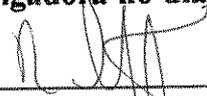


Jun.  
Dez

**Universidade Estadual de Campinas**

**Instituto de Química**

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado, defendida por Alexandre Araújo de Souza, e aprovada pela comissão julgadora no dia nove de março do ano de mil novecentos e noventa e quatro.

  
Prof. Dr. Rogério Custódio

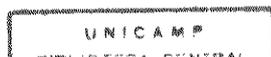
<sup>mt</sup>  
**Cargas Atômicas (um Novo Modelo): Implementação  
Computacional e Aplicações**

<sup>mt</sup>  
**Alexandre Araújo de Souza**

**Dissertação de Mestrado  
Área de Físico-Química**

<sup>x</sup>  
**Orientadora: Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira**

**Campinas, SP - Brasil  
1994**



Dedico esta Dissertação de Mestrado  
à meu Pai, Clarisvaldo,  
à minha Mãe, Iara  
e à minha Irmã, Débora.

## Agradecimentos

Agradeço, sinceramente, à Profa.Dra.Márcia Miguel Castro Ferreira, pela sua amizade pessoal, pelo seu contínuo estímulo, nos momentos mais difíceis, pela sua preocupação com a minha boa formação profissional e pela sua infinita dedicação para com o meu trabalho de Mestrado.

Sou grato ao Prof.Dr.Rogério Custódio, pelas suas valiosas sugestões e pela sua gigantesca boa vontade em ajudar, que tanto contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

Aos colegas de sala e de corredor, pela ajuda e alegria que sempre me deram, durante o período em que este trabalho se realizava.

Ao Instituto de Química da Unicamp, pelas excelentes condições de trabalho proporcionadas.

À CAPES, pela concessão de uma bolsa de estudos.

E em especial, aos meus amigos Paulo e Luís, os quais eu muito admiro e com os quais eu sempre pude contar.

"Só sei que nada sei."

Sócrates

# CONTEÚDO

ASSUNTO	PÁGINA
Resumo da Dissertação de Mestrado	02
ABSTRACT	03
<b>CAPÍTULO 1. Introdução</b>	<b>04</b>
1.1. Átomos, Moléculas e Cargas Atômicas	04
1.2. Análise Populacional de Mulliken	06
1.3. Cargas a partir do Potencial Eletrostático	09
1.4. O Tensor Polar atômico	11
1.4.1 O modelo de Cargas de Cioslowski	12
1.5. Um novo Modelo de Cargas Atômicas	13
<b>CAPÍTULO 2. Objetivos</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 3. Estudos Iniciais Envolvendo um Novo Modelo de Cargas: o Ácido Nitroso</b>	<b>18</b>
3.1. O Ácido Nitroso	18
3.2. Implementação Computacional e Métodos	20
3.3. Estabilidade e Similaridade entre os Modelos de Carga para o HONO	21
3.4. Cálculo do Momento de Dipolo Elétrico Molecular no HONO	32
3.5. Redistribuição das Cargas por Rotação Interna do HONO	37
<b>CAPÍTULO 4. Aplicações Gerais Utilizando Átomos do Segundo e do Terceiro Períodos</b>	<b>42</b>
4.1. Metanol, Diimida e o Efeito do Par Isolado trans	42
4.2. Cargas Atômicas para Moléculas Contendo Átomos do Segundo e do Terceiro Períodos da Tabela Periódica	46
4.2.1. Estabilidade e Similaridade entre os Modelos de Carga	48
4.2.2. Cálculo do Momento de Dipolo Elétrico Molecular	50
4.2.3. Correlações com Cargas Parciais Obtidas de uma Escala de Eletronegatividades e com Cargas Experimentais	52
4.3. Os Flourmetanos e os Clorometanos	55
<b>CAPÍTULO 5. Conclusões e Estudos Futuros</b>	<b>58</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>59</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>70</b>

# Resumo da Dissertação de Mestrado

**Título:** Cargas Atômicas (um Novo Modelo): Implementação Computacional e Aplicações.

**Área:** Físico-Química.

**Candidato:** Alexandre Araújo de Souza (Bacharel em Química).

**Orientadora:** Profa. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira.

**Instituição:** Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

**Endereço da Instituição:** Cidade Universitária Zeferino Vaz - CEP 13081-970  
Cx. Postal 6154 - Campinas, SP - Brasil.

**Ano:** 1994.

O presente trabalho trata da implementação computacional e da aplicação a nível Hartree-Fock de um modelo de cargas derivado, a partir de 1990, de uma partição de tensor polar atômico (TPA), em termos de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo atômico e fluxo de dipolo homopolar. O TPA de um átomo, em uma molécula, representado por uma matriz  $3 \times 3$ , é o gradiente do vetor momento de dipolo elétrico molecular, com respeito às variações infinitesimais das coordenadas cartesianas do átomo. A nova carga atômica foi definida como uma invariante (1/3 do traço) do tensor total de carga, que é a soma do tensor diagonal de carga (de Mulliken) com a parte de carga do fluxo de dipolo homopolar (obtida da partição do TPA). Desse modo, esse modelo representa uma correção para as conhecidas cargas de Mulliken. Com esta nova definição de carga, em função apenas do tensor total de carga e descartando os termos de fluxo de carga do TPA, espera-se que os resultados sejam melhores que aqueles obtidos com o modelo de cargas proposto por Cioslowski, onde as mesmas são definidas como 1/3 do traço do TPA apenas.

A implementação computacional foi feita através de dois programas escritos em linguagem FORTRAN, que lêem as saídas do pacote ab initio GAMESS 93 (de domínio público) e calculam o tensor total de carga, para um átomo de escolha, em uma molécula. Com a implementação feita, as cargas atômicas em algumas moléculas são discutidas e comparadas com as mesmas cargas obtidas com os modelos de Mulliken, de Cioslowski e do método do potencial eletrostático. O novo modelo apresenta resultados que descrevem corretamente várias situações, inclusive aquelas em que as cargas de Mulliken e de Cioslowski fornecem resultados errôneos. As correções que o novo modelo faz nas cargas de Mulliken mostraram-se, em geral, na direção certa, quando comparadas às cargas obtidas pelo método do potencial eletrostático.

Os rotâmeros s-cis-HONO e s-trans-HONO, do ácido nitroso, são especialmente enfocados, como exemplo de aplicação das novas cargas. Pelos resultados obtidos, o novo modelo mostrou que pode ser estável com a mudança do conjunto de base empregado no cálculo. Com poucas excessões, o novo modelo aproximou-se mais da descrição do potencial eletrostático e do momento de dipolo elétrico molecular, que os modelos de Mulliken e de Cioslowski, no nível RHF. O novo modelo também descreveu muito bem a redistribuição das cargas, no ácido nitroso, como resultado de uma rotação interna, de  $0^\circ$  a  $180^\circ$  no ângulo torsional H-O-N-O. O novo modelo cumpriu bem a sua função de corrigir as cargas de Mulliken e conseguiu ser melhor que as cargas de Cioslowski, em algumas situações.

## ABSTRACT

**Title:** Atomic Charges (a New Model): Computational Implementation and Applications.

**Area:** Physical Chemistry.

**Author:** Alexandre Araújo de Souza (Bachelor of Chemistry).

**Advisor:** Prof. Dr. Márcia Miguel Castro Ferreira.

**Institution:** Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

**Institution Address:** Cidade Universitária Zeferino Vaz - CEP 13081-970  
Cx. Postal 6154 - Campinas, SP - Brazil.

**Year:** 1994.

In the present work a computational implementation and a subsequent application of a new atomic charge model are made. This new model was derived after 1990, when a new partition of the atomic polar tensor (APT) was done, in terms of charge, charge flux, atomic dipole flux and homopolar dipole flux. An APT of an atom in a molecule, represented by a  $3 \times 3$  matrix, is the gradient of the molecular electric dipole moment, with respect to the infinitesimal changes in cartesian atomic coordinates. The new atomic charge model was defined as an invariant ( $1/3$  of the trace) of the total charge tensor (TC). The TC is a sum of the charge (Mulliken) diagonal tensor with the atomic part of the homopolar dipole flux. In this way, the new model can be seen as a correction for the well known Mulliken net charges. The definition of the new model, in terms of a total charge tensor is expected to be better than a model based on the TPA, as occurs in Cisolowski model, defined as  $1/3$  of the trace of the TPA.

The computational implementation was done with the development of two programs, in FORTRAN language, that read the output of the GAMESS public domain ab initio software package and calculates the total charge tensor, in the Hartee-Fock level. Then, calculations are made for some molecules and the quality of the new model is compared with respect to Mulliken, Cioslowski and electrostatic potential models. It is seen that the new model describes correctly several situations, including some in which Mulliken and Cioslowski are wrong.

The nitrous acid (HONO), s-cis and s-trans, are specially studied, as applications of the new model. The atomic charges obtained by the use of the new model, show some stability with respect to changing the basis set and they can reproduce (with a few exceptions) the ab initio molecular dipole moment and electrostatic potential better than Mulliken and Cioslowski charges. The new model also describes well the internal redistribution of charges as HONO goes from s-cis to s-trans form. The new model can correct the Mulliken charges in the right direction.

# CAPÍTULO 1

## Introdução

Este capítulo trata da descrição de um novo modelo de cargas atômicas baseado em uma partição dos tensores polares atômicos, comparativamente com a descrição dos já conhecidos modelos de Mulliken, do potencial eletrostático e de Cioslowski.

### 1.1. Átomos, Moléculas e Cargas Atômicas

Um dos mais interessantes modelos utilizados pela ciência moderna é a idéia de *átomos*. Originalmente desenvolvida por filósofos gregos [1,2], esta teoria permaneceu esquecida até o início do século XVII, quando Nicholas Hill deu os primeiros passos no sentido de interpretar fenômenos naturais empregando este modelo [3]. Entretanto, foi com o trabalho de John Dalton que o conceito de átomo foi melhor estruturado e passou a ser uma teoria conveniente e facilmente aplicável ao estudo da matéria [4].

A necessidade de um conhecimento mais profundo e simplificado que permitisse a possibilidade de se prever, semiquantitativamente, aspectos relacionados, por exemplo, à reatividade química, levou à elaboração e à evolução do conceito de *molécula*.

Uma vez que as moléculas podem ser consideradas unidades básicas que preservam as propriedades dos sistemas macroscópicos, nada mais natural do que procurar determinar-se as propriedades dos sistemas moleculares. Um outro aspecto extremamente conveniente é o de se procurar representar tais propriedades em termos de contribuições atômicas. Neste sentido, o uso do conceito de *cargas parciais* sobre os átomos de uma molécula torna-se um instrumento valioso na interpretação do comportamento químico de uma molécula e de tendências nas propriedades moleculares, tais como *polarizabilidade* [5], *momento de dipolo elétrico* [6] e outras.

A principal dificuldade para definir-se essas cargas atômicas está em se estabelecer quais regiões da molécula representam cada átomo. Certamente cada núcleo (carga positiva) pertence a um átomo. Mas, como se pode definir, em uma molécula, a região do espaço a que pertence um dado átomo ou uma dada ligação química?

Do ponto de vista da *Física Quântica* [7], os elétrons de uma molécula não são considerados como simples cargas pontuais, mas sim como *densidades de carga*, espalhadas pela molécula. As densidades eletrônicas são dadas por funções matemáticas do tipo  $\rho_i(r)=|\psi_i(r)|^2$ , onde  $\psi_i$  é uma função de estado monoelétrica, conhecida como *orbital molecular* (OM) e  $r$  são as coordenadas espaciais de um elétron [8]. A densidade total monoelétrica é dada pela soma de todos os  $\rho_i(r)$  correspondentes aos OM ocupados da molécula. Estes OM podem ser obtidos pela solução das Equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [9]. Considera-se que cada OM é formado pela *combinação linear de orbitais atômicos* (método CLOA), conforme mostra a Eq. 1.

$$\psi_i(r) = \sum_{s=1}^k [C_{si} \cdot \chi_s(r)] \quad (1)$$

Os orbitais atômicos  $\chi_s$  são fornecidos como um *conjunto de base* e os coeficientes  $C_{si}$  são determinados como sendo os *autovetores* das equações de HFR (os autovalores são as chamadas *energias orbitais*  $\epsilon_j$ ). As equações de HFR são matriciais e o método de resolvê-las, pelo processo do campo autoconsistente (SCF-"Self-Consistent-Field"), é bastante conhecido. O *método RHF* ("Restricted Hartree-Fock") faz a aproximação de que cada elétron "sente" um campo elétrico médio, referente aos outros elétrons da molécula. Isto acarreta erros, sendo que a correção consiste em se resgatar a *correlação eletrônica*, nos métodos chamados *pós-Hartree-Fock*. Um desses métodos é a teoria de perturbação Moller-Plesset de ordem  $n$  (MP $n$ ). [9]

A maioria dos métodos de se definir *cargas atômicas* envolve a análise dos resultados de *cálculos ab initio* de orbitais moleculares. Há modelos de cargas atômicas baseados nas definições de *eletronegatividade*, como o método desenvolvido por Huheey [10] e o método desenvolvido por Rappé e Goddard III [11], os quais utilizam o princípio da equalização das eletronegatividades de Sanderson [12]. Uma vez que as eletronegatividades podem estar associadas com energias de ionização e afinidades eletrônicas, cálculos *ab initio* podem ser empregados para o cálculo destas propriedades. Isto torna os modelos de carga, baseados em eletronegatividades, bastante atrativos computacionalmente, embora os cuidados com cálculos de tais propriedades não sejam necessariamente triviais [9, 13-15 e 43-45].

A forma matemática da Eq.1 sugere imediatamente uma possível partição dos elétrons em componentes (também chamadas populações) atômicas e de ligação. Este método, extremamente popular entre os químicos, tornou-se conhecido como populações de Mulliken. [16]

## 1.2. Análise Populacional de Mulliken

Neste modelo [16], Mulliken propôs um método para distribuir os  $n$  elétrons de uma molécula em *populações líquidas*  $n_r$ , nas funções de base  $\chi_r$  e em *populações de recobrimento*  $n_{r-s}$ , em todos os possíveis pares de funções de base  $\chi_r\chi_s$ .

Considerando-se que cada OM  $\psi_i$  seja formado pela combinação linear de funções de base  $\chi_r$  (Eq.1), então, a densidade eletrônica associada com  $\psi_i$  é dada por

$$\rho_i = |\psi_i|^2 = \sum_r [C_{ri}\chi_r]^2 + \sum_r \sum_{s>r} [2C_{ri}C_{si}\chi_r\chi_s] \quad (2)$$

Se os OM e as funções de base são normalizados, ou seja,  $\int |\psi_i|^2 d\tau = 1$  e  $\int |\chi_r|^2 d\tau = 1$ , onde as integrações são feitas em todo o espaço, e definindo-se  $\int \chi_r\chi_s d\tau = S_{rs}$  (integral de recobrimento), para  $r \neq s$ , então, a integração da Eq.2 fornece

$$\sum_r [C_{ri}]^2 + \sum_r \sum_{s>r} [2C_{ri}C_{si}S_{rs}] = 1 \quad (3)$$

Mulliken estabeleceu que os termos da Eq.3 podem ser interpretados da seguinte maneira:  $n_i C_{ri}^2$  representa a população eletrônica do orbital atômico  $\chi_r$  no  $i$ -ésimo orbital molecular e  $2n_i C_{ri}C_{si}S_{rs}$  é a população de recobrimento entre os orbitais atômicos  $\chi_r$  e  $\chi_s$ , no  $i$ -ésimo OM. O termo  $n_i$  representa o número de ocupação do OM  $\psi_i$ , que pode ser igual a 0, 1 ou 2. Dessa forma, pode-se definir a população total líquida ( $n_r$ ) e de recobrimento ( $n_{r-s}$ ), somando-se as contribuições de todos os orbitais moleculares.

$$n_r = \sum_i [n_i C_{ri}^2] \quad (4a)$$

$$n_{r-s} = \sum_i [2n_i C_{ri}C_{si}S_{rs}] \quad (4b)$$

O caráter, *ligante*, *não ligante* e *antiligante* de um determinado OM  $\psi_i$  de uma molécula, pode ser encontrado pela análise da soma dos termos  $2n_i C_{ri}C_{si}S_{rs}$ , para todos os  $\chi_r$  e  $\chi_s$  que compõem o OM, onde as funções de base de cada par ( $\chi_r$  e  $\chi_s$ ) pertencem a átomos diferentes. Se a soma for um número positivo, o caráter do OM é ligante. Se for negativo, o caráter é antiligante e se for zero, ou próximo de zero, será não ligante.

Mulliken também definiu uma *população bruta*  $N_r$ , em  $\chi_r$ , como sendo

$$N_r = n_r + 1/2 \sum_{s \neq r} [n_{r-s}] \quad (5)$$

A soma de todas as populações brutas, para todas as funções de base, é igual ao número  $n$  de elétrons da molécula ( $\sum_r [N_r] = n$ ). Dessa forma, a população bruta de um átomo B da molécula, com carga nuclear  $Z_B$ , e a sua respectiva carga atômica  $q_B$ , são dadas por

$$N_B = \sum_{r \in B} [N_r] \quad (6a)$$

$$q_B = Z_B - N_B \quad (6b)$$

A carga atômica  $q_B$  é conhecida como *carga líquida de Mulliken*. Sua popularidade deve-se, em grande parte à intensiva aplicação dos métodos que empregam CLOA e conseqüentemente à facilidade com que pode ser calculada. A arbitrariedade do fator 1/2 na Eq.5 tem sido fonte de muita discussão, ao longo dos anos, pois esta partição faz com que a população eletrônica seja dividida igualmente para cada um dos dois átomos que formam uma ligação covalente. Levando-se em conta o fato de que, átomos diferentes podem possuir eletronegatividades diferentes, tal partição equitativa dos elétrons não deve refletir a realidade.

Esquemas semelhantes ao de Mulliken têm sido propostos [17-21]. Nestas aproximações a função de densidade eletrônica é projetada diretamente sobre as funções de base utilizadas, como mostrado acima, produzindo, em geral, uma certa dependência das cargas calculadas, com as funções de base. É bem conhecido o fato de que as cargas de Mulliken apresentam uma grande dependência com o conjunto de base empregado no cálculo [22]. Na tentativa de se eliminar a maioria dos problemas presentes na análise populacional de Mulliken, foram desenvolvidos novos modelos baseados: (a) em tensores polares atômicos [23-28]; (b) em propriedades da função densidade [29-31]; (c) no ajuste do potencial eletrostático [32-35]. Em geral, os métodos desenvolvidos na forma dos itens (b) e (c) utilizam-se de técnicas de integração numérica ou de ajuste de mínimos quadrados, o que os torna muito custosos computacionalmente, em relação aos métodos baseados ou através da análise de tensores polares atômicos, ou em métodos equivalentes aos de Mulliken.

