



UNICAMP

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Cálculo e interpretação de intensidades
de bandas de transições fundamentais
no infravermelho de clorofluormetanos
utilizando o modelo CCFDF
e cargas e dipolos atômicos ChelpG.*

Thiago Costa Ferreira Gomes *

Orientador: Prof. Dr. Pedro Antônio Muniz Vazquez †

Co-Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns ‡

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA - DEPARTAMENTO DE FÍSICO QUÍMICA

2008

*Bolsista CNPq. tgomes@iqm.unicamp.br, g009981@gmail.com

†vazquez@iqm.unicamp.br

‡bruns@iqm.unicamp.br

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

G585c	<p>Gomes, Thiago Costa Ferreira. Cálculo e interpretação de intensidades de bandas de transiões fundamentais no infravermelho de clorofluormetanos utilizando o modelo CCFDF e cargas e dipolos atômicos ChelpG / Thiago Costa Ferreira Gomes. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.</p> <p>Orientador: Pedro Antônio Muniz Vazquez.</p> <p>Co-orientador: Roy Edward Bruns.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Intensidade de banda de transição. 2. ChelpG. 3. Infravermelho. 4. QTAIM. I. Vazquez, Pedro Antônio Muniz. II. Bruns, Roy Edward. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Calculation and interpretation of infrared fundamental intensities for the chlorofluoromethanes using the CCFDF model and ChelpG atomic charges and dipoles

Palavras-chaves em inglês: Intensities, ChelpG, Infrared, QTAIM

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestrado em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Pedro Antônio Muniz Vazquez (orientador), Prof. Dr. Adalberto Maurizio Bono Sacchi Bassi (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke (DQ-UFPR)

Data de defesa: 27/11/2008

Dedico este trabalho à minha amada, à minha família, aos meus amigos e aos meus mestres.

Agradecimentos

- Aos Professores Dr. Pedro Antônio Muniz Vazquez e Dr. Roy Edward Bruns.
- Aos Professores Dr. Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi e Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke, membros da banca examinadora.
- Ao corpo docente do IQ.
- Aos funcionários do IQ, em especial aos funcionários da CPG.
- A todos colegas de trabalho, em especial Luciano Nassif Vidal e João Viçozo da Silva Júnior.
- À comunidade mundial de software livre.
- Ao CNPq.
- À FAPESP.
- À minha família.

Curriculum Vitae

Plataforma Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9623357218158305>

Formação Acadêmica

Mestrado em Química, UNICAMP	(mar/2006 – nov/2008. Concluído.)
Graduação em Química Tecnológica, UNICAMP	(ago/2008 – em conclusão)
Graduação em Engenharia Química, UNICAMP	(mar/2006 – jul/2008. Suspensa.)
Bacharelado em Química, UNICAMP	(mar/2001 – dez/2005. Concluído.)

Experiência em Pesquisa

Iniciação Científica	(fev/2002 – dez/2003)
Prof. Dr. Marco-Aurélio de Paoli	IQ – UNICAMP
Desenvolvimento de eletrólitos poliméricos para utilização em dispositivos (foto)eletro-químicos, com interesse especial em células solares flexíveis de estado sólido.	

Iniciação Científica	(fev/2004 – jun/2005)
Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli de Oliveira	IQ – UNICAMP
Investigação da química do óxido nítrico e de nitroso-tióis em suas interações com hemoglobina, utilizando espectroscopia UV-visível e ressonância paramagnética de elétrons (EPR).	

Mestrado em Química	(mar/2006 – nov/2008)
Profs. Drs. Pedro A. M. Vazquez e Roy E. Bruns	IQ – UNICAMP
Cálculo e interpretação de intensidades de bandas de transições fundamentais no infravermelho de clorofluormetanos utilizando o modelo CCFDF e cargas e dipolos atômicos ChelpG.	

Experiência em Ensino

- Assistente em disciplina experimental de química geral através do Programa de Apoio Didático (PAD), em vigor na UNICAMP. Primeiro semestre letivo de 2005.

-
- Estágio Docente em disciplina teórica, físico-química I, do Programa de Estágio Docente (PED), em vigor na UNICAMP. Segundo semestre letivo de 2006.

Artigos Publicados

- Chelpg and QTAIM atomic charge and dipole models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. Autores: Thiago C. F. Gomes, João V. da Silva Jr., Luciano N. Vidal, Pedro A. M. Vazquez, Roy E. Bruns. Artigo já publicado pelo jornal *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer. Theor Chem Account (2008) Vol. 121, pp. 173-179. DOI 10.1007/s00214-008-0461-4.
- Implementação computacional do modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo para cálculo e interpretação das intensidades do espectro infravermelho. Autores: Thiago C. F. Gomes, João V. da Silva Jr., Luciano N. Vidal, Pedro A. M. Vazquez, Roy E. Bruns. Artigo já publicado pela revista *Química Nova*, SBQ. Quim. Nova (2008) Vol. 31, pp. 1750-1754.

Participação em eventos

- 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Painéis apresentados:
 - Intensidades de absorção no infravermelho, calculadas através do modelo CCFDF (Charge, Charge Flux, Dipole Flux) e de cargas ChelpG. (Painel QT-023). Autores: Thiago C. Ferreira Gomes, Luciano N. Vidal, Roy E. Bruns, Pedro A. M. Vazquez.
 - Estudo da dependência das intensidades de absorção no infravermelho, em função do método e do conjunto de funções de base. (Painel QT-024) Autores: Thiago C. Ferreira Gomes, Luciano N. Vidal, Roy E. Bruns, Pedro A. M. Vazquez.
- XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica (XIV SBQT). Painéis apresentados:
 - Intensidades fundamentais de absorção no infravermelho, calculadas através do modelo CCFDF (Charge, Charge Flux, Dipole Flux) e de cargas e dipolos atômicos ChelpG. Autores: Thiago C. Ferreira Gomes, Luciano N. Vidal, Roy E. Bruns, Pedro A. M. Vazquez.
 - Estudo da dependência das contribuições CCFDF em função da magnitude do deslocamento das coordenadas nucleares. Autores: Thiago C. Ferreira Gomes, Luciano N. Vidal, Roy E. Bruns, Pedro A. M. Vazquez.

Resumo

Neste trabalho investigamos se as cargas e dipolos atômicos ajustados ao potencial eletrostático (ChelpG) são adequados para aplicação em estudos de contribuições de carga, fluxo-de-carga e fluxo-de-dipolo (CCFDF) de movimentos vibracionais moleculares. O método ChelpG é não iterativo, computacionalmente barato e largamente utilizado, fatores que geraram interesse em avaliar seu desempenho no contexto do modelo CCFDF. Foi estudado um conjunto de doze moléculas da família dos cloro-fluormetanos, que compreende moléculas totalmente apolares e altamente polares. Os resultados, obtidos no nível de teoria MP2/6-311G++(3d,3p), sugerem que as cargas e dipolos atômicos ChelpG *não* são adequados para aplicação em estudos CCFDF, mesmo que as intensidades fundamentais de absorção no infravermelho obtidas segundo o modelo CCFDF/ChelpG reproduzam muito bem as intensidades analíticas. Este último resultado é atribuído a uma das equações de vínculo utilizadas no método ChelpG. Entretanto, o método foi considerado inadequado para a aplicação proposta pois fornece valores demasiadamente elevados para as contribuições de carga, fluxo-de-carga e fluxo-de-dipolo (definidas pelo modelo CCFDF). O fato dos valores calculados para estas contribuições serem fisicamente irreais é o problema mais grave e há outros que, em conjunto com este, levam a reprovar as cargas e dipolos atômicos ChelpG para aplicações CCFDF; estes problemas são avaliados e discutidos.

Abstract

In this work we investigate whether atomic charges and dipoles obtained from the electrostatic potential (ChelpG) are appropriate for application in studies on charge, charge-flux and dipole-flux contribuition (CCFDF) occurring during molecular vibrations. ChelpG is a non-iterative, low-computational-effort-demanding method which has been largely employed. These features made worthwhile to assess it's performance within the CCFDF model. We studied twelve molecules from the flourochloromethanes family, which includes non-polar and highly polar molecules. The results, obtained at the MP2/6-311G++(3d,3p) theory level, suggest that ChelpG atomic charges and dipoles *do not* fit for application in CCFDF studies, even if the fundamental infra-red absorption intensities obtained from the CCFDF/ChelpG model approach the analytic intensities to a good extent. This last result is due to one of the restriction equations of the ChelpG method. Nevertheless we consider the ChelpG method inappropriate for use in CCFDF studies, mainly because it yields excessively large charge, charge-flux and dipole-flux contributions (which the CCFDF model defines). The fact of the calculated values for these contributions being physically unreal is the worst problem but there are others that, altogether, made us refuse ChelpG atomic charges and dipoles for CCFDF applications; we assess and discuss these problems.

Conteúdo

Lista de Tabelas	xi
Lista de Figuras	xiii
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	4
2 Teoria	5
2.1 Intensidades de absorção i.v.	5
2.2 Tensores Polares Atômicos	6
2.3 Coordenadas Normais	7
2.4 Modelo C-CF-DF	8
2.5 Modelos de cargas e dipolos atômicos	10
3 Detalhes Computacionais	17
3.1 Derivadas numéricas de cargas e dipolos atômicos	18
3.2 Considerações de simetria	19
4 Resultados e Discussão	20
4.1 Efeito de $\Delta\xi$ sobre as contribuições CCFDF.	30
4.2 Argumentação Final	34
5 Conclusões	38
A Estudo complementar 1	39
B Estudo complementar 2	43
C Código Fonte	50
Referências	63

Listas de Tabelas

4.1	Momentos dipolares moleculares em Debye obtidos na geometria de equilíbrio MP2/6-311++G(3d,3p).	20
4.2	Contribuição de cargas e dipolos atômicos ChelpG para o momento dipolar molecular total (Debye).	21
4.3	Cargas e dipolos atômicos ChelpG/MP2/6-311++G(3d,3p) e cargas de Mulliken na geometria de equilíbrio, em unidades atômicas.	22
4.4	Intensidades de absorção no infravermelho, em unidades de km/mol, para as bandas fundamentais dos clorofluormetanos, calculadas segundo os modelos CCFDF/ChelpG, CCFDF/QTAIM e analiticamente no nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p). Todas as frequências vibracionais reportadas neste trabalho são valores compilados por Shimanouchi. ⁴³	24
4.5	Normas das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal dos clorofluormetanos com simetria T_d e C_{2v} , obtidas com $\Delta\xi = 0,01 \text{ \AA}$ segundo o modelo CCFDF/ChelpG utilizando o nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) e segundo o modelo CCFDF/QTAIM. ^{18,24}	28
4.6	Normas das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal dos clorofluormetanos com simetria C_{3v} , obtidas com $\Delta\xi = 0,01 \text{ \AA}$ segundo o modelo CCFDF/ChelpG utilizando o nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) e segundo o modelo CCFDF/QTAIM. ^{18,24}	29
4.7	Derivadas numéricas para duas cargas Q_1, Q_2 e dois dipolos \vec{m}_1, \vec{m}_2 ajustados, através do método ChelpG, ao potencial eletrostático originado por uma distribuição de cargas elétricas pontuais. A metodologia utilizada para obter estes resultados é descrita na Apêndice B. Todas as unidades são arbitrárias.	31

4.8	Derivadas numéricas ^a das cargas e dipolos atômicos ajustados pelo método ChelpG em relação ao deslocamento de um átomo de flúor na molécula de CH_2F_2 . Magnitude dos deslocamentos utilizados: 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002 e 0,0001 Å.	33
4.9	Componentes z do dipolo atômico do átomo central (carbono) para os clorofluormetanos na geometria de equilíbrio, em Debye.	36
A.1	Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CH_4 , CCl_4 e CF_4 obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$	39
A.2	Contribuições CCFDF para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 e CH_2F_2 obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$	40
A.3	Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de $CFCl_3$, CF_3Cl e CH_3Cl obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$	41
A.4	Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CH_3F , $CHCl_3$ e CHF_3 obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$	42
B.1	21 cascas esféricas	45
B.2	69 círculos	47

Listas de Figuras

2.1	Secção planar do mapa de densidade eletrônica da molécula de <i>NaCl</i> e de seu campo gradiente neste plano, ¹⁵ mostrando a intersecção do plano com uma superfície de fluxo zero e com uma outra superfície arbitrária que não obedece à Equação 2.17.	13
4.1	Correlação entre as intensidades analíticas MP2/6-311++G(3d,3p) e as intensidades ChelpG, QTAIM e experimentais.	23
4.2	Contribuições CCFDF/ChelpG comparadas com contribuições CCFDF/QTAIM para intensidades fundamentais de clorofluormetanos, obtidas utilizando o nível de teoria MP2/6-311G++(3d,3p). Cada ponto representa uma contribuição, ou de carga ou de fluxo de carga ou de fluxo de dipolo, e tem como abscissa o valor obtido segundo o modelo CCFDF/ChelpG e como ordenada o valor obtido segundo o modelo CCFDF/QTAIM. No detalhe, a mesma distribuição de pontos é mostrada com proporção diferente entre as escalas dos eixos. Este detalhe deixa evidente que trata-se de uma distribuição sem correlação estatística.	26
4.3	Derivadas numéricas $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)_{Q_i^{\text{eq}}}$ CCFDF/ChelpG comparadas com as mesmas derivadas obtidas com o modelo CCFDF/QTAIM para os modos normais de clorofluormetanos no vácuo em seu estado fundamental, utilizando o nível de teoria MP2/6-311G++(3d,3p).	27
4.4	Contribuições CCFDF/ChelpG em função da magnitude do deslocamento das coordenadas cartesianas nucleares $\Delta\xi$ utilizadas para avaliar numericamente as derivadas 3.1 e 3.2, obtidas para o estiramento simétrico do <i>CFCI₃</i> , modo normal de simetria (a_1) em 1085 cm ⁻¹	32
4.5	Carga do carbono em clorofluormetanos em função da eletronegatividade média dos demais átomos. Círculos cheios: cargas ChelpG. Círculos vazios: cargas QTAIM (zero-flux). Eletronegatividades médias em unidades de Mülliken-Jaffé.	35

Capítulo 1

Introdução

A espectroscopia estuda a interação de campos eletromagnéticos com a matéria. Esta disciplina subdivide-se em várias áreas mais específicas,^{1–4} entre as quais a espectroscopia roto-vibracional,^{5,6} sobre a qual este trabalho se concentra. O padrão de modulação de um feixe de radiação eletromagnética após atravessar uma amostra de matéria é denominado espectro de absorção*. A espectroscopia roto-vibracional estuda as linhas de absorção associadas a transições entre estados quânticos roto-vibracionais[†]. Estas linhas de absorção ocorrem geralmente na região do infravermelho, formando padrões denominados bandas de absorção. A depender de condições experimentais tais como resolução espectral (e pressões parciais tratando-se de amostras gasosas) as linhas de absorção podem não ser distinguidas e, neste caso, o espectro de absorção na região do infravermelho apresenta apenas os perfis, ou envelopes, das bandas de absorção. A intensidade das bandas de absorção de uma amostra depende da probabilidade de transição entre os estados quânticos envolvidos e da distribuição estatística das partículas desta amostra sobre os estados de energia quanticamente permitidos.

Três características do espectro roto-vibracional são de interesse para a espectroscopia: as frequências, as intensidades e os perfis das bandas roto-vibracionais. Do estudo detalhado dos espectros obtém-se parâmetros que permitem determinar^{2,5–8} uma certa quantidade de propriedades moleculares: momento inercial, simetria, geometria molecular, momento dipolar e suas derivadas em relação a cada modo normal de vibração, o tensor de polarizabilidade, e a estrutura dos níveis rotacionais e ro-

*Desconsiderados os efeitos de reflexão, refração, espalhamento e outros efeitos ópticos não-lineares.

†A espectroscopia roto-vibracional não se limita ao estudo de linhas de absorção associadas a estas transições, mas também a linhas de emissão, em espectros de emissão, associadas às transições entre estados roto-vibracionais. Espectros de reflectância também contém informações sobre a estrutura dos níveis roto-vibracionais. Também as linhas presentes nos espectros de espalhamento Raman são objeto de estudo da espectroscopia roto-vibracional, por também estarem associadas a este tipo de transição.

tovibracionais em moléculas e cristais. A espectroscopia tem aplicações em química, astroquímica, astrofísica, astrobiologia, perícia criminalística e alfandegária, engenharia, medicina e física e em inúmeras outras áreas pois as intensidades e freqüências de absorção são uma importante ferramenta de análise química. Intensidades de absorção são importantes também em experimentos de cinética química, como determinação de constantes de velocidades, ordem de reação e de energia de ativação de reações químicas. Das intensidades de absorção no infravermelho também obtém-se informações sobre a distribuição de carga eletrônica na molécula, através de cargas GAPT⁹⁻¹² e um novo modelo, proposto por Bruns e Haiduke,¹³ relaciona as intensidades de bandas fundamentais de absorção no espectro infravermelho com o fluxo de cargas e dipolos atômicos que ocorrem durante os movimentos vibracionais moleculares, aprimorando um modelo anterior chamado modelo carga-fluxo de carga-overlap (CCFO)¹⁴.

O estudo teórico de intensidades de absorção no infravermelho, e de propriedades moleculares em geral, tornou-se viável com a disponibilidade de computadores de alto desempenho e, atualmente, cálculos teóricos de intensidades analíticas são corriqueiros. O modelo proposto por Bruns e Haiduke expressa o momento de dipolo permanente de um sistema molecular eletricamente neutro como a soma dos produtos das cargas líquidas dos átomos por suas posições nucleares, com os dipolos atômicos [‡]. A derivada do momento dipolar assim definido, em relação a uma coordenada normal de vibração, passa a ser expressa pela soma de três contribuições que representam: o movimento da carga líquida (calculada na geometria de equilíbrio) dos átomos envolvidos na vibração - contribuição de "carga"; a transferência intramolecular de carga eletrônica devido a correntes interatômicas durante os movimentos vibracionais - contribuição de "fluxo de carga"; e as alterações na polarização da nuvem eletrônica em torno dos núcleos atômicos durante as vibrações - contribuição de "fluxo de dipolo"; fornecendo assim uma descrição dos fenômenos envolvidos na variação do momento dipolar durante os movimentos vibracionais [§]. O modelo foi denominado CCFDF (do inglês Charge-Charge Flux-Dipole Flux). Empregando o formalismo QTAIM¹⁵ para calcular as cargas e os dipolos atômicos estes pesquisadores aplicaram^{13,16-18} o modelo CCFDF para o cálculo de intensidades fundamentais de absorção no infravermelho para um conjunto de moléculas lineares, algumas moléculas poliatômicas e para a família dos clorofluormetanos, para as quais estão disponíveis medidas experimentais destas intensidades. O modelo obteve estimativas dos dados experimentais da mesma qualidade daquelas obtidas analiticamente no mesmo nível de teoria. Um resultado interessante foi que, para a maioria dos modos normais das moléculas estudadas por estes pesquisadores, durante uma vibração a transferência interatômica de carga ele-

[‡]Equação 2.9.

[§]Equação 2.16.

trônica é acompanhada pela polarização em direção oposta da nuvem eletrônica em torno dos núcleos atômicos associados ao modo normal. Recentemente o modelo CCFDF foi utilizado por McDowell¹⁹ para calcular as derivadas do momento dipolar molecular em moléculas lineares contendo átomos de gases nobres, utilizando o método ChelpG²⁰ para calcular cargas e dipolos atômicos, e os resultados reproduziram muito bem as derivadas analíticas obtidas com cálculos *ab initio* diretos.

Existem poucos estudos sobre o desempenho do modelo CCFDF, o que motiva a sua investigação dada a qualidade dos resultados dos trabalhos realizados até o momento e a clareza com que o modelo é capaz de explicar as intensidades de absorção em termos clássicos. Dois tipos de investigação podem ser propostos para estudar o desempenho do modelo CCFDF: utilizar outros tipos de função de onda e métodos de estrutura eletrônica para verificar como o modelo CCFDF se comporta utilizando funções de onda MP n (com $n > 2$), CI, MCSCF, RAS, CAS, CASPT2 ou DFT. Uma questão importante decorrente da aplicação do modelo CCFDF é como calcular cargas e dipolos atômicos. Portanto, um segundo tipo de investigação é estudar como o modelo CCFDF se comporta com a utilização de outros algoritmos e métodos para calcular cargas e dipolos atômicos, como por exemplo o método ChelpG.²⁰ Este trabalho se insere nesta linha de investigação e aplica cargas e dipolos atômicos ChelpG ao modelo CCFDF, assim a composição destes modelos será denominada CCFDF/ChelpG. O método ChelpG é bastante adequado para reproduzir o potencial eletrostático molecular, sendo utilizado por exemplo em estudos de dinâmica molecular e consegue reproduzir bem propriedades moleculares tais como o momento dipolar,²¹⁻²³ que é uma propriedade central no estudo de intensidades de absorção no infravermelho. O modelo CCFDF/ChelpG mostra-se uma alternativa para o cálculo de intensidades fundamentais por ser computacionalmente mais rápido (ordem de dez vezes) que o CCFDF/QTAIM, o que estimula o estudo do desempenho do modelo de cargas e dipolos atômicos ChelpG em estimar as intensidades fundamentais no infravermelho e as contribuições CCFDF para as intensidades. Não é apenas o custo computacional reduzido que incentiva o estudo do modelo CCFDF/ChelpG, mas também o fato do método ChelpG ser popular, inclusive em estudos de (re)atividade química de moléculas. Se as cargas e dipolos atômicos ChelpG forem adequadas para descrever interações químicas, também poderiam ser para descrever fluxos de cargas e dipolo entre os átomos de uma molécula durante seus movimentos vibracionais, sendo estes fluxos associadas às camadas mais polarizáveis ou externas (de valência) de um sistema molecular. Logo, experimentar substituir cargas e dipolos QTAIM pelos correspondentes parâmetros ChelpG (mais baratos e populares) em estudos CCFDF é atraente. Entretanto, não há garantia de que os parâmetros obtidos para descrever as mudanças na densidade eletrônica molecular que acompanham as vibrações moleculares serão os

mesmos para ambos os tipos de modelo de multipolos atômicos.

1.1 Objetivos

Portanto, o objetivo central deste trabalho é, utilizando cargas e dipolos atômicos ChelpG, calcular e analisar as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo descritas pelo modelo CCFDF (Seção 2.4) e obter as intensidades fundamentais no infravermelho de doze clorofluormetanos, uma vez que estas moléculas dispõem de dados experimentais sobre suas intensidades fundamentais absolutas de absorção no infravermelho e dado que já existe um trabalho que aplica o modelo CCFDF/QTAIM para este mesmo conjunto de moléculas.^{18,24} Isto permite estabelecer comparações entre este modelo e o modelo CCFDF/ChelpG para verificar se as cargas e dipolos atômicos ChelpG são adequados para uso em aplicações CCFDF.

O principal interesse ao aplicar o modelo CCFDF ao estudo de vibrações moleculares reside na análise das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo descritas por este modelo, enquanto as intensidades de absorção calculadas a partir da soma vetorial destas contribuições (Equação 2.16) é o observável que permite estabelecer comparações com resultados experimentais, uma vez que multipolos atômicos não são obteníveis experimentalmente, nem são observáveis mecânico-quânticos (Seção 2.5).

São também objetivos secundários deste trabalho:

- Avaliar o efeito da magnitude do deslocamento das coordenadas nucleares no valor das contribuições CCFDF obtidas para os doze clorofluormetanos.
- Estudar o comportamento do método ChelpG ao ajustar duas cargas e dois dipolos atômicos separados por uma distância r ao potencial eletrostático gerado por uma distribuição arbitrária de cargas elétricas; alterar a distribuição cargas elétricas e ajustar ao novo mapa de potencial gerado por elas duas cargas e dois dipolos atômicos separados por uma distância $r + \Delta r$, e então computar numericamente as derivadas $\frac{\partial q_1}{\partial r}$, $\frac{\partial q_2}{\partial r}$, $\frac{\partial m_{1,z}}{\partial r}$, $\frac{\partial m_{2,z}}{\partial r}$ e avaliar o efeito da magnitude de Δr sobre estas derivadas. Por ser um estudo complementar e, para maior clareza, os detalhes computacionais envolvidos na realização deste ítem não constam na Seção 3, mas sim no Apêndice B.

Para melhor compreensão dos aspectos teóricos envolvidos no cumprimento dos objetivos apresentados foram incluídas a seguir os Capítulos 2 (Teoria) e 3 (Detalhes Computacionais).

Capítulo 2

Teoria

2.1 Intensidades de absorção no infravermelho: experimentais e teóricas

A intensidade molar de absorção de radiação na região do infravermelho por uma substância em fase gasosa, A_i , relativa a uma banda vibracional fundamental i , também chamada de absorbância integrada, pode ser determinada experimentalmente através da Equação de Beer-Lambert²⁵:

$$A_i = \frac{1}{Cl} \int_{\text{banda } i} \ln \frac{I_0(v)}{I(v)} dv , \quad (2.1)$$

onde l é o comprimento do caminho que a radiação atravessa pelo meio absorvente, também chamado de caminho óptico, C é a concentração molar da espécie absorvente, v é número de onda da radiação eletromagnética, $I_0(v)$ é a intensidade da radiação incidente, $I(v)$ é a intensidade da radiação transmitida através da amostra e a integração é realizada sobre todo o intervalo de números de onda pelo qual a banda se estende. Supondo que a vibração molecular ocorra submetida a um potencial harmônico e que o momento dipolar molecular, \vec{p} , seja uma função linear da geometria molecular para pequenos deslocamentos em torno da geometria de equilíbrio*, a teoria de perturbação dependente do tempo prevê²⁷ que a intensidade molar fundamental associada ao i -ésimo modo normal é proporcional ao quadrado da primeira derivada do momento dipolar molecular em relação à coordenada normal de vibração,

*Por geometria de equilíbrio entende-se a geometria molecular que corresponda a um mínimo absoluto²⁶ de energia total para uma específica combinação método/base.

