de eletronegatividade entre os átomos é mais acentuada.

A partir deste ponto, pode-se concluir que as propriedades calculadas estão de acordo ao esperado para o conjunto de moléculas diatômicas em estudo. Analisando a concordância entre as propriedades moleculares calculadas e obtidas experimentalmente, apresentadas na Tabela 2 e na Figura 4, fica evidente o acordo quase exato entre os valores teóricos e experimentais para todas as propriedades em estudo. A baixa dissimilaridade entre as propriedades calculadas através da QTAIM e diretamente da função de onda mostra a eficácia da teoria de Bader na descrição de sistemas moleculares, já relatado previamente por nosso grupo de pesquisa⁹.





Fig. 4(c)





Figura 4: Acordo entre as propriedades calculadas diretamente através da função de onda, no nível QCISD/6-311++G(d,p); através da QTAIM; e obtidas experimentalmente, para a (a) componente z do momento dipolar molecular e (b) sua derivada, (c) a derivada média do momento dipolar, (d) a anisotropia atômica e (e) o quadrado da carga efetiva.

5.1.2 Diatômicas: partições atômicas da derivada do momento dipolar

Com o objetivo de avaliar o comportamento sistemático das quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada do momento dipolar, calculou-se as cargas e dipolos atômicos; as derivadas numéricas de transferência de carga e de variação de dipolo atômico; e a derivada do momento dipolar, a partir da QTAIM para as moléculas diatômicas em estudo, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Carga atômica, q_j ; dipolo atômico, $m_{j,z}$; transferência de carga, $\partial q_j / \partial Z_b$; variação de dipolo atômico, $\partial m_{j,z} / \partial Z_b$, derivada do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$ e distância internuclear otimizada, *R*; calculadas através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para o conjunto de moléculas diatômicas em estudo.

	j ¹	СО	HBr	HCI	HF	LiH	LiF	LiCI	NaF	NaCl
a./e	а	1,159	0,040	0,233	0,704	0,905	0,928	0,923	0,900	0,916
<i>Y</i> _j /C	b *	-1,159	-0,040	-0,233	-0,704	-0,905	-0,928	-0,923	-0,900	-0,916
m. lea.	а	1,661	0,061	0,134	0,127	0,003	0,012	-0,007	0,006	-0,018
m _{j,z} /cu ₀	b *	0,854	-0,370	-0,032	0,323	0,459	0,211	0,690	0,058	0,383
∂q_{j}	а	-0,619	0,257	0,132	-0,233	0,013	0,042	0,032	0,069	0,032
$\overline{\partial \mathbf{Z}_b}^{/eu_0}$	b *	0,619	-0,257	-0,132	0,233	-0,013	-0,042	-0,032	-0,069	-0,032
$\partial m_{j,z}$	а	-0,582	-0,061	-0,077	0,026	0,008	-0,048	-0,024	-0,040	-0,029
$\partial \mathbf{Z}_b$	b *	-0,304	0,738	0,283	-0,077	0,415	0,185	0,185	0,243	0,185
$\frac{\partial p_z}{\partial Z_b}/e$	-	-0,720	-0,050	-0,347	-0,351	-0,522	-0,917	-0,882	-0,968	-0,887
R/a_0	-	2,1410	2,6772	2,4194	1,7325	3,0327	2,9915	3,8186	3,7189	4,4844

¹ o índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva, onde *b* é o átomo mais eletronegativo da molécula.

A carga atômica q_j é uma medida da carga líquida confinada na bacia atômica de *j*. Entre os valores calculados para as moléculas diatômicas, observam-se valores negativos de carga atômica para os átomos mais eletronegativos de cada molécula, incluindo CO, o que sugere a doação da nuvem eletrônica do átomo mais eletropositivo ao mais eletronegativo, conforme o esperado. Os valores absolutos máximos de q_j são observados para o monóxido de carbono, o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, $q_b \approx -1,0e$, o que podemos correlacionar à diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados. Na série dos haletos de hidrogênio, observam-se valores absolutos de carga atômica que variam entre aproximadamente zero e dois terços da unidade de carga elementar, $q_{Br} \approx -0,04e$; $q_F \approx -0,7e$, sugerindo que há uma correlação negativa entre a carga atômica e a dissimilaridade entre os volumes atômicos, onde quanto mais densa é a nuvem eletrônica do halogênio maior é a doação da nuvem eletrônica do átomo de hidrogênio. A derivada numérica $\partial q_j/\partial z_b$ é chamada de transferência de carga, uma vez que indica qual a variação da carga líquida confinada na bacia atômica de *j* durante a vibração molecular. Entre os valores absolutos de $\partial q_j/\partial Z_b$ calculados, observam-se valores muito pequenos para o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, $|\partial q_j/\partial z_b| < 0.07ea_0^{-1}$, o que reforça a premissa da ligação iônica nestes compostos; um valor grande para o monóxido de carbono, $|\partial q_j/\partial z_b| \approx 0.6ea_0^{-1}$, o que vai de encontro à covalência da ligação CO; e valores intermediários para a série dos haletos de hidrogênio, $|\partial q_b/\partial z_b| \approx 0.2ea_0^{-1}$.

O sentido o qual a carga atômica é transferida também é um argumento importante na descrição da nuvem eletrônica durante a vibração molecular. Para o brometo e cloreto de hidrogênio, o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, a transferência de carga eletrônica se dá do átomo mais eletropositivo ao mais eletronegativo, entretanto, o comportamento oposto é observado para o monóxido de carbono e o fluoreto de hidrogênio.

A componente *z* do dipolo atômico, $m_{j,z}$, é uma medida da polarização na bacia atômica de *j* ao longo da direção Cartesiana *z*. Esta polarização é ocasionada pela distribuição assimétrica da nuvem eletrônica nos confins da bacia atômica, o que culmina na não coincidência das posições dos centroides de carga eletrônica e nuclear. Entre os valores calculados, vale a pena ressaltar que, para os haletos de metais alcalinos em estudo, os valores absolutos de $m_{Li,z}$ e $m_{Na,z}$ são quase nulos, $|m_{j,z}| \approx 0,01ea_0$, sugerindo que a nuvem eletrônica destes átomos nestes compostos é praticamente simétrica ao longo da direção Cartesiana *z*. Para o monóxido de carbono, é interessante ressaltar que os valores absolutos dos dipolos atômicos são os maiores entre os calculados, $m_{C,z} \approx 1,6ea_0$; $m_{0,z} \approx 0,8ea_0$ e, de acordo à Eq. 4, seus grandes valores modulares e sinais algébricos positivos determinam o valor atípico observado para o momento dipolar molecular.

A derivada numérica $\partial m_{j,z}/\partial Z_b$ é chamada de variação de dipolo atômico e indica a mudança da polarização na bacia atômica de *j* ao longo da direção Cartesiana *z* durante a vibração molecular. Entre os valores calculados, vale a pena ressaltar que, para as moléculas diatômicas com exceção do monóxido de carbono, o dipolo atômico dos átomos mais eletropositivos praticamente não se altera durante a vibração molecular, $|\partial m_{a,z}/\partial z_b| \approx 0,04ea_0/a_0$.

Na Fig. 5 estão simbolizados os termos CCFDF de carga, transferência de carga e variação de dipolo atômico para as moléculas diatômicas em estudo. Em geral, o sentido da transferência de carga é contrário ao sentido da variação dos dipolos atômicos, com exceção do CO e LiH. Isto sugere que, embora haja transferência de carga elétrica do átomo mais eletropositivo ao mais eletronegativo, a nuvem eletrônica tende a se alocar nas imediações da região internuclear do núcleo mais eletronegativo durante o estiramento da ligação química.

+0,04 -0,04	+0,23 -0,23	+0,70 -0,70
H-Br->	HCI>	H−−−F −►
δ+ δ–	δ+ δ–	δ- δ+
(+-) (-+)	(+ -)	(-+)
+1.16 -1.16	+0,90 -0,90	+0,93 -0,93
	li—H →	LiF>
<u> </u>	<u> </u>	δ+ δ–
(+ -) (+ -)		(+ -) $(- +)$
))
+0.92 -0.92	+0.90 -0.90	+0.92 -0.92
δ+ δ–	δ+ δ-	δ+ δ-
$(\cdot -) (-)$	\leftarrow - \leftarrow	(-)

Figura 5: Carga, transferência de carga e variação de dipolo atômico durante a vibração molecular, simbolizados como números fracionários, carga parcial e magnete elíptico, respectivamente. O sinal que acompanha o símbolo δ indica o sinal da transferência de carga atômica. A orientação do magnete elíptico segue a convenção que variação positiva de dipolo atômico aponta o polo positivo do magnete na direção Cartesiana positiva, enquanto variação negativa de dipolo atômico aponta o polo negativo do magnete na direção Cartesiana positiva. As setas indicam o sentido do deslocamento Cartesiano dos átomos situados nos sítios *b* durante a vibração molecular. A fim de analisar o comportamento sistemático das quantidades relacionadas às partições atômicas, é apresentado na Fig. 6 o gráfico de barras dos termos relacionados às contribuições atômicas e às interações de dois núcleos, para a derivada $\partial p_z / \partial Z_b$ das moléculas diatômicas em estudo, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Derivada da componente *z* do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$, e os termos relacionados às suas partições atômicas, calculadas através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para as moléculas diatômicas em estudo.

molécula	$b^{\star 1}$	$\frac{\partial p_z}{\partial Z_h}/e$	$rac{\partial m_{a,z}}{\partial \mathrm{Z}_b}/e$	$\left(q_b + \frac{\partial m_{b,Z}}{\partial \mathbf{Z}_b}\right)/e$	$R \frac{\partial q_b}{\partial Z_b} / e$
		U	apenas a	apenas b*	interação ab
CO	O*	-0,7204	-0,5821	-1,463	1,325
HBr	Br*	-0,04966	-0,06086	0,6984	-0,6872
HCI	CI*	-0,3471	-0,07673	0,0497	-0,3201
HF	F*	-0,3506	0,02646	-0,7803	0,4033
LiH	Н*	-0,5217	0,4154	-0,8970	-0,04012
LiF	F*	-0,9169	-0,04763	-0,7427	-0,1266
LiCl	CI*	-0,8823	-0,02381	-0,7373	-0,1212
NaF	F*	-0,9678	-0,03969	-0,6723	-0,2558
NaCl	CI*	-0,8866	-0,02911	-0,7151	-0,1424

¹ o índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana z positiva.