Esta diversidade de métodos reflete o grande interesse na obtenção de cargas atômicas que permitam uma análise confiável das características físicas e químicas de uma molécula, através do estudo desta propriedade.

O desenvolvimento de qualquer novo modelo de cargas sugere, quase que invariavelmente, uma análise comparativa das cargas calculadas, com àquelas obtidas por esquemas diferentes de cálculo. Entretanto, é recomendável [22,23] que novos modelos de carga apresentem as seguintes propriedades: (1) As cargas atômicas calculadas devem ser invariantes com respeito a rotações e translações da molécula; (2) A soma dessas cargas, para todos os átomos de uma molécula, deve ser igual à carga elétrica da molécula; (3) Elas devem refletir a simetria da molécula; (4) Elas devem tender a um valor limite à medida que o conjunto de base empregado se torne mais completo; (5) Elas devem ter uma interpretação física definida; (6) Elas devem ser fáceis de se calcular tanto através de funções de onda Hartree-Fock, quanto de funções de onda pós-Hartree-Fock, ambas obtidas de conjuntos de base do tipo "orbitais atômicos" ou do tipo "flutuante" (a definição de cargas atômicas deve ser válida, tanto para o estado fundamental quanto para os estados excitados da molécula); (7) Elas devem ter um custo computacional relativamente baixo, preferivelmente, elas devem ser obtidas a partir de dados gerados por programas-padrão de Mecânica Quântica; (8) As cargas atômicas calculadas devem ser

relativamente independentes do conjunto de base empregado; (9) Elas devem reproduzir razoavelmente tendências devidas a diferenças de eletronegatividade; (10) Elas devem reproduzir aproximadamente o momento de dipolo elétrico molecular; (11) Elas devem reproduzir aproximadamente o mapa de potencial eletrostático molecular, fora da superfície de Van der Waals da molécula.

Considerando que será apresentado, neste trabalho, um novo modelo para o cálculo de cargas atômicas parciais, será necessário avaliar a sua performance frente a outros modelos. Optou-se comparar o novo modelo com os de Mulliken [16], do ajuste do potencial eletrostático [32-35] e dos tensores polares atômicos de Cioslowski [23-25]. Procurar-se-á, a seguir, apresentar sucintamente os modelos de carga baseados no ajuste do potencial eletrostático e nos tensores polares atômicos.

A escolha dos modelos de Mulliken e de Cioslowski reflete a semelhança do novo método com aspectos relacionados a estes dois. A opção pelo modelo do ajuste do potencial eletrostático torna-se interessante pela completa diversidade da maneira como este modelo procura determinar as cargas atômicas, em relação ao novo modelo.

### 1.3. Cargas a partir do Potencial Eletrostático

Classicamente, um conjunto de  $N$  cargas elétricas puntiformes, num determinado instante de tempo, gera um *campo elétrico*  $E$ , no espaço, o qual aplica uma *força*  $F=q_0E$  em uma carga de prova  $q_0$ . Associado a esse campo, pode-se definir uma grandeza escalar denominada *potencial eletrostático*  $V$ , que possui arbitrariamente valor nulo a uma distância infinita do conjunto de cargas. Em um ponto do espaço, este potencial eletrostático, também denominado potencial coulômbico, é dado (no sistema internacional de unidades) pela Eq.7.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{q_i}{r_i} \right] \quad (7)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo;  $q_i$  é a magnitude da  $i$ -ésima carga elétrica;  $r_i$ =distância da  $i$ -ésima carga até o ponto onde  $V$  é calculado. Dessa maneira, o potencial calculado representa o trabalho  $W$  realizado por uma força externa, para trazer uma carga de prova  $q_0$ , sem acelerá-la, desde o infinito até uma certa distância do conjunto de cargas, dividido pelo valor  $q_0$  ( $V=W/q_0$ ).

Quânticamente, pela aproximação de Born-Oppenheimer, o movimento dos núcleos (mais pesados e mais lentos) é separado do movimento dos elétrons (mais leves e mais rápidos). Com isso, na expressão para o potencial eletrostático de uma molécula com  $M$  núcleos e  $2N$  elétrons emparelhados, os núcleos são tratados como cargas pontuais clássicas e os elétrons, como densidades de carga como mostra a Eq.8.

$$\langle V \rangle = \sum_{A=1}^M \left[ \frac{Z_A}{r - R_A} \right] - \sum_{i=1}^{2N} \left[ \int_{\text{espaço}} \frac{\rho_i(r')}{r - r'} dr' \right] \quad (8)$$

onde são usadas unidades atômicas e  $Z_A$ =número atômico do núcleo  $A$ ;  $R_A$ =coordenada espacial do núcleo  $A$ ;  $r$ =coordenada do ponto onde o potencial é calculado;  $r'$ =coordenada espacial eletrônica.

O modelo de cargas conhecido como *modelo do potencial eletrostático* [32-35] baseia-se na tentativa de se descrever o potencial eletrostático molecular (Eq.8), através da definição de cargas atômicas pontuais, centradas nos núcleos atômicos da molécula. Com isso, as cargas obtidas podem ser usadas na Eq.7 para se obter o potencial clássico eletrostático da molécula.

Na prática, escolhe-se um conjunto inicial de cargas atômicas, calculadas por qualquer modelo (por exemplo, o de Mulliken), e faz-se um ajuste por mínimos quadrados, dessas cargas, até que a diferença entre o potencial coulômbico obtido pela Eq.7 e o potencial obtido pela Eq.8 seja próximo de zero, dentro de uma precisão

desejada. A escolha dos pontos do espaço usados durante o ajuste das cargas obedece certos critérios. Por exemplo, desde que o potencial eletrostático não é bem definido por cargas pontuais que estejam dentro do raio de Van der Waals (VDW) da molécula, os pontos escolhidos durante o ajuste devem estar fora desse raio.

O algoritmo geralmente utilizado para efetuar o ajuste das cargas, é o **CHelpG** [34]. Este programa utiliza um método de multiplicadores de Lagrange para ajustar cargas pontuais centradas nos núcleos ao potencial eletrostático molecular. Além de ser mais dispendioso computacionalmente que o método de Mulliken, um aspecto criticável neste modelo diz respeito à seleção dos pontos do espaço, que é baseada em um critério de escolha de pontos que estejam regularmente espaçados, além de descartar pontos que estejam dentro de um raio predefinido de VDW.

Este modelo apresenta a vantagem de informar os valores das cargas atômicas que melhor descrevem o potencial eletrostático molecular em pontos situados fora do raio de Van der Waals da molécula, o que o enquadra dentro de um dos critérios recomendados para um bom modelo de cargas. Porém, a otimização de cargas, para reproduzir o potencial eletrostático, não garante a reprodução do momento de dipolo elétrico molecular. Para que esta última grandeza seja melhor reproduzida, esta condição deve ser adicionada, durante o ajuste e isto acaba acarretando em uma diminuição da qualidade do potencial eletrostático, pois, matematicamente, tem-se um compromisso entre as condições e procura-se a melhor maneira de se atender a todas elas.

Vale aqui fazer um comentário: a distribuição de cargas em uma molécula é bastante anisotrópica para poder ser bem descrita por quaisquer conjuntos de cargas centrados nos núcleos dos átomos, exceto para o caso de distâncias bem maiores que o raio de Van der Waals molecular. Do contrário, é necessário incluir, pelo menos os termos de dipolos atômicos e, possivelmente termos de ordens superiores. Desta maneira, métodos de análise populacional que sejam convenientes para descrever esses momentos de ordens superiores possuem uma vantagem sobre os demais.

## 1.4. O Tensor Polar Atômico

O *tensor polar atômico* (TPA) é uma grandeza física, definida para cada átomo de uma molécula. Para um dado átomo B, o seu TPA<sup>(B)</sup> é dado pelo gradiente do vetor momento de dipolo elétrico molecular (**P**), com respeito às variações, infinitesimais, das coordenadas cartesianas ( $X_B, Y_B, Z_B$ ) do átomo escolhido. Como o momento de dipolo elétrico é um vetor e possui três componentes cartesianas ( $P_x, P_y, P_z$ ), o seu gradiente,  $\nabla_B = (\partial/\partial X_B, \partial/\partial Y_B, \partial/\partial Z_B)$ , é um *tensor* constituído por nove componentes, dispostos em uma matriz quadrada 3×3 conforme mostra a Eq.9.

$$TPA^{(B)} = \nabla_B P = \begin{pmatrix} \frac{\partial P_x}{\partial X_B} & \frac{\partial P_x}{\partial Y_B} & \frac{\partial P_x}{\partial Z_B} \\ \frac{\partial P_y}{\partial X_B} & \frac{\partial P_y}{\partial Y_B} & \frac{\partial P_y}{\partial Z_B} \\ \frac{\partial P_z}{\partial X_B} & \frac{\partial P_z}{\partial Y_B} & \frac{\partial P_z}{\partial Z_B} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Dentre as propriedades do TPA, pode se citar que a sua soma, para todos os átomos de uma molécula neutra, é igual a zero e que ele possui invariantes, tais como o traço (soma dos elementos da diagonal principal) cujo valor não se altera sob operações de rotação ou de translação moleculares [36]. Essas propriedades são importantes para a definição de uma carga atômica que se enquadre dentro de alguns dos critérios recomendados para um bom modelo de cargas (seção 1.2).

O TPA pode também ser definido, matematicamente, em termos da variação do momento de dipolo elétrico permanente (**P**) de uma molécula, com respeito à *i*-ésima coordenada normal de vibração molecular  $Q_i$ , através da Eq.10.

$$\frac{\partial P}{\partial Q_i} = \sum_{\alpha} \sum_{\xi} \left[ \frac{\partial P}{\partial \xi_{\alpha}} (AU^{-1}L)_{\xi_{\alpha}, i} \right] \quad (10)$$

onde as derivadas, dentro das somatórias, são tomadas em relação às coordenadas cartesianas de cada átomo da molécula. **A**, **U**<sup>-1</sup> e **L**, são as matrizes de transformação de coordenadas cartesianas (de cada átomo) para coordenadas normais (da molécula). Dessa forma, o TPA também está ligado ao valor da intensidade de absorção ( $A_i$ ) da *i*-ésima banda no infravermelho, pois, esta última, pode ser calculada pela Eq.11.

$$A_i = \frac{N_o \pi d_i}{3c^2} \left| \frac{\partial P}{\partial Q_i} \right|^2 \quad (11)$$

onde  $N_o$  é o número de Avogadro,  $d_i$  é a degenerescência da banda e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

Se o momento de dipolo elétrico permanente de uma molécula, todas as intensidades de absorção no infravermelho e todas as coordenadas normais de vibração são conhecidas, então, os TPA de seus átomos podem ser determinados, ou seja, o TPA é mensurável. Pode-se, também, calcular os TPA através de cálculos ab initio do gradiente do vetor momento de dipolo elétrico molecular. Dessa forma, os TPA obtidos podem ser usados na interpretação e na previsão das intensidades de absorção no infravermelho. Estudos neste sentido foram iniciados, através do modelo CCFO ("Charge-Charge Flux-Overlap") introduzido por King e Mast [37] e, posteriormente, aplicado por Person et al. [38].

#### 1.4.1 O Modelo de Cargas de Cioslowski

Em trabalhos recentes, Cioslowski [23-25] propôs e aplicou uma definição de cargas atômicas baseada em TPA. Sua carga atômica é definida como sendo 1/3 do traço do TPA, como mostra a Eq.12.

$$Q_B = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial P_x}{\partial X_B} + \frac{\partial P_y}{\partial Y_B} + \frac{\partial P_z}{\partial Z_B} \right) \quad (12)$$

Uma das vantagens deste modelo está na correlação entre os tensores polares e as intensidades das bandas no infravermelho, o que estabelece uma ligação entre o modelo de cargas e uma quantidade mensurável (no caso, as intensidades de absorção). Outro aspecto positivo em relação a este modelo está no fato de que o cálculo dos tensores polares pode ser efetuado não só no nível Hartree-Fock, mas também empregando correlação eletrônica. Também é digno de nota o fato de que este modelo não requer integrações numéricas (o que diminui, consideravelmente o custo computacional) sendo bastante geral, porém aplicável a sistemas com geometrias de equilíbrio..

Um problema potencial [39,40] com o modelo de cargas de Cioslowski é o fato de que os TPA, obtidos a partir de cálculos no nível Hartree-Fock, usualmente diferem, de maneira significativa, dos TPA determinados experimentalmente, via análise das intensidades de absorção no infravermelho. Portanto, as cargas obtidas experimentalmente podem diferir daquelas obtidas por cálculos a nível Hartree-Fock.

## 1.5. Um Novo Modelo de Cargas Atômicas

Em, 1990, M.M.C.Ferreira derivou uma partição do TPA, que conduziu a uma nova definição de carga atômica [26-28 e 46]. São descritas, nesta seção, as etapas que levam à partição do TPA e ao novo modelo de cargas.

Considerando-se uma molécula de camada fechada, contendo N elétrons e M núcleos, com sua função de estado fundamental molecular sendo descrita por um único determinante de Slater [8,9] e, utilizando a aproximação de CLOA (Eq.1) para os OM (com k funções de base do tipo  $\chi_\mu$ ), o valor esperado do operador de momento de dipolo elétrico molecular é dado pela Eq.13.

$$\langle \hat{P} \rangle = - \sum_{\mu=1}^k \sum_{\nu=1}^k [P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | r | \chi_\nu \rangle] + \sum_{A=1}^M [Z_A R_A] \quad (13)$$

onde  $\langle \chi_\mu | r | \chi_\nu \rangle = \int \chi_\mu(r) r \chi_\nu(r) dr$ ;  $P_{\mu\nu} = 2 \sum_i [C_{\mu i} C_{\nu i}]$ ;  $r$  e  $R_A$  são os vetores posições dos elétrons e dos núcleos, respectivamente;  $Z_A$  são as cargas nucleares.

Na Eq.13 pode-se notar a contribuição de duas componentes: A primeira, envolvendo uma integral dependente das funções de base, é uma contribuição quântica eletrônica (ELT) e a segunda, envolvendo as cargas e as posições dos núcleos, é uma contribuição clássica (CLA). Apesar do módulo do vetor momento de dipolo elétrico molecular ser independente da escolha da origem do sistema de coordenadas, cada um dos termos da Eq.13 não apresentam esta propriedade.

A contribuição eletrônica, apresentada na Eq.13 pode ser separada em termos atômicos e em termos de ligação química. Matematicamente, pode-se dizer que:

$$ELT = \sum_A \sum_{\mu_A} [A_{\mu\mu}] + \sum_A \sum_{\nu_A} \sum_{\mu_A < \nu_A} [A_{\mu\nu}] + \sum_B \sum_{A < B} \sum_{\nu_A} \sum_{\mu_B} [A_{\mu\nu}] \quad (14)$$

onde  $A_{\mu\mu} = P_{\mu\mu} \langle \chi_\mu | r | \chi_\mu \rangle$  e  $A_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu} \langle \chi_\mu | r | \chi_\nu \rangle$ .

Esta partição da contribuição ELT, dá origem a três termos: Os dois primeiros termos, à direita do sinal de igualdade, na Eq.14 são termos atômicos. O terceiro termo está relacionado com as ligações químicas ou, mais geralmente, com as interações interatômicas (que são misturas entre orbitais de dois átomos distintos). As integrais que aparecem na Eq.14 fornecem o valor esperado para as posições dos *centróides de carga*. Portanto,  $\langle \chi_\mu | r | \chi_\mu \rangle = R_A$ , uma vez que as funções de base estão centradas nos núcleos.

De acordo com a análise populacional de Mulliken, a carga nuclear  $Z_A$  pode ser subdividida em dois termos,  $q_A$  (carga líquida, Eq.6b) e  $Q_A$  (carga bruta):  $Z_A = q_A + Q_A$ . A carga bruta de Mulliken é obtida, somando-se todos os elementos (pertencentes a um mesmo átomo) da matriz produto ( $\mathbf{P}^* \mathbf{S}$ ), entre a matriz de densidade ( $\mathbf{P}$ , que contém os elementos  $P_{\mu\nu}$ ) e a matriz de recobrimento ( $\mathbf{S}$ , que contém os elementos  $S_{\mu\nu}$  = integral de recobrimento). Fazendo-se, para  $Q_A$ , uma partição análoga à feita na Eq.14, obtém-se a seguinte expressão para a carga nuclear ( $Z_A$ ):

$$Z_A = q_A + \sum_{\mu_A} [P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}] + \sum_{\nu_A} \sum_{\mu_A < \nu_A} [2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}] + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} [2P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}] \quad (15)$$

Substituindo as Eqs.14 e 15 na Eq.13, obtém-se, após alguns rearranjos algébricos, a seguinte partição para o valor esperado do momento de dipolo elétrico molecular:

$$\langle \hat{p} \rangle = \sum_A [q_A R_A] - \sum_A \sum_{\nu_A} \sum_{\mu_A < \nu_A} [2P_{\mu\nu} \bar{R}_{\mu\nu}^A] - \sum_B \sum_{A < B} \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} [2P_{\mu\nu} \bar{R}_{\mu\nu}^{AB}] \quad (16)$$

onde

$$\bar{R}_{\mu\nu}^A = \langle \chi_{\mu_A} | r - R_A | \chi_{\nu_A} \rangle \quad (17)$$

e

$$\bar{R}_{\mu\nu}^{AB} = \langle \chi_{\mu_A} | r - \frac{R_A + R_B}{2} | \chi_{\nu_B} \rangle \quad (18)$$

Os dois primeiros termos à direita do sinal de igualdade na Eq.16 são contribuições atômicas. No primeiro termo,  $q_A$  e  $R_A$  são a carga de Mulliken e as coordenadas nucleares, respectivamente. A integral da Eq.17, que aparece no segundo termo, representa o valor esperado para a distância entre o núcleo A e o centróide de carga do orbital híbrido formado por  $\chi_{\mu_A}$  e  $\chi_{\nu_A}$ . O segundo termo está relacionado com o dipolo atômico de Coulson [41]. O terceiro termo representa uma contribuição da ligação química e está relacionado com o dipolo homopolar de Mulliken [42]. A integral da Eq.18 fornece o valor esperado da distância entre o ponto médio da ligação A-B e o centróide de carga. Com esta partição, os termos que contribuem para o cálculo do valor esperado para

o momento de dipolo elétrico molecular não dependem da escolha da origem para o sistema, pois são definidos em termos de coordenadas internas à molécula.