Q_i , avaliada na geometria de equilíbrio:

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)_{Q_i^{\text{eq}}}^2 , \quad (2.2)$$

onde N_A e c são, respectivamente, a constante de Avogadro e a velocidade da luz no vácuo e Q_i^{eq} indica que a derivada é calculada na geometria de equilíbrio e a partir deste ponto este índice será omitido. Segundo a Equação 2.2 a medida experimental da intensidade de absorção, A_i , permite obter o valor absoluto de $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ para cada modo normal, embora não permita determinar o seu sinal. Para calcular teoricamente as derivadas do momento dipolar molecular em relação ao modo normal de vibração i de uma determinada molécula, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, constróem-se os tensores polares atômicos para cada átomo da molécula, segundo o formalismo introduzido por Biarge e cols.⁹, e posteriormente reformulado por Person e Newton.^{10,11}

2.2 Tensores Polares Atômicos

Neste formalismo utilizam-se as componentes Cartesianas das derivadas do momento dipolar molecular em relação às coordenadas Cartesianas de deslocamento de cada átomo. Neste termos, o tensor polar correspondente ao átomo α , em coordenadas Cartesianas (\mathbf{P}_X^α), é definido e denotado por:

$$\mathbf{P}_X^\alpha = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^\alpha & p_{xy}^\alpha & p_{xz}^\alpha \\ p_{yx}^\alpha & p_{yy}^\alpha & p_{yz}^\alpha \\ p_{zx}^\alpha & p_{zy}^\alpha & p_{zz}^\alpha \end{pmatrix} , \quad (2.3)$$

no qual p_x , p_y e p_z são as componentes Cartesianas do momento dipolar molecular. O tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas é a justaposição[†] dos N tensores polares atômicos¹⁰:

$$\mathbf{P}_X = \left(\mathbf{P}_X^{(1)} \mathbf{P}_X^{(2)} \cdots \mathbf{P}_X^{(N)} \right) . \quad (2.4)$$

Para obter as intensidades de absorção A_i a partir do tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas, \mathbf{P}_X , é necessário projetá-lo em coordenadas normais.

[†]Neste trabalho matrizes são grafadas em negrito e letras maiúsculas (p. ex.: \mathbf{A}), vetores tridimensionais com uma seta sobre o símbolo (p. ex.: \vec{a}) e escalares são grafados em itálico (p. ex.: a_i). A justaposição de matrizes é denotada justapondo-se os respectivos símbolos como na Equação 2.4, enquanto o produto matricial é denotado com um ponto entre os respectivos símbolos (p. ex.: $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$). O produto interno entre vetores também é denotado com um ponto entre os respectivos símbolos (p. ex.: $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$). Na multiplicação algébrica simples não é utilizado ponto.

2.3 Coordenadas Normais: matriz Hessiana de energia e seus autovetores

Através do produto matricial entre \mathbf{P}_X (definido pela Equação 2.4) e o autovetor da i -ésima coordenada normal, \mathbf{L}_i^M , referente ao i -ésimo modo normal de vibração da molécula, obtém-se a derivada que ocorre na Equação 2.2 :

$$\left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right) \equiv \mathbf{P}_{Q_i} = \mathbf{P}_X \cdot \mathbf{L}_i^M , \quad (2.5)$$

onde cada componente $(\partial p_\xi / \partial Q_i)$ deste vetor é dada por:

$$\left(\frac{\partial p_\xi}{\partial Q_i} \right) = \sum_j^{3N} \left[\left(\frac{\partial p_\xi}{\partial \xi_j} l_{j,i}^M \right) \right] ,$$

onde $l_{j,i}^M$ representa a j -ésima componente do autovetor correspondente ao i -ésimo modo normal de vibração, \mathbf{L}_i^M , e o índice M indica que o autovetor \mathbf{L}_i^M está ponderado em massa. O símbolo p_ξ corresponde a uma componente Cartesiana do momento dipolar molecular total, ξ_j (e ξ_m na Equação 2.7) representa as coordenadas Cartesianas de deslocamento nucleares ($\xi = x, y, z$). A matriz de autovetores \mathbf{L}^M é obtida através da diagonalização da matriz de constantes de forças ponderada em massa, \mathbf{F}_M , definida por:

$$\mathbf{F}_M = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} , \quad (2.6)$$

onde \mathbf{F}_ξ é a matriz Hessiana da energia em coordenadas Cartesianas, cujos elementos são dados por

$$[\mathbf{F}_\xi]_{mj} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_m \partial \xi_j} \right)_{Q_i^{\text{eq}}} \quad m, j = 1, \dots, 3N , \quad (2.7)$$

na qual E é a energia molecular total e as derivadas são avaliadas no mínimo absoluto desta função e $\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$ na Equação 2.6 é a matriz diagonal cujos elementos são o inverso da raiz quadrada da massa dos núcleos:

$$\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} m_1^{-1/2} & & & & 0 \\ & m_1^{-1/2} & & & \\ & & m_1^{-1/2} & & \\ & & & m_2^{-1/2} & \\ 0 & & & & \ddots & \\ & & & & & m_N^{-1/2} \end{pmatrix} .$$

Então, diagonalizando \mathbf{F}_M , obtém-se a matriz de autovetores \mathbf{L}^M :

$$(\mathbf{L}^M)^\dagger \cdot \mathbf{F}_M \cdot \mathbf{L}^M = \boldsymbol{\Lambda} \quad , \quad (2.8)$$

na qual $\boldsymbol{\Lambda}$ é a matriz de autovalores ou, neste caso, matriz de frequências. Com a transformação da Equação 2.5 obtém-se as derivadas do momento dipolar molecular em relação a cada modo normal, $\partial \vec{p} / \partial Q_i$, e portanto calcula-se através da teoria as intensidades de absorção A_i segundo a Equação 2.2. Contudo, o procedimento não fornece uma descrição detalhada da variação da densidade eletrônica da molécula com os movimentos vibracionais. Visando descrever as alterações que ocorrem na nuvem eletrônica durante as vibrações moleculares, Bruns e colaboradores^{13,16} propuseram um modelo que analisa as alterações na distribuição de carga eletrônica da molécula, durante o movimento vibracional em termos de cargas, fluxos de cargas e fluxos de dipolos entre os átomos que a constituem. Este modelo é o CCFDF (Charge - Charge Flux - Dipole Flux).

2.4 Modelo C-CF-DF (Charge - Charge Flux - Dipole Flux)

Neste modelo, as componentes Cartesianas do momento dipolar molecular são expressas por:

$$p_\xi = \sum_k^N q_k \xi_k + \sum_k^N m_{k,\xi} \quad , \quad (2.9)$$

onde ξ_k é o valor da coordenada cartesiana ξ do k -ésimo átomo da molécula ($\xi = x, y, z$), q_k e $m_{k,\xi}$ são respectivamente a carga e a componente ξ do dipolo atômico do k -ésimo átomo. O primeiro termo da Equação 2.9 é a contribuição das cargas atômicas para a componente p_ξ do momento dipolar molecular. O segundo termo representa a contribuição dos dipolos atômicos para a componente p_ξ do momento dipolar molecular total. A inclusão dos dipolos atômicos leva em conta a anisotropia da distribuição de densidade eletrônica ao redor dos núcleos atômicos. Derivando as três componentes Cartesianas do momento dipolar molecular (dadas pela Equação 2.9) em relação às coordenadas Cartesianas de deslocamento nucleares do α -ésimo átomo da molécula, obtém-se nove termos, três dos quais diagonais e seis não diagonais. Tais termos são exemplificados respectivamente pelas equações 2.10 e 2.11 :

$$p_{xx}^\alpha = \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} = q_\alpha + \sum_k^N x_k \frac{\partial q_k}{\partial x_\alpha} + \sum_k^N \frac{\partial m_{k,x}}{\partial x_\alpha} \quad \text{e} \quad (2.10)$$

$$p_{yx}^{\alpha} = \frac{\partial p_y}{\partial x_{\alpha}} = \sum_k^N y_k \frac{\partial q_k}{\partial x_{\alpha}} + \sum_k^N \frac{\partial m_{k,y}}{\partial x_{\alpha}} . \quad (2.11)$$

Arranjando estes resultados em forma matricial, chega-se à expressão do tensor polar atômico do modelo CCFDF, para o átomo α , em coordenadas Cartesianas:

$$\mathbf{P}_X^{\alpha} = \underbrace{\begin{pmatrix} q_{\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & q_{\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & q_{\alpha} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}_X^{\alpha(C)}} + \underbrace{\begin{pmatrix} \sum x_k \frac{\partial q_k}{\partial x_{\alpha}} & \sum x_k \frac{\partial q_k}{\partial y_{\alpha}} & \sum x_k \frac{\partial q_k}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum y_k \frac{\partial q_k}{\partial x_{\alpha}} & \sum y_k \frac{\partial q_k}{\partial y_{\alpha}} & \sum y_k \frac{\partial q_k}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum z_k \frac{\partial q_k}{\partial x_{\alpha}} & \sum z_k \frac{\partial q_k}{\partial y_{\alpha}} & \sum z_k \frac{\partial q_k}{\partial z_{\alpha}} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}_X^{\alpha(CF)}} + \underbrace{\begin{pmatrix} \sum \frac{\partial m_{k,x}}{\partial x_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{k,x}}{\partial y_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{k,x}}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum \frac{\partial m_{k,y}}{\partial x_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{k,y}}{\partial y_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{k,y}}{\partial z_{\alpha}} \\ \sum \frac{\partial m_{k,z}}{\partial x_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{k,z}}{\partial y_{\alpha}} & \sum \frac{\partial m_{k,z}}{\partial z_{\alpha}} \end{pmatrix}}_{\mathbf{P}_X^{\alpha(DF)}} . \quad (2.12)$$

Denominando o primeiro termo da Equação 2.12 por $\mathbf{P}_X^{\alpha(C)}$, o segundo por $\mathbf{P}_X^{\alpha(CF)}$ e o terceiro por $\mathbf{P}_X^{\alpha(DF)}$ escreve-se o tensor polar atômico em coordenadas Cartesianas do modelo CCFDF em forma compacta:

$$\mathbf{P}_X^{\alpha} = \left(\mathbf{P}_X^{\alpha(C)} + \mathbf{P}_X^{\alpha(CF)} + \mathbf{P}_X^{\alpha(DF)} \right) . \quad (2.13)$$

Para uma molécula com N átomos, a justaposição dos N termos $\mathbf{P}_X^{\alpha(C)}$ produz $\mathbf{P}_X^{(C)}$, e as justaposições dos $\mathbf{P}_X^{\alpha(CF)}$ e dos $\mathbf{P}_X^{\alpha(DF)}$ produzem $\mathbf{P}_X^{(CF)}$ e $\mathbf{P}_X^{(DF)}$, respectivamente. O tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas é obtido portanto pela justaposição dos tensores polares atômicos de acordo com as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo dados pela Equação 2.12:

$$\mathbf{P}_X = \left(\mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(CF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \right) . \quad (2.14)$$

Aplicando a transformação da Equação 2.5 projeta-se o tensor polar molecular dado pela Equação 2.14, que está em coordenadas Cartesianas, na coordenada normal Q_i correspondente ao i -ésimo modo normal de vibração:

$$\mathbf{P}_{Q_i} = \left(\mathbf{P}_X^{(C)} + \mathbf{P}_X^{(CF)} + \mathbf{P}_X^{(DF)} \right) \cdot \mathbf{L}_i^M . \quad (2.15)$$

Utilizando a propriedade distributiva da álgebra matricial elementar, a Equação 2.15 pode ser reescrita como

$$\mathbf{P}_{Q_i} = \left(\mathbf{P}_{Q_i}^{(C)} + \mathbf{P}_{Q_i}^{(CF)} + \mathbf{P}_{Q_i}^{(DF)} \right) . \quad (2.16)$$

Os três termos no segundo membro da Equação 2.16 são as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para a derivada do momento dipolar molecular em relação à i -ésima coordenada normal de vibração de um sistema molecular, e sua obtenção e análise são os objetivos principais deste e de todos os estudos CCFDF. Entretanto, a aplicação deste modelo depende da definição e do cálculo de cargas e dipolos atômicos, como mostra a Equação 2.12. Como estes parâmetros não possuem uma definição única e influenciam diretamente os resultados obtidos para as contribuições apresentadas na Equação 2.16, uma revisão sucinta sobre cargas e dipolos atômicos, com ênfase em dois específicos modelos (QTAIM e ChelpG), é apresentada a seguir.

2.5 Modelos de cargas e dipolos atômicos

Vários modelos e métodos foram desenvolvidos para o cálculo de cargas atômicas em sistemas moleculares, uma vez que carga atômica [‡] não é propriedade à qual corresponda um operador mecânico-quântico que, aplicado à função de onda do sistema, forneça uma autovalor de carga. Também não é grandeza a qual possa ser mensurada experimentalmente [§]. Entre os modelos de cargas e multipolos atômicos, podemos citar: Mulliken,^{28,29} Löwdin,³⁰ Roby,³¹ Mayer,³² ¶ as cargas e dipolos atômicos advindas da teoria QTAIM de Bader,¹⁵ cargas GAPT⁹⁻¹² e as cargas ajustadas ao potencial eletrostático. Dentre estas últimas, pode-se citar o método Chelp (Charges from Electrostatic Potential), desenvolvido por Chirlian e Franchi,²¹ e o método ChelpG (Charges from Electrostatic Potential, Grid Method), proposto por Breneman e Wiberg.²⁰ Outros modelos de cargas ajustadas ao potencial eletrostático existem (Merz-Kollman,^{33,34} RESP³⁵ e Chelp-Bow³⁶), como também existem modelos de carga ajustados aos momentos (multipolos elétricos) moleculares (CHELMO³⁶). É preciso reconhecer que nenhum dos procedimentos existentes para o cálculo de cargas (e di-

[‡]E outros multipolos atômicos.

[§]O modelo QTAIM, que será tratado a seguir, pode utilizar funções de densidade eletrônica obtidas experimentalmente¹⁵ através de difração de elétrons ou raios-X para calcular cargas e dipolos atômicos segundo as definições do modelo QTAIM. Contudo, a informação experimental medida é a distribuição de densidade eletrônica, e não as cargas e dipolos atômicos.

[¶]Segundo estes modelos projeta-se a densidade eletrônica em algum conjunto de base de referência. Entretanto, as cargas atômicas tendem refletir mais as propriedades do conjunto de base usado do que da densidade eletrônica em si.¹²

polos atômicos) é o mais apropriado para todas as finalidades³⁷ e cada um deles apresenta vantagens e desvantagens,^{36,37} algumas das quais serão discutidas adiante. Cioslowski¹² aponta algumas propriedades de uma boa análise populacional:

- as cargas atômicas devem ser invariantes com respeito a rotações e translações da molécula;
- sua soma deve ser igual à carga elétrica total da molécula;
- elas devem refletir a simetria molecular;
- devem tender a um limite bem definido conforme o conjunto de base tende a ser completo;
- devem ter uma interpretação física bem definida;
- devem ser plausíveis de calcular, a partir seja de funções de onda HF ou correlacionadas, obtidas a partir de conjuntos de base formados por orbitais centrados nos núcleos ou orbitais flutuantes (a definição de carga atômica deve ser válida tanto para o estado fundamental quanto para estados excitados);
- devem ser viáveis de calcular de maneira econômica, preferivelmente a partir de dados fornecidos pela saída de programas de mecânica-quântica. (Este não é um critério de qualidade, sendo essencialmente prático.)

Wiberg e Rablen³⁷ também descrevem critérios para que uma determinada definição de carga atômica seja considerada útil:

- as cargas devem ser relativamente independentes do conjunto de base, desde que este seja de boa qualidade (não STO-3G)^{||};
- as cargas calculadas devem representar razoavelmente tendências devido a diferenças de eletronegatividade;
- as cargas (e dipolos atômicos quando for o caso) devem reproduzir aproximadamente o momento dipolar da molécula;
- as cargas (e multipolos atômicos em alguns casos) devem reproduzir aproximadamente o mapa de potencial eletrostático molecular fora da superfície de Van der Waals da molécula.

^{||}Este critério é essencialmente o mesmo postulado por Cioslowski, citado no quarto ítem acima. Wiberg e Rablen dizem que, embora a troca de conjunto de base possa provocar pequenas mudanças na densidade eletrônica que podem ser energeticamente importantes, a distribuição de cargas entre um dado par de átomos deve ter uma pequena dependência com o conjunto de base.

Raramente uma análise populacional obedece estritamente a todos os critérios enumerados quando aplicada a um sistema molecular qualquer e, por isso, escolhe-se o modelo de cargas mais adequado para cada aplicação específica, baseando-se nos critérios que devem ser prioritariamente obedecidos em cada aplicação. Ao estudar mudanças na distribuição de densidade eletrônica durante vibrações moleculares utilizando o modelo CCFDF é necessário uma análise populacional que trabalhe com átomos não-esféricos, ou seja, que forneça cargas e também dipolos atômicos. Além disso, o modelo de cargas e dipolos atômicos deve reproduzir bem o momento dipolar molecular e deve representar adequadamente o particionamento de densidade eletrônica molecular. Um modelo capaz de fornecer cargas e dipolos atômicos e que reproduz adequadamente o momento dipolar molecular^{18,24} é a teoria QTAIM. Como já foi dito, esta teoria, que foi utilizada por Viçozo, Haiduke e Bruns ao aplicar o modelo CCFDF ao estudo dos clorofluormetanos (as mesmas doze moléculas que serão estudadas neste trabalho), será descrita sucintamente na Subseção 2.5.1. Outro modelo capaz de fornecer cargas e dipolos atômicos é o ChelpG, que será utilizado neste trabalho e tem a vantagem de ser dezenas de vezes mais rápido. O modelo ChelpG será descrito na Subseção 2.5.2.

2.5.1 Cargas e dipolos atômicos QTAIM

Esta teoria baseia-se na análise da função densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ de um sistema molecular, que é obtida a partir da função de onda molecular, mas é uma função mais conveniente de ser analisada pois só depende de três coordenadas espaciais enquanto a função de onda molecular é função de pelo menos $3n$ variáveis, onde n é o número de elétrons da molécula. Segundo esta teoria o volume molecular é particionado em blocos ^{††} cada um correspondendo a um átomo na molécula, de forma que cada átomo seja delimitado por superfícies interatônicas que satisfazem a Equação 2.17 e por uma superfície de isodensidade que define a fronteira molecular, escolhida de modo que o volume molecular contenha a quase totalidade da carga eletrônica (em geral escolhe-se $\rho = 0,0001$ u.a. para esta superfície). Uma superfície interatônica S , ou superfície de *fluxo zero*, é tal que

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (2.17)$$

para todos os pontos sobre esta superfície, onde $\nabla\rho(\vec{r})$ é o campo gradiente da densidade eletrônica molecular e $\vec{n}(\vec{r})$ é o vetor normal à superfície S num ponto \vec{r} sobre

^{††}Em Matemática, partição de um conjunto V é uma coleção de subconjuntos do conjunto V cuja intersecção é nula e cuja união é o próprio conjunto V . Estes subconjuntos mutuamente exclusivos e coletivamente exaustivos são denominados blocos do conjunto V . A nomenclatura utilizada neste trabalho difere daquela de Bader, na qual os blocos são chamados *atomic basins* ou "bacias atômicas" apenas por simplicidade, embora a nomenclatura de Bader seja justificada¹⁵.

ela. A Figura 2.1 ilustra esta condição. Os átomos assim definidos possuem propriedades aditivas num sistema molecular. Portanto, a soma dos volumes atômicos será igual ao volume molecular, a soma das cargas atômicas será igual à carga elétrica total da molécula e assim por diante. Então, a carga atômica dada por esta teoria é obtida pela integração de $\rho(\vec{r})$ sobre o volume do átomo, delimitado pelas superfícies interatômicas que o separa dos átomos vizinhos e (talvez) pela fronteira molecular externa:

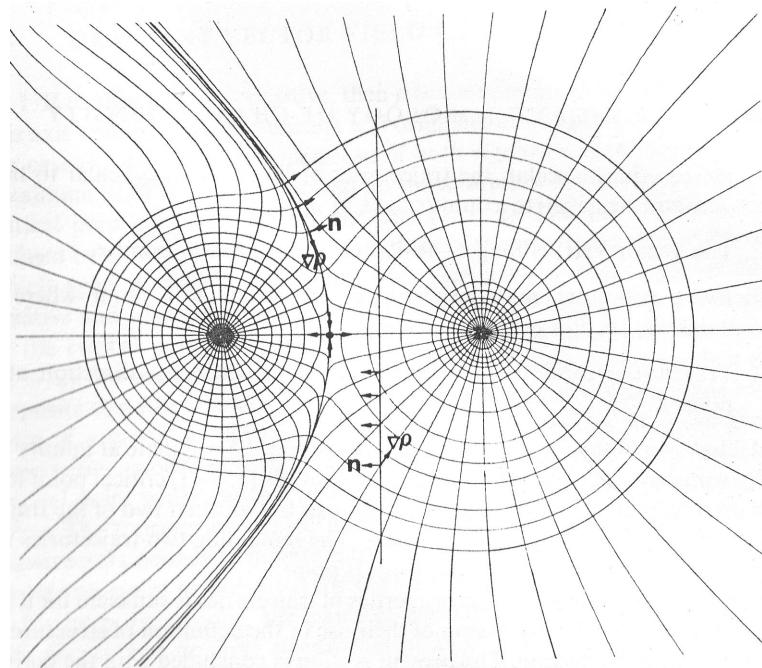


Figura 2.1: Secção planar do mapa de densidade eletrônica da molécula de $NaCl$ e de seu campo gradiente neste plano,¹⁵ mostrando a intersecção do plano com uma superfície de fluxo zero e com uma outra superfície arbitrária que não obedece à Equação 2.17.

onde q_k é a carga do k -ésimo átomo, Z_k a carga do núcleo correspondente, Ω_k é o bloco de volume correspondente ao átomo k e $d\tau$ é um elemento infinitesimal do volume Ω_k . Analogamente, o momento dipolar atômico é dado pelo primeiro momento sobre a distribuição de densidade de carga:

$$q_k = Z_k - \int_{\Omega_k} \rho(\vec{r}) d\tau , \quad (2.18)$$

onde \vec{m}_k é o momento dipolar do k -ésimo átomo e \vec{r}_k é um vetor centrado no núcleo k (lembrando que \vec{r} é centrado na origem). A integral da Equação 2.19 retorna um vetor que é proporcional ao vetor distância entre o núcleo k e o centróide de carga eletrônica

$$\vec{m}_k = - \int_{\Omega_k} \vec{r}_k \rho(\vec{r}) d\tau , \quad (2.19)$$

Thiago Costa Ferreira Gomes Dissertação de Mestrado

do átomo k . O modelo QTAIM produz cargas e dipolos atômicos que reproduzem com exatidão o momento dipolar molecular,^{18,37} o potencial eletrostático molecular³⁷ e que têm interpretação física clara, pois os parâmetros são obtidos por integração da densidade de carga. Este formalismo entretanto possui duas grandes desvantagens: a integração numérica é computacionalmente cara e requer programação minuciosa,³⁸ é possível que existam blocos que não estejam associados a átomo algum.³⁹ Contudo, a aplicação das cargas e dipolos atômicos QTAIM ao modelo CCFDF tem fornecido bons resultados, sendo sua principal limitação o elevado custo computacional. O modelo de cargas e dipolos atômicos ChelpG, descrito a seguir, constitui uma opção consideravelmente mais barata mas não necessariamente adequada para aplicações CCFDF.

2.5.2 Cargas e dipolos atômicos ChelpG

Os métodos mais popularmente utilizados para estimar cargas atômicas as obtém de um ajuste por mínimos quadrados ao potencial eletrostático calculado em um grande número de pontos em torno da molécula. Exemplos destes métodos são o Chelp, ChelpG e Merz-Kollman, que diferem principalmente no algoritmo de seleção destes pontos.³⁶ No método ChelpG os pontos são selecionados em uma malha cúbica de pontos regularmente espaçados²⁰ ($0,3 \text{ \AA}$), com densidade de pontos mais que dez vezes maior do que para os dois outros métodos.³⁶ Neste método os pontos incluídos são aqueles que estão entre 0 e $2,8 \text{ \AA}$ além da superfície de Van der Waals da molécula e o método de multiplicadores de Lagrange²⁶ é empregado para ajustar cargas atômicas (e opcionalmente dipolos atômicos) ao potencial eletrostático.

O potencial eletrostático molecular, $V(\vec{r}_P)$, em um ponto P cujo vetor posição é \vec{r}_P , em torno de uma molécula composta de n elétrons e N núcleos, é definido como o potencial eletrostático que age sobre uma carga pontual unitária positiva situada no ponto P ,

$$V(\vec{r}_P) = \sum_k^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_P - \vec{R}_k|} - \int \frac{\rho(\vec{r}) d\tau}{|\vec{r}_P - \vec{r}|} , \quad (2.20)$$

em que Z_k é a carga do núcleo k localizado na posição \vec{R}_k , $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e $\rho(\vec{r}) d\tau$ é um elemento infinitesimal de carga neste ponto. O primeiro termo na Equação 2.20 corresponde à contribuição dos núcleos para o potencial eletrostático total, em que a lei de Coulomb é utilizada para calcular o potencial de repulsão entre as cargas pontuais Z_k e a carga unitária em \vec{r}_P . O segundo termo desta equação é a contribuição da distribuição de densidade eletrônica da molécula para o potencial eletrostático total, e corresponde ao potencial de atração entre a dis-

tribuição de cargas eletrônicas em todo o espaço e a carga unitária situada em \vec{r}_P . O potencial eletrostático é então determinado para um conjunto de pontos, cuja quantidade M é previamente estabelecida, localizados além da superfície de Van der Waals da molécula, através da Equação 2.20. O método ChelpG utiliza uma distribuição de cargas pontuais e dipolos atômicos colocados sobre as posições nucleares, que produz um potencial elétrico $E(\vec{r}_P)$ no ponto P , descrito pela Equação 2.21:

$$E(\vec{r}_P) = \sum_k^N \left(\frac{q_k}{|\vec{r}_P - \vec{R}_k|} + \frac{\vec{m}_k \cdot \vec{r}_P}{|\vec{r}_P - \vec{R}_k|^3} \right) , \quad (2.21)$$

onde q_k e \vec{m}_k são respectivamente a carga pontual e o dipolo elétrico posicionados no ponto \vec{R}_k , correspondente à posição do núcleo k , e o somatório é feito sobre todos os N núcleos. Então obtém-se, através do método de multiplicadores de Lagrange com múltiplas restrições,²⁶ os dois conjuntos de N variáveis $\{q_k\}$ e $\{\vec{m}_k\}$ que minimizam a função

$$y = \sum_A^M \left(V(\vec{r}_A) - E(\vec{r}_A) \right)^2 , \quad (2.22)$$

onde o somatório é feito sobre os M pontos previamente selecionados além da superfície de Van der Waals da molécula. As restrições utilizadas, que devem envolver todas as variáveis $\{q_k\}$ e $\{\vec{m}_k\}$, são:

$$q_{\text{total}} - \sum_k^N q_k = 0 , \quad (2.23)$$

ou seja, que a soma das cargas atômicas calculadas deve reproduzir a carga molecular total - esta restrição será chamada de *Restrição 1*; e, para que seja possível ajustar também momentos dipolares atômicos, além das cargas atômicas pontuais, através do método de multiplicadores de Lagrange, é necessário introduzir uma segunda restrição,

$$\vec{p}_{\text{analítico}} - \overbrace{\sum_k^N \left(q_k \vec{R}_k + \vec{m}_k \right)}^{\vec{p}_{\text{ChelpG}}} = 0 , \quad (2.24)$$

na qual as cargas e dipolos atômicos ajustados ao potencial eletrostático resultem em um momento dipolar total que seja igual ao momento dipolar total analítico da molécula, calculado a partir da função de onda molecular. Esta segunda restrição será chamada de *Restrição 2*. O método dos multiplicadores de Lagrange tem a vantagem de ser rápido e não iterativo²⁰.