Figura 6: Gráfico de barras das quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular, para as moléculas diatômicas em estudo. O índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva.

Devido à forma como foram orientadas as moléculas diatômicas, o termo de interação é proporcional à transferência de carga do átomo mais eletropositivo em direção ao mais eletronegativo, o que sugere como se polariza a nuvem eletrônica ao longo da molécula durante a vibração. Na Tabela 4 e Fig.6, observa-se que, durante o estiramento da ligação química, há transferência de carga eletrônica dos átomos mais eletropositivos aos átomos mais eletronegativos, *interação ab* < -0,04e, com exceção do monóxido de carbono e do fluoreto de hidrogênio, onde a transferência de carga eletrônica se dá no sentido oposto, *interação ab* > 0,4e. De forma clássica, moléculas diatômicas iônicas possuem valores absolutos pequenos para a transferência de carga, e consequentemente para o termo de interação, como observado para o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, |interação ab| < 0,3e, enquanto o comportamento oposto é observado para o monóxido de carbono, *interação ab* $\approx 1,3e$, devido ao caráter covalente da ligação CO. Para as moléculas diatômicas em estudo, é possível observar, na Fig. 6, três padrões distintos para as quantidades referentes às partições atômicas da derivada $\partial p_z / \partial Z_b$:

(1) para o monóxido de carbono, observa-se um valor absoluto grande para a derivada $\partial p_z/\partial Z_b$, $\partial p_z/\partial Z_b \approx -0.7e$, onde todos os termos de suas partições atômicas são bastante pronunciados e, sendo interessante destacar, os valores da contribuição atômica de *b* e do termo de interação possuem módulo aproximadamente duas vezes maior que o de $\partial p_z/\partial Z_b$, $|apenas b^*| \approx |interação ab| \approx 1.4e$, entretanto, são de sinais algébricos opostos e sua soma aproximadamente não contribui para o valor da derivada $\partial p_z/\partial Z_b$;

(2) para a série dos haletos de hidrogênio, observam-se valores absolutos pequenos para a derivada $\partial p_z / \partial Z_b$, $\partial p_z / \partial Z_b < -0.4e$, resultado da diferença entre os valores absolutos das contribuições atômicas de *b* e dos termos de interação, os quais são correlacionados negativamente, uma vez que os valores absolutos das contribuições atômicas de *a* são aproximadamente nulos, $|apenas a| \approx 0.05e$;

(3) para o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, observam-se valores absolutos grandes para a derivada $\partial p_z/\partial Z_b$, $|\partial p_z/\partial Z_b| > 0,5e$, resultado de grandes valores absolutos das contribuições atômicas de *b*, $|apenas b^*| > 0,6e$; contribuições atômicas de *a* quase nulas, $|apenas a| \approx 0,05e$, exceto para o hidreto de lítio; e valores absolutos pequenos para todos os termos de interação, $|interação ab| \approx 0,1e$.

5.2 Triatômicas: partições atômicas da derivada do momento dipolar

O modelo QTAIM/CCFDF define a derivada do momento dipolar molecular $\partial p_z / \partial Z_b$ como uma função das cargas, suas transferências na molécula e variações dos dipolos atômicos, apresentada na Eq. 14. Análoga à dedução realizada sobre as partições atômicas da derivada do momento dipolar de uma molécula diatômica, Eq. 23, é possível definir a derivada $\partial p_z / \partial Z_b$ para uma molécula triatômica linear *abc*, orientada sobre a direção Cartesiana *z* de acordo à Fig. 3, culminando na expressão apresentada na Eq. 33,

$$\frac{\partial p_z}{\partial Z_b} = \left[q_b - R_{ab} \frac{\partial q_a}{\partial Z_b} + R_{bc} \frac{\partial q_c}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{a,z}}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{b,z}}{\partial Z_b} + \frac{\partial m_{c,z}}{\partial Z_b} \right], \tag{33}$$

onde R_{jk} é a distância internuclear entre os átomos $j \in k$. Os termos presentes no lado direito da Eq. 33 evidenciam a dependência da derivada do momento dipolar em relação às contribuições atômicas de a, b, c e às interações de dois núcleos.

A derivada do momento dipolar $\partial p_z/\partial Z_b$ quantifica a mudança da polarização molecular ao longo da direção Cartesiana *z* quando o átomo *b* vibra ao longo da mesma. Entre os valores calculados, todas as moléculas diatômicas em estudo apresentam valores negativos, Tabelas 3 e 4, enquanto o comportamento contrário é observado para as moléculas triatômicas lineares, Tabelas 5 e 6.

A fim de analisar o comportamento sistemático das quantidades relacionadas às partições atômicas, é apresentado na Fig. 7 o gráfico de barras dos termos relacionados às contribuições atômicas e à soma das interações de dois núcleos, para a derivada $\partial p_z / \partial Z_b$ das moléculas triatômicas lineares em estudo, apresentados na Tabela 6.

Tabela 5. Derivada da componente *z* do momento dipolar molecular, $\partial p_z/\partial Z_b$; carga atômica do carbono, q_b ; distâncias internucleares otimizadas, R_{jk} ; transferências de carga, $\partial q_j/\partial Z_b$; e variações de dipolo atômico, $\partial m_{j,z}/\partial Z_b$; calculadas através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para as moléculas triatômicas em estudo.

molécula	sítio c ¹	$rac{\partial p_z}{\partial \mathbf{Z}_b}/e$	q _b /e	R_{ab}/a_0	$\frac{\partial q_a}{\partial Z_b} / e a_0^{-1}$	R_{bc}/a_0	$\frac{\partial q_c}{\partial Z_b} \\ /ea_0^{-1}$	$rac{\partial m_{a,z}}{\partial \mathbf{Z}_b}/e$	$rac{\partial m_{b,z}}{\partial \mathbf{Z}_b}/e$	$rac{\partial m_{c,z}}{\partial \mathbf{Z}_b}/e$
000	0*	2,558	2,242	2,196	0,6892	2,196	-0,6892	0,9287	1,487	0,9287
SCO	0*	2,789	0,5594	2,948	-1,598	2,192	-0,6350	-1,574	-0,3360	0,8202
SCS	S*	2,922	-1,248	2,937	-1,553	2,937	1,553	-1,468	-2,016	-1,468

¹ o índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana z positiva.

Tabela 6. Derivada da componente *z* do momento dipolar molecular, $\partial p_z / \partial Z_b$; e os termos relacionados às suas partições atômicas, calculados através da QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p), para as moléculas triatômicas em estudo.

molécula j ¹	$\frac{\partial p_z}{\partial Z_i}/e$	$rac{\partial m_{a,z}}{\partial \mathrm{Z}_{j}}$	$\left(q_j + \frac{\partial m_{b,Z}}{\partial \mathbf{Z}_j}\right)$	$rac{\partial m_{c,z}}{\partial \mathrm{Z}_j}$	$\left(-R_{ab}\frac{\partial q_a}{\partial Z_j}+R_{bc}\frac{\partial q_c}{\partial Z_j}\right)$	
			apenas a	apenas b	apenas c*	soma das interações <i>jk</i>
000	С	2,558	0,9287	3,729	0,9287	-3,028
SCO	С	2,789	-1,574	0,2234	0,8202	3,319
SCS	С	2,922	-1,468	-3,264	-1,468	9,122

¹ o índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana z positiva.

Para as moléculas triatômicas lineares em estudo, os óxidossulfetos de carbono, é possível observar nas Tabelas 5 e 6 e na Fig. 7 que os valores absolutos calculados para a derivada $\partial p_z/\partial Z_b$ são mais que duas vezes maiores que a carga elementar e tem pequenos aumentos à medida que cresce a média de eletronegatividade dos substituintes da molécula. Em relação às quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada $\partial p_z/\partial Z_b$, é possível observar que os valores absolutos das contribuições dos átomos terminais são intermediários, $0,8e < |apenas a ou c^*| < 1,6e$, e de sinais algébricos opostos, positivo e negativo para os substituintes O e S, respectivamente. Quanto à contribuição atômica de *b*, sendo *b* o átomo de carbono comum aos três compostos, observa-se que a bacia atômica do carbono passa de uma condição catiônica no CO₂ para aniônica no CS₂, Tabela 5, e há uma correlação negativa em relação ao valor do somatório dos termos de interação.



Figura 7: Gráfico de barras das quantidades relacionadas às partições atômicas da derivada do momento dipolar molecular, para as moléculas triatômicas lineares em estudo. O índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana *z* positiva.

Para as moléculas triatômicas, o somatório dos termos de interação indica, durante a vibração do átomo de carbono, qual a transferência líquida de carga atômica entre as extremidades da molécula, sendo seu valor absoluto proporcional à intensidade da transferência de carga. Em outras palavras, quando o átomo de carbono vibra ao longo do eixo molecular no sentido positivo da direção Cartesiana *z*, o sinal algébrico oposto do termo somatório de interação indica para qual sentido da direção Cartesiana *z* a nuvem eletrônica flui mais intensamente. Para o dióxido de carbono, observa-se que a nuvem eletrônica tende a polarizar-se no mesmo sentido de vibração do átomo de carbono, enquanto o comportamento contrário é observado para o oxissulfeto e o dissulfeto de carbono.