Uma partição análoga à da Eq.16 pode ser obtida para o TPA. Para isto basta encontrar o gradiente para a função descrita na Eq.16 em relação às coordenadas cartesianas de um determinado átomo  $\alpha$ .

$$TPA^{(\alpha)} = q_{\alpha}E + \sum_A [(\nabla_{\alpha} q_A) R_A] - \sum_A \sum_{\nu_A} \sum_{\mu_A < \nu_A} [\nabla_{\alpha} (2P_{\mu\nu} \bar{R}_{\mu\nu}^A)] - \sum_B \sum_{A < B} \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} [\nabla_{\alpha} (2P_{\mu\nu} \bar{R}_{\mu\nu}^{AB})] \quad (19)$$

onde  $E$  é a matriz identidade  $3 \times 3$  e  $R_A$  é o vetor das coordenadas cartesianas do átomo A.

Os quatro termos, na Eq.19, podem ser identificadas, segundo a terminologia de Person, Coulson e Mulliken, como carga (C), fluxo de carga (FC), fluxo de dipolo atômico (FDA) e fluxo de dipolo homopolar (FDH), respectivamente, na ordem em que aparecem na Eq.19 (da esquerda para a direita). Dessa forma, pode-se escrever a Eq.19, para um átomo  $\alpha$ , como  $TPA = C + FC + FDA + FDH$ . A diferença que existe entre esta partição e o já referido modelo CCFO, está na decomposição do termo de recobrimento em duas contribuições:  $OVLP = FDA + FDH$  (no modelo CCFO:  $TPA = C + FC + OVLP$ ).

Pela regra de derivadas de produtos de funções  $[f(x)g(x)]' = f(x)g'(x) + f'(x)g(x)$ , os termos FDA e FDH podem ser, cada um deles, separados em termos de carga e de fluxo de carga. A soma das partes de carga do FDA e do FDH, com o termo de carga C, fornece o que se chama *tensor total de carga* (TC). A parte de carga do FDA é sempre igual à zero para funções de base centradas nos núcleos. Portanto, o que interessa é a *parte de carga do fluxo de dipolo homopolar* (abreviadamente PCFDH), que, para um átomo  $\alpha$ , é dada por

$$PCFDH^{(\alpha)} = - \sum_{B \neq \alpha} \sum_{\mu_A=1}^M \sum_{\nu_B=1}^k [2P_{\mu\nu} \nabla_{\alpha} (\bar{R}_{\mu\nu}^{AB})] \quad (20)$$

O tensor total de carga é encontrado pela soma

$$TC^{(\alpha)} = C^{(\alpha)} + PCFDH^{(\alpha)} \quad (21)$$

Como o tensor total de carga (TC) em geral não é um tensor diagonal, uma carga atômica a ele relacionada pode ser definida tanto como sendo 1/3 do seu traço (soma dos elementos da diagonal principal, Eq.22), quanto como sendo a norma euclidiana de TC (Eq 22a).

$$CARGA^{(\alpha)} = 1/3 \text{Traço}[TC^{(\alpha)}] \quad (22)$$

$$CARGA^{(\alpha)} = \sqrt{\frac{1}{3} \text{Traço}(TC^{(\alpha)})(TC^{(\alpha)})'} \quad (22a)$$

A desvantagem em se usar a definição dada pela Eq.22a é que, para o caso de uma molécula neutra, a soma das cargas atômicas não é zero, mas bem próximo. [46]

Como o traço é uma propriedade invariante de um tensor, a carga definida pela Eq.22 possui a propriedade de não se alterar frente a operações de rotação e de translação moleculares. Outra propriedade que esta carga possui, em virtude de ser derivada do TPA, é a de que a soma das cargas para todos os átomos de uma molécula neutra é igual a zero. Portanto, a Eq.22 será usada no cálculo das cargas atômicas e constituirá a base deste trabalho.

Este novo modelo de cargas pode ser interpretado como uma modificação das cargas de Mulliken, isto é, uma correção para as mesmas. Como se vê na Eq.21, uma contribuição de ligação (PCFDH), é adicionada à carga de Mulliken (C). A Eq.19, mostra que o TPA é constituído de contribuições de cargas e de fluxos de cargas. Portanto, com relação ao modelo de Cioslowski, o novo modelo difere em sua definição, ao considerar a retirada destes termos de fluxo de carga.

## CAPÍTULO 2

### Objetivos

Objetiva-se efetuar cálculos ab initio de cargas atômicas a nível Hartree-Fock, através de um novo modelo baseado em uma partição de tensores polares atômicos. Com isso, pretende-se avaliar as propriedades dessas cargas, quanto à capacidade de descrever o potencial eletrostático e o momento de dipolo elétrico molecular. Pretende-se, também verificar qual é a estabilidade do novo modelo, frente à variação no conjunto de base empregado nos cálculos e explorar correlações entre as novas cargas, as cargas parciais obtidas pela aplicação do princípio da equalização das eletronegatividades e as cargas experimentais, obtidas de medidas de intensidades de absorção no infravermelho. Pretende-se estabelecer comparações entre o novo modelo e os modelos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático, com relação às propriedades citadas.

Escolheu-se o ácido nitroso como sistema inicial de estudo. A existência de dois rotâmeros (s-cis e s-trans), como mínimos na curva de energia potencial, desperta o interesse para o estudo das diferentes distribuições de cargas nesses isômeros conformacionais. Estudaram-se, também, as cargas atômicas em algumas moléculas pequenas, contendo elementos do segundo e do terceiro períodos da Tabela Periódica, a fim de se ter uma idéia inicial das propriedades do novo modelo em moléculas contendo átomos mais pesados.

## CAPÍTULO 3

### Estudos Iniciais Envolvendo um Novo Modelo de Cargas: o Ácido Nitroso

São apresentados detalhes da implementação computacional feita para o novo modelo de cargas. Cargas atômicas nos rotâmeros s-cis e s-trans do ácido nitroso (HONO) são calculadas pelo novo modelo a nível Hartree-Fock. Comparam-se os resultados com os obtidos pelos modelos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático, quanto à estabilidade com a base e quanto à descrição do potencial eletrostático e do momento de dipolo elétrico molecular. Faz-se uma investigação da redistribuição das cargas atômicas, no ácido nitroso resultante da rotação interna do mesmo.

#### 3.1. O Ácido Nitroso

O ácido nitroso (HONO) ocorre na fase gasosa em um equilíbrio complexo com NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub>. Duas conformações do ácido nitroso, s-cis e s-trans, são sugeridas na mistura gasosa que compõe o ácido. A Fig.3.1. contém as fórmulas estruturais para os dois rotâmeros.



Figura 3.1. Fórmulas Estruturais para os Rotâmeros do Ácido Nitroso.

McGraw et al. [47] realizaram uma atribuição das bandas de absorção no infravermelho do ácido nitroso em fase gasosa (298K) através de análise de coordenadas normais. As frequências experimentais de estiramento das ligações O-H, N-O e N=O, resultantes desta análise, bem como resultados das constantes de força, encontram-se nas Tabs.3.I. e 3.II.

Tabela 3.I. Freqüências de estiramento experimentais ( $\text{cm}^{-1}$ ), no iv (Ramos Q), de  $\text{HO}^{14}\text{NO}$  gasoso (298K).

Estiramento	s-cis-HONO	s-trans-HONO
O-H	3425*	3588
N=O	1640	1699
N-O	853	791

\*Média dos valores para os ramos P e R. Ref.[47].

Tabela 3.II. Constantes de força para os estiramentos (milidina/Ångstrom)\*.

Constante de Força	s-cis-HONO	s-trans-HONO
O-H	6,6	7,2
N=O	10,7	12,0
N-O	4,4	3,1

\*Calculadas a partir de campo de força de valência. Ref.[47].

J.A.Darsey e D.L.Thompson [48] efetuaram cálculos ab initio a nível Hartree-Fock com os conjuntos de base STO-3G, 4-31G, 6-31G, 4-31G(d), 6-31G(d) e 6-31G(d,p), a fim de estudar o potencial torsional do HONO. Nesse trabalho, são apresentados valores experimentais para a geometria do HONO (Tab.3.III.), para a diferença de energia entre os rotâmeros ( $E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}} = -0,51 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$ ) e para a barreira de rotação ( $11,3 \pm 2,6 \text{ kcal/mol}$ ; ângulo torsional estimado em  $88^\circ$ ).

Tabela 3.III. Parâmetros geométricos experimentais para os rotâmeros s-cis- e s-trans-HONO.

Parâmetro Geométrico*	s-cis-HONO	s-trans-HONO
O-H	0,982	0,958
N=O	1,186	1,169
N-O	1,392	1,432
H-O-N	104,0	102,1
O-N-O	113,6	110,7

\*Comprimentos de ligação (O-H, N=O, N-O) em Ångstroms. ângulos de ligação (H-O-N, O-N-O) em graus. Ref [48].

Observa-se, no trabalho de Darsey e Thompson, que os três primeiros conjuntos de base (STO-3G, 4-31G e 6-31G) reproduzem corretamente o aspecto experimental de que o rotâmero s-trans possui energia menor do que o s-cis. A inclusão das funções de polarização acarreta uma inversão no sinal de  $E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}}$ . Os cálculos do potencial torsional, feitos com a base 4-31G, forneceram o valor  $E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}} = -0,6419 \text{ kcal/mol}$  para a diferença de energia entre os dois rotâmeros e encontrou-se a barreira de rotação no ângulo torsional (H-O-N-O) de  $85,00^\circ$ , com o valor de  $9,68 \text{ kcal/mol}$ .

Os resultados teóricos obtidos com bases sem polarização sugerem que o sinal correto da diferença de energia de estabilização dos rotâmeros pode ter sido conseguido em função de cancelamentos de erros. Bases mais complexas incluindo funções de polarização podem inverter o sinal desta energia de estabilização. Embora se tenha uma alteração significativa no quadro energético dos isômeros, pode-se questionar se o mesmo ocorre a nível de outras propriedades, como as cargas atômicas. O ácido nitroso torna-se, então, uma molécula extremamente atrativa para ser usada como teste na avaliação de mudança das características das cargas atômicas, utilizando-se diferentes modelos, bem como sua dependência com as funções de base.

### 3.2. Implementação Computacional e Métodos

O novo modelo de cargas descrito pela Eq.22 (seção 1.5), foi implementado computacionalmente, para que se tornassem práticos os cálculos de cargas. Tal implementação consistiu no desenvolvimento de dois programas: um para ler os resultados impressos de um pacote de software ab initio; outro, para efetuar os cálculos das cargas, a partir dos dados lidos pelo primeiro programa. O uso desses programas está convenientemente descrito no apêndice, juntamente com os respectivos programas codificados em FORTRAN 77.

Escolheu-se o pacote ab initio de domínio público GAMESS [49] para a implementação computacional acima mencionada. Com este pacote é possível obter-se as seguintes quantidades, necessárias ao cálculo do tensor total de carga:

- Geometria molecular otimizada.
- Cargas de Mulliken.
- Matrizes de recobrimento (**S**), de densidade (**P**) de centro de carga (**X**, **Y** e **Z**).

Na prática, os cálculos das matrizes de centro de carga podem ser feitos, calculando-se uma única matriz, centrada na origem. Isto é feito a fim de se efetuar menos cálculos pois, do contrário, teriam de ser calculadas integrais centradas em cada átomo e em cada ponto médio de cada ligação química da molécula, o que consumiria um maior tempo computacional. Para isso, surge a necessidade de se ter a matriz de recobrimento. Com estas considerações, de caráter puramente computacionais, as expressões para as integrais de centro de carga (Eqs.17 e 18) podem ser reescritas como:

$$\bar{R}_{\mu\nu}^A = \langle \chi_{\mu_A} | r | \chi_{\nu_A} \rangle - R_A S_{\mu_A \nu_A} \quad \text{e} \quad \bar{R}_{\mu\nu}^{AB} = \langle \chi_{\mu_A} | r | \chi_{\nu_B} \rangle - \left( \frac{R_A + R_B}{2} \right) S_{\mu_A \nu_B} \quad (23)$$

Neste caso, o termo PCFDH (Eq.20), pode ser obtido através de derivação numérica: Variam-se, em centésimos de Bohr, as coordenadas cartesianas do átomo cuja carga se deseja calcular. Faz-se, então, um cálculo ab initio para a molécula na geometria de equilíbrio e outros três nas geometrias que consideram os referidos deslocamentos. A seguir, utilizam-se dois programas descritos no apêndice, para ler os resultados dos cálculos ab initio e efetuar as derivações numéricas. O termo **C** consiste nas cargas líquidas de Mulliken. O traço de uma matriz (no caso, da matriz soma **C**+PCFDH) é uma operação extremamente simples de ser efetuada, como mostra a Eq.12. Desta maneira, podem ser calculadas as cargas pelo novo modelo.

Para os cálculos das cargas pelos modelos de Cioslowski e do potencial eletrostático, utilizou-se o pacote ab initio comercial GAUSSIAN 92 [50]. Para o modelo de Mulliken, utilizou-se o pacote ab initio de domínio público GAMESS [49].

### 3.3. Estabilidade e Similaridade entre os Modelos de Carga para o HONO

Efetuarão-se cálculos de cargas atômicas, para os quatro átomos de cada um dos dois rotâmeros, *s-cis*- e *s-trans*-HONO, pelo novo modelo (Eq.22), a nível RHF e pelos modelos de Mulliken (Mull.), de Cioslowski (Ciosl.) e do potencial eletrostático (P.E.), aos níveis RHF e MP2. Empregaram-se nos cálculos os seguintes conjuntos de base: STO-3G, 4-31G, 6-31G, 6-31G(d,p), D95 e 6-311++G(d,p). As funções de polarização  $d$  foram especificadas em termos de 6 séries de funções ( $d_{xx}$ ,  $d_{yy}$ ,  $d_{zz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Os átomos do ácido nitroso são aqui simbolizados da seguinte maneira: H-O2-N=O1. As cargas obtidas nas respectivas geometrias de equilíbrio estão nas Tabs.3.IV. a 3.XV.

Tabela 3.IV. Cargas Atômicas. Base STO-3G (*s-cis*-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,069	-0,051	-0,368	0,349	-0,001
	Mull.	0,122	-0,121	-0,204	0,204	0,001
	Ciosl.	0,376	-0,209	-0,284	0,116	-0,001
	P.E.	0,047	-0,081	-0,312	0,346	0,000
MP2	Mull.	0,067	-0,071	-0,162	0,166	0,000
	Ciosl.	0,245	-0,019	-0,211	0,073	0,088
	P.E.	-0,016	-0,028	-0,245	0,286	-0,003

Tabela 3.V. Cargas Atômicas. Base 4-31G (*s-cis*-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,471	-0,398	-0,561	0,486	-0,002
	Mull.	0,490	-0,351	-0,561	0,423	0,001
	Ciosl.	0,851	-0,498	-0,661	0,309	0,001
	P.E.	0,257	-0,217	-0,576	0,536	0,000
MP2	Mull.	0,310	-0,234	-0,446	0,369	-0,001
	Ciosl.	0,483	-0,127	-0,599	0,243	0,000
	P.E.	0,120	-0,130	-0,431	0,440	-0,001

Tabela 3.VI. Cargas Atômicas. Base 6-31G (*s-cis*-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,463	-0,407	-0,543	0,486	-0,001
	Mull.	0,497	-0,355	-0,567	0,425	0,000
	Ciosl.	0,870	-0,512	-0,671	0,313	0,000
	P.E.	0,261	-0,226	-0,578	0,544	0,001
MP2	Mull.	0,321	-0,240	-0,453	0,372	0,000
	Ciosl.	0,499	-0,134	-0,610	0,244	0,001
	P.E.	0,124	-0,133	0,437	0,446	0,000

Tabela 3.VII. Cargas Atômicas. Base 6-31G(d,p) (s-cis-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,378	-0,388	-0,400	0,408	-0,002
	Mull.	0,438	-0,339	-0,447	0,348	0,000
	Ciosl.	0,862	-0,521	-0,641	0,300	0,000
	P.E.	0,192	-0,212	-0,425	0,445	0,000
MP2	Mull.	0,293	-0,232	-0,396	0,334	-0,001
	Ciosl.	0,524	-0,180	-0,593	0,250	0,001
	P.E.	0,101	-0,129	-0,352	0,379	-0,001

Tabela 3.VIII. Cargas Atômicas. Base D95 (s-cis-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,304	-0,291	-0,491	0,478	0,000
	Mull.	0,363	-0,273	-0,493	0,403	0,000
	Ciosl.	0,904	-0,539	-0,673	0,308	0,000
	P.E.	0,273	-0,242	-0,582	0,551	0,000
MP2	Mull.	0,241	-0,189	-0,407	0,354	-0,001
	Ciosl.	0,556	-0,157	-0,641	0,242	0,000
	P.E.	0,144	-0,147	-0,455	0,458	0,000

Tabela 3.IX. Cargas Atômicas. Base 6-311++G(d,p) (s-cis-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,015	-0,082	-0,346	0,413	0,000
	Mull.	-0,009	-0,137	-0,114	0,259	-0,001
	Ciosl.	0,935	-0,569	-0,663	0,297	0,000
	P.E.	0,211	-0,223	-0,449	0,461	0,000
MP2	Mull.	-0,099	-0,039	-0,090	0,228	0,000
	Ciosl.	0,591	-0,204	-0,643	0,255	-0,001
	P.E.	0,122	-0,139	-0,382	0,399	0,000

Tabela 3.X. Cargas Atômicas. Base STO-3G (s-trans-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,049	-0,022	-0,383	0,357	0,001
	Mull.	0,095	-0,091	-0,217	0,213	0,000
	Ciosl.	0,347	-0,200	-0,311	0,164	0,000
	P.E.	0,029	-0,070	-0,196	0,236	-0,001
MP2	Mull.	0,056	-0,058	-0,178	0,179	-0,001
	Ciosl.	0,296	-0,074	-0,321	0,100	0,001
	P.E.	-0,014	-0,030	-0,168	0,211	-0,001

Tabela 3.XI. Cargas Atômicas. Base 4-31G (s-trans-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,391	-0,312	-0,571	0,492	0,000
	Mull.	0,418	-0,287	-0,569	0,438	0,000
	Ciosl.	0,808	-0,462	-0,718	0,372	0,000
	P.E.	0,181	-0,165	-0,417	0,401	0,000
MP2	Mull.	0,310	-0,177	-0,515	0,382	0,000
	Ciosl.	0,729	-0,266	-0,726	0,263	0,000
	P.E.	0,129	-0,052	-0,437	0,361	0,001

Tabela 3.XII. Cargas Atômicas. Base6-31G (s-trans-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,372	-0,315	-0,550	0,493	0,000
	Mull.	0,420	-0,288	-0,574	0,441	-0,001
	Ciosl.	0,823	-0,473	-0,727	0,378	0,001
	P.E.	0,179	-0,172	-0,412	0,405	0,000
MP2	Mull.	0,309	-0,174	-0,522	0,387	0,000
	Ciosl.	0,735	-0,265	-0,739	0,269	0,000
	P.E.	0,127	-0,055	-0,438	0,366	0,000

Tabela 3.XIII. Cargas Atômicas. Base 6-31G(d,p) (s-trans-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,310	-0,313	-0,417	0,420	0,000
	Mull.	0,373	-0,284	-0,454	0,365	0,000
	Ciosl.	0,857	-0,508	-0,700	0,351	0,000
	P.E.	0,099	-0,139	-0,336	0,376	0,000
MP2	Mull.	0,265	-0,194	-0,413	0,342	0,000
	Ciosl.	0,731	-0,335	-0,687	0,290	-0,001
	P.E.	0,041	-0,066	-0,321	0,346	0,000

Tabela 3.XIV. Cargas Atômicas. Base D95 (s-trans-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	0,227	-0,210	-0,500	0,483	0,000
	Mull.	0,292	-0,205	-0,510	0,423	0,000
	Ciosl.	0,850	-0,489	-0,738	0,377	0,000
	P.E.	0,193	-0,186	-0,414	0,407	0,000
MP2	Mull.	0,227	-0,101	-0,500	0,375	0,001
	Ciosl.	0,758	-0,253	-0,777	0,272	0,000
	P.E.	0,149	-0,065	-0,460	0,376	0,000

Tabela 3.XV. Cargas Atômicas. Base 6-311++G(d,p) (s-trans-H-O2-N=O1). Unidades em elétrons.