O formalismo ChelpG será utilizado neste trabalho para obter cargas e dipolos

atômicos para as moléculas estudadas, seja na geometria de equilíbrio seja em geometrias ligeiramente distorcidas, para calcular numericamente as derivadas que ocorrem na Equação 2.12. Os detalhes envolvidos no cálculos destas derivadas são discutidos no Capítulo 3.

Capítulo 3

Detalhes Computacionais

As moléculas que serão estudadas neste trabalho pertencem à família dos clorofluormetanos e são: CH₄, CF₄, CCl₄, CF₂Cl₂, CH₂Cl₂, CH₂F₂, CFCl₃, CClF₃, CH₃F, CH₃Cl, CHCl₃ e CHF₃. Esta família de moléculas é especialmente apropriada para este tipo de estudo pois inclui tanto moléculas apolares como muito polares.

Os objetivos mencionados na Seção 1.1 podem ser divididos nas seguintes etapas intermediárias:

- Determinação das geometrias de equilíbrio;
- Cálculo das cargas e dipolos atômicos ChelpG na geometria de equilíbrio para os doze clorofluormetanos;
- Cálculo das Hessianas de energia para os doze clorofluormetanos;
- Cálculos das derivadas numéricas das cargas atômicas e dipolos atômicos, em relação às coordenadas Cartesianas de deslocamento nucleares, e construção do tensor polar molecular em coordenadas normais segundo o modelo CCFDF para obtenção das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo e cálculo das intensidades fundamentais de absorção no infravermelho.
- Interpretação das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo segundo o modelo CCFDF para os doze clorofluormetanos e comparação com resultados análogos obtidos pelo grupo de pesquisa em trabalho^{18,24} no qual foram utilizadas cargas e dipolos atômicos QTAIM.
- Comparação dos resultados de intensidades fundamentais de absorção obtidos neste projeto com aqueles obtidos a partir de espectros experimentais e com resultados teóricos obtidos pelo grupo de pesquisa para o mesmo conjunto de moléculas,^{18,24} nos quais foram utilizadas cargas e dipolos atômicos QTAIM.

Portanto, a obtenção de intensidades fundamentais no infravermelho (e de suas correspondentes contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) para uma dada molécula exige a determinação de sua geometria de equilíbrio, o cálculo de sua Hessiana de energia, obtenção de cargas e dipolos atômicos na geometria de equilíbrio e em geometrias ligeiramente distorcidas em relação à posição de equilíbrio. A partir destas quantidades, obtém-se as derivadas numéricas das cargas e dipolos atômicos em relação ao deslocamento de cada um dos átomos que, projetadas em coordenadas normais, resultam nas contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo do modelo CCFDF e nas intensidades fundamentais. Os principais detalhes computacionais envolvidos nestes cálculos são descritos a seguir: as otimizações de geometria foram realizadas no nível MP2/6-311++G(3d,3p) utilizando o pacote de estrutura eletrônica GAUSSIAN 03 (Revisão D.02);⁴⁰ as cargas e dipolos atômicos ChelpG foram calculados a partir da densidade MP2/6-311++G(3d,3p) utilizando a implementação do método ChelpG disponível no pacote GAUSSIAN 03, impondo a restrição de que o momento dipolar molecular ChelpG reproduza o momento dipolar molecular analítico MP2/6-311++G(3d,3p); as Hessianas de energia foram calculadas no nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p); as derivadas que ocorrem na Equação 2.12 foram computadas por meio de derivadas numéricas das cargas e dipolos atômicos em relação às coordenadas Cartesianas nucleares através do programa PLACZEK,^{41,42} a partir de cargas e dipolos atômicos ChelpG de geometrias ligeiramente distorcidas em relação à de equilíbrio calculados com o programa GAUSSIAN 03 no nível MP2/6-311++G(3d,3p). Estas derivadas numéricas foram obtidas utilizando deslocamentos das posições nucleares de 0,01 Å, seguindo o procedimento detalhado na Seção a 3.1. Tendo construído o tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas segundo o modelo CCFDF, o programa PLACZEK finalmente diagonaliza a matriz Hessiana de energia e projeta o tensor em coordenadas normais, obtendo as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo e as intensidades fundamentais.

3.1 Derivadas numéricas de cargas e dipolos atômicos

As derivadas que ocorrem nas Equações 2.10 , 2.11 e 2.12, necessárias para calcular os elementos dos tensores polares segundo o modelo CCFDF, foram calculadas numericamente através das equações 3.1 e 3.2

$$\frac{\partial q_k}{\partial \xi_\alpha} = \frac{q_k^{(+)} - q_k^{(-)}}{2\Delta\xi_\alpha} \quad (3.1)$$

onde $q_k^{(+)}$ e $q_k^{(-)}$ são, respectivamente, a carga do átomo k após o deslocamento do núcleo α no sentido positivo de ξ e após o deslocamento do núcleo α no sentido negativo de ξ ($\xi = x, y, z$). O deslocamento do núcleo α em cada um dos sentidos do eixo Cartesiano ξ é realizado em relação a sua posição de equilíbrio e tem magnitude $\Delta\xi_\alpha$. Neste trabalho foi utilizado $\Delta\xi_\alpha = 0,01 \text{ \AA}$.

$$\frac{\partial \vec{m}_{k,\xi}}{\partial \xi_\alpha} = \frac{\vec{m}_{k,\xi}^{(+)} - \vec{m}_{k,\xi}^{(-)}}{2\Delta\xi_\alpha} \quad (3.2)$$

Os símbolos $\vec{m}_{i,\xi}^{(+)}$ e $\vec{m}_{i,\xi}^{(-)}$ representam a componente ξ do momento dipolar do átomo i após o deslocamento do núcleo α no sentido positivo de ξ e após o deslocamento do núcleo α no sentido negativo de ξ respectivamente.

3.2 Considerações de simetria

Para obter numericamente o tensor polar molecular em coordenadas Cartesianas para uma molécula com N núcleos, é necessário calcular cargas e dipolos atômicos para $6N$ geometrias ligeiramente distorcidas, cada uma com um dos N núcleos deslocado em relação a sua posição de equilíbrio em um dos dois sentidos de uma das três direções do sistema Cartesiano de coordenadas. Eventualmente, dependendo da simetria da molécula, calcular cargas e dipolos atômicos em determinadas geometrias é redundante. O programa PLACZEK, utilizado neste trabalho, explora a simetria molecular evitando cálculos redundantes. Para as doze moléculas estudadas neste trabalho, todas contendo 5 núcleos, seria necessário calcular cargas e dipolos atômicos em 30 geometrias diferentes. Considerando a simetria destas moléculas, apenas 12 cálculos de cargas e dipolos atômicos foram necessários para aquelas com simetria T_d e 18 para aquelas com simetria C_{2v} e C_{3v} , reduzindo a pouco mais da metade o custo computacional.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Inicia-se a discussão dos resultados analisando o desempenho das cargas ChelpG em reproduzir momentos dipolares moleculares. Os momentos dipolares moleculares para os clorofluormetanos, obtidos através do ajuste de cargas ChelpG impondo-se a Restrição 1 (equação 2.23), são mostrados na Tabela 4.1, juntamente com momentos dipolares moleculares calculados com cargas e dipolos atômicos QTAIM, momentos dipolares analíticos MP2/6-311G++(3d,3p) e experimentais. É importante salientar que os resultados mostrados na Tabela 4.1, obtidos através do método ChelpG, envolvem apenas o ajuste das cargas atômicas e utilizam apenas a Restrição 1. Todos os demais resultados apresentados nestes trabalho para os quais foi utilizado o método ChelpG foram obtidos ajustando-se cargas e dipolos atômicos e utilizando ambas as Restrições 1 e 2 (eqs. 2.23 e 2.24). Percebe-se, pelos resultados da Tabela 4.1, que

Tabela 4.1: Momentos dipolares moleculares em Debye obtidos na geometria de equilíbrio MP2/6-311++G(3d,3p).

Molécula	ChelpG	MP2	QTAIM ^a	Exp.
CH ₄ (orientação T_d)	0,0	0,0	0,0	0,0
CCl ₄ (orientação T_d)	0,0	0,0	0,0	0,0
CF ₄ (orientação T_d)	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₂ Cl ₂	1,80	1,63	1,63	1,60
CF ₂ Cl ₂	0,56	0,60	0,60	0,51
CH ₂ F ₂	2,08	2,04	2,04	1,98
CFCl ₃	0,48	0,50	0,50	0,46
CF ₃ Cl	0,50	0,56	0,56	0,50
CH ₃ Cl	1,97	1,93	1,93	1,89
CH ₃ F	1,94	1,93	1,92	1,86
CHCl ₃	1,25	1,05	1,05	1,04
CHF ₃	1,73	1,68	1,68	1,65

^a Momentos dipolares QTAIM obtidos de Bruns *et al.*^{17,18}.

todos os métodos teóricos superestimam o momento dipolar experimental e que os momentos dipolares QTAIM concordam exatamente com os analíticos, enquanto os momentos dipolares ChelpG, calculados ajustando apenas cargas atômicas sujeitas à Restrição 1, superestimam os analíticos na maioria dos casos. A Tabela 4.2 mostra as contribuições referentes a cargas e dipolos atômicos para o momento dipolar molecular presentes na equação 2.9. Como neste trabalho todas as moléculas polares foram orientadas com seu vetor momento dipolar coincidindo com a direção z , apenas as somas referentes à direção z deveriam ser não nulas na Tabela 4.2. Contudo, para moléculas com simetria C_3v , a implementação do método ChelpG no pacote GAUSSIAN 03 D.02 apresenta um problema de quebra de simetria nas cargas e dipolos atômicos ajustados, o que ocasiona o surgimento de somas não nulas na direção x para moléculas deste grupo pontual, como pode ser visto nas últimas seis linhas da segunda e da terceira coluna da Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Contribuição de cargas e dipolos atômicos ChelpG para o momento dipolar molecular total (Debye).

Molécula	$\sum q_k \cdot x_k$	$\sum \vec{m}_{k,x}$	$\sum q_k \cdot y_k$	$\sum \vec{m}_{k,y}$	$\sum q_k \cdot z_k$	$\sum \vec{m}_{k,z}$	\vec{p}_{total}
CH ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CCl ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CF ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH ₂ Cl ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	-3,15	1,52	-1,63
CF ₂ Cl ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,52	-1,12	-0,60
CH ₂ F ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	-2,78	0,74	-2,04
CFCl ₃	0,06	-0,06	0,0	0,0	0,49	-0,99	-0,50
CF ₃ Cl	0,04	-0,04	0,0	0,0	-0,51	1,06	0,56
CH ₃ Cl	-0,07	0,07	0,0	0,0	-3,09	1,16	-1,93
CH ₃ F	0,02	-0,02	0,0	0,0	-1,42	-0,52	-1,93
CHCl ₃	0,14	-0,14	0,0	0,0	1,94	-0,90	1,05
CHF ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	2,53	-0,85	1,68

O problema de quebra de simetria nas cargas e dipolos atômicos ChelpG que ocorre para moléculas C_3v é evidenciado na Tabela 4.3, que apresenta os resultados obtidos para cargas e dipolos atômicos ChelpG e cargas de Mülliken, ambas na geometria de equilíbrio, para os doze clorofluormetanos estudados. Nota-se que, para moléculas C_3v , átomos simetricamente equivalentes possuem cargas e dipolos atômicos ChelpG com módulos ligeiramente diferentes entre si. Esta quebra de simetria em cargas e dipolos atômicos, que deveriam ser iguais em módulo, origina o problema apontado na Tabela 4.2 e problemas com as contribuições CCFDF que serão discutidos mais adiante. A Tabela 4.4 apresenta as intensidades fundamentais para os

Tabela 4.3: Cargas e dipolos atômicos ChelpG/MP2/6-311++G(3d,3p) e cargas de Mulliken na geometria de equilíbrio, em unidades atômicas.

Molécula	Carga Mulliken q_α	ChelpG					Molécula	Carga Mulliken q_α	ChelpG				
		Carga q_α	Dipolos atômicos m_x	m_y	m_z				Carga q_α	Dipolos atômicos m_x	m_y	m_z	
CH ₄ (<i>T_d</i>)							CFCl ₃						
C	-0,24	1,24	0,0	0,0	0,0		C	0,45	2,90	-0,01	0,00	0,00	
H ₁	0,06	-0,31	0,17	0,17	0,17		F	-0,27	-0,79	0,00	0,00	0,54	
H ₂	0,06	-0,31	-0,17	0,17	-0,17		Cl ₁	-0,06	-0,70	0,98	0,00	-0,31	
H ₃	0,06	-0,31	-0,17	-0,17	0,17		Cl ₂	-0,06	-0,70	-0,49	0,86	-0,31	
H ₄	0,06	-0,31	0,17	-0,17	-0,17		Cl ₃	-0,06	-0,70	-0,49	-0,86	-0,31	
CCl ₄ (<i>T_d</i>)							CF ₃ Cl						
C	1,31	3,01	0,0	0,0	0,0		C	1,42	2,67	0,00	0,00	-0,02	
Cl ₁	-0,33	-0,75	0,62	0,62	0,62		F ₁	-0,44	-0,68	0,43	0,00	-0,16	
Cl ₂	-0,33	-0,75	-0,62	0,62	-0,62		F ₂	-0,44	-0,69	-0,22	0,37	-0,17	
Cl ₃	-0,33	-0,75	-0,62	-0,62	0,62		F ₃	-0,44	-0,69	-0,22	-0,37	-0,17	
Cl ₄	-0,33	-0,75	0,62	-0,62	-0,62		Cl	-0,10	-0,69	0,00	0,00	0,94	
CF ₄ (<i>T_d</i>)							CH ₃ Cl						
C	2,09	2,57	0,0	0,0	0,0		C	-0,33	2,23	0,03	0,00	0,01	
F ₁	-0,52	-0,64	0,25	0,25	0,25		H ₁	0,14	-0,53	0,44	0,00	-0,11	
F ₂	-0,52	-0,64	-0,25	0,25	-0,25		H ₂	0,14	-0,52	-0,22	0,38	-0,10	
F ₃	-0,52	-0,64	-0,25	-0,25	0,25		H ₃	0,14	-0,52	-0,22	-0,38	-0,10	
F ₄	-0,52	-0,64	0,25	-0,25	-0,25		Cl	-0,10	-0,66	0,00	0,00	0,76	
CH ₂ Cl ₂							CH ₃ F						
C	-0,45	2,62	0,00	0,00	0,09		C	0,45	1,84	-0,01	0,00	-0,20	
H ₁	0,01	-0,60	0,00	0,43	-0,27		H ₁	0,04	-0,43	0,37	0,00	-0,07	
H ₂	0,01	-0,60	0,00	-0,43	-0,27		H ₂	0,04	-0,44	-0,19	0,32	-0,07	
Cl ₁	0,22	-0,71	0,75	0,00	0,52		H ₃	0,04	-0,44	-0,19	-0,32	-0,07	
Cl ₂	0,22	-0,71	-0,75	0,00	0,52		F	-0,56	-0,54	0,00	0,00	0,22	
CF ₂ Cl ₂							CHCl ₃						
C	0,79	2,82	0,00	0,00	0,03		C	-0,25	2,85	-0,04	0,00	0,06	
F ₁	-0,35	-0,75	0,41	0,00	0,31		H	0,29	-0,70	0,01	0,00	0,57	
F ₂	-0,35	-0,75	-0,41	0,00	0,31		Cl ₁	-0,01	-0,71	0,92	0,00	-0,32	
Cl ₁	-0,05	-0,66	0,00	0,83	-0,54		Cl ₂	-0,01	-0,72	-0,47	0,82	-0,33	
Cl ₂	-0,05	-0,66	0,00	-0,83	-0,54		Cl ₃	-0,01	-0,72	-0,47	-0,82	-0,33	
CH ₂ F ₂							CHF ₃						
C	1,02	1,92	0,00	0,00	0,16		C	1,51	2,25	-0,01	0,00	-0,21	
H ₁	0,02	-0,34	0,00	0,28	-0,15		H	0,02	-0,34	0,00	0,00	0,32	
H ₂	0,02	-0,34	0,00	-0,28	-0,15		F ₁	-0,51	-0,64	0,37	0,00	-0,15	
F ₁	-0,53	-0,62	0,27	0,00	0,21		F ₂	-0,51	-0,64	-0,18	0,32	-0,15	
F ₂	-0,53	-0,62	-0,27	0,00	0,21		F ₃	-0,51	-0,64	-0,18	-0,32	-0,15	

clorofluormetanos calculadas segundo os modelos CCFDF/ChelpG, CCFDF/QTAIM, intensidades analíticas MP2/6-311G++(3d,3p) e experimentais. Como critério para avaliar a concordância entre os seguintes pares de conjuntos de intensidades fundamentais (<{ChelpG}, {MP2}), (<{QTAIM}, {MP2}) e (<{Exp.}, {MP2}) foram utilizados os desvios médios quadráticos entre dois conjuntos de intensidades $\{A_i\}$ e $\{A_i^{ref.}\}$, definidos pela equação 4.1:

$$\delta_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (A_i - A_i^{ref.})^2}{n}} . \quad (4.1)$$

As intensidades CCFDF/ChelpG se correlacionam muito bem com as analíticas com $\delta_{rms} = 2,2 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, exceto pelas duas bandas triplamente degeneradas do CF₄. As

intensidades CCFDF/QTAIM também se correlacionam bem com as analíticas com $\delta_{rms} = 5,6 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, enquanto as intensidades experimentais se afastam um pouco das analíticas, $\delta_{rms} = 22,9 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$, mas são notórias as dificuldades inerentes à determinação experimental de intensidades absolutas de bandas roto-vibracionais em fase gasosa. Além disso, as intensidades foram calculadas sem introduzir correções relativas à anarmonicidade das vibrações moleculares. Estes resultados referentes às intensidades fundamentais e à correlação entre os conjuntos de intensidades são expostos de maneira compacta na Figura 4.1. A ótima concordância entre intensidades CCFDF/ChelpG e analíticas deve-se à imposição da Restrição 2, já que com esta o momento dipolar molecular produzido por cargas e dipolos atômicos ChelpG são iguais aos momentos analíticos tanto para a geometria de equilíbrio como para geometrias distorcidas usadas para computar numericamente as derivadas presentes nas equações do tipo 2.10 e 2.11. Já as cargas e dipolos atômicos QTAIM conseguem, por si só, aproximar bem intensidades analíticas, sem o uso de nenhum vínculo como o representado pela Restrição 2.

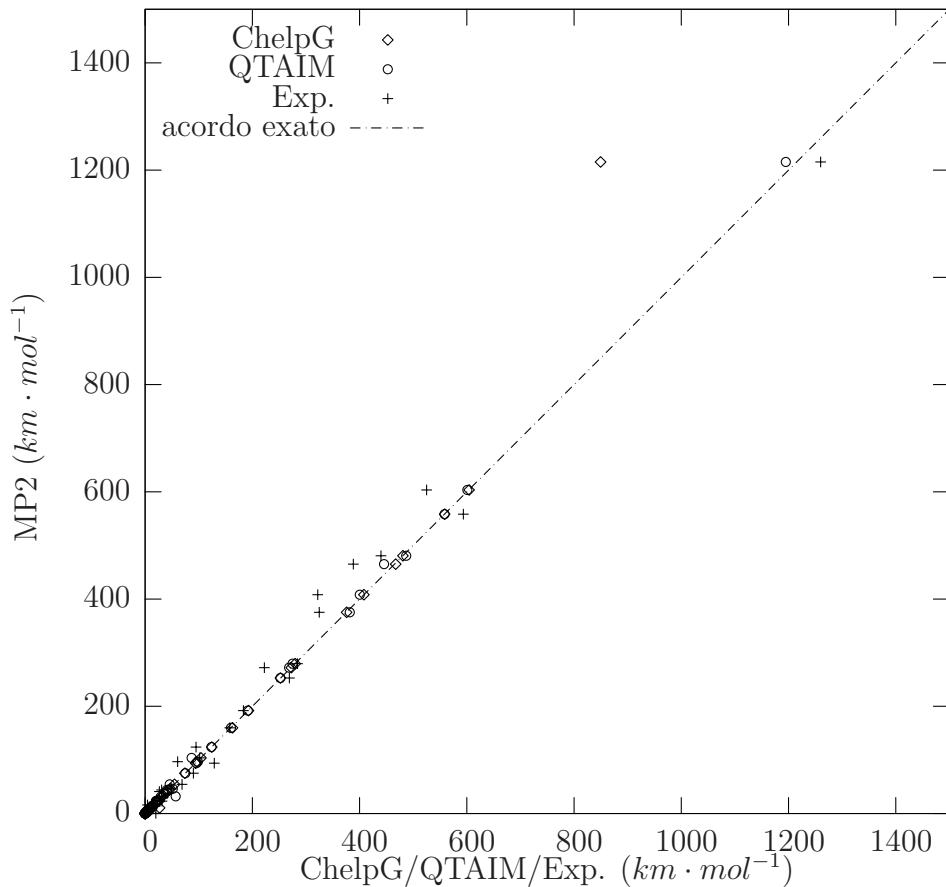


Figura 4.1: Correlação entre as intensidades analíticas MP2/6-311++G(3d,3p) e as intensidades ChelpG, QTAIM e experimentais.

Tabela 4.4: Intensidades de absorção no infravermelho, em unidades de km/mol, para as bandas fundamentais dos clorofluormetanos, calculadas segundo os modelos CCFDF/ChelpG, CCFDF/QTAIM e analiticamente no nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p). Todas as frequências vibracionais reportadas neste trabalho são valores compilados por Shimanouchi.⁴³

Molécula		$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$A_{i,exp.}$	ChelpG	MP2 ^c	QTAIM ^c
CH ₄	t ₂	3019	68,8	54,8	54,4	45,9
		1306	34,2	30,3	30,8	28,8
CCl ₄	t ₂	776	322,0	408,0	408,1	400,4
		314	20,0	0,4	0,4	0,4
CF ₄	t ₂	1281	1259,9	849,5	1215,2	1194,9
		632	13,7	27,1	10,5	10,5
CH ₂ Cl ₂	a ₁	2999	6,9	5,1	4,9	3,6
		1467	0,6	0,0	0,0	0,2
		717	8,0	10,0	10,1	10,6
		282	0,6	0,4	0,4	0,4
	b ₁	3040	0,0	0,4	0,6	1,2
		898	1,2	1,3	1,4	1,0
	b ₂	1268	26,6	40,2	41,0	40,5
		758	95,0	124,3	123,9	123,6
CF ₂ Cl ₂	a ₁	1101	284,3	279,9	279,5	274,9
		667	12,3	7,7	7,7	8,2
		458	0,2	0,0	0,0	0,0
		262	2,6	0,2	0,2	0,1
		b ₁	1159	183,3	192,9	192,0
			446	0,1	0,0	0,0
	b ₂	902	324,8	375,8	375,3	381,7
			437	0,1	0,0	0,0
			a ₁	2948	26,7	25,7
				1508	0,0	0,5
				1113	60,7	96,1
CH ₂ F ₂	a ₁			529	4,9	4,7
				b ₁	3014	41,6
					1178	4,5
					b ₂	1435
						10,5
	b ₂				1090	269,1
					CFCl ₃	a ₁
					1085	158,0
					535	1,1
					350	0,3
e	e				847	388,3
					394	0,1
					241	0,0

Molécula		$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	$A_{i,exp.}$	ChelpG	MP2 ^c	QTAIM ^c
CF ₃ Cl	a ₁	1105	439,9	480,8	480,7	486,9
		781	31,5	23,3	23,2	20,6
CH ₃ Cl	e	476	0,0	0,0	0,0	0,0
		1212	593,5	558,7	558,3	558,4
CH ₃ F	a ₁	563	3,3	2,1	2,1	2,4
		350	0,0	0,0	0,0	0,1
CHCl ₃	e	2937	18,9	22,5	22,4	20,4
		1355	7,9	12,4	12,4	11,7
CHF ₃	a ₁	732	22,1	23,7	23,7	24,1
		3039	9,7	5,7	5,5	3,8
CH ₂ F ₂	e	1452	11,0	10,1	10,0	8,9
		1017	4,1	4,5	4,5	4,0
CH ₂ Cl ₂	a ₁	2930	31,1	31,8	32,0	57,0
		1464	2,2	1,4	1,6	0,0
CH ₃ Cl	e	1049	101,7	104,2	103,7	86,7
		3006	49,2	47,0	46,2	51,6
CHCl ₃	a ₁	1467	7,4	8,8	9,0	8,5
		1182	2,2	2,8	2,7	4,2
CH ₂ F ₂	e	3034	0,3	0,7	1,6	2,0
		680	4,4	2,7	3,0	3,3
CH ₂ Cl ₂	a ₁	363	0,5	0,1	0,1	0,1
		1220	30,8	43,1	44,0	40,6
CHCl ₃	e	774	222,4	272,6	272,0	268,6
		261	0,1	0,0	0,0	0,0
CH ₃ F	a ₁	3036	27,4	21,4	22,2	20,3
		1117	129	94,2	93,9	95,6
CH ₂ Cl ₂	e	700	14,0	12,1	12,1	11,9
		1372	90	74,1	75,2	75,0
CHCl ₃	a ₁	1152	525,0	604,3	603,5	601,0
		507	4,9	4,2	4,2	4,1

Embora as cargas e dipolos atômicos ChelpG consigam reproduzir as intensidades analíticas, as contribuições CCFDF/ChelpG apresentam valores mais altos que as respectivas contribuições CCFDF/QAIM, como pode ser observado nas Tabelas 4.5 e 4.6 ou, graficamente, na Figura 4.2 *. A dispersão dos pontos nesta figura é quase cinco vezes maior na direção das contribuições CCFDF/ChelpG do que na direção das contribuições CCFDF/QAIM, o que evidencia os valores mais altos que as contribuições CCFDF/ChelpG possuem. Estes valores são demasiadamente grandes para representarem a tendência de transferência interatômica de carga eletrônica ou de polarização das nuvens atômicas durante um movimento vibracional. A Figura 4.2 também deixa claro que não existe nenhuma correlação estatística entre as contribuições CCFDF/ChelpG e CCFDF/QAIM ao contrário do que ocorre com o vetor soma destas contribuições, $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)$ (equações 2.5 e 2.16), cujos valores calculados segundo os modelos CCFDF/ChelpG e CCFDF/QAIM são bem correlacionados, como mostra a Figura 4.3. Para moléculas com simetria C_3v , devido ao problema de quebra de simetria nas cargas e dipolos atômicos ChelpG, houveram contribuições CCFDF que não são vetores paralelos ou anti-paralelos ao vetor $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)$, como seria de se esperar se a simetria molecular tivesse sido respeitada. As normas destas contribuições estão evidenciadas na Tabela 4.6 com dois asteriscos em frente ao número. Este efeito diminui conforme diminui $\Delta\xi$, a magnitude do deslocamento das coordenadas Cartesianas nucleares utilizada para estimar as derivadas numéricas apresentadas nas equações 3.1 e 3.2. O estudo do efeito da valor de $\Delta\xi$ nos resultados obtidos é discutido na Seção 4.1 e foi realizado pois as contribuições CCFDF (equação 2.16) dependem do valor de $\Delta\xi$, já que são obtidas através da transformação 2.15 na qual os termos entre parêntesis contém derivadas numéricas que são avaliadas no ponto central do intervalo $[-\Delta\xi, \Delta\xi]$ (Seção 3). Os autovetores dos modos normais (que também ocorrem na equação 2.15) entretanto são obtidos através da diagonalização de uma Hessiana analítica, que portanto só depende do conjunto de base.