5.3 Partições atômicas das intensidades no infravermelho

5.3.1 Diatômicas, triatômicas e fluorocloroaldeídos

De forma a complementar a análise do modelo de partição atômica realizada, foram calculadas as contribuições atômicas de *j* e a soma das interações *jk* para as intensidades no infravermelho das bandas fundamentais, para todas as moléculas em estudo, apresentadas na Tabela 7 e Figura 8 como somatórios dos modos normais de vibração e gráfico de barras destas quantidades, respectivamente. A soma das intensidades é um procedimento rotineiro no estudo destas quantidades e é relacionada à soma do quadrado das cargas efetivas de *j*, χ_j^2 , através da regra G de soma³⁹.

Para as moléculas diatômicas em estudo contendo hidrogênio, observa-se na Tabela 7 que a contribuição atômica do hidrogênio é responsável por mais que dois terços da soma das intensidades da molécula, sugerindo que a descrição do comportamento sistemático desta propriedade pelo fator mecânico, o qual relaciona a pequena massa do hidrogênio a uma grande frequência na vibração molecular, é predominante.

Conforme já mencionado neste texto, os valores absolutos das derivadas $\partial p_z/\partial Z_b$ variam conforme do tipo de molécula em estudo. Para o monóxido de carbono, o hidreto de lítio e os haletos de metais alcalinos, os valores absolutos de $\partial p_z/\partial Z_b$ são grandes, $|\partial p_z/\partial Z_b| > 0.4e$, e poucos dissimilares entre si, $|\partial p_z/\partial Z_b| \approx 0.9e$; enquanto são intermediários para a série dos haletos de hidrogênio, $|\partial p_z/\partial Z_b| \approx 0.2e$. Entretanto, analisando as intensidades no infravermelho, observa-se um comportamento sistemático associado a uma correlação negativa entre a intensidade no infravermelho de uma molécula diatômica e sua massa reduzida, vistas nas séries do HBr ao LiH e do LiH ao NaCl na Fig. 8(a), o que, novamente, sugere a importância do fator mecânico relacionado às massas dos átomos na molécula em relação ao valor observado de A_i .

Tabela 7. Somatório das intensidades no infravermelho, $\sum A_i$; contribuições atômicas de j, $\sum \sum A_{i,\omega}^{j,j,\sigma}$; e soma das interações jk, $\sum \sum A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}$; calculadas para as moléculas em estudo através do modelo de partição atômica, definidas na Eq. 26 no nível QCISD/6-311++G(d,p), em $km \ mol^{-1}$.

molécula	A ₁	$\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{a,a,\sigma}_{1,\omega}$	$\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{b,b,\sigma}_{1,\omega}$	$\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{a,b,\sigma}_{1,\omega}$
СО	75,99	24,45	13,78	36,73
HBr	2,329	2,271	0,0003620	0,05735
HCI	21,54	20,36	0,01681	1,170
HF	123,2	111,1	0,3126	11,79
LiH	193,8	3,016	148,5	42,33
LiF	157,3	83,91	11,45	61,99
LiCl	135,3	94,06	3,734	37,48
NaF	87,66	17,95	26,27	43,43
NaCl	55,80	20,32	8,772	26,70
	$\sum_i A_i$	$\sum_{i}\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{a,a,\sigma}_{i,\omega}$	$\sum_{i}\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{b,b,\sigma}_{i,\omega}$	$\sum_{i}\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{c,c,\sigma}_{i,\omega}$
000	798,7	64,76	422,3	64,76
SCO	876,1	13,98	514,8	146,8
SCS	827,7	37,57	586,8	37,57
	$A_{(\nu c=0)}^{1}$	$\sum_{\sigma} \sum_{\omega} A^{\mathcal{C},\mathcal{C},\sigma}_{(\nu\mathcal{C}=0),\omega}$	$\sum_{\sigma} \sum_{\omega} A^{0,0,\sigma}_{(v\mathcal{C}=0),\omega}$	$\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A^{\mathcal{C},\mathcal{O},\sigma}_{(\nu\mathcal{C}=\mathcal{O}),\omega}$
H ₂ CO	98,82	46,79	16,06	54,82
HFCO	299,6	151,9	23,42	117,8
F₂CO	483,5	282,3	19,74	149,3
Cl ₂ CO	355,9	156,7	39,91	158,2

¹ intensidade no infravermelho da banda fundamental referente ao estiramento do grupo característico, v(C = 0).

Para os óxissulfetos de carbono, a premissa da correlação entre a soma das intensidades no infravermelho e a massa reduzida do sistema falha na previsão do comportamento sistemático da soma das intensidades, Tabela 7 e Fig. 8(b). Este fato nos leva a crer que outros parâmetros moleculares, e.g. a polarização da nuvem eletrônica durante a vibração, tenham parcelas de contribuição não negligenciáveis na descrição da

intensidade no infravermelho das bandas fundamentais, uma vez que apenas a massa do sistema não é suficiente para descrever o comportamento sistemático da soma das intensidades no infravermelho nesta série de moléculas.

Na série dos fluorocloroaldeídos em estudo, as intensidades no infravermelho calculadas para a banda fundamental relacionada ao estiramento da ligação CO, $A_{(\nu C=0)}$, são correlacionadas positivamente à média de eletronegatividade dos substituintes na molécula⁴⁰, e, segundo às partições atômicas para estes compostos, o valor da intensidade é regido pelas contribuições dos átomos de carbono, de oxigênio e da soma das interações CO, uma vez que a soma destas quantidades é superior a 90% do valor da banda, Tabela 7 e Fig. 8(c).

Com relação às contribuições atômicas do átomo de carbono, nas moléculas apresentadas e que o contém, vale a pena ressaltar que o valor da contribuição é correlacionado positivamente à média de eletronegatividade dos substituintes na molécula, observado para a intensidade da banda característica dos fluorocloroaldeídos em estudo, entretanto, o comportamento oposto é observado para a soma das intensidades na série dos oxissulfetos de carbono.







Fig. 8(b)





Figura 8: Gráfico de barras das quantidades relacionadas às partições atômicas da soma das intensidades no infravermelho das bandas fundamentais para as moléculas (a) diatômicas, (b) triatômicas lineares, (c) do modo vibracional relacionado ao estiramento do grupo carbonílico dos fluorocloroaldeídos em estudo. O índice * refere-se ao átomo localizado na direção Cartesiana z positiva.

5.3.2 Fluoroclorometanos

Com o objetivo de avaliar o comportamento sistemático das partições atômicas dos metanos halossubstituídos, calculou-se a soma das intensidades no infravermelho, as contribuições atômicas e as interações de dois núcleos para a série dos fluoroclorometanos em estudo, apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Barros Neto & Bruns⁴² propuseram um modelo de eletronegatividade para a carga efetiva dos átomos nos metanos halossubstituídos. Neste modelo, a carga efetiva é considerada constante para um dado substituinte e é correlacionada linearmente ao seu valor de eletronegatividade. Para o átomo de carbono, a carga efetiva é linearmente correlacionada à média de eletronegatividade de seus substituintes.

A soma das intensidades é relacionada às cargas efetivas dos átomos pela regra da soma G³⁹

$$\sum_{i} A_{i} = \left[2924,7 \sum_{j=1}^{N} \frac{\chi_{j}^{2}}{m_{j}} \right],$$
(34)

onde m_j é a massa atômica de *j*, em unidades atômicas. Mantendo a contribuição do carbono à parte dos demais substituintes, Barros Neto & Bruns expressaram, segundo o modelo de eletronegatividade, a soma das intensidades como

$$\sum_{i} A_{i} = \left[\sum_{i} A_{i,carbono} + \sum_{\alpha} \sum_{i} A_{i,\alpha}\right] = \left[\left\{2924,7 \frac{(-2,652+0,390\bar{E}_{\alpha})^{2}}{m_{carbono}}\right\} + \left\{2924,7 \sum_{\alpha} \frac{(-0,674+0,105E_{\alpha})^{2}}{m_{\alpha}}\right\}\right];$$
(35)

45

$$\bar{E}_{\alpha} = \left[\frac{1}{4}\sum_{\alpha} E_{\alpha}\right];\tag{36}$$

onde $A_{i,j}$ é a contribuição do átomo *j* à intensidade no infravermelho da *i*-ésima banda fundamental, em $km \ mol^{-1}$; $E_{\alpha} \in \overline{E}_{\alpha}$ são os valores de eletronegatividade do substituinte α e a média de eletronegatividade dos substituintes em uma dada molécula, respectivamente. A soma $\sum_{i} (A_{i,j})$ corresponde à contribuição do átomo *j* à soma das intensidades e, caso *j* seja um substituinte, terá o rótulo de contribuição do substituinte.

Para os fluoroclorometanos, quando comparamos os valores calculados e obtidos experimentalmente, observa-se uma correlação quadrática entre a soma das intensidades e a média de eletronegatividade dos substituintes (Tabela 8 e Fig. 9). Para os valores obtidos através dos modelos de partições atômicas e de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns, os erros rms dos desvios absolutos são iguais a $\pm 80,61 \ km \ mol^{-1}$ e $\pm 94,20 \ km \ mol^{-1}$, respectivamente; e os erros rms dos desvios relativos percentuais iguais a $\pm 16,1 \ \%$ e $\pm 14,3 \ \%$, respectivamente. Embora o erro rms absoluto associado ao modelo de partições atômicas seja menor, os erros rms relativos indicam que o modelo de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns é mais exato, uma vez que a magnitude dos desvios em relação à magnitude da soma das intensidades é um argumento não negligenciável nesta comparação.