Nível	Modelo	N	O1	O2	H	SOMA
RHF	Eq. 22	-0,041	0,012	-0,398	0,427	0,000
	Mull.	-0,065	-0,059	-0,146	0,270	0,000
	Ciosl.	0,917	-0,541	-0,729	0,353	0,000
	P.E.	0,116	-0,148	-0,343	0,375	0,000
MP2	Mull.	-0,142	0,027	-0,132	0,247	0,000
	Ciosl.	0,836	-0,375	-0,754	0,293	0,000
	P.E.	0,058	-0,061	-0,345	0,348	0,000

Em função do elevado número de resultados um tratamento estatístico torna-se extremamente conveniente. Para se avaliar as similaridades entre os modelos de carga e a estabilidade desses modelos frente a variação do conjunto de base, utilizaram-se, respectivamente, as médias aritméticas simples ( $Q_M$ ) e as estimativas de desvio-padrão ( $s$ ) dos resultados de carga, para as diferentes bases, conforme mostram as Eqs.24 e 25. [51]

$$Q_M = 1/N \sum_{bases} [Q_{base}] \quad (24)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{bases} [Q_{base} - Q_M]^2}{N - 1}} \quad (25)$$

Um outro critério estatístico empregado na avaliação das similaridades entre os modelos de carga é o cálculo das distâncias euclidianas ( $d_{ij}$ ), entre os modelos de carga, através da Eq.26. [52]

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^N [X_{ik} - X_{jk}]^2} \quad (26)$$

onde  $x_{ik}$  e  $x_{jk}$  representam as variáveis  $k$  calculadas através dos modelos  $i$  e  $j$ , respectivamente.

As Figs.3.2. e 3.3., mostram os resultados de carga média (Eq.24) e as Figs.3.4. e 3.5. mostram os resultados de estimativa do desvio-padrão (Eq.25) para os resultados das Tabs.3.IV a 3.XV.

A primeira observação que se faz nestes resultados de média e de estimativa do desvio-padrão é sua dependência com o átomo considerado. Apesar disso, algumas tendências são bem visíveis. Eles se mantêm relativamente estáveis para o átomo de Hidrogênio, em qualquer um dos modelos, a nível HF e pós HF (MP2).

O modelo de cargas enfocado neste trabalho, representa uma correção para as cargas de Mulliken, como mostram as Eqs.21 e 22. Na Fig.3.2., vê-se que, em geral, entre as cargas médias do novo modelo e as de Mulliken, são as do novo modelo as que mais se aproximam das cargas RHF/P.E., as quais são otimizadas para reproduzir o potencial eletrostático molecular. Neste sentido, a correção embutida na Eq.22, caminhou na direção apropriada para possibilitar o cálculo do potencial eletrostático através da expressão clássica (Eq.7). Na Fig.3.3., observa-se que o mesmo é verdade para as cargas nos átomos N e O1, mas não para as cargas em O2 e H.

Figura 3.2. Carga Atômica Média (s-cis-H-O2-N=O1).

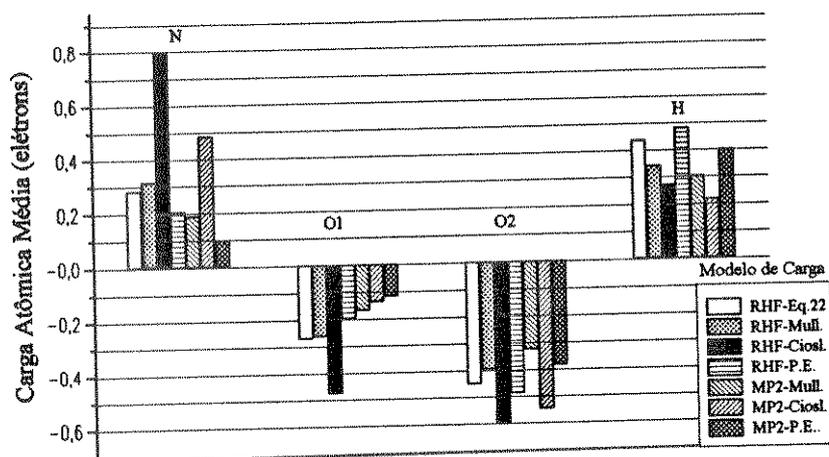


Figura 3.3. Carga Atômica Média (s-trans-H-O2-N=O1).

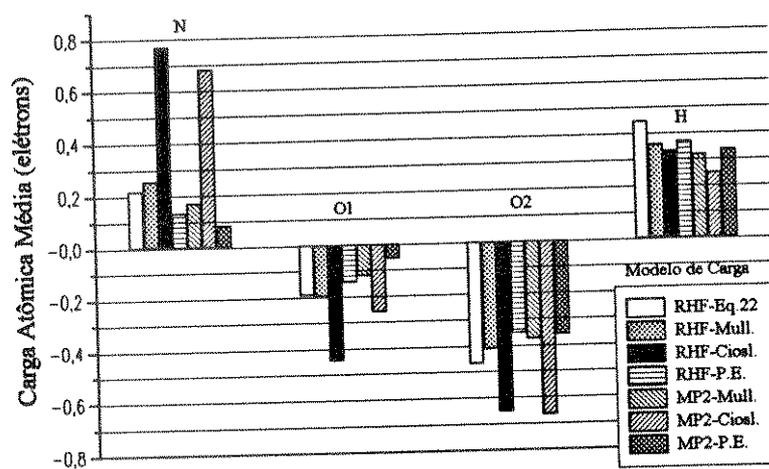


Figura 3.4. Estimativa do Desvio-Padrão (s-cis-H-O2-N=O1).

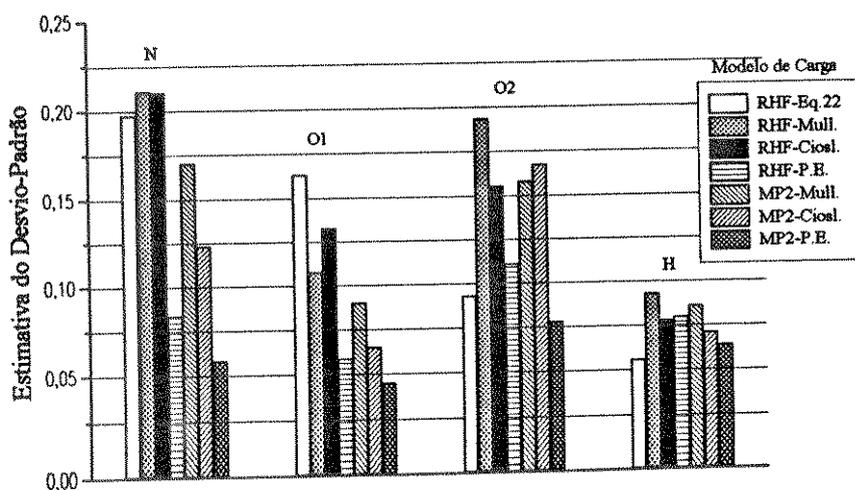
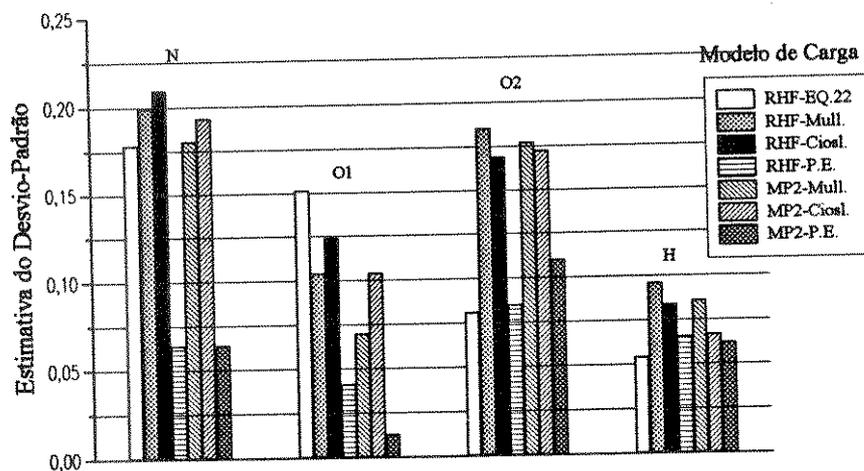


Figura 3.5. Estimativa do Desvio-Padrão (s-trans-H-O2-N=O1).



As cargas médias para o modelo de Cioslowski, apresentaram-se extremamente altas e discrepantes do conjunto, exceção feita para as cargas sobre o átomo de hidrogênio. Como já foi dito na introdução deste trabalho, a diferença entre o novo modelo e o de Cioslowski está na retirada de contribuições de fluxo de carga do TPA. Há, portanto, indícios de que os fluxos de carga são os responsáveis por estas distorções nos resultados obtidos. Percebeu-se a necessidade de correlação eletrônica (no caso, MP2) para fazer as cargas de Cioslowski abaixarem de valor e aproximarem-se do grupo.

Em geral, as cargas de Mulliken necessitaram de correlação MP2, para se aproximar das cargas RHF-P.E. Tendo em vista que o novo modelo corrigiu as cargas de Mulliken, permitindo que as cargas atômicas melhor descrevessem o potencial eletrostático molecular, é provável que um cálculo MP2, com o novo modelo venha a dar resultados bem mais satisfatórios que a nível RHF.

As Figs.3.4. e 3.5. mostram que, em geral, os maiores desvios são apresentados pelos modelos de Mulliken e de Cioslowski. O modelo do potencial eletrostático apresentou desvios bem baixos. Já o novo modelo, apresentou desvios menores que os exibidos por Mulliken e de Cioslowski, exceção feita para as cargas sobre O1. Em alguns casos (O2 e H), o novo modelo exibiu desvios menores até do que os do modelo do potencial eletrostático. Observa-se, também, que a inclusão de correlação MP2 tende a diminuir os valores dos desvios. Supõe-se, então, que cálculos MP2 com o novo modelo, poderão apresentar desvios menores que os obtidos no nível RHF.

As distâncias euclidianas entres os modelos a nível RHF, para as seis bases utilizadas, são apresentadas nas Tabs.3.XVI. a 3.XXI. Para o nível MP2, as distâncias euclidianas encontram-se nas Tabs.3.XXII. a 3.XXVII.

Observa-se nas Tabs.3.XVI. a 3.XXI. que o novo modelo de cargas apresentou, em geral, uma menor distância euclidiana com o modelo do potencial eletrostático do que apresentaram os modelos de Mulliken e de Cioslowski. Também se observa que o novo modelo apresentou uma menor distância com o modelo de Mulliken do que com o modelo de Cioslowski. Esses resultados indicam, claramente, que o novo modelo de cargas corrigiu as cargas de Mulliken e apresentou-se mais adequado que o modelo de Cioslowski na descrição do potencial eletrostático molecular.

Os cálculos MP2 reduziram, com poucas exceções, as distâncias euclidianas entre os modelos de Mulliken e de Cioslowski com o modelo do potencial eletrostático. Estes resultados sugerem mais uma vez que, efeitos de correlação eletrônica podem melhorar a descrição das cargas calculadas pela Eq.22.

Tabela 3.XVI. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível RHF. (s-cis-HONO).

Base	STO-3G			4-31G		
	Eq.22	Mull.	Ciosl.	Eq.22	Mull.	Ciosl.
Modelo	0,236	0,000	0,294	0,081	0,000	0,418
Mull.	0,236	0,000	0,294	0,081	0,000	0,418
Ciosl.	0,425	0,294	0,000	0,442	0,418	0,000
P.E.	0,067	0,198	0,422	0,285	0,292	0,700

Tabela 3.XVII. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível RHF. (s-cis-HONO).

Base	6-31G			6-31G(d,p)		
	Eq.22	Mull.	Ciosl.	Eq.22	Mull.	Ciosl.
Modelo	0,090	0,000	0,433	0,109	0,000	0,503
Mull.	0,090	0,000	0,433	0,109	0,000	0,503
Ciosl.	0,472	0,433	0,000	0,567	0,503	0,000
P.E.	0,280	0,294	0,717	0,260	0,294	0,782

Tabela 3.XVIII. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível RHF. (s-cis-HONO).

Base	D95			6-311++G(d,p)		
	Eq.22	Mull.	Ciosl.	Eq.22	Mull.	Ciosl.
Modelo	0,097	0,000	0,636	0,284	0,000	1,175
Mull.	0,097	0,000	0,636	0,284	0,000	1,175
Ciosl.	0,695	0,636	0,000	1,094	1,175	0,000
P.E.	0,130	0,197	0,744	0,267	0,457	0,847

Tabela 3.XIX. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível RHF. (s-trans-HONO).

Base	STO-3G			4-31G		
	Eq.22	Mull.	Ciosl.	Eq.22	Mull.	Ciosl.
Modelo	0,235	0,000	0,294	0,065	0,000	0,457
Mull.	0,235	0,000	0,294	0,065	0,000	0,457
Ciosl.	0,404	0,294	0,000	0,482	0,457	0,000
P.E.	0,229	0,076	0,369	0,313	0,309	0,757

Tabela 3.XX. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível RHF. (s-trans-HONO).

Base	6-31G			6-31G(d,p)		
	Eq.22	Mull.	Ciosl.	Eq.22	Mull.	Ciosl.
Modelo	0,079	0,000	0,473	0,096	0,000	0,587
Mull.	0,079	0,000	0,473	0,096	0,000	0,587
Ciosl.	0,522	0,473	0,000	0,650	0,587	0,000
P.E.	0,291	0,315	0,778	0,289	0,332	0,918

Tabela 3.XXI. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível RHF. (s-trans-HONO).

Base	D95			6-311++G(d,p)		
	Eq.22	Mull.	Ciosl.	Eq.22	Mull.	Ciosl.
Modelo	0,089	0,000	0,667	0,306	0,000	1,242
Mull.	0,089	0,000	0,667	0,306	0,000	1,242
Ciosl.	0,727	0,667	0,000	1,157	1,242	0,000
P.E.	0,144	0,147	0,793	0,237	0,301	0,972

Tabela 3.XXII. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível MP2. (s-cis-HONO).

Base	STO-3G		4-31G	
Modelo	Mull.	Ciosl.	Mull.	Ciosl.
Mull.	0,000	0,213	0,000	0,284
Ciosl.	0,213	0,000	0,284	0,000
P.E.	0,173	0,339	0,228	0,446

Tabela 3.XXIII. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível MP2. (s-cis-HONO).

Base	6-31G		6-31G(d,p)	
Modelo	Mull.	Ciosl.	Mull.	Ciosl.
Mull.	0,000	0,290	0,000	0,319
Ciosl.	0,290	0,000	0,319	0,000
P.E.	0,237	0,460	0,227	0,506

Tabela 3.XXIV. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível MP2. (s-cis-HONO).

Base	D95		6-311++G(d,p)	
Modelo	Mull.	Ciosl.	Mull.	Ciosl.
Mull.	0,000	0,409	0,000	0,900
Ciosl.	0,409	0,000	0,900	0,000
P.E.	0,156	0,501	0,416	0,560

Tabela 3.XXV. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível MP2. (s-trans-HONO).

Base	STO-3G		4-31G	
Modelo	Mull.	Ciosl.	Mull.	Ciosl.
Mull.	0,000	0,291	0,000	0,492
Ciosl.	0,291	0,000	0,492	0,000
P.E.	0,083	0,366	0,234	0,706

Tabela 3.XXVI. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível MP2. (s-trans-HONO).

Base	6-31G		6-31G(d,p)	
Modelo	Mull.	Ciosl.	Mull.	Ciosl.
Mull.	0,000	0,501	0,000	0,561
Ciosl.	0,501	0,000	0,561	0,000
P.E.	0,234	0,717	0,274	0,828

Tabela 3.XXVII. Distâncias Euclidianas entre Modelos. Nível MP2. (s-trans-HONO).