*As contribuições CCFDF nas Tabelas 4.5 e 4.6 e nas Figuras 4.2 e 4.3 estão em unidades atômicas, ou seja, $e \cdot u.m.a.^{-1/2}$ onde $u.m.a.$ representa a unidade de massa atômica.

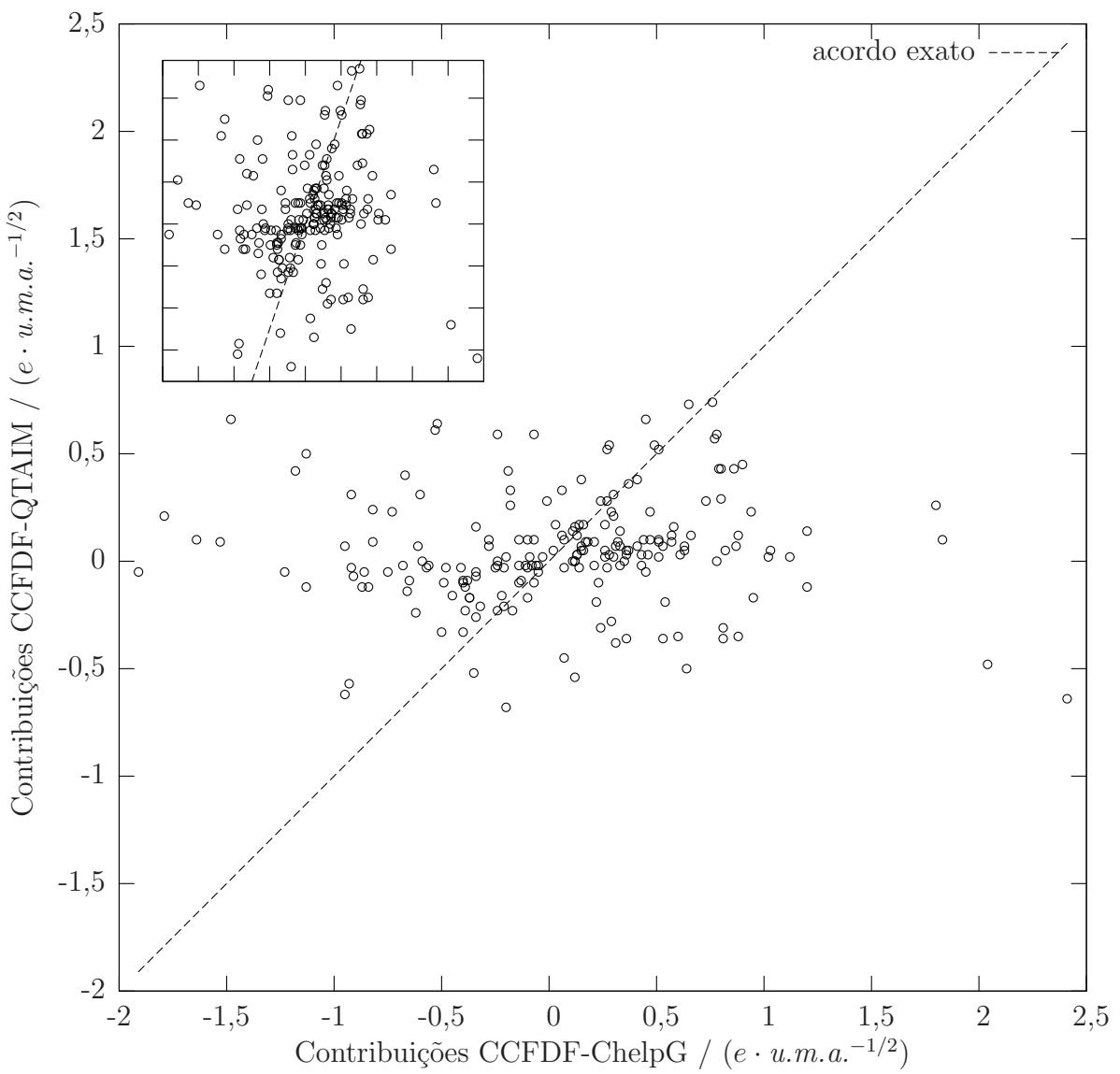


Figura 4.2: Contribuições CCFDF/ChelpG comparadas com contribuições CCFDF/QTAIM para intensidades fundamentais de clorofluormetanos, obtidas utilizando o nível de teoria MP2/6-311G++(3d,3p). Cada ponto representa uma contribuição, ou de carga ou de fluxo de carga ou de fluxo de dipolo, e tem como abscissa o valor obtido segundo o modelo CCFDF/ChelpG e como ordenada o valor obtido segundo o modelo CCFDF/QTAIM. No detalhe, a mesma distribuição de pontos é mostrada com proporção diferente entre as escalas dos eixos. Este detalhe deixa evidente que trata-se de uma distribuição sem correlação estatística.

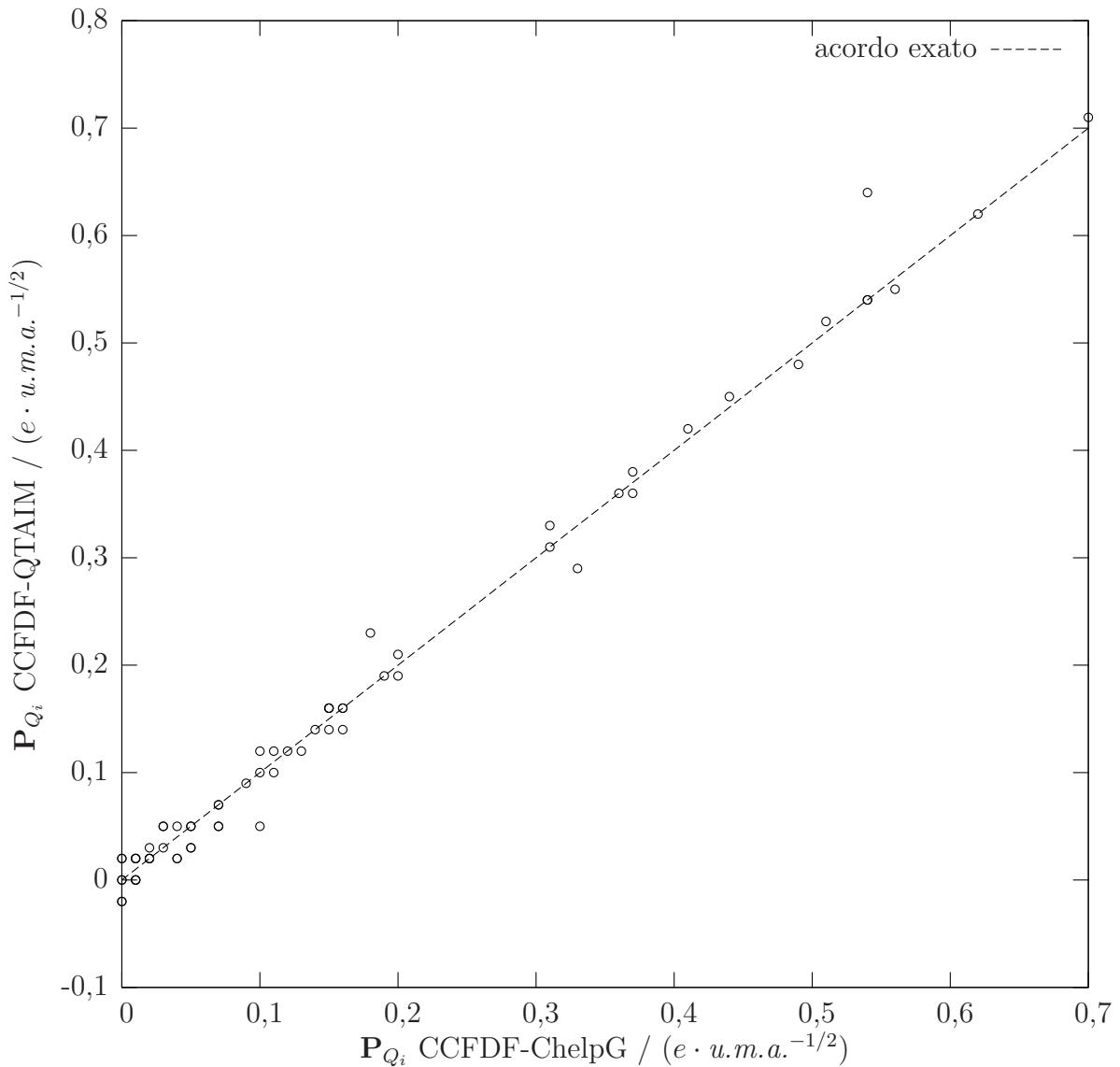


Figura 4.3: Derivadas numéricas $(\partial \vec{p} / \partial Q_i)_{Q_i^{\text{eq}}}$ CCFDF/ChelpG comparadas com as mesmas derivadas obtidas com o modelo CCFDF/QTAIM para os modos normais de clorofluormetanos no vácuo em seu estado fundamental, utilizando o nível de teoria MP2/6-311G++(3d,3p).

Tabela 4.5: Normas das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal dos clorofluormetanos com simetria T_d e C_{2v} , obtidas com $\Delta\xi = 0,01$ Å segundo o modelo CCFDF/ChelpG utilizando o nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) e segundo o modelo CCFDF/QTAIM.^{18,24}

Molécula	Modo	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Modelo	C	CF	DF	Total
CH ₄	ν_1 (t ₂)	3019	ChelpG	0,43	-0,95	0,65	0,14
			QTAIM	-0,03	0,62	-0,73	-0,14
	ν_2 (t ₂)	1306	ChelpG	-0,57	-1,13	1,80	0,10
			QTAIM	-0,03	-0,12	0,26	0,10
CCl ₄	ν_1 (t ₂)	776	ChelpG	0,88	0,15	-0,66	0,37
			QTAIM	-0,12	-0,38	0,14	-0,36
	ν_2 (t ₂)	314	ChelpG	-0,21	-0,24	0,46	0,01
			QTAIM	-0,03	0,00	0,03	0,00
CF ₄	ν_1 (t ₂)	1281	ChelpG	0,76	0,60	-0,82	0,54
			QTAIM	-0,74	0,35	-0,24	-0,64
	ν_2 (t ₂)	632	ChelpG	-0,24	-0,40	0,73	0,10
			QTAIM	-0,23	-0,10	0,28	-0,05
CH ₂ Cl ₂	ν_1 (a ₁)	2999	ChelpG	0,61	-1,18	0,64	0,07
			QTAIM	0,03	0,42	-0,50	-0,05
	ν_2 (a ₁)	1467	ChelpG	-0,86	-0,34	1,20	0,00
			QTAIM	0,05	-0,16	0,12	0,02
	ν_3 (a ₁)	717	ChelpG	0,44	0,07	-0,40	0,10
			QTAIM	-0,10	-0,10	0,09	-0,12
	ν_4 (a ₁)	282	ChelpG	0,16	0,26	-0,41	0,02
			QTAIM	-0,05	-0,02	0,03	-0,03
	ν_6 (b ₁)	3040	ChelpG	-0,92	2,41	-1,48	0,02
CF ₂ Cl ₂			QTAIM	0,03	0,64	-0,66	0,02
	ν_7 (b ₁)	898	ChelpG	-0,68	-0,49	1,20	0,04
			QTAIM	0,02	0,10	-0,14	-0,02
	ν_8 (b ₂)	1268	ChelpG	1,03	0,81	-1,64	0,20
			QTAIM	0,05	-0,36	0,10	-0,21
	ν_9 (b ₂)	758	ChelpG	0,51	-0,01	-0,14	0,36
			QTAIM	-0,10	-0,28	0,02	-0,36
	ν_1 (a ₁)	1101	ChelpG	0,79	0,36	-0,61	0,54
			QTAIM	-0,43	-0,03	-0,07	-0,54
CH ₂ F ₂	ν_2 (a ₁)	667	ChelpG	0,33	0,13	-0,37	0,09
			QTAIM	-0,14	-0,12	0,17	-0,09
	ν_3 (a ₁)	458	ChelpG	-0,07	-0,05	0,12	0,01
			QTAIM	-0,10	-0,05	0,16	0,00
	ν_4 (a ₁)	262	ChelpG	-0,11	-0,09	0,21	0,01
			QTAIM	0,02	-0,02	0,02	0,02
	ν_6 (b ₁)	1159	ChelpG	0,80	0,31	-0,67	0,44
			QTAIM	-0,43	0,38	-0,40	-0,45
	ν_7 (b ₁)	446	ChelpG	0,32	0,33	-0,65	0,00
			QTAIM	-0,09	0,02	0,09	0,02
	ν_8 (b ₂)	902	ChelpG	0,86	0,27	-0,50	0,62
			QTAIM	-0,43	-0,52	0,33	-0,62
	ν_9 (b ₂)	437	ChelpG	0,11	0,27	-0,38	0,01
			QTAIM	-0,14	0,03	0,09	-0,02
	ν_1 (a ₁)	2948	ChelpG	0,37	0,07	-0,24	0,20
			QTAIM	-0,05	0,45	-0,59	-0,19
	ν_2 (a ₁)	1508	ChelpG	0,53	-0,07	-0,45	0,02
			QTAIM	-0,07	-0,10	0,16	-0,02
	ν_3 (a ₁)	1113	ChelpG	0,37	0,23	-0,28	0,31
			QTAIM	-0,36	0,10	-0,07	-0,33
	ν_4 (a ₁)	529	ChelpG	0,16	0,13	-0,22	0,07
			QTAIM	-0,17	-0,03	0,16	-0,05
	ν_6 (b ₁)	3014	ChelpG	0,57	0,12	-0,53	0,16
			QTAIM	-0,09	0,54	-0,61	-0,16
	ν_7 (b ₁)	1178	ChelpG	0,47	-0,14	-0,21	0,13
			QTAIM	0,23	0,10	-0,21	0,12
	ν_8 (b ₂)	1435	ChelpG	0,63	0,43	-0,95	0,12
			QTAIM	0,07	-0,02	0,07	0,12
	ν_9 (b ₂)	1090	ChelpG	0,41	0,29	-0,19	0,51
			QTAIM	-0,38	0,28	-0,42	-0,52

Tabela 4.6: Normas das contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal dos clorofluor-metanos com simetria C_3v , obtidas com $\Delta\xi = 0,01 \text{ \AA}$ segundo o modelo CCFDF/ChelpG utilizando o nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p) e segundo o modelo CCFDF/QTAIM.^{18,24}

Molécula	Modo	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Modelo	C	CF	DF	Total	Molécula	Modo	$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	Modelo	C	CF	DF	Total
CFCl ₃	ν_1 (a ₁)	1085	ChelpG	0,80	0,54	-0,92	0,41	CH ₃ F	ν_1 (a ₁)	2930	ChelpG	0,30	-0,40	0,28	0,18
			QTAIM	-0,29	0,19	-0,31	-0,42		ν_2 (a ₁)	1464	ChelpG	0,82	1,12	-1,91	0,04
	ν_2 (a ₁)	535	ChelpG	0,28	**0,15	-0,34	0,03		ν_3 (a ₁)	1049	ChelpG	0,29	0,22	-0,18	0,33
			QTAIM	-0,03	-0,07	0,05	-0,05		ν_4 (e)	3006	ChelpG	0,63	-0,93	0,45	0,16
	ν_3 (a ₁)	350	ChelpG	-0,25	**0,14	0,21	0,02		ν_5 (e)	1467	ChelpG	-0,28	0,19	-0,26	-0,29
			QTAIM	-0,03	-0,03	0,09	0,02		ν_6 (e)	1182	ChelpG	-0,48	-0,39	0,94	0,07
	ν_4 (e)	847	ChelpG	0,24	**0,90	-0,62	0,49				QTAIM	-0,05	0,57	-0,66	-0,14
			QTAIM	-0,28	-0,45	0,24	-0,48				ChelpG	-0,48	-0,39	0,94	0,07
	ν_5 (e)	394	ChelpG	-0,14	-0,20	0,33	0,00				QTAIM	-0,03	-0,12	0,23	0,07
			QTAIM	-0,10	0,02	0,07	-0,02				ChelpG	0,47	0,41	-0,84	0,04
	ν_6 (e)	241	ChelpG	-0,08	-0,03	0,11	0,01				QTAIM	0,10	0,07	-0,12	0,05
			QTAIM	0,02	-0,02	0,00	0,00				ChelpG	-0,91	2,04	**-1,13	0,03
CF ₃ Cl	ν_1 (a ₁)	1105	ChelpG	0,77	0,30	-0,37	0,70		ν_2 (a ₁)	680	ChelpG	0,57	0,36	-0,87	0,05
			QTAIM	-0,57	-0,31	0,17	-0,71		ν_3 (a ₁)	363	ChelpG	0,26	0,51	-0,75	0,01
	ν_2 (a ₁)	781	ChelpG	0,30	0,03	-0,17	0,15		ν_4 (e)	1220	ChelpG	0,87	0,81	-1,53	0,15
			QTAIM	-0,21	-0,17	0,23	-0,16		ν_5 (e)	774	ChelpG	0,66	0,06	-0,34	0,37
	ν_3 (a ₁)	476	ChelpG	0,06	0,07	-0,13	0,00		ν_6 (e)	261	ChelpG	0,13	0,12	-0,24	0,00
			QTAIM	-0,12	0,03	0,09	0,00				QTAIM	-0,12	-0,33	0,07	-0,38
	ν_4 (e)	1212	ChelpG	0,78	0,36	-0,60	0,54				ChelpG	0,66	0,06	-0,34	0,37
			QTAIM	-0,59	0,36	-0,31	-0,54				QTAIM	-0,12	-0,33	0,07	-0,38
	ν_5 (e)	563	ChelpG	0,26	0,17	-0,39	0,03				ChelpG	0,66	0,06	-0,34	0,37
			QTAIM	-0,17	-0,09	0,23	-0,03				QTAIM	-0,12	-0,33	0,07	-0,38
	ν_6 (e)	350	ChelpG	-0,10	-0,05	0,15	0,00				ChelpG	0,13	0,12	-0,24	0,00
			QTAIM	-0,03	-0,02	0,05	0,00				QTAIM	0,03	0,00	-0,02	0,02
CH ₃ Cl	ν_1 (a ₁)	2937	ChelpG	0,35	-0,73	0,53	0,15	CHF ₃	ν_1 (a ₁)	3036	ChelpG	0,51	-0,35	**-0,07	0,15
			QTAIM	0,00	0,23	-0,36	-0,14		ν_2 (a ₁)	1117	ChelpG	0,51	0,12	-0,32	0,31
	ν_2 (a ₁)	1355	ChelpG	1,02	0,88	-1,79	0,11		ν_3 (a ₁)	700	ChelpG	-0,52	0,00	0,21	-0,31
			QTAIM	-0,02	0,35	-0,21	0,12		ν_4 (e)	1372	ChelpG	0,27	0,18	-0,34	0,11
	ν_3 (a ₁)	732	ChelpG	0,31	-0,10	-0,06	0,16		ν_5 (e)	1152	ChelpG	-0,28	-0,09	0,26	-0,10
			QTAIM	-0,07	-0,10	0,02	-0,16		ν_6 (e)	507	ChelpG	0,58	**0,45	-0,82	0,19
	ν_4 (e)	3039	ChelpG	0,78	-0,52	-0,20	0,05				QTAIM	-0,16	0,05	-0,09	-0,19
			QTAIM	0,00	0,64	-0,68	-0,03				ChelpG	0,49	0,24	-0,18	0,56
	ν_5 (e)	1452	ChelpG	-0,59	-0,28	0,95	0,07				QTAIM	-0,54	0,31	-0,33	-0,55
			QTAIM	0,00	0,10	-0,17	-0,07				ChelpG	0,14	**0,02	-0,10	0,05
	ν_6 (e)	1017	ChelpG	-0,56	-1,23	1,83	0,05				QTAIM	-0,17	-0,05	0,17	-0,05
			QTAIM	0,02	0,05	-0,10	-0,03								

** Norma de vetores que não são paralelos ou antiparalelos a $(\partial\vec{p}/\partial Q_i)$. Portanto, a soma das normas das contribuições não é igual à norma da soma vetorial das contribuições. Este fenômeno só ocorre em moléculas C_3v e se deve ao problema de quebra de simetria que ocorre na implementação do método ChelpG do pacote GAUSSIAN 03 D.02.

4.1 Efeito de $\Delta\xi$ sobre as contribuições CCFDF.

Nesta seção serão discutidos dois estudos complementares que não estavam previstos inicialmente nos objetivos deste projeto. Contudo, no decorrer do desenvolvimento do trabalho, verificou-se que era viável estender o projeto nesta direção no intuito de caracterizar de maneira mais completa o comportamento do formalismo ChelpG no contexto CCFDF. Estes dois estudos complementares são descritos a seguir:

- O estudo principal deste projeto utiliza $\Delta\xi = 0,01\text{\AA}$ (ver Seção 3). Este primeiro estudo complementar consiste em repetir o estudo principal utilizando outros valores para $\Delta\xi$, a saber:
$$\Delta\xi = 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002 \text{ e } 0,0001 \text{ \AA}.$$
- O segundo estudo complementar consiste em aplicar o método (ChelpG) para ajustar duas cargas e dois dipolos ao potencial eletrostático gerado por uma distribuição de cargas elétricas, e estudar o efeito de $\Delta\xi$ ao aplicar o modelo CCFDF/ChelpG a esta distribuição clássica de cargas pontuais. Os detalhes envolvidos na realização deste segundo estudo foram separados, para maior organização e clareza, no Apêndice B. Nesta seção, apenas uma tabela de resultados envolvendo este segundo estudo é apresentada (Tabela 4.7), mostrando que as tendências que ocorrem no valor das contribuições CCFDF/ChelpG com a variação de $\Delta\xi$ em um sistema molecular (estudo complementar 1, ítem anterior) são análogas para um sistema composto por uma distribuição de cargas elétricas pontuais.

Para o conjunto de doze moléculas estudadas a tendência geral para as contribuições CCFDF e para sua soma \mathbf{P}_{Q_i} com a variação de $\Delta\xi$ é representada pela Figura 4.4, enquanto às tabelas completas foi reservado o Apêndice A. As contribuições de carga $\mathbf{P}_{Q_i}^C$ e os vetores soma \mathbf{P}_{Q_i} não variam com $\Delta\xi$. Este fato pode ser explicado pois as contribuições de carga $\mathbf{P}_{Q_i}^C$ dependem somente do valor ajustado para as cargas atômicas na posição de equilíbrio, que independem de $\Delta\xi$. Já a soma \mathbf{P}_{Q_i} será constante se o momento dipolar elétrico da molécula, \vec{p} , dado pela função de onda molecular, for uma função razoavelmente linear das coordenadas nucleares nas vizinhanças da geometria de equilíbrio, pois as cargas e dipolos atômicos calculados pelo método ChelpG devem, pela Restrição 2, reproduzir o momento dipolar elétrico analítico em qualquer geometria. Para todas as moléculas aqui estudadas, exceto o CF_4 , \mathbf{P}_{Q_i} é constante no intervalo $\Delta\xi \leq 0,01\text{\AA}$ e para o CF_4 no intervalo $\Delta\xi \leq 0,005\text{\AA}$. As contribuições de fluxo de carga, $\mathbf{P}_{Q_i}^{CF}$, e fluxo de dipolo, $\mathbf{P}_{Q_i}^{DF}$, variam com $\Delta\xi$ de

maneira que a soma de suas normas se mantenha constante, até convergirem para um valor limite ou oscilar levemente em torno deste, sempre mantendo o mesmo valor para a soma de suas normas, o que também é consequência da Restrição 2. A convergência para um valor limite das contribuições CCFDF $\mathbf{P}_{Q_i}^{CF}$ e $\mathbf{P}_{Q_i}^{DF}$ ocorreu para dez das doze moléculas estudadas no intervalo estudado para $\Delta\xi$ ([0,0001; 0,01]). As exceções foram: CF_2Cl_2 , para a qual não houve convergência destas duas propriedades CCFDF em nenhum dos modos normais ativos no infravermelho e CH_2Cl_2 , para a qual em apenas três modos normais (de oito ativos no infravermelho) houve convergência de $\mathbf{P}_{Q_i}^{CF}$ e $\mathbf{P}_{Q_i}^{DF}$. Todos estes resultados foram colecionados no Apêndice A. A Figura 4.4 mostra o comportamento das contribuições CCFDF que, por sua vez, dependem das derivadas numéricas $\frac{\partial q_k}{\partial \xi}$ e $\frac{\partial \vec{m}_{k,\xi}}{\partial \xi}$ segundo a equação 2.12. Portanto, se \mathbf{P}_{Q_i} , $\mathbf{P}_{Q_i}^C$, $\mathbf{P}_{Q_i}^{CF}$ e $\mathbf{P}_{Q_i}^{DF}$ tendem a um limite quando $\Delta\xi \rightarrow 0$, os elementos dos tensor polar molecular deveriam convergir individualmente. A Tabela 4.8 mostra que a convergência não chega a ser atingida por todos os elementos dos tensor polar molecular no intervalo estudado para $\Delta\xi$. Contudo, como estes elementos serão ponderados pelos componentes dos autovetores dos modos normais, eles não terão todos a mesma importância sobre a convergência das propriedades CCFDF. O fato de alguns elementos do tensor polar molecular não convergirem totalmente pode explicar as pequenas oscilações nas propriedades CCFDF em torno do limite de convergência que ocorrem para alguns dos modos normais dos clorofluormetanos. A Tabela 4.7 mostra que o comportamento acima descrito para sistemas moleculares também é seguido por uma distribuição arbitrária de cargas elétricas pontuais.

Tabela 4.7: Derivadas numéricas para duas cargas Q_1, Q_2 e dois dipolos \vec{m}_1, \vec{m}_2 ajustados, através do método ChelpG, ao potencial eletrostático originado por uma distribuição de cargas elétricas pontuais. A metodologia utilizada para obter estes resultados é descrita na Apêndice B. Todas as unidades são arbitrárias.