Tabela 8. Média de eletronegatividade dos substituintes, \overline{E}_{α} ; soma das intensidades no infravermelho das bandas fundamentais, $\sum_{i} A_{i}$; e contribuição do átomo de carbono à soma das intensidades, $\sum_{i} A_{carbono}$; para os fluoroclorometanos em estudo. Os valores entre parênteses são os erros relativos percentuais em relação aos respectivos valores experimentais.

molécula		$\sum_{i} A_i / km mo$	<i>l</i> ⁻¹	${\bar E}_{\alpha}{}^{a}$	$\sum_{i} A_{carbono}$	/km mol ⁻¹
-	Exp ^b	este trabalho ^c	Barros Neto ^d		este trabalho ^c	Barros Neto ^d
CH ₄	104,0 ^e	99,80 (-4,0%)	77,50 (-25,5%)	7,170	0,02698	5,1
CH₃F	207,5	208,5 (+0,5%)	194,0 (-6,5%)	8,423	54,51	97,9
CH_2F_2	433,5 ^f	464,6 (+7,2%)	449,6 (+3,7%)	9,675	220,9	307,1
CHF_3	756,3 ⁹	820,1 (+8,4%)	813,4 (+7,6%)	10,93	517,4	632,8
CF_4	1342,8	1237,8 (-7,8%)	1299,2 (-3,2%)	12,18	889,1	1073,8
CF₃CI	1271,2	1098,5 (-13,6%)	987,9 (-22,3%)	11,48	796,7	811,0
CF_2CI_2	819,4	892,3 (+8,9%)	715,1 (-12,7%)	10,78	658,2	586,5
CFCl₃	535,7	649,9 (+21,3%)	478,5 (-10,7%)	10,08	493,4	398,3
CCI ₄	322,2	412,5 (+28,0%)	278,3 (-13,6%)	9,380	310,8	246,4
CHCl ₃	253,9 ^h	317,0 (+24,9%)	194,5 (-23,4%)	8,828	235,7	153,1
CH_2CI_2	143,1	182,3 (+27,4%)	125,5 (-12,3%)	8,275	117,4	81,1
CH₃CI	81,50	87,11 (+6,9%)	85,2 (+4,5%)	7,723	26,78	31,6
rms ⁱ	-	± 80,61(±16,1%)	±94,20(±14,3%)	-	-	-

^a $\bar{E}_{\alpha} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} E_{\alpha}$, $E_{H} = 7,17$, $E_{F} = 12,18$, $E_{Cl} = 9,38$, valores de Mulliken-Jaffé. ^b referência 41, exceto onde indicado. ^c modelo de partições atômicas, calculadas no nível QTAIM/QCISD/cc-pVTZ. ^d modelo de eletronegatividade, referência 42 ^e referência 43. ^f referência 44. ^g referência 45. ^h referência 46. ⁱ raiz quadrada do desvio quadrático médio.



Figura 9: Soma das intensidades no infravermelho obtidas experimentalmente e pelos modelos de partições atômicas e de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns versus a média de eletronegatividade dos substituintes, para os fluoroclorometanos em estudo.



Figura 10: Contribuições atômicas dos carbonos obtidas pelos modelos de partições atômicas e de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns versus a média de eletronegatividade dos substituintes, para os fluoroclorometanos em estudo.

Em relação à contribuição do átomo de carbono à soma das intensidades (Tabela 8 e Fig. 10), uma nova correlação quadrática é observada entre os valores das contribuições atômicas e a média de eletronegatividade dos substituintes na molécula. Quando avaliamos a média de eletronegatividade dos substituintes, as contribuições dos carbonos obtidas pelo modelo de partições atômicas não apresentam desvios sistemáticos em relação ao modelo de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns. Entretanto, quando avaliamos o número de substituintes, os cinco fluoroclorometanos em estudo contendo de dois a quatro átomos de cloro apresentam valores de partições atômicas para o carbono que superestimam os valores previstos pelo modelo de Barros Neto & Bruns, enquanto o comportamento oposto é observado para os demais sete fluoroclorometanos em estudo.

Em relação às contribuições atômicas para a soma das intensidades no infravermelho, segundo o modelo de partições atômicas, observa-se que a predominância da contribuição dos hidrogênios, observado para as moléculas diatômicas que o contém, é ausente na série dos fluoroclorometanos e que o maior valor absoluto médio corresponde às contribuições dos átomos de flúor, com média de $35,33 (\pm 11,61) \ km \ mol^{-1}$ variando de $18,62 \ km \ mol^{-1}$ no CH₃F a $51,49 \ km \ mol^{-1}$ no CFCl₃, e, no conjunto de moléculas em estudo, subestimaram o valor constante previsto pelo modelo de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns, o qual é de $56,35 \ km \ mol^{-1}$ (Tabela 9).

Em relação às interações de dois núcleos, exclusivas do modelo de partições atômicas, observa-se que a média das interações carbono-flúor é a mais acentuada, $64,86 (\pm 11,74) km mol^{-1}$, sendo este valor superior ao maior valor das contribuições atômicas dos átomos de flúor, $51,49 km mol^{-1}$ no CFCl₃. Para as interações de dois núcleos envolvendo o átomo de carbono e um substituinte, todos os valores das interações, e consequentemente suas médias, apresentam efeito sinérgico ao aumento da soma das intensidades no infravermelho, entretanto, as médias das interações de dois núcleos envolvendo dois substituintes apresentam efeitos antagônicos ao aumento da soma das intensidades, exceto a interação entre hidrogênios substituintes.

Tabela 9. Média aritmética das contribuições atômicas e de interação de dois núcleos, $\sum \sum A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}$, referentes às partições atômicas da soma das intensidades; e a contribuição dos substituintes à soma das intensidades, $\sum A_{i,j}$, referente ao modelo de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns; em $km \ mol^{-1}$, para os fluoroclorometanos em estudo. Os valores em parênteses são os desvios padrão associados às médias obtidas para cada tipo de partição.

j, k ¹	$\sum_{i}\sum_{\sigma}\sum_{\omega}A_{i,\omega}^{j,k,\sigma}$	$\sum_i A_{i,j}$
	este trabalho	Barros Neto & Bruns
Н	16,88 (±5,338) ²	18,10
F	35,33 (±11,61) ²	56,35
CI	6,444 (±3,845) ²	7,980
C,H	2,983 (±3,450) ²	-
C,F	64,86 (±11,74) ²	-
C,CI	21,80 (±4,243) ²	-
H,H'	2,171 (±0,9755) ³	-
H,F	-0,7277 (±0,2172) ⁴	-
H,CI	-1,321 (±0,1419) ⁴	-
F,F'	-9,898 (±4,897) ³	-
F,CI	-6,347 (±0,9052) ⁴	-
CI,CI'	-2,246 (±2,480) ³	-

¹ se k é igual a j, o índice k é omitido. ² desvio padrão com quinze graus de liberdade. ³ desvio padrão com treze graus de liberdade. 4 desvio padrão com nove graus de liberdade.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigou-se o comportamento sistemático da derivada do momento dipolar molecular e das intensidades no infravermelho das bandas fundamentais, obtidas através da QTAIM. Para a derivada do momento dipolar molecular, empregaram-se doze moléculas: nove diatômicas e três triatômicas lineares. Para as intensidades no infravermelho, empregaram-se vinte e oito moléculas: nove diatômicas, três triatômicas, quatro moléculas carboniladas da série dos fluorocloroaldeídos e doze moléculas da série dos fluoroclorometanos.

Para o conjunto de nove moléculas diatômicas, os valores calculados para as derivadas médias do momento dipolar foram utilizados para avaliar a qualidade das funções de onda calculadas em trinta e dois níveis de teoria. Por apresentar o menor erro rms associado quando comparado aos valores experimentais aliado ao menor custo computacional, $rms = \pm 0,0187e$, conduziu-se os cálculos das propriedades QTAIM no nível QCISD/6-311++G(d,p).

Comparando os valores calculados àqueles obtidos experimentalmente para a derivada do momento dipolar e três invariantes do APT: a derivada média do momento dipolar, a anisotropia atômica e o quadrado da carga efetiva; ratificou-se a qualidade das funções de onda obtidas no nível QCISD/6-311++G(d,p), e concluiu-se que, devido à baixa dissimilaridade quando comparadas às propriedades calculadas diretamente da função de onda, as propriedades QTAIM são eficazes na descrição de propriedades moleculares.

A partição atômica, uma abordagem inovadora, foi introduzida para a derivada do momento dipolar e para as intensidades no infravermelho das bandas fundamentais, expressas em termos do modelo QTAIM/CCFDF, e aplicada sobre o conjunto de moléculas em estudo.

A partir das partições atômicas de $\partial p_z / \partial Z_b$, foi possível, através das propriedades QTAIM, traçar o perfil da polarização eletrônica durante a vibração molecular, para as moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

As partições atômicas da soma das intensidades no infravermelho mostrou a predominância das contribuições atômicas dos átomos de hidrogênio, para as moléculas diatômicas em estudo que o contém, implicando na importância do fator mecânico relacionado à massa do sistema nesta série de moléculas.

Para os compostos carbonilados em estudo, os clorofluoroaldeídos, ficou claro, segundo o modelo de partições atômicas, que a intensidade da banda característica é predominantemente descrita pela soma das contribuições atômicas do carbono, do oxigênio e da interação CO.

Para a série de fluoroclorometanos em estudo, observou-se uma correlação entre soma das intensidades no infravermelho e a média de eletronegatividade dos substituintes, como já havia sido reportada previamente por Barros Neto & Bruns.