Base	D95		6-311++G(d,p)	
Modelo	Mull.	Ciosl.	Mull.	Ciosl.
Mull.	0,000	0,626	0,000	1,228
Ciosl.	0,626	0,000	1,228	0,000
P.E.	0,095	0,719	0,321	0,935

Conclui-se esta seção, chamando a atenção para o fato de que, apesar dos resultados estatísticos serem dependentes do átomo considerado, o novo modelo de cargas apresentou, para os dois rotâmeros do ácido nitroso, pontos positivos e, em alguns casos, superou os demais modelos.

Como neste trabalho foram feitos cálculos de cargas através do novo modelo a nível Hartee-Fock, salienta-se a importância de se incluir a correlação eletrônica, em estudos futuros, a fim de se verificar quais resultados poderão ser significativamente alterados.

No presente caso, a retirada dos termos de fluxo de carga dos tensores polares atômicos mostrou que pode melhorar a qualidade das cargas, em relação ao modelo de Cioslowski. A função do novo modelo, de corrigir as cargas de Mulliken, mostrou-se eficaz. A proximidade das cargas obtidas pela Eq.22, com as cargas obtidas pelo método do potencial eletrostático mostrou que, o novo modelo possui, para o ácido nitroso, as características recomendadas para um bom modelo de cargas (seção 1.2), tanto no sentido de ser relativamente estável como o conjunto de base, quanto no sentido de apresentar tendência de reproduzir o potencial eletrostático molecular, o qual é uma grandeza física bem determinada. Este é um dos méritos desse novo modelo de cargas, pois, com poucas exceções, esta tendência na reprodução do potencial eletrostático surgiu naturalmente de considerações fundamentais da teoria, não se tratando de um processo de aproximação por mínimos quadrados.

### 3.4. Cálculo do Momento de Dipolo Elétrico Molecular no HONO

Um aspecto interessante que pode ser especulado em relação às cargas atômicas é a sua potencialidade no sentido de permitir o cálculo do momento dipolar de uma molécula (seção 1.2). O cálculo do vetor momento de dipolo elétrico molecular  $\mathbf{p}=(p_x, p_y, p_z)$  pode ser efetuado através da Eq.27

$$\mathbf{p}=\sum_i[q_i\mathbf{R}_i] \quad (27)$$

onde o somatório é feito para todos os átomos da molécula;  $q_i$  é a carga de cada átomo;  $\mathbf{R}_i=(X_i, Y_i, Z_i)$  é o vetor das coordenadas cartesianas, de equilíbrio, de cada átomo da molécula. O módulo, ou norma euclídeana de  $\mathbf{p}$  é definido pela Eq.28.

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2} \quad (28)$$

Os valores de  $\mathbf{R}_i$ , para o s-cis- e para o s-trans-HONO, otimizados, utilizando-se o conjunto de base 6-31G(d,p), aos níveis RHF e MP2, são dados nas Tabs.3.XXVIII. a 3.XXXI. A escolha desta função de base específica para esta aplicação reflete a sua maior popularidade na literatura, mas sobretudo pelo fato dos resultados das cargas calculadas com esta base estarem, em geral, próximos do valor médio das cargas calculadas com as diferentes bases empregadas neste trabalho como pode ser observados nas Figs.3.2 a 3.5.

Os valores das componentes cartesianas e do módulo do vetor momento de dipolo elétrico molecular, calculados pelos quatro modelos de carga, aos níveis RHF e MP2, estão dispostos nas Tabs.3.XXXII. e 3.XXXIII, juntamente com o valores esperados dos respectivos operadores quânticos e com os valores experimentais [53]. As cargas atômicas utilizadas são aquelas que se encontram nas Tabs.3.IV a 3.XV calculadas com a base 6-31G(d,p).

A nível Hartree-Fock, o valor esperado para a magnitude do operador de momento de dipolo elétrico molecular no s-cis-HONO mostrou-se bastante próximo do valor experimental. No sentido de facilitar a comparação entre os resultados e considerando que a situação ideal é a de que o momento de dipolo calculado através das Eqs.27 e 28 aproximem-se do valor esperado dessa propriedade calculada no mesmo nível em que as cargas foram obtidas, utilizaram-se os valores esperados calculados a nível RHF como ponto de referência. Em outras palavras, as Figs.3.6 e 3.7 foram obtidas como diferenças dos valores calculados, do momento de dipolo, pelas Eqs.27 e 28 em relação aos valores obtidos a nível RHF do momento dipolar esperado. desta forma, quanto mais próximo de zero estiver o valor relativo do momento dipolar, maior será a semelhança entre os valores calculados classicamente (Eqs.27 e 28) e os valores quânticos.

Tabela 3.XXVIII. Coordenadas Cartesianas para os átomos do *s-cis*-H-O2-N=O1 (Bohr).RHF/6-31G(d,p).

Núcleo	X	Y	Z
N	0,000000	0,998144	0,000000
O1	2,001466	0,097610	0,000000
O2	-1,861432	-0,680200	0,000000
H	-1,001236	-2,326302	0,000000

Tabela 3.XXIX. Coordenadas Cartesianas para os átomos do *s-cis*-H-O2-N=O1 (Bohr). MP2/6-31G(d,p).

Núcleo	X	Y	Z
N	0,000000	1,167819	0,000000
O1	2,139650	-0,058338	0,000000
O2	-2,017202	-0,672669	0,000000
H	-0,979587	-2,326673	0,000000

Tabela 3.XXX. Coordenadas Cartesianas para os átomos do *s-trans*-H-O2-N=O1 (Bohr).RHF/6-31G(d,p).

Núcleo	X	Y	Z
N	0,000000	0,931403	0,000000
O1	-2,059732	0,219095	0,000000
O2	1,650550	-1,002919	0,000000
H	3,273462	-0,249232	0,000000

Tabela 3.XXXI. Coordenadas Cartesianas para os átomos do *s-trans*-H-O2-N=O1 (Bohr).MP2/6-31G(d,p).

Núcleo	X	Y	Z
N	0,000000	0,977227	0,000000
O1	-2,115893	0,277111	0,000000
O2	1,700310	-1,099942	0,000000
H	3,324662	-0,257950	0,000000

Tabela 3.XXXII. Momento de Dipolo Molecular e Componentes, para o s-cis-HONO. (Bohr×elétron).  
Base 6-31G(d,p).

Nível	Modelo	P <sub>x</sub>	P <sub>y</sub>	P <sub>z</sub>	P
RHF	Eq.22	-0,4869	-0,3470	0,0000	0,5979
	Mull.	-0,6121	-0,1854	0,0000	0,6396
	Ciosl.	-0,6135	0,4543	0,0000	0,7634
	P.E.	-0,9015	-0,7408	0,0000	1,1668
	Valor Esperado	-0,1213	-0,6216	0,0000	0,6333
MP2	Mull.	-0,7065	-0,2558	0,0000	0,7514
	Ciosl.	-1,1506	0,1859	0,0000	1,1655
	P.E.	-0,8631	-0,6566	0,0000	1,0845
	Valor Esperado	-0,1174	-0,4857	0,0000	0,4997
	Valor Experimental*	-----	-----	-----	0,559

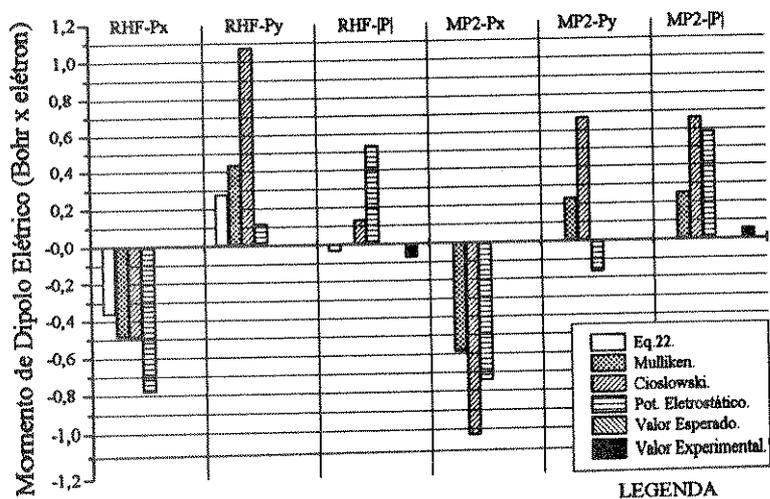
\*Ref.[53].

Tabela 3.XXXIII. Momento de Dipolo Molecular e Componentes, para o s-trans-HONO.(Bohr×elétron).  
Base 6-31G(d,p).

Nível	Modelo	P <sub>x</sub>	P <sub>y</sub>	P <sub>z</sub>	P
RHF	Eq.22	1,7171	0,4066	0,0000	1,7646
	Mull.	1,6612	0,4418	0,0000	1,7189
	Ciosl.	1,7523	1,0668	0,0000	2,0515
	P.E.	1,6935	0,0643	0,0000	1,6947
	Valor Esperado	0,9907	0,2817	0,0000	1,0300
MP2	Mull.	1,6810	0,2697	0,0000	1,7025
	Ciosl.	1,8482	0,8177	0,0000	2,0210
	P.E.	1,7173	-0,0655	0,0000	1,7185
	Valor Esperado	0,8933	0,3896	0,0000	0,9746
	Valor Experimental*	-----	-----	-----	0,732

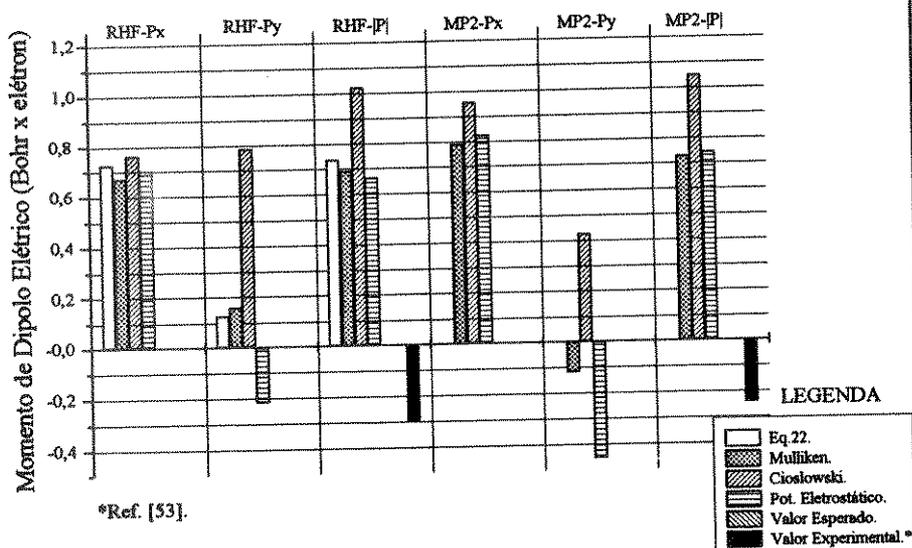
\*Ref.[53].

Figura 3.6. Valores Relativos ao Esperado para o Momento de Dipolo Eléctrico Molecular (s-cis-HONO).



\*Ref. [53].

Figura 3.7. Valores Relativos ao Esperado do Momento de Dipolo Eléctrico Molecular (s-trans-HONO).



\*Ref. [53].

Para o cis-HONO, a Fig.3.6. mostra que o modelo de cargas da Eq.22 fornece uma magnitude do momento de dipolo extremamente próxima do valor esperado a nível RHF. Excluindo o modelo do potencial eletrostático, todos os outros estimam bem o valor esperado de  $|\mathbf{P}|$  a nível RHF. Nota-se que a nível MP2 as estimativas de  $|\mathbf{P}|$  ficam piores, tanto em relação ao resultado Hartree-Fock quanto ao valor experimental. A Fig.3.7. mostra que para o s-trans-HONO, nenhum dos quatro modelos reproduz bem o momento dipolar esperado a nível RHF ou MP2 sendo que o novo modelo apresenta uma tendência semelhante aos modelos de Mulliken e do potencial eletrostático, quanto ao valor da magnitude do momento de dipolo e supera o modelo de Cioslowski quanto a proximidade com o valor esperado a nível RHF. Entretanto, no caso do s-trans-HONO, os valores esperados do momento dipolar calculados tanto a nível RHF, quanto a nível MP2, apresentam uma magnitude consideravelmente diferente do valor experimental, o que sugere que a distribuição eletrônica para esta forma não está sendo bem representada nestas condições de cálculo.

É interessante notar que para os dois rotâmeros do ácido nitroso o modelo de cargas do potencial eletrostático apresentou valores da norma do momento de dipolo, bastante discrepantes dos valores esperados, tanto a nível RHF, quanto a nível MP2. Isto se deve ao fato de que, a otimização de cargas, para reproduzir o potencial eletrostático, não garante a reprodução do momento de dipolo. Para que esta última grandeza fosse melhor reproduzida, esta condição deveria ser adicionada. Mas, isto possivelmente acarretaria em uma diminuição da qualidade do potencial eletrostático, pois, matematicamente, ter-se-ia um compromisso entre diferentes condições sendo que se procura a melhor maneira de se atender a todas elas. Mesmo com correlação MP2, o modelo do potencial eletrostático não conseguiu melhorar muito no valor da norma do momento de dipolo. Estes resultados apresentam-se como uma vantagem do novo modelo, sobre o modelo do potencial eletrostático.

No caso das componentes cartesianas, a Figura 3.6. mostra que os valores calculados com o novo modelo também apresentam maior proximidade com as componentes calculadas a nível RHF do que apresentam os resultados calculados com os modelos de Mulliken e de Cioslowski. A Figura 3.7. mostra que o novo modelo é equivalente aos outros três na estimativa de RHF- $P_x$ . É também o mais próximo do valor esperado no caso RHF- $P_y$  (comparável ao modelo do potencial eletrostático).

Pode-se ver, nesta seção, que o novo modelo pode corrigir cargas de Mulliken, fazendo com que elas descrevam melhor o momento de dipolo elétrico molecular. Isto ocorre, para o s-cis-HONO, no caso da magnitude e das componentes e, para o s-trans-HONO, no caso da componente  $P_y$ .

### 3.5. Redistribuição das Cargas por Rotação Interna do HONO

Um aspecto interessante a ser explorado para melhor compreender a natureza da estabilidade dos rotâmeros, s-cis e s-trans, do ácido nitroso é o de analisar o comportamento da distribuição de cargas nas geometrias de equilíbrio e durante o processo de interconversão de uma forma para a outra. Porém, os modelos desenvolvidos, baseados em tensores polares atômicos possuem sentido físico apenas nas geometrias de equilíbrio. Embora seja possível, matematicamente, especular-se a variação das cargas atômicas fora do equilíbrio, procurou-se preservar o sentido correto dos tensores polares atômicos e utilizou-se do modelo de Mulliken para avaliar a alteração das cargas nos átomos e ligações químicas, durante o processo de rotação. Com isso, associou-se o comportamento das cargas obtidas pela Eq.22, para os átomos dos dois rotâmeros, com as populações calculadas através do modelo de Mulliken.

Foram calculadas as populações de Mulliken sobre os átomos ( $n_A$ ) e ligações químicas ( $n_{A-B}$ ) entre os átomos pertencentes à molécula de ácido nitroso (HONO), nos ângulos torsionais H-O2-N=O1 de 0° (s-cis-HONO), 30°, 60°, 90°, 120°, 150° e 180° (s-trans-HONO), através das Eqs.29 e 30 (segundo a notação usada na seção 1.2).

$$n_A = \sum_{r \in A} [n_r] + \sum_{r \in A} \sum_{s \in A} [n_{r-s}] \quad (29)$$

$$n_{A-B} = \sum_{r \in A} \sum_{s \in B} [n_{r-s}] \quad (30)$$

As geometrias foram otimizadas em cada ângulo de torção. Os resultados são apresentados na Tab.3.XXXIV. Os cálculos foram feitos a nível RHF com função de base 6-31G(d,p).

Tabela 3.XXXIV. Populações de Mulliken versus ângulo torsional H-O2-N=O1 ( $\tau$ ).  
Cálculos RHF/6-31G(d,p). Unidades em elétrons.

$\tau(^{\circ})$	H	O2	N	O1	H-O2	O2-N	N=O1	O1...H
0	0,369	8,171	6,134	8,104	0,278	0,113	0,330	0,020
30	0,364	8,192	6,161	8,086	0,281	0,101	0,326	0,014
60	0,354	8,231	6,214	8,048	0,288	0,084	0,315	0,006
90	0,348	8,246	6,249	8,020	0,294	0,079	0,312	0,003
120	0,347	8,225	6,243	8,015	0,299	0,083	0,325	0,004
150	0,344	8,187	6,218	8,031	0,304	0,089	0,342	0,006
180	0,342	8,168	6,206	8,042	0,307	0,092	0,349	0,006

As Figs.3.8. e 3.9. mostram as curvas de variação das populações em função do ângulo torsional, em relação à forma s-cis, ou seja, ângulo torsional de  $0^\circ$ , as quais foram obtidas a partir dos dados da Tab.3XXXIV.

Uma análise do comportamento dos resultados, visualizados nas Figuras 3.8. e 3.9., pode ser feita em termos do modelo da repulsão eletrônica dos pares eletrônicos da *camada de valência* [54-56].

Pela *teoria da ligação de valência* (TLV), as ligações químicas em uma molécula são formadas pelo recobrimento entre os orbitais atômicos da camada de valência de dois átomos, resultando em um *par eletrônico ligante*. Os pares de elétrons dos orbitais atômicos da camada de valência que não participam de ligações químicas são chamados *pares isolados*. Os elétrons das camadas internas não participam das ligações químicas e não influenciam na análise que agora será feita. Esta teoria propõe que alguns orbitais de um mesmo átomo podem se combinar de modo a formar orbitais atômicos *híbridos*.

O modelo da repulsão eletrônica dos pares eletrônicos da camada de valência estabelece que a repulsão eletrônica entre pares isolados ( $P^i-P^i$ ) é mais intensa que a repulsão eletrônica entre par isolado e par ligante ( $P^i-P^l$ ). E estabelece que a repulsão entre pares ligantes ( $P^l-P^l$ ) é a menor das três repulsões possíveis:  $(P^l-P^l) < (P^i-P^l) < (P^i-P^i)$ .