Δr	$\Delta Q_1/\Delta r$	$\Delta m_{z,1}/\Delta r$	$\Delta Q_2/\Delta r$	$\Delta m_{z,2}/\Delta r$	$\Delta p_z/\Delta r$
32,000000	-0,008323719	-0,521180938	0,008323719	-0,417972562	0,549830031
28,000000	-0,008524821	-0,542470286	0,008524821	-0,427217321	0,549830036
24,000000	-0,008708750	-0,561993375	0,008708750	-0,435687750	0,549830042
20,000000	-0,008871950	-0,579354050	0,008871950	-0,443213800	0,549830050
8,000000	-0,009204250	-0,614847875	0,009204250	-0,458582125	0,549830000
4,000000	-0,009254000	-0,620189500	0,009254000	-0,460892500	0,549830000
2,000000	-0,009266500	-0,621536000	0,009266500	-0,461475000	0,549830000
0,800000	-0,009270000	-0,621913750	0,009270000	-0,461638750	0,549830000
0,400000	-0,009272500	-0,621970000	0,009272500	-0,461662500	0,549830000
0,200000	-0,009270000	-0,621985000	0,009270000	-0,461665000	0,549830000
0,080000	-0,009275000	-0,621975000	0,009275000	-0,461662500	0,549825000
0,040000	-0,009275000	-0,622000000	0,009275000	-0,461675000	0,549825000

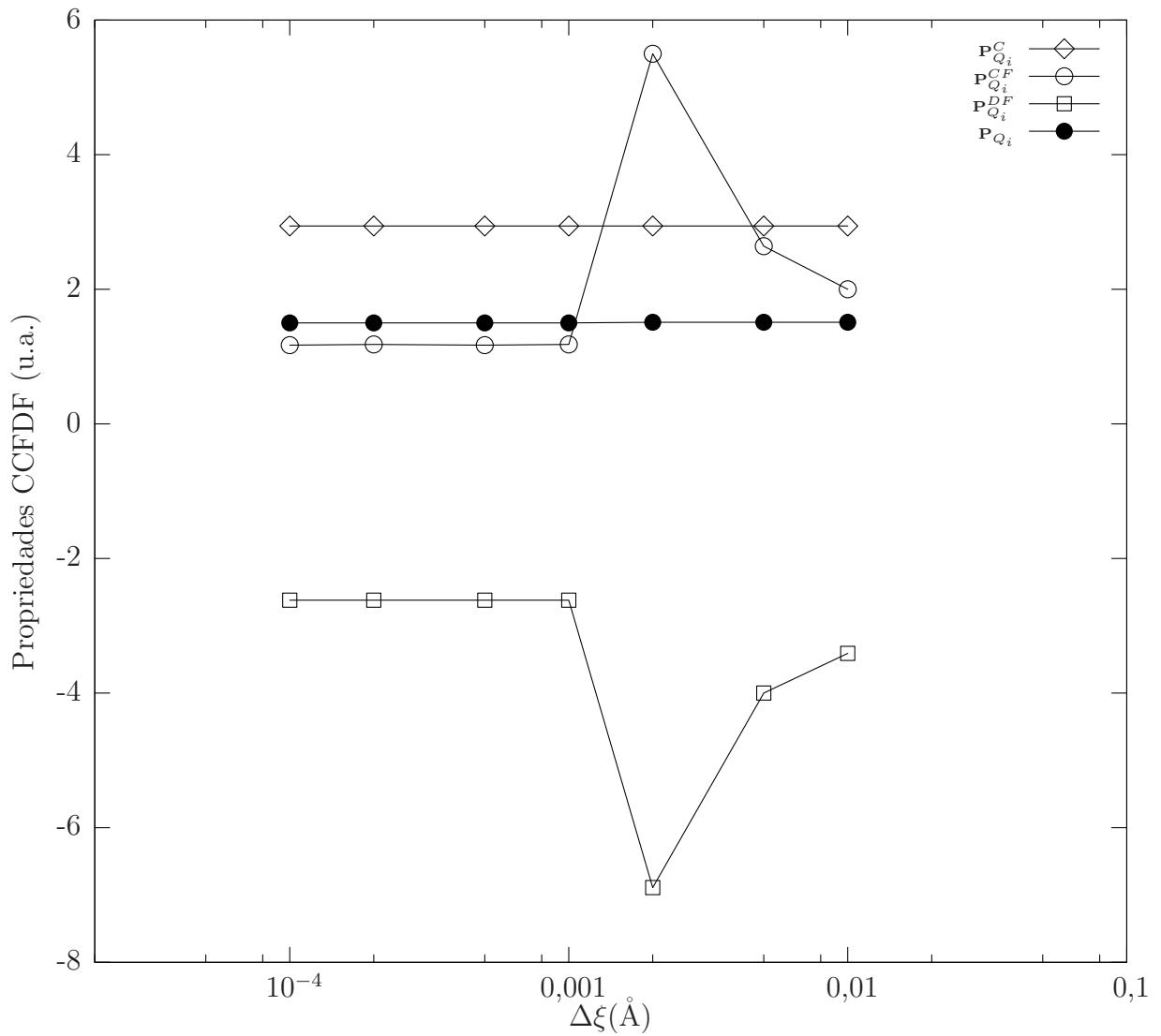


Figura 4.4: Contribuições CCFDF/ChelpG em função da magnitude do deslocamento das coordenadas cartesianas nucleares $\Delta\xi$ utilizadas para avaliar numericamente as derivadas 3.1 e 3.2, obtidas para o estiramento simétrico do $CFCl_3$, modo normal de simetria (a_1) em 1085 cm^{-1} .

Tabela 4.8: Derivadas numéricas^a das cargas e dipolos atômicos ajustados pelo método ChelpG em relação ao deslocamento de um átomo de flúor na molécula de CH_2F_2 . Magnitude dos deslocamentos utilizados: 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002 e 0,0001 Å.

Δz_F	$\Delta q_C/\Delta z_F$	$\Delta q_F/\Delta z_F$	$\Delta q_F/\Delta z_F$	$\Delta q_H/\Delta z_F$	$\Delta q_H/\Delta z_F$
0,0100	-0,759150	-0,080500	-0,029850	0,434750	0,434750
0,0050	-1,619100	0,027800	0,061700	0,764800	0,764800
0,0020	-2,015750	0,372500	0,225000	0,709000	0,709000
0,0010	-1,492000	0,496500	0,103000	0,446500	0,446500
0,0005	-0,044000	-0,123000	-0,022000	0,094000	0,094000
0,0002	-0,045000	-0,122500	-0,022500	0,092500	0,092500
0,0001	-0,040000	-0,120000	-0,020000	0,090000	0,090000
Δx_F	$\Delta m_{z,C}/\Delta x_F$	$\Delta m_{z,F}/\Delta x_F$	$\Delta m_{z,F}/\Delta x_F$	$\Delta m_{z,H}/\Delta x_F$	$\Delta m_{z,H}/\Delta x_F$
0,0100	-0,160800	0,002550	-0,138950	-0,105700	-0,105700
0,0050	-0,012300	0,032700	-0,215900	-0,118900	-0,118900
0,0020	-0,150250	0,014000	-0,719250	-0,015000	-0,015000
0,0010	-0,047000	0,040000	-1,390000	0,073500	0,073500
0,0005	-0,322000	-0,027000	-0,071000	-0,091000	-0,091000
0,0002	-0,322500	-0,032500	-0,067500	-0,090000	-0,090000
0,0001	-0,325000	-0,035000	-0,065000	-0,090000	-0,090000
Δy_F	$\Delta m_{z,C}/\Delta y_F$	$\Delta m_{z,F}/\Delta y_F$	$\Delta m_{z,F}/\Delta y_F$	$\Delta m_{z,H}/\Delta y_F$	$\Delta m_{z,H}/\Delta y_F$
0,0100	0,000000	0,000000	0,000000	-0,028600	0,028600
0,0050	0,000000	0,000000	0,000000	0,090600	-0,090600
0,0020	0,000000	0,000000	0,000000	0,106250	-0,106250
0,0010	0,000000	0,000000	0,000000	0,172000	-0,172000
0,0005	0,000000	0,000000	0,000000	0,385000	-0,385000
0,0002	0,000000	0,000000	0,000000	0,040000	-0,040000
0,0001	0,000000	0,000000	0,000000	0,040000	-0,040000
Δz_F	$\Delta m_{z,C}/\Delta z_F$	$\Delta m_{z,F}/\Delta z_F$	$\Delta m_{z,F}/\Delta z_F$	$\Delta m_{z,H}/\Delta z_F$	$\Delta m_{z,H}/\Delta z_F$
0,0100	0,823200	0,362750	0,116100	0,029250	0,029250
0,0050	1,298300	0,233400	0,029500	0,118300	0,118300
0,0020	1,374250	-0,092750	-0,115500	-0,130250	-0,130250
0,0010	0,382500	-0,173000	0,115500	-0,004000	-0,004000
0,0005	0,252000	0,455000	0,116000	-0,087000	-0,087000
0,0002	0,250000	0,455000	0,115000	-0,087500	-0,087500
0,0001	0,250000	0,455000	0,115000	-0,085000	-0,085000

^a Unidades: $e/\text{\AA}$ para derivadas numéricas das cargas atômicas; $e \cdot \text{bohr}/\text{\AA}$ para derivadas numéricas dos dipolos atômicos.

4.2 Argumentação Final

Portanto, embora o modelo CCFDF/ChelpG consiga reproduzir bem as intensidades fundamentais analíticas MP2/6-311++G(3d,3p), como mostra a Figura 4.1, as cargas e dipolos ChelpG não fornecem uma descrição física adequada das transferências interatômicas de carga eletrônica e mudanças de polarização de nuvens atômicas durante movimentos vibracionais, conforme descreve o modelo CCFDF. Além dos valores muito altos que as contribuições CCFDF/ChelpG apresentam, há outros argumentos para sustentar a afirmação acima. O primeiro é que o formalismo ChelpG é apenas um ajuste de cargas e dipolos atômicos para aproximar ao máximo o potencial eletrostático molecular em pontos *além* da superfície de Van der Waals da molécula, ou seja, é um método que está focado em simular o que acontece em pontos relativamente distantes da molécula e não em seu interior ou em sua valência (como requerem estudos sobre intensidades vibracionais de absorção) e cujos valores obtidos para cargas e dipolos atômicos são apenas aqueles que melhor satisfazem o ajuste, mas não têm qualquer vínculo com a realidade física ou conceitos de química básica como por exemplo o efeito da eletronegatividade de átomos substituintes sobre a carga de um átomo. De fato Wiberg and Rablen, ao comparar cargas atômicas obtidas via diferentes procedimentos, concluíram que as cargas ChelpG podem ser consideradas como um conjunto parâmetros empíricos que são concebidos para reproduzir o potencial eletrostático ao invés de cargas no sentido usual.³⁷ Embora estes autores tenham utilizado apenas cargas e não tenham incluído dipolos atômicos em seus ajustes, Tsiper e Burke afirmam que a inclusão de dipolos atômicos em métodos que utilizam ajuste ao potencial elétrico aumenta a exatidão do ajuste às custas da instabilidade dos valores dos multipolos ajustados.⁴⁴ Wiberg and Rablen ainda salientam que as cargas ChelpG não poderiam ser recomendadas em estudos sobre efeitos de substituintes ou sobre outras interações intramoleculares (como é o caso deste estudo), embora sejam úteis em estimar forças Coulômbicas intermoleculares. Na Figura 4.5 foi ilustrada esta deficiência das cargas ChelpG, baseando-se naquilo que seria esperado para a carga do átomo central (carbono) destes clorofluormetanos em função da eletronegatividade média dos outros átomos ligados a ele. Analisando a carga do átomo de carbono, q_C , calculada segundo o modelo QTAIM (círculos vazios na Figura 4.5), partindo do metano até o tetrafluormetano ou até o tetraclorometano, percebe-se que q_C aumenta linearmente com o acréscimo de cada flúor ou de cada cloro, respectivamente. O mesmo ocorre com q_C partindo do tetraclorometano até o tetrafluormetano, com a substituição sucessiva de cada cloro por um flúor. Analisando o comportamento de q_C calculada segundo o modelo ChelpG, percebe-se que o comportamento não é linear e que, ao contrário do que se esperaria dado que o flúor é o elemento mais eletronegativo

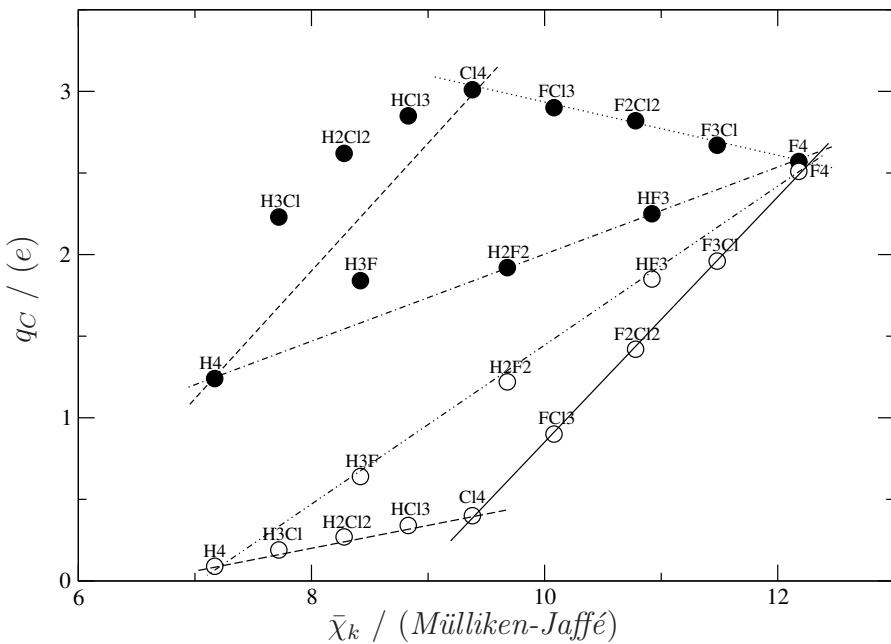


Figura 4.5: Carga do carbono em clorofluormetanos em função da eletronegatividade média dos demais átomos. Círculos cheios: cargas ChelpG. Círculos vazios: cargas QTAIM (zero-flux). Eletronegatividades médias em unidades de Mülliken-Jaffé.

da tabela periódica, q_C no tetraclorometano é maior do que no tetrafluormetano. A falta de qualidade das cargas e dipolos atômicos ChelpG para descrever a distribuição de cargas e dipolos em uma molécula inviabiliza seu uso para o estudo da redistribuição de cargas e relaxação da nuvem eletrônica durante movimentos vibracionais moleculares. A incapacidade das cargas e dipolos atômicos ChelpG em descrever a distribuição de carga molecular também fica evidente ao considerar que, como se trata de um ajuste ao potencial eletrostático molecular em pontos distantes, as cargas e dipolos ajustados para os átomos mais internos terão pouca influência sobre o potencial eletrostático em relação aos átomos superficiais. Se a molécula fosse por exemplo uma proteína, "qualquer valor" de carga ou dipolo atribuídos para um átomo no cerne da molécula teria pouca influência no potencial eletrostático externo, enquanto a influência das cargas e dipolos ajustados para átomos na superfície da proteína seria bem maior. Entretanto, para descrever a distribuição de carga de uma molécula e sua reorganização durante movimento vibracional, todas as cargas e dipolos atômicos são igualmente importantes e exigem valores mais adequados. Este efeito é mostrado na Tabela 4.9, na qual é possível verificar que o módulo do valor da componente z do dipolo ajustado pelo método ChelpG ao átomo central de cada molécula é muito

Tabela 4.9: Componentes z do dipolo atômico do átomo central (carbono) para os cloro-fluormetanos na geometria de equilíbrio, em Debye.

Molécula	ChelpG	QTAIM
CH_4	0,0	0,0
CH_3F	-0,52	1,52
CH_2F_2	0,41	1,93
CHF_3	-0,53	-1,89
CF_4	0,0	0,0
CH_3Cl	0,03	0,42
CH_2Cl_2	0,09	0,48
$CHCl_3$	0,23	-0,41
CCl_4	0,0	0,0
$CFCl_3$	-0,01	1,51
CF_2Cl_2	0,06	1,77
CF_3Cl	-0,04	-1,54

menor, em todos os casos, do que os respectivos valores QTAIM.

Como maneira de evitar os problemas advindos da utilização das cargas e dipolos atômicos ChelpG em aplicações CCFDF, poderia ser sugerida a utilização de cargas e dipolos atômicos obtidos via procedimentos alternativos que ainda fossem computacionalmente baratos como, por exemplo, o método *MAME*, proposto por Tsiper e Burke,⁴⁴ com uma série de vantagens sobre as cargas e dipolos ajustados ao potencial eletrostático. Entretanto, é possível que estudos CCFDF só sejam estritamente válidos quando utilizarem cargas e dipolos atômicos QTAIM pois a equação 2.9, equação central do modelo CCFDF,

$$\vec{p} = \sum_k^N q_k \vec{R}_k + \sum_k^N \vec{m}_k \quad , \quad (2.9)$$

é obtida diretamente combinando as definições QTAIM de carga e dipolo atômico (equações 2.18 e 2.19) com a expressão clássica para o momento dipolar de uma distribuição de cargas elétricas:

$$\vec{p} = \sum_k^N Z_k \vec{R}_k - \int \vec{r} \rho(\vec{r}) d\tau \quad , \quad (4.2)$$

onde, neste caso, Z_k é a carga do núcleo k na posição \vec{R}_k e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica

total no ponto \vec{r} . Relembrando as definições QTAIM de carga e dipolo atômico,

$$q_k = Z_k - \int_{\Omega_k} \rho(\vec{r}) d\tau \quad (2.18) \quad \text{e} \quad \vec{m}_k = - \int_{\Omega_k} \vec{r}_k \rho(\vec{r}) d\tau \quad , \quad (2.19)$$

e lembrando que R_k é centrado na origem e r_k é centrado em R_k tem-se $\vec{r} = \vec{r}_k + \vec{R}_k$. Logo, pode-se reescrever a equação 4.2 como

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \sum_k^N Z_k \vec{R}_k - \int (\vec{r}_k + \vec{R}_k) \rho(\vec{r}) d\tau \\ &= \sum_k^N Z_k \vec{R}_k - \vec{R}_k \int \rho(\vec{r}) d\tau - \int \vec{r}_k \rho(\vec{r}) d\tau \\ &= \sum_k^N \vec{R}_k \left(Z_k - \int_{\Omega_k} \rho(\vec{r}) d\tau \right) - \sum_k^N \int_{\Omega_k} \vec{r}_k \rho(\vec{r}) d\tau , \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde a última igualdade (eq. 4.3) é verdadeira pois:

$$\int \rho(\vec{r}) d\tau = \sum_k^N \int_{\Omega_k} \rho(\vec{r}) d\tau \quad \text{e} \quad (4.4)$$

$$\int \vec{r}_k \rho(\vec{r}) d\tau = \sum_k^N \int_{\Omega_k} \vec{r}_k \rho(\vec{r}) d\tau \quad (4.5)$$

(vide Seção 2.5.1). Substituindo as equações 2.18 e 2.19 na equação 4.3 finalmente obtém-se

$$\vec{p} = \sum_k^N q_k \vec{R}_k + \sum_k^N \vec{m}_k \quad ,$$

que é a equação do modelo CCFDF (equação 2.9). A teoria QTAIM é uma teoria quântica que têm como paradigma a possibilidade de particionar um sistema molecular um subsistemas (ou blocos) com propriedades aditivas. Sob este paradigma, carga atômica e dipolo atômico são definidos por esta teoria como propriedades, ou observáveis, mecânico-quânticos obtidos a partir da função de onda molecular.

Capítulo 5

Conclusões

As cargas atômicas ChelpG estimam razoavelmente o momento dipolar analítico total quando sujeitas apenas à Restrição 1, ainda que o superestime ligeiramente. A implementação do método ChelpG no pacote GAUSSIAN 03 D.02 apresenta problemas de quebra de simetria nas cargas e dipolos atômicos para moléculas C_{3v} . As cargas e dipolos atômicos ChelpG não são de muito boa qualidade para os objetivos desejados. As intensidades fundamentais obtidas segundo o modelo CCFDF/ChelpG para os clorofluormetanos estimam muito bem as intensidades analíticas no nível MP2/6-311++G(3d,3p) para estas moléculas, devido à imposição da Restrição 2. As cargas e dipolos atômicos ajustados ao potencial eletrostático (ChelpG) podem ser adequadas para utilização em estudos que exijam uma boa representação do potencial eletrostático molecular em pontos além da superfície de Van der Waals, mas não são adequados para descrever tendências de transferências interatômicas de carga eletrônica e mudanças de polarização de nuvens atômicas (contribuições CCFDF) durante movimentos vibrationais. Para descrever adequadamente as alterações na nívem eletrônica molecular durante seus movimentos vibrationais, outras cargas e dipolos atômicos, como os advindos da teoria QTAIM, devem ser usados.

Como pesquisas futuras para o desenvolvimento e expansão das aplicações do modelo CCFDF pode-se sugerir estudos de algoritmos mais eficientes e baratos para computar cargas e dipolos QTAIM. Também pode-se sugerir a introdução de correções que considerem as anarmonicidades mecânica e elétrica das vibrações moleculares, bem como correções relativísticas para moléculas que contenham átomos mais pesados, e investigar o efeito destas correções nas intensidades I.V. e nas contribuições CCFDF.

Apêndice A

Efeito da magnitude do deslocamento das coordenadas Cartesianas nuclereares ($\Delta\xi$) no valor das contribuições CCFDF/ChelpG

Em todas as tabelas, as freqüências apresentadas são valores experimentais compilados por Shimanouchi.⁴³ Nas Tabelas A.3 e A.4 os números acompanhados de asteriscos são normas de vetores que não são paralelos ou antiparalelos ao vetor $\partial\vec{p}/\partial Q_i$. Este problema é discutido no Capítulo 4. As contribuições CCFDF estão em unidades atômicas, ou seja, $e \cdot u.m.a.^{-1/2}$ onde $u.m.a.$ representa a unidade de massa atômica.

Tabela A.1: Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CH₄, CCl₄ e CF₄ obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$.

Modo	$\Delta\xi (\text{\AA})$	CH ₄				CCl ₄				CF ₄			
		C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total
$\nu_1 (t_2)$													
		3019 cm ⁻¹				776 cm ⁻¹				1281 cm ⁻¹			
	0,01	0,44	-0,95	0,65	0,14	3,18	0,55	-2,38	1,35	2,75	2,16	-2,97	1,94
	0,005	0,45	-0,78	0,47	0,14	3,18	0,54	-2,37	1,35	2,75	1,17	-1,60	2,33
	0,002	0,45	-0,34	0,03	0,14	3,18	0,35	-2,19	1,35	2,75	1,20	-1,62	2,32
	0,001	0,45	-0,34	0,03	0,14	3,18	0,15	-1,98	1,35	2,75	1,30	-1,73	2,33
	0,0005	0,45	-0,34	0,03	0,15	3,18	-0,37	-1,46	1,35	2,75	1,30	-1,73	2,33
	0,0002	0,45	-0,35	0,02	0,13	3,18	-1,91	0,08	1,35	2,75	1,30	-1,73	2,33
	0,0001	0,45	-0,34	0,04	0,15	3,18	-2,88	1,05	1,36	2,75	1,29	-1,72	2,32
$\nu_2 (t_2)$													
		1306 cm ⁻¹				314 cm ⁻¹				632 cm ⁻¹			
	0,01	-0,6	-1,23	1,96	0,11	-1,18	-1,38	2,62	0,07	-1,00	-1,71	3,13	0,41
	0,005	-0,62	-1,02	1,75	0,11	-1,18	-1,59	2,83	0,07	1,00	0,86	-1,61	0,26
	0,002	-0,62	-0,81	1,54	0,11	-1,18	-2,43	3,67	0,07	1,00	0,79	-1,53	0,26
	0,001	-0,62	-0,81	1,54	0,11	-1,18	-4,35	5,59	0,07	1,00	0,47	-1,22	0,26
	0,0005	-0,62	-0,81	1,54	0,11	-1,18	-7,76	9,00	0,07	1,00	0,47	-1,22	0,25
	0,0002	-0,62	-0,81	1,54	0,11	-1,18	-17,95	19,20	0,07	1,00	0,47	-1,23	0,25
	0,0001	-0,62	-0,81	1,54	0,11	-1,18	-17,59	18,84	0,08	1,00	0,47	-1,22	0,26

Tabela A.2: Contribuições CCFDF para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 e CH_2F_2 obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$.