Investigando as contribuições atômicas do modelo de partições atômicas, observou-se uma correlação positiva entre o valor da contribuição dos átomos de carbono e o valor da média de eletronegatividade dos átomos substituintes nas moléculas das séries dos fluorocloroaldeídos e fluoroclorometanos, entretanto, o comportamento oposto é observado para a série de moléculas triatômicas lineares em estudo, os oxissulfetos de carbono. Para os substituintes dos fluoroclorometanos, os valores das contribuições dos átomos de flúor e suas interações de dois núcleos carbono-flúor são os maiores entre as partições em estudo, o que vai de encontro à correlação entre a soma das intensidades e a média de eletronegatividade dos substituintes.

A comparação entre os valores previstos através dos modelos de partições atômicas e de eletronegatividade de Barros Neto & Bruns e os valores obtidos experimentalmente para a soma das intensidades sugerem que, embora o modelo de partições atômicas apresente os menores desvios absolutos, o modelo de eletronegatividade é mais exato ao avaliarmos os desvios relativos percentuais. Entretanto, uma vez que a diferença entre os desvios relativos percentuais não é superior a dois por cento, o modelo de partições atômicas apresente os atômicas propicia mais informações que o modelo de eletronegatividade a custo de uma pequena diminuição na acurácia do modelo.
7. REFERÊNCIAS

¹ C.F. Matta, R.J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*. Weinheim: Wiley, 2007, 1-27.

² R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press: Oxford, U.K., 1994.

³ AIMAII (Version 13.02.26), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2013 (aim.tkgristmill.com).

⁴ R. F. W. Bader e P. F. Zou. *Chem. Phys. Lett.;* 191, 54-58, 1992.

⁵ R. F. W. Bader e C. F. J. Matta. *Phys. Chem. A*; 108, 8385-8394, 2004.

⁶ R. F. W. Bader; K. M. Gough; K. E. Laidig; T. A. Keith. *Mol. Phys.* 75, 1167-1189, 1992.

⁷ R. F. W. Bader, D. Bayles, G. L. Heard. *J. Chem. Phys.* 112, 10095-10105, 2000.

⁸ R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carroll, P. J. MacDougall, K. B. Wiberg. *J. Chem. Phys.* 87, 1142-1152, 1987.

⁹ R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns. *J. Phys. Chem. A.* 109, 2680-2688, 2005.

¹⁰ A. F. Silva, W. E. Richter, H. G. C. Meneses, S. H. D. M. Faria, R. E. Bruns. *J. Phys. Chem. A.* 116, 8238-8249, 2012.

¹¹ K. M. Gough, H. K. Srivastava, K. Belohorcová. *J. Chem. Phys.* 98, 9669-9677, 1993.

¹² K. M. Gough, H. K. Srivastava, K. Belohorcová. *J. Chem. Phys.* 98, 771-776, 1994.

¹³ K. M. Gough, H. K. Srivastava. *J. Phys. Chem.* 100, 5210-5216, 1996.

¹⁴ R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carroll, P. J. MacDougall, K. B. Wiberg. *J. Chem. Phys.* 87, 1142, 1987.

¹⁵ C. J. Cramer. Essentials of computational chemistry. 2^a Ed. Wiley. 2004, 307.

¹⁶ J.R. Magnus, H. Neudecker. *Matrix Differential Calculus with Applications in Statistics and Econometrics*. 3^aEd. Chichester: John Wiley and Sons, 98-99.

¹⁷ J. Cioslowski. *J. Am. Chem. Soc.* 11, 8333, 1989.

¹⁸ W.T. King. Vibracional Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy-Studies in Physical and Theoretical Chemistry 20, W.B. Person, G. Zerby, Eds.; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1982.

¹⁹ J. Overend. Quantitative Intensity Studies and Dipole Moment Derivatives in Infrared Spectroscopy and Molecular Structure, Davis, M., Elsevier: New York, 1963.

²⁰ W.B. Person, J.H. Newton. *J. Chem. Phys.* 61, 1040, 1974.

²¹ J.F. Biarge, J. Herranz, J. Morcillo. Ann. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A. 57, 81, 1961.

²² E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross. Molecular Vibrations, McGraw-Hill: New York, 1955.

²³ Gaussian 03, Revision D.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E.

Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

²⁴ S. H. D. M. Faria, J. V. da Silva Jr., R. L. A. Haiduke, L. N. Vidal, P. A. M. Vazquez, R. E. Bruns. *J. Phys. Chem. A.* 111, 7870-7875, 2007.

²⁵ MORPHY98, a program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, UMIST, Manchester, England, EU (1998).

- ²⁶ R. E. Bruns, R. E. Brown. *J. Chem. Phys.* 68, 880-885, 1978.
- ²⁷ G. E. Scuseria, M. D. Miller, F. Jensen, J. Geertsen. J. Chem. Phys. 94, 6660-6663, 1991.
- ²⁸ B. Schurin, R.E. Ellis, *J. Chem. Phys.* 45, 2528, 1966.
- ²⁹ B. Shurin, R. Rollefon, *J. Chem. Phys.* 26, 1089, 1957.
- ³⁰ E.W. Kaiser, *J.Chem. Phys.* 53, 1686, 1970.
- ³¹ J.S. Muenter, W. Klemperer. *J. Chem. Phys.* 52, 6033, 1970.
- ³² L. Wharton, L.P. Gold, W. Klemperer. *J. Chem. Phys.* 37, 2149, 1962.
- ³³ L. Wharton, W. Klemperer, L. P. Gold, R. Straunch, J. J. Gallagher, V. E. Derr. *J. Chem. Phys.* 38, 1203, 1963.
- ³⁴ D. R. Lide, P. Cahill, L. P. Gold. *J. Chem. Phys.* 40, 156, 1964.
- ³⁵ C. D. Hollowell, A. J. Hebert, K. Street, Jr. J. Chem. Phys. 41, 3540, 1964.

³⁶ A. J. Hebert, F. J. Lovas, C. A. Melendres, C. D. Hollowell, T. L. Story, Jr., K. Street, Jr. *J. Chem. Phys.* 48, 2824, 1968.

³⁷ L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. 3ª Ed. Ithaca: Cornell, 46, 1960.

³⁸ I.S. Scarminio, B. de Barros Neto, A. E. de Oliveira, R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns. *J. Mol. Struct. (Theochem).* 539, 149-157, 2001.

- ³⁹ B. L. Crawford. *J. Chem. Phys.* 20, 977, 1952.
- ⁴⁰ H. P. Martins, R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns. *Spectrochimica Acta A*. 60, 2947-2952, 2004.
- ⁴¹ D. M. Bishop, L. M. Cheung. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, 119, 1982.
- ⁴² B. B. Neto, R. E. Bruns. *J. Phys. Chem.* 94, 1764, 1990.
- ⁴³ S. Saeki, M. Mizuno, S. Kondo. *Spectrochimica Acta A*. 32A, 403, 1976.
- ⁴⁴ S. Kondo, T. Nakanaga, S. Saeki. *J. Chem. Phys.* 73, 5409, 1980.
- ⁴⁵ K. Kim, W. T. King. *J. Chem. Phys.* 73, 5591, 1980.
- ⁴⁶ K. Kim, W. T. King. *J. Chem. Phys.* 80, 978, 1984.

8. APÊNDICE

	<u>C1</u>	LID	Ш2	ЦЛ	
CI	2.70E-02	1.99E-02	2.00E-02	2.01E-02	2.01E-02
H2	1.99E-02	2.0/E+01	1.44E+00	1.37E+00	1.3/E+00
H3	2.00E-02	1.44E+00	2.07E+01	1.39E+00	1.39E+00
H4	2.01E-02	1.37E+00	1.39E+00	2.07E+01	1.39E+00
H5	2.01E-02	1.37E+00	1.39E+00	1.39E+00	2.07E+01
CH₃F	C1	F2	Н3	H4	H5
C1	5.45E+01	2.53E+01	1.99E+00	2.20E+00	2.20E+00
F2	2.53E+01	1.86E+01	-4.30E-01	-4.20E-01	-4.20E-01
H3	1.99E+00	-4.30E-01	2.14E+01	1.12E+00	1.12E+00
H4	2.20E+00	-4.20E-01	1.12E+00	2.32E+01	1.13E+00
H5	2.20E+00	-4.20E-01	1.12E+00	1.13E+00	2.32E+01
CH ₂ F ₂	C1	F2	F3	H4	H5
C1	2.21E+02	3.61E+01	3.61E+01	5.33E+00	5.33E+00
F2	3.61E+01	2.79E+01	-8.17E+00	-2.31E-01	-2.40E-01
F3	3.61E+01	-8.17E+00	2.79E+01	-2.49E-01	-2.40E-01
H4	5.33E+00	-2.31E-01	-2.49E-01	2.00E+01	2.79E-01
H5	5.33E+00	-2.40E-01	-2.40E-01	2.79E-01	2.00E+01
CHF₃	C1	H2	F3	F4	F5
C1	5.17E+02	1.52E+00	3.91E+01	3.91E+01	3.91E+01
H2	1.52E+00	8.07E+00	-4.71E-01	-4.71E-01	-4.71E-01
F3	3.91E+01	-4.71E-01	3.46E+01	-7.34E+00	-7.34E+00
F4	3.91E+01	-4.71E-01	-7.34E+00	3.46E+01	-7.34E+00
F5	3.91E+01	-4.71E-01	-7.34E+00	-7.34E+00	3.46E+01

Partições atômicas da soma das intensidades para os fluoroclorometanos:

CF ₄	C1	F2	F3	F4	F5
C1	8.89E+02	3.51E+01	3.51E+01	3.51E+01	3.51E+01
F2	3.51E+01	2.38E+01	-2.29E+00	-2.29E+00	-2.29E+00
F3	3.51E+01	-2.29E+00	2.38E+01	-2.29E+00	-2.29E+00
F4	3.51E+01	-2.29E+00	-2.29E+00	2.38E+01	-2.29E+00
F5	3.51E+01	-2.29E+00	-2.29E+00	-2.29E+00	2.38E+01
CF₃Cl	C1	Cl2	F3	F4	F5
C1	7.97E+02	1.52E+01	3.06E+01	3.14E+01	3.14E+01
Cl2	1.52E+01	7.05E+00	-3.52E+00	-3.74E+00	-3.74E+00
F3	3.06E+01	-3.52E+00	4.51E+01	-6.43E+00	-6.43E+00
F4	3.14E+01	-3.74E+00	-6.43E+00	4.66E+01	-6.56E+00
F5	3.14E+01	-3.74E+00	-6.43E+00	-6.56E+00	4.66E+01
CF ₂ Cl ₂	C1	F2	F3	Cl4	CI5
C1	6.58E+02	2.56E+01	2.56E+01	1.33E+01	1.33E+01
F2	2.56E+01	5.10E+01	-5.94E+00	-3.25E+00	-3.25E+00
F3	2.56E+01	-5.94E+00	5.10E+01	-3.25E+00	-3.25E+00
Cl4	1.33E+01	-3.25E+00	-3.25E+00	9.68E+00	-2.44E+00
CI5	1.33E+01	-3.25E+00	-3.25E+00	-2.44E+00	9.68E+00
CFCl₃	C1	F2	Cl3	Cl4	CI5
C1	4.93E+02	1.91E+01	1.02E+01	1.02E+01	1.02E+01
F2	1.91E+01	5.15E+01	-2.58E+00	-2.58E+00	-2.58E+00
CI3	1.02E+01	-2.58E+00	1.06E+01	-1.77E+00	-1.77E+00
Cl4	1.02E+01	-2.58E+00	-1.77E+00	1.06E+01	-1.77E+00
CI5	1.02E+01	-2.58E+00	-1.77E+00	-1.77E+00	1.06E+01

CCl ₄	C1	Cl2	Cl3	Cl4	CI5
C1	3.11E+02	1.18E+01	1.18E+01	1.18E+01	1.18E+01
Cl2	1.18E+01	1.21E+00	1.96E-01	1.96E-01	1.96E-01
Cl3	1.18E+01	1.96E-01	1.21E+00	1.96E-01	1.96E-01
Cl4	1.18E+01	1.96E-01	1.96E-01	1.21E+00	1.96E-01
CI5	1.18E+01	1.96E-01	1.96E-01	1.96E-01	1.21E+00

CHCl₃	C1	H2	Cl3	Cl4	CI5
C1	2.36E+02	2.24E+00	9.27E+00	9.27E+00	9.27E+00
H2	2.24E+00	9.85E+00	-5.63E-01	-5.63E-01	-5.63E-01
Cl3	9.27E+00	-5.63E-01	8.84E+00	-1.98E+00	-1.97E+00
Cl4	9.27E+00	-5.63E-01	-1.98E+00	8.84E+00	-1.98E+00
CI5	9.27E+00	-5.63E-01	-1.97E+00	-1.98E+00	8.83E+00

CH ₂ Cl ₂	C1	Cl2	Cl3	H4	H5
C1	1.17E+02	1.05E+01	1.05E+01	1.04E+00	1.04E+00
Cl2	1.05E+01	5.85E+00	-3.21E+00	-7.25E-01	-7.25E-01
Cl3	1.05E+01	-3.21E+00	5.85E+00	-7.25E-01	-7.25E-01
H4	1.04E+00	-7.25E-01	-7.25E-01	9.96E+00	-2.76E-01
H5	1.04E+00	-7.25E-01	-7.25E-01	-2.76E-01	9.96E+00

CH₃Cl	C1	Cl2	Н3	H4	H5
C1	2.68E+01	6.02E+00	2.97E-01	2.97E-01	2.97E-01
Cl2	6.02E+00	1.87E+00	-6.72E-01	-6.72E-01	-6.72E-01
H3	2.97E-01	-6.72E-01	1.39E+01	1.16E+00	1.16E+00
H4	2.97E-01	-6.72E-01	1.16E+00	1.39E+01	1.16E+00
H5	2.97E-01	-6.72E-01	1.16E+00	1.16E+00	1.39E+01

Código FORTRAN90 do programa PARTITION, o qual realiza as partições atômicas das intensidades no infravermelho.

```
1 -
          PROGRAM partition
2
          IMPLICIT NONE
          REAL, ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: PX, arrayL, bdPX, PQ, Tsum
3
4
          REAL, ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: mAix, mAiy, mAiz, A, sums
5
          REAL, ALLOCATABLE, DIMENSION(:) :: vPQix, vPQiy, vPQiz, vPQi,IRint
          REAL, ALLOCATABLE, DIMENSION(:, :) :: Aix, Aiy, Aiz
6
\overline{\mathcal{T}}
          REAL :: cte
8
          INTEGER :: i, j, k, m, n, qn
9
10
          !km/mol to (e*sqrt(amu))**2.0
          cte = 974.8802057
11
12
          PRINT *, '-----'
13
                                                                  111
          PRINT *, '||
14
          PRINT *, '|| Please enter the number of atoms to be read, n ||'
15
          PRINT *, '||
16
                                                                  112
          PRINT *, '-----'
17
18
          READ *, n
19
          PRINT *, '-----'
2.0
          PRINT *, '||
21
                                                                  111
          PRINT *, '||
22
                             Please enter the number of
                                                                  11.
          PRINT *, '||
                          normal modes to be read, <u>On</u>
23
                                                                  11.5
24
          PRINT *, '||
                                                                  111
          PRINT *, '-----'
25
26
          READ *, qn
27
28
29
30
          ALLOCATE (PX(9*n, 3), arrayL(9*n, qn))
31
          ALLOCATE (bdPX(9*n, 9*n), PQ(9*n, qn))
32
          ALLOCATE (mAix(3*n,3*n),mAiy(3*n,3*n), mAiz(3*n, 3*n), sums(n, n))
33
          ALLOCATE (vPQix(3*n), vPQiy(3*n), vPQiz(3*n), A(3*n, 3*n))
34
          ALLOCATE (Aix(qn, 3), Aiy(qn, 3), Aiz(qn, 3))
35
          ALLOCATE (IRint(qn), Tsum(n, n))
36
37
          OPEN (unit=1, file='px.inp', status='unknown')
          OPEN (unit=2, file='array.inp', status='unknown')
38
          OPEN (unit=4, file='atomicpartitions', status='unknown')
39
40
```

```
E
41
         DO i = 1, 9*n
42
           READ (1, *) (PX(i, j), j = 1, 3)
43
           READ (2, \star) (arrayL(i, j), j = 1, qn)
44
         END DO
45
46
         ! block diag of PX into dbPX
47
          \mathbf{k} = \mathbf{0}
          DO i = 1, 9*n, 3
48
   É
49
   E
            DO j = 1, 3
50
              bdPX(i, j+k) = PX(i, j)
51
              bdPX(i+1, j+k) = PX(i+1, j)
52
              bdPX(i+2, j+k) = PX(i+2, j)
53
            END DO
54
           k = k + 3
55
           END DO
56
57
         ! array(3n, gn) into arrayL(3*3n, gn) - this code is designed for a three
         ! terms CCFDF model description of the dipole moment derivative
58
59
         ! if a different approach is required, please modify the code bellow
60
         ! or the input array to meet your requirement
61
62
63
         FQ = MATMUL(bdPX, arrayL)
64
65
           !output headers
66
67
           68
           WRITE (4, *) ***
                                                              ***
69
           WRITE (4, *) '**
                                                              **1
70
                                   ATOMIC PARTITIONS
71
           WRITE (4, *) '**
                                                              ***
           72
           73
74
           WRITE (4, *) 'written by Andrew Pitoli, 2013'
75
           WRITE (4, *) '
                                          please report any feedback to'
           WRITE (4, *) '
76
                                             andrewpitoli@hotmail.com'
           77
           WRITE (4, *) ' number of atoms read =', n
78
           WRITE (4, *) 'number of normal modes read =', qn
79
           80
81
           WRITE (4, *)
           WRITE (4, *) 'Quick guide/representation for this output:
82
                                                               .
83
           WRITE (4, *)
84
           WRITE (4, *) 'Dipole moment derivative'
           WRITE (4, *) '__
85
                                                   .
                                  | | dPx/dQi
           WRITE (4, *) '|
                                                  1.1
86
87
           WRITE (4, *) '
                          dP/dQ
                                  1 = 1
                                         dPv/dQi
                                                  1.1
           WRITE (4, *) '|_
                                                  1.1
                                  _1 1_
88
                                          dPz/dQi
                                             3 X 1'
                             3 X 1
89
           WRITE (4, *) '
           WRITE (4, *)
9.0
```