O ácido nitroso (HONO) possui 24 elétrons, sendo que 6 deles estão nas *camadas internas* e 18 são de valência. Pela TLV, os orbitais dos átomos do ácido nitroso (H-O2-N=O1) sofrem hibridização, exceto os das camadas internas e o orbital 1s do hidrogênio. Vamos supor que a molécula esteja no plano e as coordenadas no eixo z sejam iguais a zero (s-cis- ou s-trans-HONO). O átomo O2 sofre hibridização  $sp^3$  e possui dois pares isolados, cada um em um orbital  $sp^3$ , que estão, um acima e o outro, abaixo do plano da molécula. Os átomos N e O1 sofrem hibridizações  $sp^2$ . O N possui um par isolado em um orbital  $sp^2$  e o O1, possui dois pares isolados, cada um em um orbital  $sp^2$ . Os pares isolados do N e do O1 estão no plano da molécula. A ligação química H-O2 forma-se pelo recobrimento entre os orbitais 1s, do H e  $sp^3$ , do O2. A ligação O2-N é estabelecida pelo entrosamento frontal entre os orbitais  $sp^3$ , do O2 e  $sp^2$ , do N. A ligação dupla N=O1 é constituída por dois sistemas de ligação: (1) *sistema  $\sigma$*  similar às outras ligações no HONO, é formado pelo recobrimento frontal entre os orbitais  $sp^2$  dos átomos N e O1; (2) *sistema  $\pi$*  formado pelo entrosamento lateral entre os orbitais  $2p_z$  dos átomos N e O1, situa-se acima e abaixo do plano da molécula.

Figura 3.8. Populações nos Átomos (H-O2-N=O1).

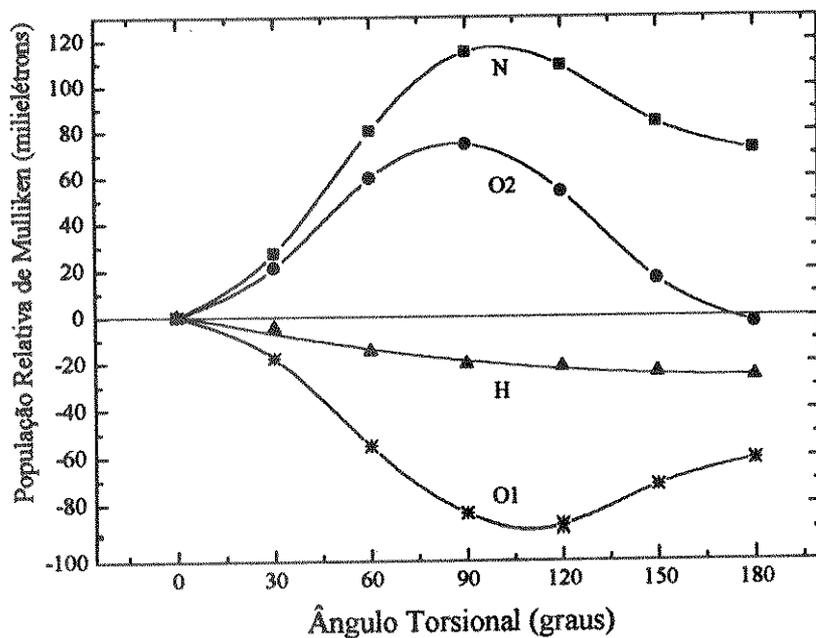
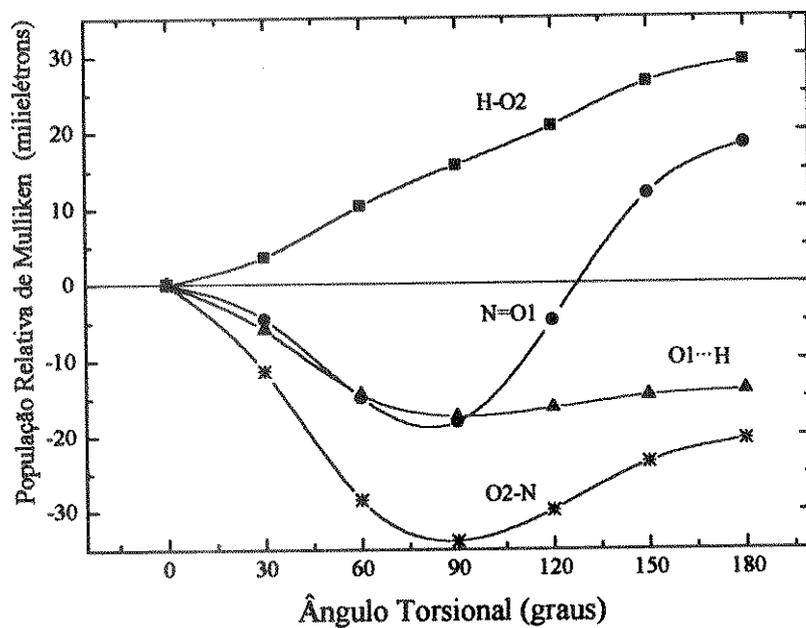


Figura 3.9. Populações Interatômicas (H-O2-N=O1).



Com essas considerações feitas, passa-se à análise dos resultados da variação das populações de Mulliken com o ângulo torsional  $\text{H-O2-N=O1}$ . A análise será dividida em duas partes, considerando-se os resultados nos ângulos torsionais: (1) de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  e (2) de  $90^\circ$  a  $180^\circ$ .

A primeira parte da análise pode ser feita da seguinte maneira: Quando se varia o ângulo torsional  $\text{H-O2-N=O1}$ , de  $90^\circ$  para  $0^\circ$ , a repulsão entre os elétrons da ligação  $\text{H-O2}$  e da ligação  $\text{N=O1}$  aumenta, porque ficam mais próximos (lembrando que, no modelo de Coulomb, as forças elétricas são inversamente proporcionais ao quadrado da distância que separa duas cargas pontuais). Uma evidência experimental dessa repulsão está contida na Tab.3.III., da seção 3.1: os ângulos de ligação  $\text{H-O-N}$  e  $\text{O-N-O}$  são maiores no *s-cis*-HONO do que no *s-trans*-HONO e isto se deve ao fato de que, no *s-cis*-HONO, as ligações  $\text{H-O2}$  e  $\text{N=O1}$  estão mais próximas.

Como consequência dessa repulsão, a população eletrônica da ligação  $\text{H-O2}$  migra para o átomo de  $\text{H}$ . Da mesma forma, seria de se esperar, apenas com essa consideração, que uma população eletrônica da ligação  $\text{N=O1}$  migrasse para o átomo  $\text{O1}$ , como sugere a Fig.3.8. Porém, vê-se claramente, na Fig.3.9., que a população na ligação  $\text{N=O1}$  também aumenta, ao contrário do que seria esperado pela consideração exposta acima. Não se deve esquecer que, passando de  $90^\circ$  para  $0^\circ$ , aumenta-se a proximidade do par isolado do  $\text{N}$ , com os dois pares isolados do  $\text{O2}$  e que, a repulsão entre pares isolados é maior que a repulsão entre um par isolado e um par ligante. A repulsão entre os pares isolados do  $\text{N}$  e do  $\text{O2}$  faz com que uma população eletrônica saia do  $\text{N}$  e se distribua, *provavelmente* entre as ligações  $\text{O2-N}$  e  $\text{N=O1}$ . Uma certa população de elétrons sai do átomo  $\text{O2}$ , por essa mesma razão e,  *muito provavelmente*, ela migra *apenas* para a ligação  $\text{O2-N}$ , visto que a população na ligação  $\text{H-O2}$  (para onde essa população também poderia ir, por questão de proximidade) diminui, como se vê na Figura 3.9.

Passa-se agora, a análise da região, de  $90^\circ$  para  $180^\circ$ . Quando o ângulo torsional da molécula (HONO) passa de  $90^\circ$  para  $180^\circ$ , aumenta-se a proximidade entre o par isolado do  $\text{N}$  e o par da ligação  $\text{H-O2}$ , o que aumenta a repulsão eletrônica entre eles. Isso pode explicar a diminuição na população do  $\text{N}$ , como se vê na Fig.3.8. Essa população migra para a ligação  $\text{N=O1}$ , como pode ser visto na Fig.3.9. A passagem de  $90^\circ$  para  $180^\circ$ , também aumenta a proximidade dos pares isolados do  $\text{O2}$  com os pares da ligação  $\text{N=O1}$ , aumentando a repulsão eletrônica entre eles. Essa repulsão deve ser mais intensa que a existente entre o par isolado do  $\text{N}$  e o par ligante  $\text{H-O2}$ , pois um número maior de elétrons está envolvido (dois pares isolados no  $\text{O2}$  e ligação dupla  $\text{N=O1}$ ). Essa repulsão pode explicar a diminuição na população do  $\text{O2}$ , que, *provavelmente* se distribui entre as ligações  $\text{O2-N}$  e  $\text{H-O2}$ , as quais aumentam, como se vê na Figura 3.9. O aumento na população do  $\text{O1}$  também pode ser explicado por essa mesma razão, sugerindo que uma população da ligação  $\text{N=O1}$  deva migrar para o  $\text{O1}$ , para minimizar a referida repulsão eletrônica.

A propósito, a barreira de rotação no HONO (seção 3.1) deve realmente ocorrer no ângulo torsional em torno de  $80^\circ$ , pois é em torno deste ângulo que ocorre a máxima

aproximação entre o par isolado do N e um dos pares isolados do O2, o que faz com que a repulsão eletrônica entre eles seja a máxima possível.

As cargas atômicas obtidas com o novo modelo devem refletir esses efeitos de repulsão de pares eletrônicos no HONO, para justificar tanto os modelos de carga, quanto o próprio modelo da repulsão dos pares da camada de valência.

Tomando-se os resultados de cargas atômicas, calculadas pela Eq.22, presentes na seção 3.2, observa-se que, para o átomo de hidrogênio, as cargas possuem um valor positivo maior para o rotâmero s-trans-HONO. Isto significa que, passando-se da forma s-cis, para a forma s-trans, os elétrons "abandonam" o átomo de hidrogênio e, portanto, migram para algum outro ponto da molécula.

Os dados experimentais, mostrados na seção 3.1, indicam que a ligação H-O2 é mais forte no rotâmero s-trans-HONO, do que no s-cis-HONO, pois as frequências de absorção, no infravermelho, do estiramento O-H e as respectivas constantes de força (calculadas), das Tabelas 3.I. e 3.II., são maiores para o s-trans-HONO. Também, a Tabela 3.III. mostra que o comprimento experimental da ligação O-H é menor para o rotâmero s-trans-HONO, o que indica que a ligação O-H é mais forte nesse rotâmero. O comprimento de ligação O-H, calculado a nível Hartree-Fock, utilizando o conjunto de base 6-31G(d,p), para o s-cis-HONO é de 0,9553Å e para o s-trans-HONO é de 0,9469Å, o que concorda com os resultados experimentais. Em uma ligação mais forte, uma população maior de elétrons está participando. Conclui-se, então, que os elétrons que saíram do átomo de hidrogênio, quando se passa do s-cis-HONO para o s-trans-HONO, devam migrar para a ligação O-H. Esta suposição concorda com dados experimentais e com a análise que foi feita, em termos da teoria da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência.

Observa-se, nas tabelas da seção 3.2, que o modelo de cargas "a partir do potencial eletrostático", apresenta uma diminuição na carga positiva do hidrogênio, quando se passa do s-cis-HONO, para o s-trans-HONO. Porém, esta tendência não está de acordo com o esperado, da discussão feita acima. As cargas de Mulliken e de Cioslowski seguem a tendência correta, nessas tabelas.

O resultado experimental (seção 3.1) de que o s-trans-HONO é mais estável (possui energia menor) que o s-cis-HONO, juntamente com os valores muito pequenos de população O1...H (Tab.3.XXXIV) levam à conclusão de que não se forma uma ponte de hidrogênio intramolecular, entre os átomos O1 e H, no s-cis-HONO. Se essa ponte fosse estabelecida, notar-se-iam diminuições nas populações sobre H e O1, no s-cis-HONO, pois essas populações migrariam para formar a ponte. Contudo, o que se observa na Tab.3.XXXIV é que ocorre um aumento nas populações eletrônicas em H e O1, quando se passa do s-trans-HONO para o s-cis-HONO.

## CAPÍTULO 4

### Aplicações Gerais Utilizando Átomos do Segundo e do Terceiro Períodos

Neste capítulo são apresentados cálculos de cargas atômicas, para algumas moléculas contendo átomos do segundo e do terceiro períodos da Tabela Periódica. Os resultados são comparados com os obtidos pelos métodos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático, para alguns casos, quanto à estabilidade com relação ao conjunto de base e para outros, quanto à reprodução do potencial eletrostático e do momento de dipolo elétrico molecular. Para o metanol e para a diimida, os resultados são discutidos em termos do efeito do par isolado trans. Verifica-se, para algumas moléculas, se o novo modelo de cargas possui uma relação linear com as cargas parciais, obtidas pelo método da equalização das eletronegatividades e, quando possível, comparam-se os resultados com as cargas experimentais na geometria de equilíbrio, obtidas de medidas de intensidades de absorção no infravermelho. A comparação de tais cargas com resultados observados experimentalmente, mostra que elas são promissoras pois corrigem as cargas de Mulliken no sentido químico correto.

#### 4.1. Metanol, Diimida e o Efeito do Par Isolado trans

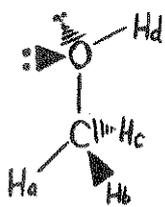
Os resultados para o ácido nitroso estimularam uma investigação mais ampla da aplicabilidade do novo modelo. Desta forma, escolheu-se arbitrariamente um conjunto de moléculas que contivesse, ou apenas elementos do segundo período da Tabela Periódica, ou que incluísse elementos do terceiro período, para que fosse possível comparar o comportamento do novo modelo para moléculas contendo átomos mais pesados, em relação aos modelos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático.

Na Tab.4.I. são apresentados resultados de cálculos de cargas atômicas a nível Hartree-Fock, usando conjunto de base 6-31G(d,p), para as moléculas de metanol e de cis e trans diimida (HN=NH), através do novo modelo (Eq.22) juntamente com as cargas calculadas pelos modelos de Mulliken (Mull.), de Cioslowski (Ciosl.) e do potencial eletrostático (P.E.).

Como pode ser visto na Tab.4.I., o modelo de cargas da Eq.22, assim com os outros três, apresentam valores positivos de carga para os átomos de hidrogênio, exceto  $H_b$  e  $H_c$  no metanol que, embora negativos, nos modelos da Eq.22, de Cioslowski e do potencialeletrostático, são próximos de zero. Também apresentam valores negativos para as cargas dos átomos de nitrogênio das diimidias (cis e trans). Isto está de acordo com o conceito de *eletronegatividade*, como se pode ver, por exemplo, na *escala de Pauling* [60]

(H=2,1; N=3,0). Quanto maior a eletronegatividade de um átomo, maior a sua tendência em atrair os elétrons, em uma ligação covalente.

Tabela 4.I. Cargas Atômicas. Cálculos RHF/6-31G(d,p). Unidades em elétrons.

Molécula	Átomo	Eq.22	Mull.	Ciosl.	P.E.
 (Metanol)	H <sub>a</sub>	0,214	0,131	0,147	0,033
	H <sub>b</sub>	-0,004	0,098	-0,084	-0,030
	H <sub>c</sub>	-0,004	0,098	-0,084	-0,030
	H <sub>d</sub>	0,392	0,335	0,271	0,420
H-N    H-N  (cis-diimida)	H	0,293	0,258	0,149	0,335
H-N    N-H  (trans-diimida)	H	0,335	0,285	0,133	0,350

No metanol, a carga sobre o átomo de hidrogênio H<sub>d</sub> é mais positiva que as cargas sobre os demais átomos de hidrogênio. Isto reflete o fato de que o H<sub>d</sub> está ligado a um átomo de oxigênio, enquanto que os outros átomos de hidrogênio estão ligados a um átomo de carbono. O átomo de oxigênio, sendo mais eletronegativo que o átomo de carbono (C=2,5; O=3,5; escala de Pauling [60]), atrai os elétrons da ligação O-H mais fortemente do que o átomo de carbono consegue atrair da ligação C-H.

Um resultado interessante que surge, para o metanol, são os resultados das cargas no átomos de hidrogênio do grupo metila (-CH<sub>3</sub>): H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> e H<sub>c</sub>. O átomo H<sub>a</sub> apresenta um valor positivo de carga maior que as cargas sobre os átomos H<sub>b</sub> e H<sub>c</sub>, que são iguais entre si e próximas a zero. Deve ser mencionado que, durante um cálculo, a geometria molecular é congelada numa determinada conformação e que, neste caso, a geometria foi fixada de modo a fornecer o menor resultado para a energia total da molécula. Com isso, obteve-se, no grupo metila, um átomo de hidrogênio (H<sub>a</sub>) em posição trans ao hidrogênio do grupo O-H (H<sub>d</sub>) e dois outros átomos de hidrogênio (H<sub>b</sub> e H<sub>c</sub>), em posição trans a cada um dos dois pares eletrônicos isolados (híbridos sp<sup>3</sup>) do oxigênio.

A desigualdade, prevista pelos modelos de carga, entre os três átomos de hidrogênio do grupo metila, no metanol, possui um respaldo experimental. No espectro infravermelho de  $\text{CHD}_2\text{OH}$ , ou seja, de metanol onde dois dos átomos de hidrogênio do grupo metila foram substituído por átomos de deutério (D), atribuem-se a duas bandas isoladas, freqüências de estiramento C-H. Uma banda ocorre em  $2920\text{cm}^{-1}$  e é atribuída ao estiramento C-H, para as conformações em que o átomo de hidrogênio do grupo  $-\text{CHD}_2$  está em posição trans a um dos pares eletrônicos isolados do átomo de oxigênio. Outra banda, ocorre em  $2979\text{cm}^{-1}$  e é atribuída ao estiramento C-H, para a conformação em que o mesmo átomo de hidrogênio está em posição trans ao hidrogênio do grupo  $-\text{OH}$  [57]. Como estas freqüências estão isoladas, pode-se concluir que, no metanol não deuterado, as ligações  $\text{C-H}_b$  e  $\text{C-H}_c$  são mais fracas que a ligação  $\text{C-H}_a$ . No espectro infravermelho do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) este efeito não é observado, pois o que se obtém é uma banda de absorção característica dos modos normais de vibração do grupo metila. No caso do  $\text{CHD}_2\text{OH}$ , o efeito da massa maior dos deutérios (em relação aos hidrogênios) produz o isolamento do modo de estiramento C-H.