Modo	$\Delta\xi (\text{\AA})$	CH ₂ Cl ₂				CF ₂ Cl ₂				CH ₂ F ₂			
		C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total
ν_1 (a ₁)		2999 cm ⁻¹				1101 cm ⁻¹				2948 cm ⁻¹			
0,01	0,63	-1,21	0,66	0,07	2,89	1,31	-2,23	1,97	0,37	0,07	-0,24	0,20	
0,005	0,63	-0,52	-0,04	0,07	2,89	1,40	-2,33	1,97	0,37	0,43	-0,60	0,20	
0,002	0,63	-0,90	0,35	0,07	2,89	1,05	-1,97	1,97	0,37	-0,30	0,12	0,20	
0,001	0,63	-0,67	0,11	0,07	2,89	0,55	-1,48	1,97	0,37	-0,08	-0,09	0,20	
0,0005	0,63	-0,16	-0,39	0,08	2,89	1,48	-2,41	1,97	0,37	-0,35	0,17	0,20	
0,0002	0,63	1,33	-1,88	0,08	2,89	1,84	-2,77	1,97	0,37	-0,34	0,17	0,20	
0,0001	0,63	6,06	-6,62	0,07	2,89	1,24	-2,16	1,97	0,37	-0,34	0,17	0,20	
ν_2 (a ₁)		1467 cm ⁻¹				667 cm ⁻¹				1508 cm ⁻¹			
0,01	-0,89	-0,35	1,24	0,00	1,43	0,55	-1,60	0,38	0,56	-0,07	-0,47	0,02	
0,005	-0,89	-1,23	2,13	0,01	1,43	0,59	-1,63	0,38	0,56	-0,33	-0,21	0,02	
0,002	-0,89	-0,20	1,09	0,00	1,43	1,09	-2,13	0,38	0,56	0,49	-1,03	0,02	
0,001	-0,89	0,23	0,66	0,00	1,43	1,74	-2,79	0,38	0,56	0,82	-1,36	0,02	
0,0005	-0,89	1,08	-0,19	0,00	1,43	-0,05	-1,00	0,38	0,56	0,42	-0,96	0,02	
0,0002	-0,89	3,63	-2,73	0,01	1,43	-1,00	-0,06	0,38	0,56	0,42	-0,96	0,02	
0,0001	-0,89	4,36	-3,47	0,00	1,43	0,57	-1,62	0,38	0,56	0,42	-0,96	0,02	
ν_3 (a ₁)		717 cm ⁻¹				458 cm ⁻¹				1113 cm ⁻¹			
0,01	1,19	0,18	-1,10	0,28	-0,33	-0,24	0,61	0,03	1,01	0,62	-0,77	0,87	
0,005	1,19	-0,56	-0,35	0,28	-0,33	-1,47	1,84	0,04	1,01	0,72	-0,87	0,87	
0,002	1,19	0,39	-1,30	0,28	-0,33	-1,20	1,57	0,03	1,01	0,30	-0,44	0,87	
0,001	1,19	0,24	-1,16	0,28	-0,33	-1,16	1,53	0,04	1,01	-0,20	0,05	0,87	
0,0005	1,19	0,94	-1,85	0,28	-0,33	-0,31	0,68	0,04	1,01	0,36	-0,50	0,87	
0,0002	1,19	2,02	-2,93	0,28	-0,33	0,30	0,07	0,04	1,01	0,36	-0,50	0,87	
0,0001	1,19	-0,78	-0,14	0,27	-0,33	-0,72	1,08	0,03	1,01	0,36	-0,51	0,87	
ν_4 (a ₁)		282 cm ⁻¹				262 cm ⁻¹				529 cm ⁻¹			
0,01	0,72	1,15	-1,79	0,08	-0,57	-0,47	1,11	0,08	0,58	0,45	-0,78	0,25	
0,005	0,72	0,16	-0,79	0,09	-0,57	0,43	0,21	0,07	0,58	0,48	-0,81	0,25	
0,002	0,72	0,84	-1,47	0,09	-0,57	0,05	0,59	0,07	0,58	0,44	-0,77	0,25	
0,001	0,72	0,78	-1,42	0,08	-0,57	-0,26	0,90	0,07	0,58	0,33	-0,66	0,25	
0,0005	0,72	1,34	-1,98	0,08	-0,57	-0,27	0,91	0,07	0,58	0,30	-0,63	0,25	
0,0002	0,72	2,36	-2,99	0,09	-0,57	-0,41	1,05	0,07	0,58	0,30	-0,63	0,25	
0,0001	0,72	0,54	-1,19	0,08	-0,57	-0,18	0,81	0,07	0,58	0,29	-0,63	0,24	
ν_6 (b ₁)		3040 cm ⁻¹				1159 cm ⁻¹				3014 cm ⁻¹			
0,01	-0,97	2,55	-1,56	0,02	2,94	1,12	-2,44	1,63	0,60	0,13	-0,56	0,17	
0,005	-0,97	4,76	-3,77	0,02	2,94	1,11	-2,42	1,62	0,60	0,10	-0,53	0,17	
0,002	-0,97	1,73	-0,74	0,02	2,94	1,15	-2,47	1,62	0,60	0,67	-1,11	0,17	
0,001	-0,97	2,02	-1,03	0,03	2,94	1,23	-2,54	1,62	0,60	0,89	-1,33	0,17	
0,0005	-0,97	2,54	-1,55	0,02	2,94	1,27	-2,58	1,62	0,60	-0,49	0,05	0,16	
0,0002	-0,97	4,16	-3,17	0,03	2,94	1,26	-2,58	1,62	0,60	-0,49	0,06	0,17	
0,0001	-0,97	1,37	-0,38	0,02	2,94	1,27	-2,59	1,62	0,60	-0,49	0,06	0,17	
ν_7 (b ₁)		898 cm ⁻¹				446 cm ⁻¹				1178 cm ⁻¹			
0,01	-0,79	-0,57	1,40	0,04	1,37	1,42	-2,79	0,01	0,58	-0,16	-0,25	0,16	
0,005	-0,79	0,33	0,49	0,04	1,37	1,08	-2,44	0,01	0,58	-0,49	0,08	0,16	
0,002	-0,79	-0,33	0,49	0,04	1,37	1,32	-2,68	0,01	0,58	-0,60	0,18	0,16	
0,001	-0,79	-2,05	2,88	0,04	1,37	0,96	-2,32	0,01	0,58	0,88	-1,30	0,16	
0,0005	-0,79	-3,00	3,84	0,04	1,37	0,84	-2,20	0,01	0,58	0,29	-0,71	0,16	
0,0002	-0,79	-5,81	6,64	0,04	1,37	0,84	-2,20	0,01	0,58	0,40	-0,82	0,16	
0,0001	-0,79	-1,18	2,01	0,05	1,37	0,83	-2,20	0,01	0,58	0,41	-0,83	0,16	
ν_8 (b ₂)		1268 cm ⁻¹				902 cm ⁻¹				1435 cm ⁻¹			
0,01	1,09	0,86	-1,73	0,21	3,06	0,95	-1,79	2,22	0,68	0,46	-1,02	0,12	
0,005	1,09	0,90	-1,77	0,22	3,06	1,04	-1,89	2,22	0,68	0,41	-0,96	0,12	
0,002	1,09	0,89	-1,76	0,22	3,06	0,91	-1,76	2,22	0,68	0,25	-0,80	0,13	
0,001	1,09	0,92	-1,79	0,22	3,06	0,97	-1,81	2,21	0,68	-0,78	0,22	0,12	
0,0005	1,09	0,99	-1,85	0,22	3,06	0,82	-1,66	2,22	0,68	-2,09	1,53	0,12	
0,0002	1,09	1,18	-2,05	0,21	3,06	0,58	-1,42	2,21	0,68	0,50	-1,06	0,12	
0,0001	1,09	0,88	-1,76	0,21	3,06	1,96	-2,80	2,21	0,68	0,53	-1,08	0,13	
ν_9 (b ₂)		758 cm ⁻¹				437 cm ⁻¹				1090 cm ⁻¹			
0,01	1,45	-0,03	-0,40	1,03	0,58	1,39	-1,94	0,03	1,22	0,84	-0,56	1,50	
0,005	1,45	-0,10	-0,33	1,02	0,58	1,38	-1,92	0,04	1,22	0,91	-0,63	1,50	
0,002	1,45	0,05	-0,48	1,02	0,58	1,58	-2,13	0,03	1,22	1,29	-1,01	1,50	
0,001	1,45	-0,01	-0,42	1,02	0,58	2,05	-2,60	0,03	1,22	2,28	-2,00	1,50	
0,0005	1,45	-0,15	-0,28	1,02	0,58	2,68	-3,23	0,03	1,22	2,48	-2,19	1,50	
0,0002	1,45	-0,24	-0,19	1,03	0,58	5,52	-6,07	0,04	1,22	0,80	-0,51	1,50	
0,0001	1,45	-0,04	-0,39	1,02	0,58	5,39	-5,94	0,03	1,22	0,78	-0,50	1,50	

Tabela A.3: Contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CFCl_3 , CF_3Cl e CH_3Cl obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$.

Modo	$\Delta\xi (\text{\AA})$	CFCl ₃				CF ₃ Cl				CH ₃ Cl			
		C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total
ν_1 (a ₁)		1085 cm ⁻¹				1105 cm ⁻¹				2937 cm ⁻¹			
0,01	2,94	2,00	-3,41	1,51	2,78	1,11	-1,34	2,56	0,36	-0,74	0,54	0,15	
0,005	2,94	2,64	-4,00	1,51	2,78	1,17	-1,40	2,56	0,36	-0,66	0,46	0,15	
0,002	2,94	5,50	-6,89	1,51	2,78	1,36	-1,59	2,56	0,36	-1,02	0,82	0,15	
0,001	2,94	1,18	-2,62	1,50	2,78	1,17	-1,40	2,56	0,36	-1,49	1,29	0,16	
0,0005	2,94	1,17	-2,62	1,50	2,78	1,08	-1,31	2,56	0,36	-0,57	0,36	0,15	
0,0002	2,94	1,18	-2,62	1,50	2,78	1,09	-1,31	2,56	0,36	-0,56	0,36	0,16	
0,0001	2,94	1,17	-2,62	1,50	2,78	1,09	-1,31	2,56	0,36	-0,57	0,35	0,14	
ν_2 (a ₁)		535 cm ⁻¹				781 cm ⁻¹				1355 cm ⁻¹			
0,01	1,34	*0,70	-1,63	0,12	1,26	0,14	-0,74	0,66	1,09	0,94	-1,91	0,12	
0,005	1,34	*1,55	-1,34	0,12	1,26	*-0,05	-0,57	0,66	1,09	1,02	-1,99	0,12	
0,002	1,34	-5,10	*4,00	0,12	1,26	-0,41	-0,20	0,66	1,09	0,98	-1,95	0,12	
0,001	1,34	0,36	-1,56	0,14	1,26	0,03	-0,63	0,66	1,09	1,14	-2,11	0,12	
0,0005	1,34	0,47	-1,67	0,14	1,26	0,24	-0,85	0,66	1,09	0,81	-1,79	0,12	
0,0002	1,34	0,51	-1,71	0,14	1,26	0,23	-0,84	0,66	1,09	0,82	-1,78	0,12	
0,0001	1,34	0,52	-1,71	0,15	1,26	0,25	-0,86	0,66	1,09	0,83	-1,78	0,14	
ν_3 (a ₁)		350 cm ⁻¹				476 cm ⁻¹				732 cm ⁻¹			
0,01	*-1,25	0,71	1,08	0,12	0,32	0,34	-0,64	0,02	0,83	-0,26	-0,16	0,42	
0,005	-1,25	*1,12	1,61	0,12	0,32	0,40	-0,70	0,02	0,83	-0,38	-0,16*	0,42	
0,002	-1,25	*3,92	2,73	0,12	0,32	*0,41	-0,69	0,02	0,83	-0,18	-0,24	0,41	
0,001	-1,25	-1,20	2,56	0,11	0,32	0,49	-0,79	0,02	0,83	-0,13	-0,29	0,41	
0,0005	-1,25	-1,08	2,44	0,11	0,32	0,55	-0,85	0,02	0,83	-0,22	-0,20	0,42	
0,0002	-1,25	-1,02	2,38	0,11	0,32	0,53	-0,84	0,01	0,83	-0,22	-0,20	0,41	
0,0001	-1,25	-1,01	2,37	0,11	0,32	0,55	-0,84	0,03	0,83	-0,23	-0,20	0,41	
ν_4 (e)		847 cm ⁻¹				1212 cm ⁻¹				3039 cm ⁻¹			
0,01	3,11	0,90	-2,25	1,76	2,82	1,31	-2,18	1,94	0,82	-0,55	-0,21	0,06	
0,005	3,11	0,90	-2,25	1,75	2,82	1,24	-2,11	1,94	0,82	-0,37	-0,39	0,06	
0,002	3,11	0,90	-2,25	1,75	2,82	1,00	-1,88	1,94	0,82	1,30	-2,06	0,06	
0,001	3,11	0,92	-2,28	1,75	2,82	0,96	-1,83	1,94	0,82	3,58	-4,34	0,06	
0,0005	3,11	0,91	-2,27	1,75	2,82	1,43	-2,30	1,94	0,82	-0,98	0,22	0,06	
0,0002	3,11	0,88	-2,23	1,76	2,82	1,42	-2,30	1,94	0,82	-0,98	0,22	0,06	
0,0001	3,11	0,88	-2,23	1,75	2,82	1,41	-2,28	1,94	0,82	-0,98	0,21	0,05	
ν_5 (e)		394 cm ⁻¹				563 cm ⁻¹				1452 cm ⁻¹			
0,01	-0,69	-0,98	1,66	0,00	1,09	0,73	-1,68	0,14	-0,61	-0,29	0,97	0,07	
0,005	0,69	1,07	-1,72	0,01	1,09	0,75	-1,70	0,14	-0,61	-0,03	0,71	0,07	
0,002	0,69	0,94	-1,63	0,01	1,09	1,24	-2,19	0,14	-0,61	-0,16	0,84	0,07	
0,001	0,69	0,85	-1,54	0,01	1,09	1,29	-2,24	0,14	-0,61	0,27	0,41	0,07	
0,0005	0,69	0,85	-1,53	0,00	1,09	0,77	-1,72	0,14	-0,61	-0,60	1,28	0,07	
0,0002	0,69	0,83	-1,52	0,00	1,09	0,67	-1,62	0,14	-0,61	-0,59	1,27	0,07	
0,0001	0,69	0,86	-1,54	0,01	1,09	0,67	-1,63	0,13	-0,61	-0,59	1,26	0,06	
ν_6 (e)		241 cm ⁻¹				350 cm ⁻¹				1017 cm ⁻¹			
0,01	-0,42	-0,19	0,58	0,06	-0,45	-0,23	0,69	0,01	-0,60	-1,33	1,98	0,05	
0,005	-0,42	-0,30	0,67	0,05	-0,45	-0,39	0,85	0,01	-0,60	-1,82	2,48	0,05	
0,002	-0,42	-0,28	0,75	0,05	-0,45	-0,36*	0,61	0,01	-0,60	-1,16	1,82	0,05	
0,001	-0,42	-0,23	0,70	0,05	-0,45	0,76*	*-0,74	0,01	-0,60	-1,52	2,18	0,05	
0,0005	-0,42	-0,26	0,73	0,05	-0,45	-0,34	0,81	0,01	-0,60	-0,72	1,37	0,05	
0,0002	-0,42	-0,36	0,83	0,05	-0,45	-0,03	0,50	0,02	-0,60	-0,80	1,45	0,05	
0,0001	-0,42	-0,34	0,81	0,06	-0,45	-0,03	0,49	0,01	-0,60	-0,80	1,46	0,06	

Tabela A.4: Contribuições carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para $\partial\vec{p}/\partial Q_i$, para cada modo normal de CH₃F, CHCl₃ e CHF₃ obtidas com $\Delta\xi = 0,01; 0,005; 0,002; 0,001; 0,0005; 0,0002$ e $0,0001 \text{ \AA}$.

Modo	$\Delta\xi (\text{\AA})$	CH ₃ F				CHCl ₃				CHF ₃			
		C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total	C	CF	DF	Total
ν_1 (a ₁)		2930 cm ⁻¹				3034 cm ⁻¹				3036 cm ⁻¹			
0,01	0,30	-0,40	0,29	0,18	-0,95	2,13	-1,18*	0,03	0,54	-0,37	-0,07*	0,15	
0,005	0,30	-0,62	0,51	0,18	-0,95	2,89	-2,01*	0,03	0,54	-0,24	-0,21*	0,15	
0,002	0,30	-0,33	0,22	0,18	-0,95	1,96	-1,02*	0,04	0,54	-0,59	0,21	0,16	
0,001	0,30	-0,33	0,22	0,19	-0,95	2,19	-1,32*	0,04	0,54	-0,53	0,16	0,16	
0,0005	0,30	-0,34	0,22	0,18	-0,95	2,87	-2,10*	0,04	0,54	-0,54	0,16	0,16	
0,0002	0,30	-0,33	0,22	0,19	-0,95	1,77	-0,79	0,04	0,54	-0,53	0,16	0,16	
0,0001	0,30	-0,33	0,22	0,18	-0,95	1,77	-0,78	0,04	0,54	-0,53	0,15	0,16	
ν_2 (a ₁)		1464 cm ⁻¹				680 cm ⁻¹				1117 cm ⁻¹			
0,01	0,88	1,20	-2,03	0,04	1,62	1,03*	-2,48	0,15	1,47	0,35	-0,92	0,89	
0,005	0,88	1,02	-1,85	0,04	1,62	1,63*	-3,01	0,15	1,47	0,28*	-0,84	0,89	
0,002	0,88	0,92	-1,75	0,04	1,62	1,03*	-2,46	0,16	1,47	0,67	-1,25	0,89	
0,001	0,88	0,92	-1,75	0,04	1,62	1,58*	-2,98	0,16	1,47	0,66	-1,24	0,89	
0,0005	0,88	0,91	-1,75	0,04	1,62	2,02*	-3,34	0,16	1,47	0,67	-1,24	0,89	
0,0002	0,88	0,92	-1,75	0,04	1,62	0,88	-2,34	0,16	1,47	0,66	-1,24	0,89	
0,0001	0,88	0,92	-1,75	0,04	1,62	0,88	-2,34	0,16	1,47	0,67	-1,24	0,89	
ν_3 (a ₁)		1049 cm ⁻¹				363 cm ⁻¹				700 cm ⁻¹			
0,01	0,86	0,64	-0,54	0,95	1,17	2,32	-3,44	0,05	1,02	0,67	-1,27	0,41	
0,005	0,86	0,86	-0,76	0,95	1,17	2,02*	-3,11	0,05	1,02	0,26	-0,86	0,41	
0,002	0,86	0,85	-0,75	0,95	1,17	1,54	-2,65	0,05	1,02	0,51	-1,12	0,41	
0,001	0,86	0,85	-0,75	0,95	1,17	0,70*	-1,73	0,05	1,02	0,51	-1,12	0,41	
0,0005	0,86	0,85	-0,76	0,95	1,17	1,90*	-2,96	0,05	1,02	0,51	-1,11	0,42	
0,0002	0,86	0,85	-0,75	0,95	1,17	1,05	-2,17	0,05	1,02	0,51	-1,11	0,41	
0,0001	0,86	0,85	-0,76	0,95	1,17	1,06	-2,17	0,06	1,02	0,50	-1,11	0,42	
ν_4 (e)		3006 cm ⁻¹				1220 cm ⁻¹				1372 cm ⁻¹			
0,01	0,66	-0,98	0,48	0,16	0,91	0,84	-1,59	0,15	0,63	0,49*	-0,89	0,21	
0,005	0,66	-1,14	0,64	0,16	0,91	0,72	-1,47	0,16	0,63	0,41	-0,83	0,21	
0,002	0,66	-0,76	0,26	0,16	0,91	0,73	-1,48	0,16	0,63	0,41	-0,82	0,21	
0,001	0,66	-0,76	0,26	0,16	0,91	0,73	-1,48	0,16	0,63	0,39	-0,80	0,22	
0,0005	0,66	-0,77	0,27	0,16	0,91	0,73	-1,48	0,16	0,63	0,42	-0,84	0,21	
0,0002	0,66	-0,77	0,27	0,16	0,91	0,74	-1,48	0,16	0,63	0,43	-0,84	0,22	
0,0001	0,66	-0,77	0,27	0,16	0,91	0,73	-1,48	0,15	0,63	0,42	-0,84	0,21	
ν_5 (e)		1467 cm ⁻¹				774 cm ⁻¹				1152 cm ⁻¹			
0,01	-0,49	-0,40	0,96	0,07	2,02	0,17	-1,04	1,15	1,23	0,61	-0,45	1,39	
0,005	-0,49	-0,43	0,99	0,07	2,02	0,30	-1,17	1,14	1,23	0,62	-0,46	1,39	
0,002	-0,49	-0,35	0,92	0,07	2,02	0,14	-1,01	1,14	1,23	0,56	-0,40	1,39	
0,001	-0,49	-0,35	0,92	0,07	2,02	0,24	-1,11	1,14	1,23	0,53	-0,38	1,39	
0,0005	-0,49	-0,37	0,93	0,07	2,02	0,25	-1,13	1,14	1,23	0,61	-0,45	1,39	
0,0002	-0,49	-0,36	0,93	0,07	2,02	0,22	-1,10	1,14	1,23	0,61	-0,45	1,39	
0,0001	-0,49	-0,37	0,93	0,07	2,02	0,23	-1,09	1,15	1,23	0,61	-0,45	1,39	
ν_6 (e)		1182 cm ⁻¹				261 cm ⁻¹				507 cm ⁻¹			
0,01	0,52	0,46	-0,94	0,04	0,65	0,60	-1,23	0,02	0,52	0,08*	-0,36	0,17	
0,005	0,52	0,35	-0,82	0,04	0,65	0,26	-0,88	0,02	0,52	-0,04	-0,31	0,17	
0,002	0,52	0,45	-0,92	0,04	0,65	0,83	-1,46	0,02	0,52	-0,50	0,15	0,17	
0,001	0,52	0,47	-0,95	0,04	0,65	0,56	-1,19	0,02	0,52	-1,23	0,89	0,17	
0,0005	0,52	0,38	-0,86	0,04	0,65	0,51	-1,14	0,02	0,52	0,23	-0,58	0,17	
0,0002	0,52	0,39	-0,86	0,04	0,65	0,59	-1,22	0,02	0,52	0,23	-0,58	0,17	
0,0001	0,52	0,38	-0,86	0,04	0,65	0,59	-1,22	0,01	0,52	0,24	-0,58	0,18	

Apêndice B

Método ChelpG aplicado a uma distribuição arbitrária de cargas elétricas - Detalhes Computacionais

Nesta seção são descritos os detalhes envolvidos na execução do segundo estudo complementar, que foi concebido com o intuito de verificar se a tendência geral ilustrada na Figura 4.4 e discutida na Seção 4.1 também seria observada se o sistema estudado fosse uma distribuição qualquer de cargas pontuais ao invés de um sistema molecular. Ou seja, o objetivo deste segundo estudo complementar é descobrir se, para um sistema arbitrário de cargas elétricas pontuais, as contribuições $\mathbf{P}_{Q_i}^{CF}$ e $\mathbf{P}_{Q_i}^{DF}$ variam em função do passo utilizado para computar numericamente estas derivadas como da maneira mostrada na Figura 4.4: convergindo para um limite quando este passo tende a zero, mas mantendo sua soma vetorial constante com a variação deste passo.

Para a realização deste estudo foi concebida uma distribuição de cargas pontuais que simula grosseiramente uma molécula diatômica neutra (hipotética). Esta distribuição de cargas pontuais consiste de duas cargas positivas dispostas sobre o eixo z e milhares de cargas pontuais negativas dispersas em torno das duas cargas positivas. As cargas negativas são distribuídas formando cascas esféricas em torno das cargas positivas e círculos perpendiculares ao eixo z no espaço entre as duas cargas positivas (Figura B). As cascas esféricas não são concentricas, nem tem o mesmo número de cargas pontuais negativas distribuídas sobre elas: as cascas mais internas têm o seu centro quase coincidente com a posição do “núcleo” (carga pontual positiva) e contêm mais cargas negativas, enquanto cascas mais externas têm seu centro ligeiramente

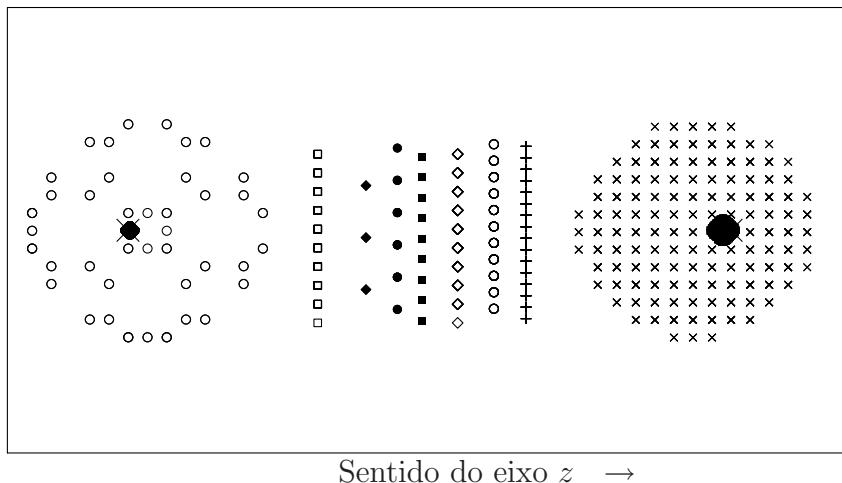


Figura B.1: Projeção no plano xz da distribuição de carga estudada. Por clareza apenas algumas cascas esféricas e círculos são mostrados. Os pontos maiores representam as cargas pontuais positivas.

afastado no sentido da região “internuclear” e contêm menos cargas negativas. Já os círculos, como mostrado na Figura B, são perpendiculares ao eixo z e estão posicionados na região “internuclear”. Todos possuem o mesmo raio mas não o mesmo número de cargas pontuais negativas distribuídas sobre eles: quanto mais perto de um dos “núcleos” mais cargas negativas eles contêm. O sistema de cargas descrito tem as características a seguir. Todas as unidades são arbitrárias.

- Uma carga pontual positiva, $q_1 = +3$ situada em $\vec{r}_1 = -60\hat{k} - \Delta z\hat{k}$
- Uma carga pontual positiva, $q_2 = +1$ situada em $\vec{r}_2 = 90\hat{k} + \Delta z\hat{k}$
- 40059 cargas pontuais negativas, $q_i = -\frac{4}{40059} \cong -0,000099853$, distribuídas em 21 cascas esféricas e 69 círculos posicionados de acordo com as Tabelas B.1 e B.2 respectivamente.
- A carga total do sistema é nula.

O símbolo \hat{k} representa é o vetor unitário que aponta no sentido positivo do eixo z e Δz é um parâmetro utilizado para construir sistemas semelhantes com coordenadas ligeiramente deslocadas, que serão utilizados para computar numericamente as propriedades CCFDF do sistema que possui $\Delta z = 0$.

As 21 cascas esféricas foram construídas distribuindo uniformemente pontos dentro de um cubo com aresta maior do que o raio externo da casca esférica, e tomando apenas

Tabela B.1: Propriedades das 21 cascas esféricas nas quais foram distribuidas 35008 cargas pontuais negativas, $q_i \cong -0,000099853$. Raios interno e externo, posição do centro $(0, 0, z_{inicial} + f(\Delta z, i))$, e número de cargas pontuais uniformemente distribuídas dentro de cada casca esférica.

$f_1(\Delta z, i) = \frac{\Delta z}{1,1\sqrt{i+1}}$,				Cargas pontuais
$r_{interno}$	$r_{externo}$	z_{centro}		
0,0	1,0	-59,5 - $f_1(\Delta z, 0)$		10000
1,0	2,0	-59,0 - $f_1(\Delta z, 1)$		5000
2,0	3,0	-58,0 - $f_1(\Delta z, 2)$		2500
3,0	5,0	-57,0 - $f_1(\Delta z, 3)$		2000
5,0	7,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 4)$		870
7,0	9,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 5)$		500
9,0	11,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 6)$		146
11,0	13,5	-55,0 - $f_1(\Delta z, 7)$		140
13,5	16,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 8)$		136
16,0	18,5	-55,0 - $f_1(\Delta z, 9)$		132
18,5	21,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 10)$		128
21,0	23,5	-55,0 - $f_1(\Delta z, 11)$		124
23,5	26,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 12)$		116
26,0	29,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 13)$		108
29,0	30,0	-55,0 - $f_1(\Delta z, 14)$		100

$f_2(\Delta z, i) = \frac{\Delta z}{0,8\sqrt{i+1}}$,				Cargas pontuais
$r_{interno}$	$r_{externo}$	z_{centro}		
0,0	1,0	89,4 + $f_2(\Delta z, 1)$		7000
1,0	3,0	88,0 + $f_2(\Delta z, 2)$		3000
3,0	10,0	86,0 + $f_2(\Delta z, 3)$		1100
10,0	20,0	83,0 + $f_2(\Delta z, 4)$		900
20,0	30,0	81,0 + $f_2(\Delta z, 5)$		750
30,0	50,0	81,0 + $f_2(\Delta z, 6)$		250

os pontos situados entre as duas superfícies definidas pelos raios interno e externo da esfera, ou seja o ponto i será selecionado se:

$$r_{interno}^2 < (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) < r_{externo}^2 . \quad (\text{B.1})$$

A espessura da malha utilizada para percorrer o cubo é função do número de pontos que se deseja colocar dentro da casca esférica e do volume da mesma. Na Tabela B.1 estão reunidas as propriedades desta cascas esféricas.