91	WRITE (4, *)	'Derivative of the Dipole moment component sigma'
92	WRITE (4, *)	·
93	WRITE (4, *)	' dP(C, atom 1, sigma)/dQi '
94	WRITE (4, *)	' dP(CF, atom 1, sigma)/dQi '
95	WRITE (4, *)	' dP(DF, atom 1, sigma)/dQi '
96	WRITE (4, *)	1 I I I I I I I I I I I I I I I I I I I
97	WRITE (4, *)	' dP(sigma)/dQi = . '
98	WRITE (4, *)	' (CCFDF) . '
99	WRITE (4, *)	' dP(C, atom N, sigma)/dQi '
100	WRITE (4, *)	' dP(CF, atom N, sigma)/dQi '
101	WRITE (4, *)	' dP(DF, atom N, sigma)/dQi '
102	WRITE (4, *)	'LLL'
103	WRITE (4, *)	' 3N X 1 3N X 1'
104	WRITE (4, *)	
105	WRITE (4, *)	'Intensity CCFDF matrix of the sigma Cartesian component:'
106	WRITE (4, *)	't'
107	WRITE (4, *)	*I I I I I I
108	WRITE (4, *)	' A(i, sigma) = cte* dP(sigma)/dQi dP(sigma)/dQi '
109	WRITE (4, *)	' (CCFDF) (CCFDF) '
110	WRITE (4, *)	" 3N X 3N 3N X 1 1 X 3N"
111	WRITE (4, *)	
112	WRITE (4, *)	'Intensity CCFDF matrix'
113	WRITE (4, *)	''
114	WRITE (4, *)	"I I I I I I I I I I I I I I I I I I I
115	WRITE (4, *)	$\label{eq:alpha} \begin{tabular}{lllllllllllllllllllllllllllllllllll$
116	WRITE (4, *)	
117	WRITE (4, *)	' 3N X 3N 3N X 3N 3N X 3N 3N X 3N'
118	WRITE (4, *)	
119	WRITE (4, *)	'Atomic partitions of the Intensity CCFDF matrix:
120	WRITE (4, *)	
121	WRITE (4, *)	' only a int. ab int. aN '
122	WRITE (4, *)	' 3 X 3 3 X 3 3 X 3
123	WRITE (4, *)	' '
124	WRITE (4, *)	' int. ab only b int. bN '
125	WRITE (4, *)	" A(j) = 3 X 3 3 X 3 3 X 3
126	WRITE (4, *)	'II I I I I'
127	WRITE (4, *)	' 3N X 3N '
128	WRITE (4, *)	' I - I - I - I - I'
129	WRITE (4, *)	' I • I • I • I • I
130	WRITE (4, *)	' '
131	WRITE (4, *)	' int. aN int. bN only N '
132	WRITE (4, *)	' _ 3 X 3 3 X 3 3 X 3 '
133	WRITE (4, *)	
134	WRITE(4,*) '	'
135	WRITE(4,*) '	only a int. ab int. aN '
136	WRITE(4,*) '	sum sum sum sum '
137	WRITE(4,*) '	
138	WRITE(4,*) '	int. ab only b int. bN '
139	WRITE(4,*) '	A(j) = sum sum sum '
140	WRTTE(4,*) '	partitions '

```
140
              WRITE (4,*) '| partitions | | ------ | ------ | ------ | ''
              WRITE(4,*) '|_
                                    _| | . | . | .
141
                                                                 .
                                                                          - L'
142
                               N X N
                                                         1 .
              WRITE(4,*) '
                                           . .
                                                                 11
                                                    .
                                                                      .
                                                              - I
143
              WRITE(4,*) '
                                                                          111
                                               .
                                                                      .
144
              WRITE(4,*) '
                                       | ------ | ------- | ------
                                                                         - 11
145
              WRITE (4,*) '
                                       | int. aN | int. bN | . . . | only N |
146
              WRITE (4,*) '
                                       | sum | sum | sum |
147
148
149
150
151
            !define each vector PQ(i, sigma), each matrix A(i, sigma), and the matrix A(i)
152
     Ē
            DO m = 1, qn
153
154
              DO i = 1, 3*n
     E
155
                 vPQix(i) = PQ(3 \pm i - 2, m)
156
                 vPQiy(i) = PQ(3 \star i - 1, m)
157
                vPQiz(i) = PQ(3*i , m)
158
159
              END DO
160
              DO i = 1, 3*n
161
     Ē
162
     E
                DO j = 1, 3*n
                    mAix(i, j) = cte*vPQix(i)*vPQix(j)
163
164
                   mAiy(i, j) = cte*vPQiy(i)*vPQiy(j)
165
                   mAiz(i, j) = cte*vPQiz(i)*vPQiz(j)
166
                   A(i, j) = mAix(i, j) + mAiy(i, j) + mAiz(i, j)
                END DO
167
168
              END DO
169
170
              !somar a matriz A(3n,3n) para cada átomo, gerando a sums(n,n)
171
     Ē
              DO i = 1, n
172
                 k = i - 1
                 DO j = i , n
173
     Ē
174
                 sums(i, j) = (A(3*i-2, j+2*k)+A(3*i-1, j+2*k)+A(3*i, j+2*k) \&
                        +A(3*i-2, j+2*k+1)+A(3*i-1, j+2*k+1)+A(3*i, j+2*k+1)&
175
           8
176
                   +A(3*i-2, j+2*k+2)+A(3*i-1, j+2*k+2)+A(3*i, j+2*k+2))
           8
177
178
                    !matriz simetrica
                   sums(j, i) = sums(i, j)
179
180
                    k = k + 1
181
                    END DO
182
               END DO
183
184
185
              WRITE (4, *)
186
187
              188
              WRITE (4, *) '||
                                                                          111
              WRITE (4, *) '||
189
                                 Dipole moment derivative vector
                                                                         111
190
              WRITE (4, *) '||
                                                                          111
                                            Cartesian space
```

```
191
            WRITE (4, *) '||
                                                                  111
192
             193
             WRITE (4, *)
194
             WRITE (4, *)
             WRITE (4, *) 'i =', m
195
196
             WRITE (4, *)
             WRITE (4, *) 'dP/dQi'
197
198
             WRITE (4, *) '|', sum(vPQix), '|'
199
             WRITE (4, *) '|', sum(vPQiy), '|'
200
             WRITE (4, *) '|', sum(vPQiz), '|'
201
202
             WRITE (4, *)
203
             WRITE (4, *) '========'
204
             WRITE (4, *) '||
                                                                   111
             WRITE (4, *) '|| Dipole moment derivative vector
205
                                                                  . .....
206
             WRITE (4, *) '||
                                   CCFDF space
                                                                   111
207
             WRITE (4, *) '||
                                                                  - H P
             WRITE (4, *) '========'
208
209
             WRITE (4, *)
210
             WRITE (4, *)
211
             WRITE (4, *) 'N =', n
             WRITE (4, *) 'į =', m
212
213
             WRITE (4, *)
             WRITE (4, *) 'dPx(CCFDF)/dQi'
214
             DO i = 1, 3*n
215
    Ē
216
              WRITE (4, *) '|', (vPQix(i)),'|'
217
             END DO
218
             WRITE (4, *)
219
             WRITE (4, *) 'dPy(CCFDF)/dQi'
             DO i = 1, 3*n
    Ē
220
              WRITE (4, *) '|',(vPQiy(i)),'|'
221
222
             END DO
             WRITE (4, *)
223
             WRITE (4, *) 'dPz(CCFDF)/dQi'
224
    Ė
             DO i = 1, 3*n
225
              WRITE (4, *) '|', (vPQiz(i)),'|'
226
227
             END DO
228
             WRITE (4, *)
229
             WRITE (4, *) '-----
230
231
             WRITE (4, *) '||
                                                                  111
                                       Intensity matrices
232
             WRITE (4, *) '||
                                                                  111
233
             WRITE (4, *) '||
                                        CCFDF space
                                                                  111
             WRITE (4, *) '||
234
                                                                   111
             WRITE (4, *) '-----'
235
236
             WRITE (4, *)
237
             WRITE (4, *)
238
             WRITE (4, *) ' N =', n
             WRITE (4, *) ' i =', m
239
240
             WRITE (4, *) 'cte =', cte
```

```
241
                WRITE (4, *)
242
                WRITE (4, *) 'Intensity CCFDF matrix of each sigma'
243
                 WRITE (4, *)
                 WRITE (4, *) 'A(1, x)'
244
245
                 DO i = 1, 3*n
     E
                   WRITE (4, *) '|', (mAix(i, j), j = 1, 3*n), '|'
246
247
                END DO
248
                 wRITE (4, *)
                WRITE (4, *) 'A(1, y)'
249
250
                 DO i = 1, 3*n
      251
                   WRITE (4, *) '+', (mAiy(i, j), j = 1, 3*n), '+'
252
                END DO
253
                 wRITE (4, *)
254
                WRITE (4, *) 'A(i, z)'
255
                 DO i = 1, 3*n
      -
                   WRITE (4, *) '|', (mAiz(i, j), j = 1, 3*n), '|'
256
257
                 END DO
258
                WRITE (4, *)
259
                WRITE (4, *)
260
261
                 WRITE (4, *) 'Intensity CCFDF matrix'
262
     F
                 DO i = 1, 3*n
                   WRITE (4, *) '|', (A(i, j), j = 1, 3*n), '|'
263.
264
                 END DO
265
                WRITE (4, *)
266
267
268
                 WRITE (4, *)
                 WRITE (4, *) 'A(i) in atomic partitions'
269
270
                 DO i = 1, n
     E
271
                   WRITE (4, *) '|', (sums(i, j), j = 1, n), '|'
272
                 END DO
273
274
                WRITE (4, *)
                 WRITE (4, *)
275
276
                 WRITE (4, *)
277
                WRITE (4, *)
278
279
                 IRint (m) = sum (A)
280
     Ê
281
                DO i = 1, n
282
                   DO j = 1, n
283
                      Tsum(i, j) = Tsum(i, j) + sums(i, j)
284
                   END DO
285
                 END DO
286
             END DO
287
288
289
290
                WRITE (4, *)
```