O abaixamento da freqüência de estiramento, de uma ligação onde um dos átomos está em posição trans a um par eletrônico isolado de um outro átomo (próximo) da molécula, recebe o nome de *efeito do par isolado trans* e a explicação que surge é sempre no sentido de se propôr um modelo de hiperconjugação entre o par isolado e a ligação química em questão [57]. Tal efeito pode ser a causa das diferenças de carga nos hidrogênios do grupo metila, do metanol. É característico na análise populacional, o aumento da densidade eletrônica (ou seja, a diminuição da carga positiva) sobre o átomo (em específico) de hidrogênio trans a um par isolado de elétrons. [57]

No caso do metanol, as cargas, obtidas pelo modelo descrito pela Eq.22, fornecem a descrição correta da situação acima. As cargas calculadas pelos outros modelos não apresentaram discrepâncias quanto a isto.

Outras duas moléculas estudadas foram a cis e a trans-diimida ( $\text{HN}=\text{NH}$ ). Quimicamente, a  $\text{N}_2\text{H}_2$  é importante por ser o azoalcano mais simples. Ele é útil sinteticamente na redução seletiva de ligações não polares. Em fotoquímica, o principal interesse no estudo das diimidias é no sentido de entender a fotodecomposição dos azoalcanos. Em complexos de metais de transição, o  $\text{N}_2\text{H}_2$  pode se coordenar com 2 centros metálicos ou formar ligação com um centro ou mesmo formar um complexo diazeno 1,1 [58]. Pode-se ver, neste caso, que o modelo de Cioslowski indica uma tendência oposta à dos modelos da Eq.22, de Mulliken e do potencial eletrostático. Passa-se, então, à apresentação de alguns argumentos que mostram que as cargas de Cioslowski seguem uma tendência incorreta.

A cis-diimida está em um arranjo espacial tal que os pares eletrônicos isolados, que ocorrem nos orbitais  $\text{sp}^2$  de cada nitrogênio, estão em posição trans a cada um dos átomos de hidrogênio. Aqui, pode ocorrer, como no caso discutido acima para o metanol, o efeito do par isolado trans. Bellamy e Mayo [59] reportaram um valor de freqüência experimental de estiramento N-H, no infravermelho, em  $3070\text{cm}^{-1}$  para a forma cis-

Figura 4.3. Cargas Atômicas (Eq.22) vs. Cargas Parciais nos Átomos de Hidrogênio e de Lítio.

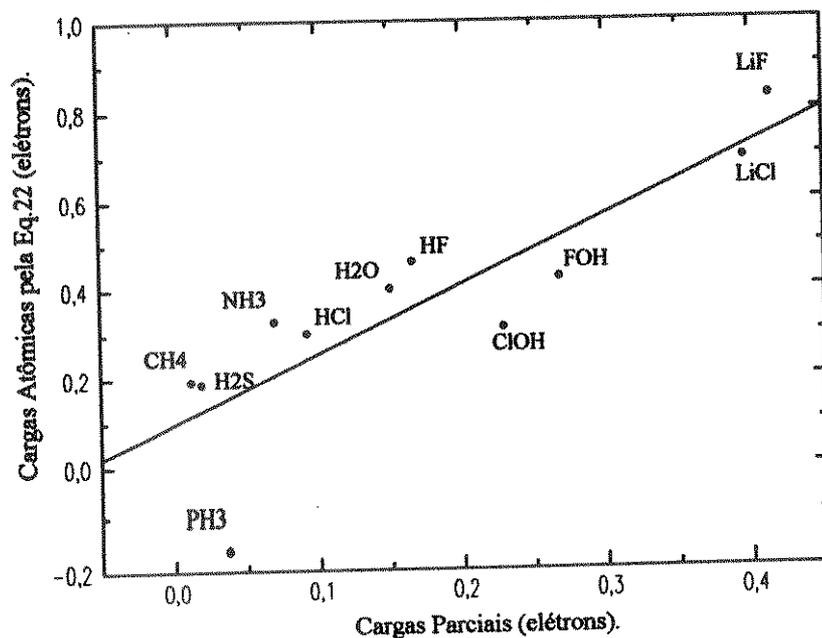
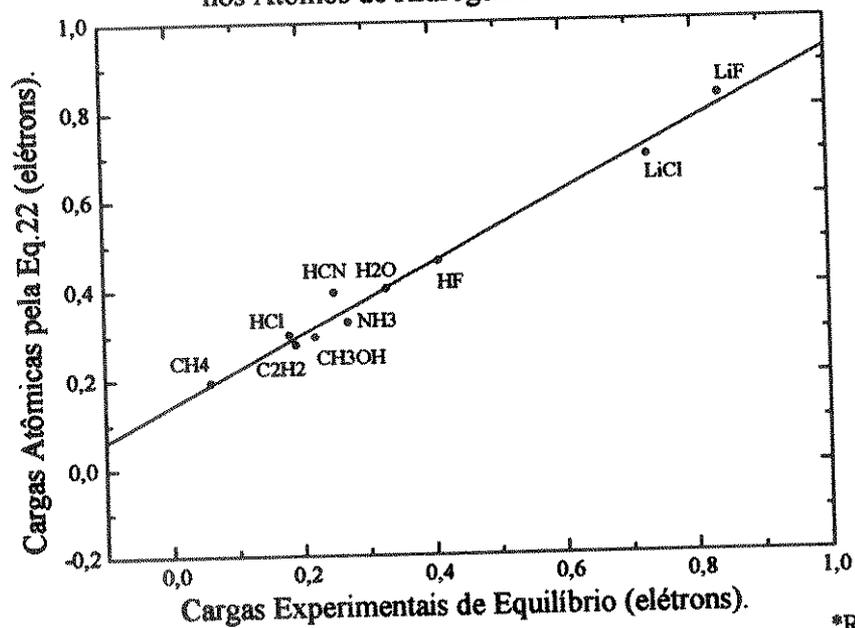


Figura 4.4. Cargas Atômicas (Eq.22) vs. Cargas Experimentais\* nos Átomos de Hidrogênio e de Lítio.



\*Ref. [62].

NH=NH. Os mesmos autores comentam que, por questões de simetria, a respectiva banda de absorção (estiramento N-H) para a forma trans-NH=NH, possui uma intensidade muito baixa para ser identificada. Então, a comparação é feita em relação, por exemplo, à metilimina ( $\text{CH}_2=\text{NH}$ ), cuja frequência de estiramento N-H ocorre em  $3280\text{cm}^{-1}$ . Este último valor é mais ou menos o que se deveria esperar para o estiramento N-H na trans-NH=NH, pois na metilimina não deve ocorrer o efeito do par isolado trans. Para se confirmar que, no isômero trans, a frequência do estiramento deve ser maior, fez-se, no presente trabalho, cálculos RHF/6-31G(d,p) de frequência. Obteve-se  $2187\text{cm}^{-1}$ , para a cis-diimida e  $2217\text{cm}^{-1}$ , para a trans-diimida.

Sendo assim, a ligação N-H deve ser mais forte no caso do isômero trans. Esta tese é reforçada pelos valores dos comprimentos de ligação N-H obtidos pelo cálculo RHF/6-31G(d,p):  $1,19\text{Å}$  para a cis-diimida e  $1,15\text{Å}$  para a trans diimida. A ligação mais curta na trans-diimida é uma indicação de que a ligação N-H deve ser mais forte que no caso do isômero cis. Então, deve-se ter mais elétrons sobre a ligação N-H na trans-diimida do que na cis-diimida. A hipótese de que esses elétrons tenham vindo da ligação N=N é descartada pelos seguintes argumentos, que levam à conclusão de que, na forma trans, essa ligação é mais forte que na forma cis (ou seja, que mais elétrons estão sobre ela): (1) Comprimento de ligação RHF/6-31G(d,p)  $1,31\text{Å}$  (cis-HN=NH) e  $1,14\text{Å}$  (trans-HN=NH); (2) Frequências calculadas RHF/6-31G(d,p), de estiramento N=N,  $2323\text{cm}^{-1}$  (cis-HN=NH) e  $2338\text{cm}^{-1}$  (trans-HN=NH). Conclui-se que, ao se passar do isômero cis para o trans a população eletrônica sobre o átomo de hidrogênio migra para a ligação N-H. Portanto, o valor positivo da carga atômica sobre o átomo de hidrogênio deve ser maior no caso do isômero trans. Mostra-se assim, que o novo modelo descreve corretamente esta situação, assim como o modelo de Mulliken. Porém, o modelo de Cioslowski não apresentou a tendência correta para este caso.

A seguir, são apresentados mais alguns exemplos, onde se procura mostrar as qualidades do novo modelo de cargas, em comparação com os modelos de Mulliken, de Cioslowski, do método do potencial eletrostático e resultados observados experimentalmente. São especialmente enfocadas as capacidades de reprodução da magnitude do momento de dipolo elétrico molecular, a estabilidade das cargas com respeito à variação no conjunto de base empregado e a proximidade das cargas obtidas, com os valores obtidos pelo método do potencial eletrostático (pois, este último é definido para reproduzir o potencial eletrostático molecular). As cargas obtidas pelo novo modelo são também comparadas com as cargas parciais obtidas pelo método de equalização de eletronegatividades.

## 4.2. Cargas Atômicas para Moléculas Contendo Átomos do Segundo e Terceiro períodos da Tabela Periódica

Testes de cálculos de cargas atômicas pelo novo modelo (Eq.22) foram feitos para algumas moléculas, dentre elas: HF, LiF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e FOH, a nível Hartree-Fock, com base 6-31G(d,p) [28]. Mostrou-se que em comparação com as cargas de Mulliken, as novas cargas reproduzem melhor a magnitude do valor esperado do operador de momento de dipolo elétrico molecular. Também, comparadas com as cargas de Mulliken, calculadas a nível RHF, com os conjuntos de base STO-3G, 4-31G e 6-31G(d,P), para H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>, as novas cargas mostraram que são menos sensíveis à mudança no conjunto de base empregado.

No presente trabalho, ampliou-se o conhecimento sobre a dependência do novo modelo de cargas com as funções de base, efetuando-se cálculos com moléculas envolvendo elementos do terceiro período da Tabela Periódica (fósforo, enxofre e cloro). Para isso, foram feitos cálculos a nível Hartree-Fock, para as moléculas HCl, LiCl, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub> e ClOH, com as bases STO-3G, 4-31G e 6-31G(d,P). A escolha destas moléculas foi feita por se julgar interessante a verificação de como a presença de átomos mais pesados e com eletronegatividades diferentes daqueles citados previamente influi nas cargas atômicas sobre os átomos de hidrogênio e de lítio.

Na tabela 4.II. são apresentados os resultados das cargas obtidas através da Eq.22, bem como através dos modelos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático. Também são apresentados, na Tab.4.II. resultados de cargas atômicas para H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>, sendo que alguns deles foram obtidos da literatura [28].

Métodos estatísticos empregados no Cap.3, estimativa do desvio-padrão (Eq.25) e distâncias euclidianas (Eq.26), serão utilizados na análise de semelhança entre os modelos bem como na análise da estabilidade dos modelos frente a mudança no conjunto de base.

Tabela 4.II. Cargas Atômicas. Cálculos RHF. Unidades em elétrons.\*

Molécula-Base	Eq.22	Mull.	Ciosl.	P.E.
<u>H</u> Cl				
STO-3G	0,238	0,130	0,242	0,290
4-31G	0,318	0,231	0,216	0,318
6-31G(d,p)	0,299	0,192	0,223	0,266
<u>Li</u> Cl				
STO-3G	0,501	0,277	0,641	0,612
4-31G	0,762	0,561	0,774	0,800
6-31G(d,p)	0,692	0,502	0,807	0,785
<u>H</u> <sub>2</sub> S				
STO-3G	0,168	0,079	-0,012	0,120
4-31G	0,186	0,096	0,037	0,220
6-31G(d,p)	0,187	0,067	0,036	0,172
<u>P</u> H <sub>3</sub>				
STO-3G	-0,044	0,017	-0,127	0,056
4-31G	-0,045	-0,021	-0,124	0,105
6-31G(d,p)	-0,159	-0,053	-0,140	0,074
<u>Cl</u> OH				
STO-3G	0,071	0,216	0,187	0,335
4-31G	0,373	0,442	0,312	0,495
6-31G(d,p)	0,312	0,379	0,316	0,423
<u>O</u> OH				
STO-3G	0,032	-0,026	-0,263	-0,111
4-31G	0,194	0,175	-0,049	0,055
6-31G(d,p)	0,138	0,212	0,047	0,030
<u>H</u> <sub>2</sub> O				
STO-3G	0,332**	0,181**	0,084	0,281
4-31G	0,460**	0,392**	0,323	0,487
6-31G(d,p)	0,460**	0,335**	0,296	0,402
<u>N</u> H <sub>3</sub>				
STO-3G	0,276**	0,157**	0,084	0,304
4-31G	0,362**	0,298**	0,238	0,480
6-31G(d,p)	0,326**	0,264**	0,162	0,359

\* As cargas atômicas foram calculadas sobre os átomos que estão sublinhados.

\*\* Ref. [28].

#### 4.2.1. Estabilidade e Similaridade entre os Modelos de Carga

A Fig.4.1. mostra os resultados estatísticos de estimativa do desvio-padrão (Eq.25), para os dados da Tab.4.II. Vê-se que, os valores relativos, entre os modelos de carga, das estimativas de desvio-padrão, são dependentes da molécula e do átomo (vide  $\text{ClOH}$  e  $\text{ClOH}$ ). Nos casos  $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{ClOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$  os desvios nas cargas obtidas pela Eq.22 são menores que os obtidos para as cargas de Mulliken, sendo que, nesses casos, o novo modelo é mais estável com a base, do que o modelo de Mulliken. Com relação aos modelos de Cioslowski e do potencial eletrostático, o novo modelo apresentou desvios menores nos casos  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{ClOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ . Embora para a maior parte das cargas calculadas, os resultados obtidos através da Eq.22 tenham apresentado a mesma tendência dos outros modelos com a mudança de base, excepcionalmente os resultados para o  $\text{PH}_3$  e  $\text{ClOH}$ , calculados com bases 4-31G e STO-3G, respectivamente, apresentaram-se discrepantes, alterando significativamente a tendência do desvio-padrão para estas duas moléculas, em relação às demais.

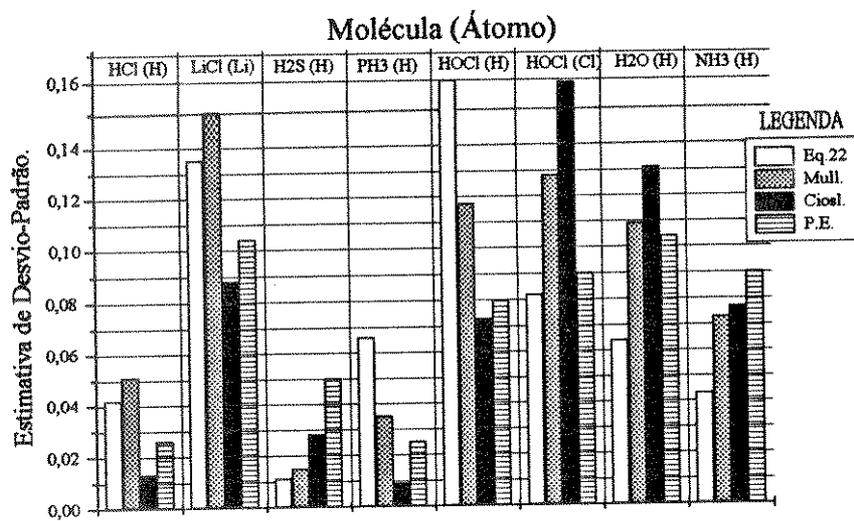
Distâncias euclidianas (Eq.26) foram calculadas para os resultados de carga da Tab.4.II., para cada conjunto de base utilizado. Os resultados são apresentados na Tab.4.III.

**Tabela 4.III. Distâncias Euclidianas entre os Modelos de Carga.**

Base	Modelo	Mull.	Ciosl.	P.E.
STO-3G	Eq.22	0,367	0,508	0,348
	Mull.	0	0,496	0,440
	Ciosl.	0,496	0	0,432
4-31G	Eq.22	0,265	0,369	0,272
	Mull.	0	0,368	0,394
	Ciosl.	0,368	0	0,476
6-31G(d,p)	Eq.22	0,320	0,323	0,304
	Mull.	0	0,382	0,402
	Ciosl.	0,382	0	0,358

Observa-se que as distâncias euclidianas, em relação às cargas obtidas pelo método do potencial eletrostático, foram menores para o novo modelo do que para os modelos de Mulliken e de Cioslowski. Isto indica que o novo modelo corrigiu corretamente as cargas de Mulliken e que se mostrou mais adequado do que as cargas de Cioslowski, no sentido de possibilitar melhores valores para o cálculo do potencial eletrostático, através de sua expressão clássica (Eq.7). Nota-se que com o aumento do tamanho do conjunto de base, as distâncias euclidianas tornaram-se, em geral, menores.

Figura 4.1. Estimativas de Desvio-Padrão para Cargas Atômicas.



## 4.2.2. Cálculo do Momento de Dipolo Elétrico Molecular

Fez-se o cálculo da magnitude do momento de dipolo elétrico molecular, através das Eqs.27 e 28, utilizando-se as cargas atômicas presentes na Tab.4.II, a nível RHF, com conjunto de base 6-31G(d,p). Os resultados são mostrados na Tab.4.V., juntamente com os valores experimentais [61] e com os valores esperados do operador quântico de momento dipolar, a nível RHF. A Tab.4.IV. contém os valores de  $R_i$ , que representam as geometrias moleculares otimizadas. A Fig.4.2. mostra os resultados da magnitude do momento dipolar relativos ao valor esperado a nível RHF.

Tabela 4.IV. Coordenadas Atômicas Cartesianas. Unidades em Bohr.  
Cálculos: RHF/6-31G(d,p).