Os 69 círculos foram dispostos ao longo do eixo z , paralelos ao plano xy . Cada círculo foi construído com um algoritmo análogo ao utilizado para construir as cascas esféricas, só que utilizando quadrados ao invés de cubos e o critério de inclusão de

pontos dado pela equação B.2

$$0 < (x_i^2 + y_i^2) < r_{\text{círculo}}^2 . \quad (\text{B.2})$$

Todos os círculos têm $r = 50$. Os 69 círculos compõem um cilindro, posicionado ao longo do eixo z , na região “internuclear”. As posições de seus centros dos círculos e o número de cargas pontuais contidas em cada círculo são apresentados na Tabela B.2. Na Figura B é mostrada uma projeção no plano xz desta distribuição de cargas.

Percebe-se, pela definição dada nas Tabelas B.1 e B.2 para a posição do centro dos círculos e esferas, que a posição de todas as cargas pontuais negativas também depende do parâmetro Δz , assim como dependem deste parâmetro as posições das duas cargas positivas. Entretanto, as posições das cargas pontuais negativas dependem *não-linearmente* de Δz . Assim sendo, para $\Delta z = 0$, a distância entre as cargas positivas q_1 e q_2 será r e para $\Delta z \neq 0$, a distância entre elas será $r + \Delta r$, onde $\Delta r = 2\Delta z$. Foram construídos portanto 25 sistemas semelhantes, com diferentes valores para Δr , e para cada um deles foram ajustados, utilizando o método ChelpG, uma carga Q_1 e um dipolo \vec{m}_1 centrados na posição \vec{r}_1 (posição da carga q_1) e uma carga Q_2 e um dipolo \vec{m}_2 centrados na posição \vec{r}_2 (posição da carga q_2). O ajuste foi realizado utilizando as restrições mencionadas na Seção 2.5.2. Então, para cada um dos 12 pares de sistemas (a, b) com $\Delta r_a = -\Delta r_b$, foram estimadas numericamente as derivadas $\frac{\partial q_1}{\partial r}$, $\frac{\partial q_2}{\partial r}$, $\frac{\partial m_{1,z}}{\partial r}$, $\frac{\partial m_{2,z}}{\partial r}$, $\frac{\partial p_z}{\partial r}$ (p_z é a componente z do momento dipolar elétrico do sistema), de maneira análoga à descrita na Seção 3.1. A finalidade deste estudo é avaliar o comportamento das cinco derivadas mencionadas conforme $\Delta r \rightarrow 0$. Os valores utilizados para Δr foram: -8; -7; -6; -5; -2; -1; -0,5; -0,2; -0,1; -0,05; -0,02; -0,01; 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 6; 7 e 8.

Para fazer o ajuste das cargas e dipolos utilizando o esquema ChelpG (Seção 2.5.2), foi empregado o método dos multiplicadores de Lagrange para minimizar a função dada pela equação 2.22, submetida às restrições representadas pelas equações 2.23 e 2.24. Este problema consiste em um sistema linear de $(4N + 4)$ equações e $(4N + 4)$ incógnitas onde N é o número de cargas e também de dipolos utilizados no ajuste. As incógnitas são as N cargas, as $3N$ componentes Cartesianas dos N dipolos, e os quatro multiplicadores de Lagrange, uma vez que a equação 2.24 é uma equação vetorial que na realidade representa não uma mas três restrições, uma para cada componente do momento dipolar elétrico do sistema. Estas quatro restrições serão chamadas g_1 , g_2 , g_3 , g_4 . As $(4N + 4)$ equações são obtidas derivando a função

Tabela B.2: 69 discos paralelos ao plano xy sobre os quais foram distribuidas 5051 cargas pontuais negativas, $q_i \cong -0,000099853$. Número de cargas pontuais uniformemente distribuídas sobre cada disco e posições de seus centros $(0, 0, z_{inicial} + f(\Delta z, i))$. Todos os círculos têm raio $r = 50$. As colunas à esquerda indicam o número de cargas pontuais, aquelas a direita a posição do centro do círculo. $f_3(\Delta z, i) = \frac{0,25\Delta z}{i}$, $f_4(\Delta z, i) = \frac{0,6\Delta z}{1,2i}$.

Nº	z_{centro}	Nº	z_{centro}	Nº	z_{centro}
150	-24,0 $-f_3(\Delta z, 1)$	40	-5,6 $-f_3(\Delta z, 24)$	68	17,0 $+f_4(\Delta z, 25)$
100	-23,2 $-f_3(\Delta z, 2)$	35	-4,8 $-f_3(\Delta z, 25)$	69	18,0 $+f_4(\Delta z, 24)$
89	-22,4 $-f_3(\Delta z, 3)$	30	-4,0 $-f_3(\Delta z, 26)$	70	19,0 $+f_4(\Delta z, 23)$
88	-21,6 $-f_3(\Delta z, 4)$	25	-3,2 $-f_3(\Delta z, 27)$	73	20,0 $+f_4(\Delta z, 22)$
87	-20,8 $-f_3(\Delta z, 5)$	20	-2,4 $-f_3(\Delta z, 28)$	75	21,0 $+f_4(\Delta z, 21)$
86	-20,0 $-f_3(\Delta z, 6)$	15	-1,6 $-f_3(\Delta z, 29)$	77	22,0 $+f_4(\Delta z, 20)$
85	-19,2 $-f_3(\Delta z, 7)$	10	-0,8 $-f_3(\Delta z, 30)$	79	23,0 $+f_4(\Delta z, 19)$
84	-18,4 $-f_3(\Delta z, 8)$	10	1,0 $+f_4(\Delta z, 41)$	81	24,0 $+f_4(\Delta z, 18)$
83	-17,6 $-f_3(\Delta z, 9)$	13	2,0 $+f_4(\Delta z, 40)$	83	25,0 $+f_4(\Delta z, 17)$
82	-16,8 $-f_3(\Delta z, 10)$	15	3,0 $+f_4(\Delta z, 39)$	85	26,0 $+f_4(\Delta z, 16)$
81	-16,0 $-f_3(\Delta z, 11)$	17	4,0 $+f_4(\Delta z, 38)$	87	27,0 $+f_4(\Delta z, 15)$
80	-15,2 $-f_3(\Delta z, 12)$	20	5,0 $+f_4(\Delta z, 37)$	90	28,0 $+f_4(\Delta z, 14)$
79	-14,4 $-f_3(\Delta z, 13)$	23	6,0 $+f_4(\Delta z, 36)$	93	29,0 $+f_4(\Delta z, 13)$
78	-13,6 $-f_3(\Delta z, 14)$	26	7,0 $+f_4(\Delta z, 35)$	95	30,0 $+f_4(\Delta z, 12)$
77	-12,8 $-f_3(\Delta z, 15)$	29	8,0 $+f_4(\Delta z, 34)$	100	31,0 $+f_4(\Delta z, 11)$
76	-12,0 $-f_3(\Delta z, 16)$	32	9,0 $+f_4(\Delta z, 33)$	105	32,0 $+f_4(\Delta z, 10)$
75	-11,2 $-f_3(\Delta z, 17)$	33	10,0 $+f_4(\Delta z, 32)$	110	33,0 $+f_4(\Delta z, 9)$
70	-10,4 $-f_3(\Delta z, 18)$	40	11,0 $+f_4(\Delta z, 31)$	120	34,0 $+f_4(\Delta z, 8)$
65	-9,6 $-f_3(\Delta z, 19)$	46	12,0 $+f_4(\Delta z, 30)$	140	35,0 $+f_4(\Delta z, 7)$
60	-8,8 $-f_3(\Delta z, 20)$	64	13,0 $+f_4(\Delta z, 29)$	160	36,0 $+f_4(\Delta z, 6)$
55	-8,0 $-f_3(\Delta z, 21)$	65	14,0 $+f_4(\Delta z, 28)$	177	37,0 $+f_4(\Delta z, 5)$
50	-7,2 $-f_3(\Delta z, 22)$	66	15,0 $+f_4(\Delta z, 27)$	192	38,0 $+f_4(\Delta z, 4)$
45	-6,4 $-f_3(\Delta z, 23)$	67	16,0 $+f_4(\Delta z, 26)$	205	39,0 $+f_4(\Delta z, 3)$

z :

$$z = y + \lambda_1 g_1 + \lambda_2 g_2 + \lambda_3 g_3 + \lambda_4 g_4 \quad (\text{B.3})$$

$$y = \sum_A^M \left(V(\vec{r}_A) - E(\vec{r}_A) \right)^2 \quad (2.22)$$

$$g_1 = Q_{\text{total}} - \sum_k^N Q_k = 0 \quad (2.23)$$

$$g_2 = p_x - \sum_k^N (Q_k x_k + m_{k,x}) = 0$$

$$g_3 = p_y - \sum_k^N (Q_k y_k + m_{k,y}) = 0$$

$$g_4 = p_z - \sum_k^N (Q_k z_k + m_{k,z}) = 0$$

em relação a cada uma das $(4N + 4)$ incógnitas acima enumeradas e igualando a zero. O sistema linear de equações assim obtido pode então ser expresso em termos de uma equação matricial (Eq. B.4) e resolvido computacionalmente.

Para o estudo descrito neste Apêndice utilizou-se $N = 2$, portanto são ajustadas duas cargas e dois dipolos ao potencial elétrico gerado pela distribuição de cargas elétricas pontuais acima descrita. As duas cargas (Q_1 e Q_2) e dois dipolos (\vec{m}_1 e \vec{m}_2) utilizados no ajuste são posicionados em \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , ou seja nas posições das cargas positivas q_1 e q_2 da distribuição original, uma carga e um dipolo em cada posição. Para o caso $N = 2$ a equação matricial resultante é a Equação B.4, onde as somas são feitas sobre os M pontos ao redor do sistema nos quais o potencial eletrostático foi amostrado. Neste estudo complementar foram utilizados 991 pontos ($M = 991$) distribuidos em uma malha cúbica uniforme de 1000 unidades de aresta, excluindo-se os pontos cuja distância até a origem fosse menor que 150 unidades. Na Equação B.4 x_A , y_A e z_A são as coordenadas Cartesianas de tais pontos (indexados pelo índice A) e r_{Ak} é a distância entre o ponto A e o “núcleo” k .

Para a realização deste estudo foi escrito um programa cujo código fonte é mostrado no Apêndice C. Para avaliar se a parte deste programa referente ao ajuste ChelpG funciona, o respectivo código foi submetido ao seguinte teste: ao invés de fornecer ao programa a distribuição composta de milhares de cargas pontuais que foi descrita até agora, foram fornecidos apenas uma carga e um dipolo em uma posição denominada \vec{r}_1 e uma carga e um dipolo em uma posição denominada \vec{r}_2 (a carga total é nula; \vec{r}_1 e \vec{r}_2 estão sobre o eixo z). O programa então calcula o potencial eletrostático em pontos ao redor do sistema fornecido e ajusta, através do método ChelpG, uma carga e um dipolo na posição \vec{r}_1 e uma carga e um dipolo na posição \vec{r}_2 . As cargas e dipolos retornados pelo ajuste são muito próximos dos valores inicialmente fornecidos ao programa, com erros relativos da ordem de 10^{-4} mesmo utilizando apenas 999 pontos ao redor do sistema para amostrar o potencial eletrostático ($M = 999$). Este teste foi repetido com diversos sistemas diferentes, sempre com carga total nula, resultando em ajustes satisfatórios.

$$\left(\begin{array}{ccccccccccccc}
 \sum_A \frac{2}{r_{A1} r_{A1}} & \sum_A \frac{2}{r_{A1} r_{A2}} & \sum_A \frac{2x_A}{r_{A1} r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A}{r_{A1} r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A}{r_{A1} r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A}{r_{A1} r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2y_A}{r_{A1} r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2z_A}{r_{A1} r_{A2}^3} & 1 & x_1 & y_1 & z_1 \\
 \sum_A \frac{2}{r_{A2} r_{A1}} & \sum_A \frac{2}{r_{A2} r_{A2}} & \sum_A \frac{2x_A}{r_{A2} r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A}{r_{A2} r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A}{r_{A2} r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A}{r_{A2} r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2y_A}{r_{A2} r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2z_A}{r_{A2} r_{A2}^3} & 1 & x_2 & y_2 & z_2 \\
 \sum_A \frac{2x_A}{r_{A1}^3 r_{A1}} & \sum_A \frac{2x_A}{r_{A1}^3 r_{A2}} & \sum_A \frac{2x_A x_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A y_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A z_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A x_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2x_A y_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2x_A z_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 \sum_A \frac{2y_A}{r_{A1}^3 r_{A1}} & \sum_A \frac{2y_A}{r_{A1}^3 r_{A2}} & \sum_A \frac{2y_A x_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A y_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A z_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A x_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2y_A y_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2y_A z_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 \sum_A \frac{2z_A}{r_{A1}^3 r_{A1}} & \sum_A \frac{2z_A}{r_{A1}^3 r_{A2}} & \sum_A \frac{2z_A x_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A y_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A z_A}{r_{A1}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A x_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2z_A y_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2z_A z_A}{r_{A1}^3 r_{A2}^3} & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 \sum_A \frac{2x_A}{r_{A2}^3 r_{A1}} & \sum_A \frac{2x_A}{r_{A2}^3 r_{A2}} & \sum_A \frac{2x_A x_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A y_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A z_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2x_A x_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2x_A y_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2x_A z_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 \sum_A \frac{2y_A}{r_{A2}^3 r_{A1}} & \sum_A \frac{2y_A}{r_{A2}^3 r_{A2}} & \sum_A \frac{2y_A x_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A y_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A z_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2y_A x_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2y_A y_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2y_A z_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 \sum_A \frac{2z_A}{r_{A2}^3 r_{A1}} & \sum_A \frac{2z_A}{r_{A2}^3 r_{A2}} & \sum_A \frac{2z_A x_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A y_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A z_A}{r_{A2}^3 r_{A1}^3} & \sum_A \frac{2z_A x_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2z_A y_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & \sum_A \frac{2z_A z_A}{r_{A2}^3 r_{A2}^3} & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 x_1 & x_2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 y_1 & y_2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 z_1 & z_2 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c}
 \sum_A \frac{2V(\vec{r}_A)}{r_{A1}} \\
 \sum_A \frac{2V(\vec{r}_A)}{r_{A2}} \\
 \sum_A \frac{2x_A V(\vec{r}_A)}{r_{A1}^3} \\
 \sum_A \frac{2y_A V(\vec{r}_A)}{r_{A1}^3} \\
 \sum_A \frac{2z_A V(\vec{r}_A)}{r_{A1}^3} \\
 \sum_A \frac{2x_A V(\vec{r}_A)}{r_{A2}^3} \\
 \sum_A \frac{2y_A V(\vec{r}_A)}{r_{A2}^3} \\
 \sum_A \frac{2z_A V(\vec{r}_A)}{r_{A2}^3} \\
 \lambda_1 \\
 \lambda_2 \\
 \lambda_3 \\
 \lambda_4 \\
 Q_{\text{total}} \\
 p_x \\
 p_y \\
 p_z
 \end{array} \right) \quad (B.4)$$

Apêndice C

Código fonte referente ao Estudo complementar 2

Para a realização do estudo descrito no Apêndice B foi escrito um programa em linguagem de programação ANSI C para ser executado em ambiente UNIX. Os arquivos que compõem este código, bem como seu conteúdo, são listados a seguir. Este programa requer a biblioteca LAPACK (*Linear Algebra PACKAGE*)⁴⁵, pois ele utiliza a subrotina DGESV(), contida na biblioteca LAPACK, para resolver sistemas de equações lineares como os representados pela eq. B.4.

Arquivos

chelpT.h	p.52	make_disk.c	p.60	norma.c	p.62
excube.c	p.59	Makefile	p.51	printmatrix.c	p.62
initpos.c	p.59	make_plotscript.c	p.61	printvector.c	p.62
main.c	p.53	ndotsdisk.c	p.62	sphere.c	p.58
make_cylinder.c	p.60	normaaocubo.c	p.62	tolz.c	

Makefile

```
PROJ=chelpT
FC = g77
CC = gcc
LIBS = -llapack -lblas -lg2c -lm
SHELL = /bin/sh

$(PROJ) : main.o cube.o excube.o sphere.o initpos.o ndotsdisk.o \
           make_disk.o make_cylinder.o norma.o normaaocubo.o tolz.o \
           printmatrix.o printvector.o make_plotscript.o
@echo
$(CC) -g $? -o $@ $(LIBS)

.o.c:
$(CC) -g -c $*.c

main.o: main.c chelpT.h
cube.o: cube.c chelpT.h
excube.o: excube.c chelpT.h
sphere.o: sphere.c chelpT.h
initpos.o: initpos.c chelpT.h
ndotsdisk.o: ndotsdisk.c chelpT.h
make_disk.o: make_disk.c chelpT.h
make_cylinder.o: make_cylinder.c chelpT.h
norma.o: norma.c chelpT.h
normaaocubo.o: normaaocubo.c chelpT.h
tolz.o: tolz.c chelpT.h
printmatrix.o: printmatrix.c chelpT.h
printvector.o: printvector.c chelpT.h
make_plotscript.o: make_plotscript.c chelpT.h

clean:
rm -f *.o *.core

cltxt:
rm -f *.txt

cleanall: clean
rm -rf $(PROJ) shellofcharge* nuclei disk* _dz_* antiball
potmap plotscript
```

```

chelpT.h

#include<stdio.h>
#include<stdlib.h>
#include<string.h>
#include<math.h>
/*****************************************************************/
#ifndef ESTRUTURAS
typedef struct point point;
struct point{
int count,a;
double prop;
double r[3];
point *prox;
};
typedef struct point2 point2;
struct point2{
int n;
double rin,rex;
double r[3];
point2 *prox;
};
typedef struct adjdip adjdip;
struct adjdip{
double m[3];
double r[3];
};
#define ESTRUTURAS
#endif
/*****************************************************************/
#ifndef CONSTANTES
#define MAX_NUCLEI 10
#define N_POT_PT 10000
#define ARESTA 1000
#define EDOTS 40500
#define TOTSPHERES 21
#define NDISKS 70
#define DISKRADIUS 25.0
#define ZEROTOL 0.000001
#define ESCALA 1
#define CONSTANTES
#endif
/*****************************************************************/
#ifndef PROTOTIPOS
extern void dgesv_(int *Np, int *NRHSp, double *Ap, int *LDAP, int *IPIVp, double *Bp, int *LDBp, int *info);
void cube(double aresta, int npoints, point *pp, FILE *fp);
int excube(double aresta, int npoints, point *pp, FILE *fp, double rin, double rex);
int sphere(point *pp, FILE *fp, point2 *shell, double dx[3], int *diagp);
void initpos(point2 *sctp);
void ndotsdisk(int *disk);
int make_disk(point *ecloudp, int ndots, FILE *fp, double z);
int make_cylinder(point *ecloudp, int *diskp, FILE *fp, double DX[3]);
double norma(point *pot, point *ec);
double normaaocubo(point *pot, point *ec);

```

main.c

```
#include "chelpT.h"
int main(int argc, char **argv)
{
double DX[3];
if(argc == 1){ DX[0]=0.0; DX[1]=0.0; DX[2]=0.0;}
else if(argc == 2){DX[0]=0.0; DX[1]=0.0; DX[2]=strtod(argv[1],(char**)NULL);}
else if(argc == 4){DX[0]=strtod(argv[1],(char**)NULL); DX[1]=strtod(argv[2],(char**)NULL); DX[2]=strtod(argv[3],(char**)NULL);}
else {printf("Wrong list of arguments.\n");}
FILE *fp;
point pot, *potp, *potfirst;
potp=&pot;
potfirst=potp;
int i,j,k;
for(i=0;i<N_POT_PT;i++)
{
    potp->a=i;
    potp->prox=(point*)malloc(sizeof(point));
    potp=potp->prox;
}
potp=potfirst;
/*********************************************
point2 sct, *sctfirst; /* spheres (initial) centers */
sctp=&sct;
sctfirst=sctp;
initpos(sctp);
point ecloud, *ecloudp, *ecloudfirst;
ecloudp=&ecloud;
ecloudfirst=ecloudp;
for(i=0;i<EDOTS;i++)
{
    ecloudp->a=i;
    ecloudp->prox=(point*)malloc(sizeof(point));
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
ecloudp=ecloudfirst;
double dx[3];
int totedots=0;
char string[20];
int count, diag, *diagp;
diagp=&diag;
diag=0;
count=0;
ecloudp=ecloudfirst;
for(i=0;i<15;i++)
{
    sprintf(string, "shellofcharge%d", i);
    fp=fopen(string, "w");
    dx[0]=-DX[0];
    dx[1]=-DX[1];
    dx[2]=-DX[2]/(1.1*sqrt(i+1.0));
    count = sphere(ecloudp,fp,sctp,dx,diagp);
    for(j=0;j<count;j++)
    {

```

```
        ecloudp=ecloudp->prox;
    }
    totedots = totedots + count;
    fclose(fp);
    sctp=sctp->prox;
}
j=1;
for(i=15; i<TOTSPHERES; i++)
{
    sprintf(string, "shellofcharge%d", i);
    fp=fopen(string, "w");
    dx[0]=DX[0];
    dx[1]=DX[1];
    dx[2]=DX[2]/(0.8*sqrt(j + 1.0));
    count = sphere(ecloudp,fp,sctp,dx,diagp);
    for(j=0;j<count;j++)
    {
        ecloudp=ecloudp->prox;
    }
    totedots = totedots + count;
    fclose(fp);
    sctp=sctp->prox;
    j++;
}
sprintf(string, "_dz_%lf", DX[2]);
FILE *fp2;
fp2=fopen(string, "w");
fprintf(fp2,"totedots: %d (just spheres)\n",totedots);
int disk[NDISKS], *diskp, *diskfirst;
diskp=&disk[0];
diskfirst=diskp;
ndotsdisk(diskp);
diskp=diskfirst;
count = make_cylinder(ecloudp,diskp,fp,DX);
totedots = totedots + count;
fprintf(fp2,"totedots: %d (total, spheres + cylinder)\n",totedots);
/* Now including the two nuclei on ecloud list */
ecloudp=ecloudfirst;
for(i=0; i<totedots; i++)
{
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
int nnuc;
fp=fopen("nuclei", "w");
fprintf(fp,"% q   x   y   z\n");
ecloudp->prop=3.0;
ecloudp->r[0]= 0.0*ESCALA - DX[0];
ecloudp->r[1]= 0.0*ESCALA - DX[1];
ecloudp->r[2]= -60.0*ESCALA - DX[2];
fprintf(fp,"%lf  %lf  %lf  %lf\n",
ecloudp->prop,ecloudp->r[0],ecloudp->r[1],ecloudp->r[2]);
ecloudp=ecloudp->prox;
ecloudp->prop=1.0;
ecloudp->r[0]= 0.0*ESCALA + DX[0];
```

main.c

```

ecloudp->r[1]= 0.0*ESCALA + DX[1];
ecloudp->r[2]= 90.0*ESCALA + DX[2];
fprintf(fp,"%lf %lf %lf %lf\n",
ecloudp->prop,ecloudp->r[0],ecloudp->r[1],ecloudp->r[2]);
fclose(fp);
nnuc=2;
/* Normalizing dot charge */
double dotcharge;
dotcharge = -4.0/((double)totedots);
ecloudp=ecloudfirst;
for(i=0;i<totedots;i++)
{
    ecloudp->prop=dotcharge;
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
/* printing */
ecloudp=ecloudfirst;
fp=fopen("ecloud","w");
for(i=0;i<(totedots+nnuc);i++)
{
    fprintf(fp,"q=%lf\tx=%lf\ty=%lf\txz=%lf\t%d\tnorm=%lf\tnorm_2=%lf\tnorm_sq=%lf\n",
    ecloudp->prop,ecloudp->r[0],ecloudp->r[1],ecloudp->r[2],ecloudp->count,ecloudp->a);
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
fclose(fp);
/* Calculating total charge and dipole moment */
double qtot, px, py, pz, pnorm, pnorm_2;
qtot=0.0; px=0.0; py=0.0; pz=0.0;
ecloudp=ecloudfirst;
for(i=0;i<(totedots+nnuc);i++)
{
    qtot = qtot + ecloudp->prop;
    px = px + ((ecloudp->prop)*(ecloudp->r[0]));
    py = py + ((ecloudp->prop)*(ecloudp->r[1]));
    pz = pz + ((ecloudp->prop)*(ecloudp->r[2]));
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
pnorm_2= px*px + py*py + pz*pz;
pnorm=sqrt(pnorm_2);
fprintf(fp2,"nSystem properties:nQtot = %lf \tPx = %lf\tPy = %lf\tPz = %lf\nn
orm(P) = %lf      edots+nuclie = %d      nuclei = %d\n",
tolz(qtot),px,py,pz,pnorm,ecloudp->a,nnuc);
/************* */
/* Choosing some points to calculate electrostatic potential map */
double npotp;
fp=fopen("antiball","w");
potp=potfirst;
npotp = excube((double)ARESTA*ESCALA,N_POT_PT,potp,fp,150.0,(double)ARESTA*ESCA
LA);
fclose(fp);
/* Calculating potential map */
double Va;
fp=fopen("potmap","w");

```

```

potp=potfirst;
ecloudp=ecloudfirst;
fprintf(fp,"% v x y z\n");
for(i=0; i<npotp; i++)
{
    potp->prop = 0.0;
    Va=0.0;
    ecloudp=ecloudfirst;
    for(j=0; j<(totedots+nnuc); j++)
    {
        Va = Va + ((ecloudp->prop)/(norma(potp,ecloudp)));
        ecloudp=ecloudp->prox;
    }
    potp->prop = Va;
    fprintf(fp,"%10.9lf\t%lf\t%lf\t%lf\t%d\n",
    potp->prop,potp->r[0],potp->r[1],potp->r[2],potp->a);
    potp=potp->prox;
}
fclose(fp);
/* Freeing some memory and trying to avoid dangling pointers */
point *ecloudaux, *ecloudaux2;
ecloudp=ecloudfirst;
ecloudp=ecloudp->prox;
for(i=0;i<totedots-1;i++)
{
    ecloudaux=ecloudp->prox;
    free(ecloudp);
    ecloudp=(point*)NULL;
    ecloudp=ecloudaux;
}
ecloudfirst=ecloudp;
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    ecloudaux=ecloudaux->prox;
}
for(i=0;i<EDOTS-(totedots+nnuc+1);i++)
{
    ecloudaux2=ecloudaux->prox;
    free(ecloudaux);
    ecloudaux=(point*)NULL;
    ecloudaux=ecloudaux2;
}
ecloudaux=(point*)NULL;
ecloudaux2=(point*)NULL;
point2 *sctaux;
sctp=sctfirst;
sctp=sctp->prox;
for(i=0;i<TOTSPHERES-1;i++)
{
    sctaux=sctp->prox;
    free(sctp);
    sctp=(point2*)NULL;
    sctp=sctaux;
}