291 WRITE (4, *) '------' 292 WRITE (4, *) '|| 111 WRITE (4, *) '||Infrared IntensitiesWRITE (4, *) '||of the fundamental bands 293 1111 294 111 295 WRITE (4, *) '|| 1111 296 WRITE (4, *) '------' 297 WRITE (4, *) 298 WRITE (4, *) ' i-th mode (km/mol)' 299 300 📋 DO i = 1, qn301 WRITE (4, *) i, IRint(i) 302 END DO 303 304 WRITE (4, *) 305 WRITE (4, *) '------' 306 307 WRITE (4, *) 308 WRITE (4, *) '------' WRITE (4, *) '|| 309 111
 WRITE (4, *) '||
 Atomic partition IR

 WRITE (4, *) '||
 sum over all normal modes read
 310 111 311 - 11**'** 312 WRITE (4, *) '|| 111 313 314 WRITE (4, *) WRITE (4, *) 'Partitions summed over all Qi read' 315 316 317 📋 DO i = 1, nWRITE (4, *) '|', (Tsum(i, j), j = 1, n), '|' 318 319 END DO 320 321 WRITE (4, *) 322 323 324 WRITE (4, *) 325 WRITE (4, *) 326 WRITE (4, *) WRITE (4, *) 327 328 WRITE (4, *) WRITE (4, *) 329 330 331 332 333 WRITE (4, *) '** *** 334 WRITE (4, *) '** END OF OUTPUT **! 335 336 WRITE (4, *) '** *** 337 338 339 340 END PROGRAM partition

Exemplo de inputs e output para o fluoreto de hidrogênio:

array.inp, input

1	0.000000
2	0.000000
3	0.051493
4	0.000000
5	0.000000
6	0.051493
7	0.000000
8	0.000000
9	0.051493
10	
11	
12	0.000000
13	0.000000
14	-0.970696
15	0.000000
16	0.000000
17	-0.970696
18	0.000000
19	0.000000
20	-0.970696

px.inp, input

1	0.00000000	0.00000000	0.00000000
2	0.00000000	0.00000000	0.00000000
3	0.00000000	0.00000000	-0.70354137
4			
5	0.00000000	0.00000000	0.00000000
6	0.00000000	0.00000000	0.00000000
7	0.00000000	0.00000000	0.40592718
8			
9	0.00000000	0.00000000	0.00000000
10	0.00000000	0.00000000	0.00000000
11	0.00000000	0.00000000	-0.05027183
12			
13			
14			
15	0.00000000	0.00000000	0.00000000
16	0.00000000	0.00000000	0.00000000
17	0.00000000	0.00000000	0.70359223
18			
19	0.00000000	0.00000000	0.00000000
20	0.00000000	0.00000000	0.00000000
21	0.00000000	0.00000000	-0.40592718
22			
23	0.0000000	0.00000000	0.00000000
24	0.00000000	0.00000000	0.00000000
25	0.00000000	0.00000000	0.05027183

atomicpartitions, output

```
1
   2
3
   **
                                     **
   **
4
              ATOMIC PARTITIONS
                                    **
5
   **
                                     **
6
   7
8
   written by Andrew Pitoli, 2013
9
                  please report any feedback to
                   andrewpitoli@hotmail.com
10
   11
                        2
12
      number of atoms read =
13
   number of normal modes read =
                            1
   14
15
16
   Quick guide/representation for this output:
17
18
   Dipole moment derivative
19
             | | dPx/dQi |
20
   21
   | dP/dQ
             | = | dPy/dQi |
22
             _| |_ dPz/dQi
   I_
                          _1
23
         3 X 1
                   3 X 1
24
25
   Derivative of the Dipole moment component sigma
26
               | | dP(C, atom 1, sigma)/dQi |
27
   1
28
               | dP(CF, atom 1, sigma)/dQi |
   1
               | | dP(DF, atom 1, sigma)/dQi |
29
   1
                        .
30
   1
                                    - I
31
   | dP(sigma)/dQi | = |
                                     1
                           .
  (CCFDF)
32
              - I - I
33
               | | dP(C, atom N, sigma)/dQi |
   1
               | | dP(CF, atom N, sigma)/dQi |
34
   | | dP(DF, atom N, sigma)/dQi |
35
   1
36
                 I_
   1_
               _1
37
          3N X 1
                                3N X 1
38
   Intensity CCFDF matrix of the sigma Cartesian component:
39
40
   _t
41
                                    1
   | A(i, sigma) | = cte*| dP(sigma)/dQi| | dP(sigma)/dQi|
42
   |_____| |___(CCFDF) __| |___(CCFDF) __|
3N X 3N 3N X 1 1 X 3N
43
44
      3N X 3N
                    3N X 1 1 X 3N
45
46
   Intensity CCFDF matrix
47
   48
49 | A(i) | = | A(i, x) |+| A(i, y) |+| A(i, z) |
50 |_ _| |_ _| |_ _| |_
```

51	ЗИ Х ЗИ	3N X 3N	3N X 3N	3N X 3N	I
52					
53	Atomic partit:	ions of the Ir	itensity CC	FDF matrix	:
54		_ 	int ob l		int all
55			100 - 3 V 3 I		3 X 3 1
57		3 . 3			
58		lint ab	onlybl		int bN
59	A(i) =	= 3 X 3	3 X 3		3 X 3
60	· · · · · · ·				
61	3N X 3N				. i
62		· ·			
63					
64					
65		int. aN	int. bN		only N
66		_ 3 X 3	3 X 3		3 X 3_
67					
68		-			_
69		only a	int. ab I		int. aN
70		sum	sum	I	sum
71					
72		lint.ab	only b		int. bN
73	A(1)	= sum	sum		sum
74	partitions				
76			•	•	•
77	NAN	• •	•••	•	•
78					
79		l int. aN	int. bN		only N
80		sum	sum		sum
81		-			_
82	============				
83	11				11
84	II Di	ipole moment o	lerivative	vector	11
85	11	Cartesi	lan space		11
86	11				11
87					
88					
89	÷ _	1			
01	* -	1			
92	dP/dOi				
93	1 0.0000000	1			
94	0.0000000				
95	-0.35565466				
96		-			
97					
98	11				11
99	II Di	ipole moment o	lerivative	vector	11
100	11	CCFDI	space		11

11			11			
N = 2						
i = 1						
~ -						
dPx(CCFDF)/dQi						
0.0000000	I. I.					
0.000000	I. I.					
0.000000	I.					
0.000000	I. I.					
0.000000	I. I.					
0.000000	I					
dPy(CCFDF)/dQi						
0.000000	I.					
0.000000	I.					
0.000000						
0.000000						
0.0000000						
0.0000000						
-3.622/45/2E-	02 02					
2.09024083E-	UZ 02					
-2.50004/42E-	1					
0.39403188						
-4 87986654F-	1 02 I					
4.075000342	52 1					
11			11			
11	Intensity ma	trices	11			
11	CCFDF spac	e	11			
11			11			
N =	2					
į =	1					
cte = 974.880	19					
Intensity CCFDF	matrix of each s	igma				
A(i, x)						
0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	I.
0.0000000	0.0000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000000	1
0.000000	0.0000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000000	I
0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.0000000	0.000000	1

151	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1
152	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1
153								
154	A(į	, y)						
155	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.000000	0.0000000	1
156	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	1
157	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	1
158	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.000000	0.0000000	1
159	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.000000	0.0000000	1
160	1	0.0000000	0.000000	0.000000	0.0000000	0.000000	0.0000000	1
161								
162	A(i	, Z)						
163	1	1.2794607	-0.73821932	9.14243683E-02	24.120892	-13.916193	1.7234434	1
164	-	0.73821938	0.42593557	-5.27497604E-02	-13,917199	8.0293236	-0.99438721	i
165	i.	9.14243758E	-02 -5.27497567E-02	6.53276499E-03	1,7235680	-0.99438715	0.12314934	i
166	i.	24,120893	-13,917199	1.7235681	454.73648	-262.35352	32,491028	i
167	i.	-13,916194	8.0293236	-0.99438715	-262.35352	151.36099	-18,745220	i
168	÷	1.7234435	-0.99438721	0.12314934	32,491028	-18,745220	2.3214917	i
169		1.,201100	0.000/21	0.12011001	02.101020	101/10220	2.0214517	
170								
171	Int	ensity CCED	Fmatrix					
172	1	1 2794607	-0 73821932	9 14243683F-02	24 120892	-13 916193	1 7234434	
173		0 73821938	0 42593557	-5 27497604F-02	-13 917199	8 0293236	-0 99438721	- 1
174	-	0.14243758F.	-02 -5 27497567F-02	6 53276499F-03	1 7235680	_0 99438715	0.12314934	- 1
175	-	2/ 120903	_13 017100	1 7235691	15/ 736/9	-262 35352	32 /01029	- 1
176	-	-13 016104	9 0202226	_0 00/39715	-262 25252	151 36000	-19 7/5220	
177	-	1 723///35	_0 00/39721	0.1221/02/	32 /01029	-19 745220	2 321/017	
170	1	1.7234433	-0.55430721	0.12314334	52.451020	-10.745220	2.3214317	
170								
100	7.15) in stomic	namiitiona					
100	- T(4	0 31293051	E 0002006					
101	-	E 0002006	111 20254	1				
102	1	5.6962096	111.20354	1				
103								
104								
185								
100								
187								
188								
189			T					
190			infrared intensi	ties				
191	11		of the fundamental	bands	11			
192	11				11			
193	===							
194								
195	į	-th mode	(km/mol)					
196		1 :	123.31280					
197								
198	===							
199								
200								

201 - 11 Atomic partition IR sum over all normal modes read 202 11 203 || 11 204 11 205 _____ 206 207 Partitions summed over all Qi read | 0.31283951 5.8982096 | 208 209 | 5.8982096 111.20354 | 210 211 _____ 212 213 214 215 216 217 218 219 ** ** 220 ** ** END OF OUTPUT 221 ** **