```

main.c

```
sctp=(point2*)NULL;
sctaux=(point2*)NULL;

/* Building the linear system matrix equation */
int MATSIZE;
MATSIZE = (4*MAX_NUCLEI) + 4;
double A[MATSIZE][MATSIZE];
double B[MATSIZE];
double *Ap, *Bp;
Ap=&A[0][0];
Bp=&B[0];
int pivot[3];
int *IPIVp;
IPIVp=&pivot[0];
int N, *Np, NRHS, *NRHSp;
int LDA, *LDAP, LDB, *LDBp, check, *info;
N = (4*nnuc) + 4;
Np=&N;
NRHS=1;
NRHSp=&NRHS;
LDA=MATSIZE;
LDAP=&LDA;
LDB=MATSIZE;
LDBp=&LDB;
check=-30;
info=&check;

int a;
double soma;
/* dz/dq_k = 0 equations (k=1,...,nnuc) */
/* elements of the lines which are the q_k coefficients */
soma=0.0;
ecloudaux=ecloudfirst;
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    ecloudp=ecloudfirst;
    for(j=0;j<nnuc;j++)
    {
        soma=0.0;
        potp=potfirst;
        for(a=0;a<N_POT_PT;a++)
        {
            soma = soma + 1.0/(norma(potp,ecloudaux)*norma(potp,ecloudp));
            potp=potp->prox;
        }
        A[j][i] = 2.0*soma;
        ecloudp=ecloudp->prox;
    }
    ecloudaux=ecloudaux->prox;
}
/* elements of the lines which are the m\|xi,k coefficients */
int xi;
ecloudaux=ecloudfirst;
for(i=0;i<nnuc;i++)
```

```

    {
        ecloudp=ecloudfirst;
        for(k=0;k<nnuc;k++)
        {
            for(xi=0;xi<3;xi++)
            {
                soma=0.0;
                potp=potfirst;
                for(a=0;a<N_POT_PT;a++)
                {
                    soma = soma + ((potp->r[xi]/norma(potp,ecloudaux))/normaaocubo(potp,ecl
oudp));
                    potp=potp->prox;
                }
                A[j][i] = 2.0*soma;
                j++;
            }
            ecloudp=ecloudp->prox;
        }
        ecloudaux=ecloudaux->prox;
        j=nnuc;
    }
    /* elements of the lines which are the lambdas (restriction) coefficients */
    ecloudaux=ecloudfirst;
    ecloudp=ecloudfirst;
    j=nnuc+3*nnuc;
    for(i=0;i<nnuc;i++)
    {
        A[j][i]=1.0;
        j++;
        for(xi=0;xi<3;xi++)
        {
            A[j][i]=ecloudp->r[xi];
            j++;
        }
        j=nnuc+3*nnuc;
        ecloudp=ecloudp->prox;
    }
    ****
    /* dz/dm_\xi,k = 0 equations (\xi = x,y,z; k=1,...,nnuc) */
    /* elements of the lines which are the q_k coefficients */
    int h;
    j=0;
    soma=0.0;
    ecloudp=ecloudfirst;
    ecloudaux=ecloudfirst;
    for(k=0;k<nnuc;k++) /* numero de nucleos */
    {
        for(xi=0;xi<3;xi++) /* xi=x, y, z; "a linha", 3 linhas p cada nucleo */
        {
            j=0;
            ecloudp=ecloudfirst;
            for(h=0;h<nnuc;h++) /* em cada linha, nnuc termos sao coeficientes das ca
rgas */
            
```

main.c

```

main.c

{
    soma=0.0;
    potp=potfirst;
    for(a=0;a<N_POT_PT;a++)
    {
        soma = soma + ((potp->r[xi]/normaaocubo(potp,ecloudaux))/norma(potp,ecl
oudp));
        potp=potp->prox;
    }
    A[j][i]=2.0*soma;
    j++;
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
i++;
}
ecloudaux=ecloudaux->prox;
}

/* elements of the lines which are the m_\xi,k coefficients */
int xi2;
i=nnuc;
j=nnuc;
ecloudp=ecloudfirst;
ecloudaux=ecloudfirst;
for(k=0;k<nnuc;k++) /* numero de nucleos */
{
    for(xi=0;xi<3;xi++) /* xi=x, y, z; "a linha", 3 linhas p cada nucleo */
    {
        j=nnuc;
        ecloudp=ecloudfirst;
        for(h=0;h<nnuc;h++) /* em cada linha, nnuc trios de termos sao coeficient
es das cargas */
        {
            for(xi2=0;xi2<3;xi2++)
            {
                soma=0.0;
                potp=potfirst;
                for(a=0;a<N_POT_PT;a++)
                {
                    soma = soma + (((potp->r[xi]*potp->r[xi2])/normaaocubo(potp,ecloudaux
))/normaaocubo(potp,ecloudp));
                    potp=potp->prox;
                }
                A[j][i]=2.0*soma;
                j++;
            }
            ecloudp=ecloudp->prox;
        }
        i++;
    }
    ecloudaux=ecloudaux->prox;
}

/* elements of the lines which are the lambdas (restriction) coefficients */
i=nnuc;
for(k=0;k<nnuc;k++)
{
    j=nnuc+3*nnuc;
    A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=1.0; j++; A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=0.0;
    i++; j=nnuc+3*nnuc;
    A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=1.0; j++; A[j][i]=0.0;
    i++; j=nnuc+3*nnuc;
    A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=1.0;
    i++;

}

/*
dz/d_lambda_i = 0 equations (i = 1, ..., 4). (Restrictions equations) */
i=nnuc+3*nnuc;
j=0;
/* First restriction equation, restricting total charge */
for(j=0;j<nnuc;j++)
{
    A[j][i]=1.0;
}
for(j=nnuc;j<(nnuc+3*nnuc+4);j++)
{
    A[j][i]=0.0;
}
/* Second restriction equation, restricting x component of total electric dipol
e moment */
i++;
j=0;
ecloudp=ecloudfirst;
for(j=0;j<nnuc;j++)
{
    A[j][i]=ecloudp->r[0];
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
for(k=0;k<nnuc;k++)
{
    A[j][i]=1.0; j++; A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=0.0; j++;
}
for(k=0;k<4;k++)
{
    A[j][i]=0.0; j++;
}

/* Third restriction equation, restricting y component of total electric dipole
moment */
i++;
j=0;
ecloudp=ecloudfirst;
for(j=0;j<nnuc;j++)
{
    A[j][i]=ecloudp->r[1];
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
for(k=0;k<nnuc;k++)
{
    A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=1.0; j++; A[j][i]=0.0; j++;
}
}

```

main.c

```

for(k=0;k<4;k++)
{
    A[j][i]=0.0; j++;
}
/* Fourth restriction equation, restricting z component of total electric dipole moment */
i++;
j=0;
ecloudp=ecloudfirst;
for(j=0;j<nnuc;j++)
{
    A[j][i]=ecloudp->r[2];
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
for(k=0;k<nnuc;k++)
{
    A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=0.0; j++; A[j][i]=1.0; j++;
}
for(k=0;k<4;k++)
{
    A[j][i]=0.0; j++;
}
fp=fopen("solutions","w");
fprintf(fp,"A X = B (Linear system expressed as matrix equation)\n");
fprintf(fp,"nA (Coefficients)\n");
printmatrix(Ap,N,MATSIZE,fp);
/*********************************************************/
/* Building righthand side of the matrix equation */
i=0;
ecloudp=ecloudfirst;
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    soma=0.0;
    potp=potfirst;
    for(a=0;a<N_POT_PT;a++)
    {
        soma = soma + potp->prop/norma(potp,ecloudp);
        potp=potp->prox;
    }
    B[i] = 2.0*soma;
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
ecloudp=ecloudfirst;
for(k=0;k<nnuc;k++)
{
    for(xi=0;xi<3;xi++)
    {
        soma=0.0;
        potp=potfirst;
        for(a=0;a<N_POT_PT;a++)
        {
            soma = soma + (potp->r[xi]*potp->prop)/normaaocubo(potp,ecloudp);
            potp=potp->prox;
        }
        B[i]=2.0*soma; i++;
    }
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
B[i]=tolz(qtot); i++; B[i]=px; i++; B[i]=py; i++; B[i]=pz;
fprintf(fp,"nB (heterogeneous terms - right hand side)\n");
printvector(Bp,N,fp);
dgesv_(NrHSp, Ap, LDAp, IPIVp, Bp, LDBp, info);
fprintf(fp,"nX (solutions)\n");
printvector(Bp,N,fp);
fclose(fp);
/* Calculating total charge and electric dipole moment which result from Che1pG adjusted parameters */
double chelp_qtot, chelp_px, chelp_py, chelp_pz, chelp_pnorm, chelp_pnorm_2;
/* Qtot */
chelp_qtot=0.0;
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    chelp_qtot = chelp_qtot + B[i];
}
/* p_x */
ecloudp=ecloudfirst;
chelp_px=0.0;
i=0;
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    chelp_px = chelp_px + B[i]*ecloudp->r[0];
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
for(k=0; k<nnuc; k++)
{
    chelp_px = chelp_px + B[i];
    i = i + 3;
}
/* p_y */
ecloudp=ecloudfirst;
chelp_py=0.0;
i=0;
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    chelp_py = chelp_py + B[i]*ecloudp->r[1];
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
i++;
for(k=0; k<nnuc; k++)
{
    chelp_py = chelp_py + B[i];
    i = i + 3;
}
/* p_z */
ecloudp=ecloudfirst;
chelp_pz=0.0;
i=0;
for(i=0;i<nnuc;i++)
}

```

main.c**Página 6 de 6**

```

{
    chelp_pz = chelp_pz + B[i]*ecloudp->r[2];
    ecloudp=ecloudp->prox;
}
i++; i++;
for(k=0; k<nnuc; k++)
{
    chelp_pz = chelp_pz + B[i];
    i = i + 3;
}
chelp_pnorm_2 = chelp_px*chelp_px + chelp_py*chelp_py + chelp_pz*chelp_pz;
chelp_pnorm=sqrt(chelp_pnorm_2);
fprintf(fp2,"nChelpG adjusted parameters:n");
fprintf(fp2,"nnucleus\t\t charge\t\t mx \t\t my \t\t mz \tn");
for(i=0;i<nnuc;i++)
{
    fprintf(fp2,"%d\t\t%lf\t\t%lf\t\t%lf\t\t%lf\n",
    i+1,B[i],B[nnuc+(3*i)],B[nnuc+(3*i)+1],B[nnuc+(3*i)+2]);
}
fprintf(fp2,"nQtot = %lf\tPx = %lf\tPy = %lf\tPz = %lf\nnorm(P) = %lf\n",
chelp_qtot,chelp_px,chelp_py,chelp_pz,chelp_pnorm);
fclose(fp2);
/*****************************************/
/* Ordering files generated by this program */
make_plotscript(fp);
char stri[80],st[20];
sprintf(st,"_dz_%lf",DX[2]);
sprintf(string,"_dz_%lf_",DX[2]);
sprintf(stri,"test -d %s && rm -rf %s",string,string);
system(stri);
sprintf(stri,"mkdir %s",string);
system(stri);
sprintf(stri,"mv shellofcharge* nuclei disk* %s antiball potmap ecloud plotscri
pt solutions %s",st,string);
system(stri);
return 0;
}

tolz.c
```

```

#include"chelpT.h"
double tolz(double number)
{
if( fabs(number) < ZEROTOL ) return 0.0;
else return number;
}
```

sphere.c

```

#include"chelpT.h"
int sphere(point *pp, FILE *fp, point2 *shel, double dx[3], int *diagp)
{
double rin_2, rex_2, rin, rex, aresta;
rin = shel->rin;
rex = shel->rex;
rin_2 = rin*rin;
rex_2 = rex*rex;
aresta = 2.4*rex;
double grid, grid_3;
double x,y,z,x_2,y_2,z_2,r_2;
double semi_aresta, volume;
int count, npoints;
npoints=shel->n;
count=0;
semi_aresta=aresta/(2.0);
volume=4.0*M_PI*(rex*rex*rex - rin*rin*rin)/3.0;
grid_3=volume/((double)npoints);
grid=cbrt(grid_3);
double center[3];
center[0]=shel->r[0];
center[1]=shel->r[1];
center[2]=shel->r[2];
fprintf(fp,"% x \t y \t z \t count\n");
for(x=(-semi_aresta+(grid/2.0));x<semi_aresta;x=x+grid)
{
    x_2=x*x;
    for(y=(-semi_aresta+(grid/2.0));y<semi_aresta;y=y+grid)
    {
        y_2=y*y;
        for(z=(-semi_aresta+(grid/2.0));z<semi_aresta;z=z+grid)
        {
            z_2=z*z;
            r_2 = x_2 + y_2 + z_2;
            if( r_2 > rin_2 && r_2 < rex_2 )
            {
                pp->r[0] = x + center[0] + dx[0];
                pp->r[1] = y + center[1] + dx[1];
                pp->r[2] = z + center[2] + dx[2];
                pp->count=(*diagp);
                (*diagp)++;
                /* printf("%d \t%d\n",*diagp,pp->count); */
                fprintf(fp,"%lf \t%lf \t%lf \t%d\n",pp->r[0],pp->r[1],pp->r[2],count);
                pp=pp->prox;
                count++;
            }
        }
    }
}
return count;
}
```

excube.c

```
#include "chelpT.h"
int excube(double aresta, int npoints, point *pp, FILE *fp, double rin, double rex)
{
    double rin_2, rex_2;
    rin_2 = rin*rin;
    rex_2 = rex*rex;
    double grid, grid_3;
    double x,y,z,x_2,y_2,z_2,r_2;
    double semi_aresta, volume;
    int count;
    count=0;
    semi_aresta=aresta/(2.0);
    volume=aresta*aresta*aresta;
    grid_3=volume/((double)npoints);
    grid=cbrt(grid_3);
    fprintf(fp,"% x y z count\n");
    for(x=(-semi_aresta+(grid/2.0));x<semi_aresta;x=x+grid)
    {
        x_2=x*x;
        for(y=(-semi_aresta+(grid/2.0));y<semi_aresta;y=y+grid)
        {
            y_2=y*y;
            for(z=(-semi_aresta+(grid/2.0));z<semi_aresta;z=z+grid)
            {
                z_2=z*z;
                r_2 = x_2 + y_2 + z_2;
                if( r_2 > rin_2 && r_2 < rex_2)
                {
                    pp->r[0] = x;
                    pp->r[1] = y;
                    pp->r[2] = z;
                    fprintf(fp,"%lf %lf %lf %d\n",pp->r[0],pp->r[1],pp->r[2],count);
                    pp=pp->prox;
                    count++;
                }
            }
        }
    }
    return count;
}
```

initpos.c

```
#include "chelpT.h"
void initpos(point2 *sctp)
{
    int i;
    point2 *first;
    first=sctp;
    for(i=0;i<TOTSPHERES;i++)
    {
        sctp->prox=(point2*)malloc(sizeof(point2));
        sctp=sctp->prox;
    }
    sctp=first;
    double table[TOTSPHERES][5]=
    {
        {0.0, 1.0, 0.0, 0.0, -59.5},
        {1.0, 2.0, 0.0, 0.0, -59.0},
        {2.0, 3.0, 0.0, 0.0, -58.0},
        {3.0, 5.0, 0.0, 0.0, -57.0},
        {5.0, 7.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {7.0, 9.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {9.0, 11.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {11.0, 13.5, 0.0, 0.0, -55.0},
        {13.5, 16.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {16.0, 18.5, 0.0, 0.0, -55.0},
        {18.5, 21.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {21.0, 23.5, 0.0, 0.0, -55.0},
        {23.5, 26.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {26.0, 29.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        {29.0, 30.0, 0.0, 0.0, -55.0},
        /***** ****
        {0.0, 1.0, 0.0, 0.0, 89.4},
        {1.0, 3.0, 0.0, 0.0, 88.0},
        {3.0, 10.0, 0.0, 0.0, 86.0},
        {10.0, 20.0, 0.0, 0.0, 83.0},
        {20.0, 30.0, 0.0, 0.0, 81.0},
        {30.0, 50.0, 0.0, 0.0, 81.0}
    };
    int n[]={10000, 5000, 2500, 2000, 870, 500, 146, 140, 136, 132, 128, 124, 116,
             108, 100, 7000, 3000, 1100, 900, 750, 250};
    for(i=0;i<TOTSPHERES;i++)
    {
        sctp->n = n[i];
        sctp->rin = ESCALA*table[i][0];
        sctp->rex = ESCALA*table[i][1];
        sctp->r[0] = ESCALA*table[i][2];
        sctp->r[1] = ESCALA*table[i][3];
        sctp->r[2] = ESCALA*table[i][4];
        sctp=sctp->prox;
    }
    sctp=first;
}
```

make_cylinder.c

```
#include "chelpT.h"
int make_cylinder(point *ecloudp, int *diskp, FILE *fp, double DX[3])
{
    int count=0;
    int sum=0;
    int i,j,k;
    j=0;
    double z,z;
    char name[10];
    k=1;
    for(z=-24.0*ESCALA; z<=0.0*ESCALA; z = z + 0.8*ESCALA)
    {
        sprintf(name,"disk%d",j);
        fp=fopen(name,"w");
        j++;
        Z = z - (0.25*DX[2])/((double)k);
        count = make_disk(ecloudp,(*diskp), fp, z);
        fclose(fp);
        sum = sum + count;
        for(i=0;i<count;i++)
        {
            ecloudp=ecloudp->prox;
        }
        diskp++;
        k++;
    }
    k=41;
    for(z=1.0*ESCALA; z<40.0*ESCALA, j<69; z = z + 1.0*ESCALA)
    {
        sprintf(name,"disk%d",j);
        fp=fopen(name,"w");
        j++;
        Z = z + (0.6*DX[2])/(1.2*(double)k);
        count = make_disk(ecloudp,(*diskp), fp, z);
        fclose(fp);
        sum = sum + count;
        for(i=0;i<count;i++)
        {
            ecloudp=ecloudp->prox;
        }
        diskp++;
        k--;
    }
    return sum;
}
```

make_disk.c

```
#include "chelpT.h"
int make_disk(point *ecloudp, int ndots, FILE *fp, double z)
{
    double L, A, grid, grid_2, r_2, R, R_2;
    R=(double)DISKRADIUS*ESCALA;
    R_2=R*R;
    A = M_PI*R_2;
    grid_2 = A/((double)ndots);
    grid = sqrt(grid_2);
    double x, y, x_2, y_2;
    int count=0;
    fprintf(fp,"%# x    y    z    count\n");
    for(x=-(R+5.0*ESCALA); x<(R+5.0*ESCALA); x = x + grid)
    {
        x_2 = x*x;
        for(y=-(R+5.0*ESCALA); y<(R+5.0*ESCALA); y = y + grid)
        {
            y_2 = y*y;
            r_2 = x_2 + y_2;
            if(r_2 < R_2)
            {
                ecloudp->r[0]=x;
                ecloudp->r[1]=y;
                ecloudp->r[2]=z;
                fprintf(fp,"%lf  %lf  %lf  %d\n",ecloudp->r[0],ecloudp->r[1],ecloudp->r[2],count);
                ecloudp=ecloudp->prox;
                count++;
            }
        }
    }
    return count;
}
```

make_plotscript.c

```
#include "chelpT.h"
void make_plotscript(FILE *fp)
{
    fp=fopen("plotscript","w");
    fprintf(fp, "set term jpeg\n\
    set output \"molecule.jpeg\"\n\
    set size ratio 1\n\
    splot \"shellofcharge0\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge1\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge2\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge3\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge4\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge5\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge6\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge7\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge8\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge9\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge10\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge11\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge12\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge13\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge14\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge16\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge17\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge18\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge19\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"shellofcharge20\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk0\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk1\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk2\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk3\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk4\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk5\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk6\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk7\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk8\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk9\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk10\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk11\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk12\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk13\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk14\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk15\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk16\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk17\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk18\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk19\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk20\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk21\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk22\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk23\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk24\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk25\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk26\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk27\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk28\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk29\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk30\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk31\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk32\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk33\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk34\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk35\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk36\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk37\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk38\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk39\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk40\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk41\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk42\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk43\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk44\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk45\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk46\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk47\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk48\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk49\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk50\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk51\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk52\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk53\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk54\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk55\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk56\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk57\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk58\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk59\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk60\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk61\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk62\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk63\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk64\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk65\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk66\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk67\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk68\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"disk69\" u 1:2:3 w p notitle,\n\
    \"nuclei\" u 2:3:4 w p notitle lt 29 lw 0 pt 33 ps 3 \nset term x11\nrepl
    ot");
    fclose(fp);
}
```

ndotsdisk.c

```
#include "chelpT.h"
void ndotsdisk(int *disk)
{
int table[NDISKS]={
150,100,89,88,87,86,85,84,83,82,81,80,79,78,77,76,75,70,65,60,55,50,45,40,35,30
,25,20,15,10,
10,13,15,17,20,23,26,29,32,33,40,46,64,65,66,67,68,69,70,73,75,77,79,81,83,85,8
7,90,93,95,100,105,110,120,140,160,177,192,205
};
int i;
for(i=0; i<NDISKS; i++)
{
(*disk)=table[i];
disk++;
}
}
```

normaaocubo.c

```
#include "chelpT.h"
double normaaocubo(point *pot, point *ec)
{
double x1,y1,z1,x2,y2,z2,x_2,y_2,z_2,r,r_2,r_3;
x1 = pot->r[0];
y1 = pot->r[1];
z1 = pot->r[2];
x2 = ec->r[0];
y2 = ec->r[1];
z2 = ec->r[2];
x_2 = (x1-x2)*(x1-x2); y_2 = (y1 - y2)*(y1 - y2); z_2 = (z1-z2)*(z1-z2);
r_2 = (x_2 + y_2 + z_2);
r_3 = pow(r_2,1.5);
return r_3;
}
```

norma.c

```
#include "chelpT.h"
double norma(point *pot, point *ec)
{
double x1,y1,z1,x2,y2,z2,x_2,y_2,z_2,r,r_2;
x1 = pot->r[0];
y1 = pot->r[1];
z1 = pot->r[2];
x2 = ec->r[0];
y2 = ec->r[1];
z2 = ec->r[2];
x_2 = (x1-x2)*(x1-x2); y_2 = (y1 - y2)*(y1 - y2); z_2 = (z1-z2)*(z1-z2);
r_2 = (x_2 + y_2 + z_2);
r = sqrt(r_2);
return r;
}
```

printmatrix.c

```
#include "chelpT.h"
void printmatrix(double *Ap, int N, int MATSIZE, FILE *fp)
{
int i,j,k;
for(i=0;i<N;i++)
{
    for(j=0;j<N;j++)
    {
        fprintf(fp,"%10.9lf ",*Ap);
        Ap++;
    }
    for(k=N;k<MATSIZE;k++) {Ap++; }
    fprintf(fp, "\n");
}
}
```

printvector.c

```
#include "chelpT.h"
void printvector(double *Bp, int N, FILE *fp)
{
int i;
for(i=0;i<N;i++)
{
    fprintf(fp,"%lf\n", (*Bp));
    Bp++;
}
}
```

Referências

1. Herzberg, G. "Atomic Spectra and Atomic Structure"; Dover: New York, 1944.
2. Herzberg, G. "Molecular Spectra and Molecular Structure"; Krieger Pub. Co.: Malabar-Florida, 2 ed.; 1992.
3. Herzberg, G. "The Spectra and Structures of Simple Free Radicals"; Dover: New York, 2003.
4. Hollas, J. M. "Modern Spectroscopy"; John Wiley & Sons: Chichester, 3 ed.; 1996.
5. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Editora UNESP: São Paulo, 1995.
6. Wilson, Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Dover Publications, Inc.: New York, 1980.
7. Kroto, H. W. "Molecular Rotation Spectra"; Dover: New York, 1992.
8. Townes, C. H.; Schawlow, A. L. "Microwave Spectroscopy"; Dover: New York, 1975.
9. Biarge, J. F.; Herranz, J.; Morcillo, J. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1961**, A57, 81.
10. Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 1040.
11. Newton, J. H.; Person, W. B. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 3036.
12. Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8333.
13. Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2680.
14. King, W. T.; Mast, G. B. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2521.
15. Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
16. Haiduke, R. L. A.; de Oliveira, A. E.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6788.
17. César, P. H.; Faria, S. H. D. M.; da Silva Jr., J. V.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *Chem. Phys.* **2005**, 317, 35.

18. da Silva Jr., J. V.; Haiduken, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.
19. McDowell, S. A. C. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *760*, 109.
20. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
21. Chirlian, L. E.; Francl, M. M. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 894.
22. Cox, S. R.; Williams, D. E. *J. Comput. Chem.* **1981**, *2*, 304.
23. Williams, D. E. *J. Comput. Chem.* **1988**, *9*, 745.
24. da Silva Jr., J. V. “Aplicação do modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo para calcular e interpretar as intensidades no espectro infravermelho dos fluoro-clorometanos”, Master’s thesis, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, 2006.
25. Overend, J. Quantitative Intensities Studies and Dipole Moment Derivatives. In *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*; Davies, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1963; Chapter X.
26. Arfken, G. B.; Weber, H. J. *”Mathematical Methods for Physicists”*; Elsevier: Burlington, 6 ed.; 2005.
27. Barrow, G. M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*; MacGraw-Hill: , 1962.
28. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833,1841,2338,2343.
29. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428.
30. Löwdin, P. O. *J. J. Chem. Phys.* **1955**, *21*, 374.
31. Roby, K. R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 81.
32. Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270.
33. Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129.
34. Besler, B. H.; Jr., K. M. M.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431.
35. Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269.
36. Sigfridsson, E.; Ryde, U. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 377.
37. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504.

38. Biegler-König, F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y.; Bader, R. F. W.; Duke, A. J. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1981**, *14*, 2739.
39. Gatti, C.; Fantucci, P.; Pacchioni, G. *Theor. Chim. Acta* **1987**, *72*, 433.
40. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Jr.,; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. "Gaussian 03 (Revisão D.02)", Gaussian, Inc.; Wallingford CT, 2004 <http://www.gaussian.com>.
41. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 507.
42. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *Int. J. Quant. Chem.* **2005**, *103*, 632.
43. Shimanouchi, T. "Molecular Vibrational Frequencies". In *NIST Chemistry Web-Book*; Linstrom, P.; Mallard, W., Eds.; NIST Standard Reference Database 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, 2001 (<http://webbook.nist.gov>).
44. Tsiper, E. V.; Burke, K. *J. of Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1153.
45. Anderson, E.; Bai, Z.; Bischof, C.; Blackford, S.; Demmel, J.; Dongarra, J.; Du Croz, J.; Greenbaum, A.; Hammarling, S.; McKenney, A.; Sorensen, D. *LAPACK Users' Guide*; Society for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia, PA, Third ed.; 1999.