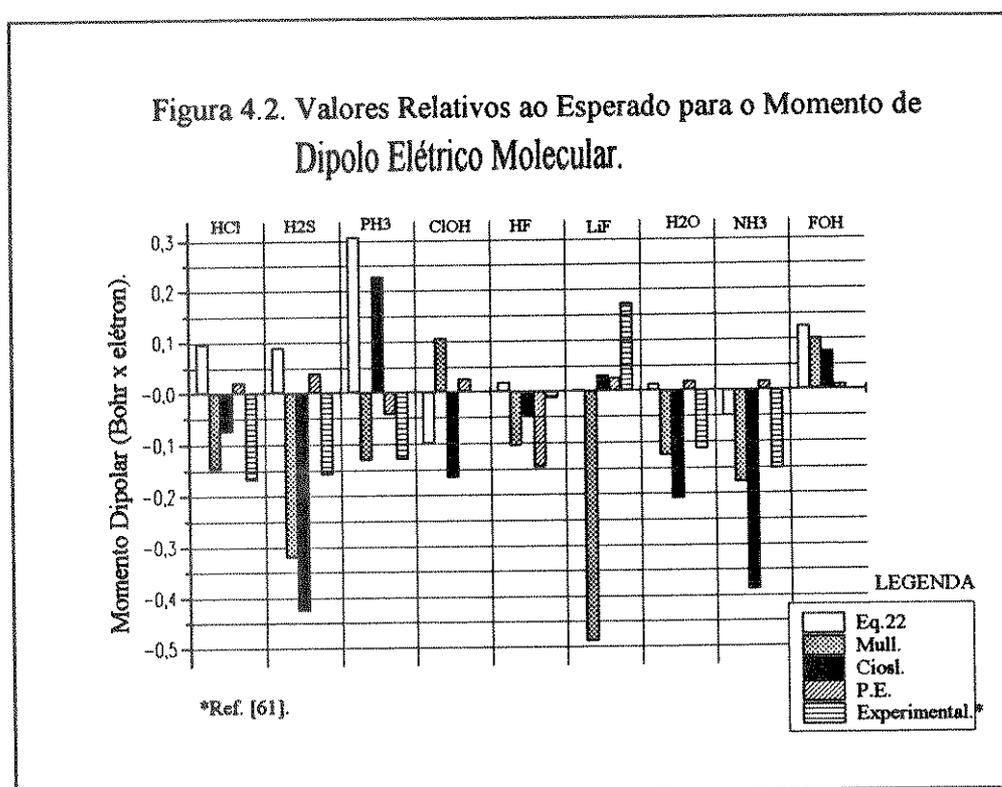
Molécula	X	Y	Z
<b>HCl</b>			
H	0,00000	0,00000	-2,32457
Cl	0,00000	0,00000	0,06700
<b>LiCl</b>			
Li	0,000000	0,00000	-3,26137
Cl	0,000000	0,00000	0,65435
<b>H<sub>2</sub>S</b>			
H	-1,84007	1,60325	0,00000
H	1,84007	1,60325	0,00000
S	0,00000	-0,10108	0,00000
<b>PH<sub>3</sub></b>			
H	0,00000	-2,27005	1,25462
H	1,96591	1,13490	1,25462
H	-1,96591	1,13490	1,25462
P	0,00000	0,00008	-0,12248
<b>ClOH</b>			
H	2,64705	1,59039	0,000000
O	2,10971	-0,11730	0,000000
Cl	-1,04128	0,00782	0,000000
<b>HF</b>			
H	0,000000	0,000000	-1,531675
F	0,000000	0,000000	0,170187
<b>LiF</b>			
Li	0,000000	0,000000	-2,203836
F	0,000000	0,000000	0,734612
<b>H<sub>2</sub>O</b>			
H	0,000000	1,422942	-0,858240
H	0,000000	-1,422942	-0,858240
O	0,000000	0,000000	0,214560
<b>NH<sub>3</sub></b>			
H	-1,762356	-0,480801	0,000000
H	0,881178	-0,480801	1,526283
H	0,881178	-0,480801	-1,526283
N	0,000000	0,206035	0,000000
<b>FOH</b>			
H	0,098065	1,282331	0,000000
O	0,098065	-1,317115	0,000000
F	-1,667110	1,595391	0,000000

Tabela 4.V. Módulo do Momento de dipolo Molecular. Unidades em Bohr×elétron.  
Cálculos:RHF/6-31G(d,p).

Molécula	HCl	LiCl	H <sub>2</sub> S	PH <sub>3</sub>	ClOH	HF	LiF	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	FOH
Eq.22	0,675	1,804	0,637	0,657	0,611	0,783*	2,430*	0,858*	0,672*	0,971*
Mulliken	0,433	1,309	0,228	0,219	0,818	0,659*	1,939*	0,719*	0,544*	0,946*
Cioslowski	0,503	2,104	0,123	0,578	0,546	0,715*	2,459*	0,635*	0,334*	0,920*
Pot.Elet.	0,600	2,047	0,586	0,306	0,738	0,619	2,454	0,863	0,740	0,856
Valor Esperado	0,579	3,010	0,548	0,350	0,712	0,765*	2,428*	0,845*	0,723*	0,846
Valor Experimental†	0,41	3,2	0,39	0,22	-----	0,751	2,6	0,73	0,57	-----

† Ref. [61].

\*Ref. [28].



A molécula de LiCl foi excluída da Fig.4.2. devido ao fato dos valores relativos da magnitude do momento dipolar para essa molécula, resultarem muito superiores aos obtidos para as demais moléculas da Tab.4.V. o que dificultaria a análise das outras moléculas. Entretanto, a Tab.4.V. mostra que, embora a magnitude do momento dipolar para esse sistema seja consideravelmente elevado, o novo modelo apresenta uma tendência em corrigir o valor obtido com cargas de Mulliken na direção correta.

Os valores do módulo do vetor momento dipolar, calculados com as cargas obtidas pela Eq.22, aproximaram-se consideravelmente do valor esperado do operador

quântico. Nestes resultados, vê-se mais um exemplo de que o novo modelo pode corrigir as cargas de Mulliken, no sentido de aproximá-las da descrição correta do momento de dipolo elétrico molecular. Verifica-se em geral, para esta série de moléculas, que os resultados obtidos com o método do potencial eletrostático apresentam maior proximidade com o valor esperado. Os valores calculados com o novo modelo são, com exceção do  $\text{PH}_3$  e  $\text{FOH}$ , os mais próximos do valor esperado.

#### 4.2.3. Correlações com Cargas Parciais Obtidas de uma Escala de Eletro-negatividades e com Cargas Experimentais

Através de um método descrito por Huheey [10], que usa as eletro-negatividades de Mulliken-Jaffé [65-67], pode-se calcular cargas parciais ( $\delta$ ) nos átomos de uma molécula. Esse método utiliza o princípio, proposto por Sanderson [12], de que a eletro-negatividade é equalizada após a formação de uma ligação covalente e faz uso das eletro-negatividades calculadas para grupos de elementos [10]. Cargas atômicas experimentais ( $q^0$ ) podem ser obtidas para a geometria de equilíbrio, através de medidas de intensidades de absorção no infravermelho, quando se utiliza o modelo dos parâmetros eletro-óticos [62].

Resultados de cargas atômicas para o átomo de hidrogênio, nas moléculas  $\text{HF}$ ,  $\text{FOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ , e  $\text{CH}_3\text{OH}$  e para o átomo de lítio, nas moléculas  $\text{LiF}$  e  $\text{LiCl}$ , obtidos por cálculos  $\text{RHF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d},\text{p})$ , através da Eq.22, são apresentados na Tab.4.VI, juntamente com os respectivos valores das cargas parciais ( $\delta$ ) e experimentais ( $q^0$ ).

Tabela 4.VI. Cargas Atômicas  $\text{RHF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d},\text{p})$  Calculadas pela Eq.22 vs.Cargas Parciais ( $\delta$ ) e Experimentais ( $q^0$ ) sobre os Átomos de Hidrogênio e de Lítio (elétrons).

Método	HF	FOH	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3$	LiF	HCl	ClOH
Eq.22*	0,460	0,424	0,400	0,326	0,827	0,299	0,312
$\delta$	0,166	0,268	0,150	0,070	0,414	0,092	0,229
$q^{0**}$	0,41	-----	0,33	0,27	0,85	0,18	-----

Método	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{PH}_3$	LiCl	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$	HCN	$\text{CH}_3\text{OH}^\dagger$
Eq.22*	0,187	-0,159	0,692	0,193	0,276	0,293	0,392
$\delta$	0,019	0,037	0,396	0,012	-----	-----	-----
$q^{0**}$	-----	-----	0,73	0,06	0,21	0,22	0,25

\*As cargas para as moléculas  $\text{HF}$ ,  $\text{FOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  e  $\text{HCN}$  foram extraídas da Ref. [28].

\*\*Cargas atômicas experimentais de equilíbrio. Ref. [62].

†Carga sobre o hidrogênio do grupo OH.

Essas cargas parciais refletem a eletro-negatividade dos elementos e dos grupos que estão ligados aos átomos de hidrogênio e de lítio. Então, como pode ser visto na Tab.4.VI, quanto maior a eletro-negatividade do elemento (ou do grupo), maior a carga

positiva no hidrogênio ou no lítio. Nesta tabela também estão incluídas as cargas calculadas pela Eq.22 bem como as cargas experimentais derivadas de intensidades experimentais no infravermelho e de momentos dipolares observados pelo modelo de carga-fluxo de carga. Estas cargas experimentais são definidas de tal maneira que reproduzem o momento dipolar observado. [62]

As cargas atômicas obtidas pelo cálculo RHF/6-31G(d,p), através da Eq.22, para as moléculas HCl, ClOH, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub> e LiCl, são as da Tab.4.II. Para as moléculas CH<sub>4</sub>, HF, FOH, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e LiF, as cargas para o hidrogênio e para o lítio foram obtidas da referência [28]. Como se pode ver na Fig.4.3., as cargas obtidas pela Eq.22 seguem, em geral, a mesma tendência das cargas parciais, quanto à eletronegatividade dos átomos (ou grupos) ligados ao hidrogênio ou ao lítio. Uma regressão linear de cargas calculadas pelo novo modelo ( $Q_{Eq22}$ ) versus cargas parciais ( $\delta$ ) fornece a equação de reta  $Q_{Eq22}=0,09719+1,56069\delta$ , com coeficiente de correlação linear  $r=0,85925$ . A Fig.4.3. mostra os pontos referentes à regressão linear.

Pode-se perceber que o baixo valor do coeficiente de correlação linear deve-se à dispersão entre as cargas calculadas para hidretos contendo apenas um átomo diferente de hidrogênio e moléculas contendo mais de um átomo pesado. O maior desvio ocorre para a molécula de PH<sub>3</sub>. O novo modelo apresenta cargas negativas sobre os átomos de hidrogênio, enquanto que o modelo de Huheey [10] apresenta cargas positivas. Comparando-se as eletronegatividades de grupo para -CH<sub>3</sub>, -PH<sub>2</sub> e -HS, verifica-se que, escalas de eletronegatividade como a de Boyd e Edgecombe [63] mostram que -HS é ligeiramente mais eletronegativo do que -CH<sub>3</sub> que, por sua vez, é muito mais eletronegativo do que -PH<sub>2</sub>. As cargas parciais de Huheey (Fig.4.3.) sugerem que estes três radicais possuem aproximadamente a mesma capacidade de atrair elétrons, enquanto que as cargas descritas pelo modelo da Eq.22 sugerem que o grupo -PH<sub>2</sub> deva possuir uma eletronegatividade significativamente diferente das eletronegatividades dos grupos -CH<sub>3</sub>, -HS.

Um aspecto extremamente interessante pode ser observado na correlação entre as cargas calculadas pelo novo modelo ( $Q_{Eq22}$ ) e as cargas obtidas experimentalmente ( $q^0$ ). A Fig.4.4. mostra uma excelente correlação linear entre ambos os conjuntos de dados. A equação de reta obtida foi  $Q_{Eq22}=0,14144+0,78838q^0$ , com coeficiente de correlação linear  $r=0,99174$ . Utilizando esta equação de reta, pode-se fazer a previsão de valores de cargas experimentais ( $q^0$ ). Assim, os valores previstos das cargas experimentais para o hidrogênio, nas moléculas FOH e ClOH, H<sub>2</sub>S e PH<sub>3</sub>, são, respectivamente, 0,476; 0,387; 0,289 e 0,02.

Figura 4.3. Cargas Atômicas (Eq.22) vs. Cargas Parciais nos Átomos de Hidrogênio e de Lítio.

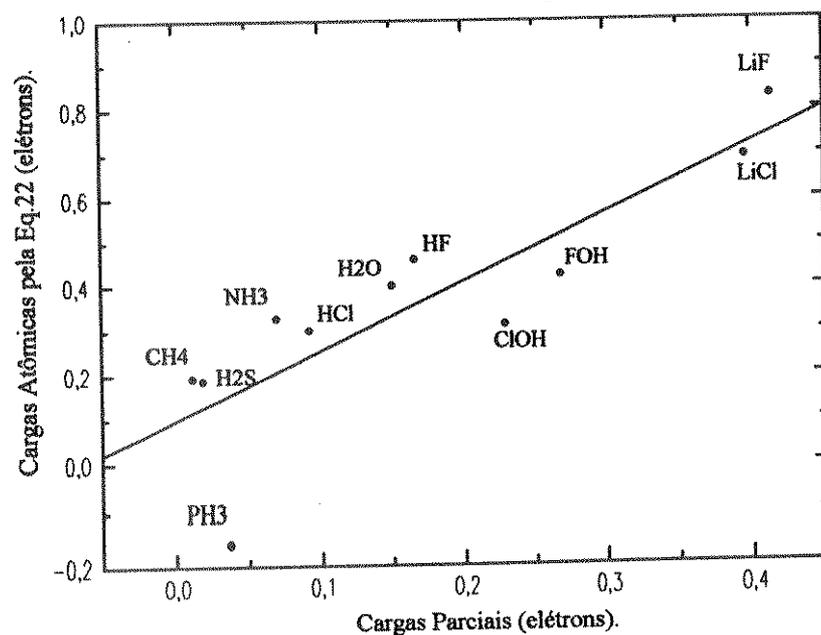
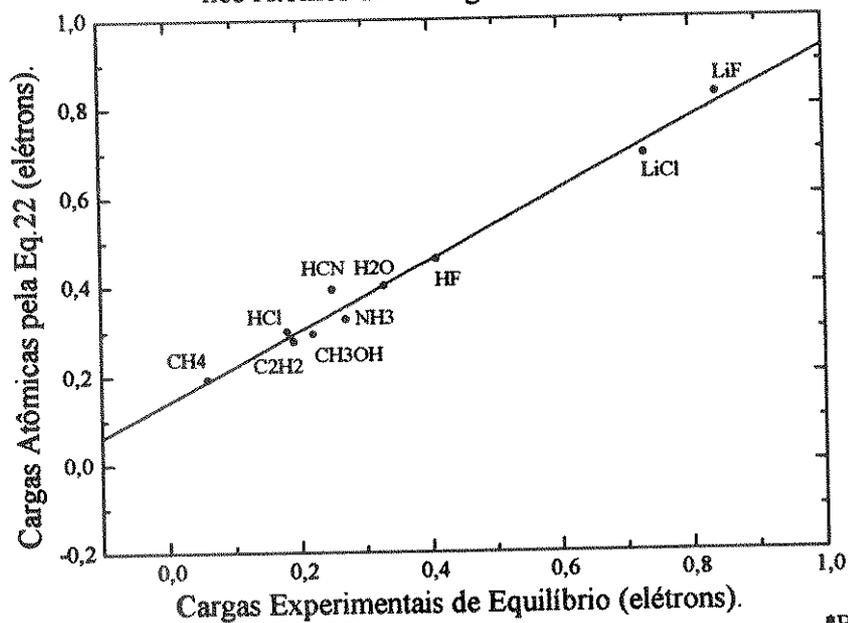


Figura 4.4. Cargas Atômicas (Eq.22) vs. Cargas Experimentais\* nos Átomos de Hidrogênio e de Lítio.



\*Ref. [62].

### 4.3. Os Fluormetanos e os Clorometanos

Na literatura [27], são reportados resultados de cargas para o átomo de hidrogênio, através da Eq.22, na série  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$ . São cálculos RHF/4-31G. Os resultados estão na Tab.4VII, juntamente com as cargas experimentais ( $q^0$ ), comprimentos de ligação observados e energias de Dissociação [64]. A Tab.4.VIII. apresenta os resultados de cargas atômicas para os três tipos de átomos dessas moléculas, calculadas pelo novo modelo e pelo modelo de Mulliken, extraídos da literatura [27].

Tabela 4.VII. Cargas Atômicas no Hidrogênio (elétrons), Comprimentos ( $r_0$ ) de Ligação CH (Å) e Energias ( $D_{0,298}$ ) de Dissociação da ligação CH (kcal). Cálculo RHF/4-31G.

Molécula	Eq.22*	Mull.*	Ciosl.*	$q^{0***}$	$r_0(\text{obs})\dagger$	$D_{0,298}(\text{obs})\dagger$
$\text{CH}_4$	0,224	0,153	-0,0012	0,065	1,09	104,0
$\text{CH}_3\text{F}$	0,217	0,166	-0,025	0,064	1,094**	102,8
$\text{CH}_2\text{F}_2$	0,209	0,186	-0,036	0,05	1,096	103,3
$\text{CHF}_3$	0,202	0,217	-0,026	-----	1,106	106,2

\*Ref [27]. \*\*Previsto na Ref [64]. \*\*\*Carga Experimental obtida da Ref. [46]. † Ref. [64].

Tabela 4.VIII. Cargas Atômicas\*. Unidades em elétrons.  
Nível: Hartree-Fock; Base: 4-31G

Molécula	Átomo	Eq.22	Mull.
$\text{CH}_4$	C	-0,896	-0,612
	H	0,224	0,153
$\text{CH}_3\text{F}$	C	-0,217	0,034
	H	0,217	0,166
	F	-0,434	-0,464
$\text{CH}_2\text{F}_2$	C	0,388	0,504
	H	0,209	0,186
	F	-0,403	-0,438
$\text{CHF}_3$	C	0,938	0,998
	H	0,202	0,217
	F	-0,380	-0,405

\*Ref [27].

Comparando-se os resultados da Tab.4.VII. vê-se claramente que o novo modelo mostrou uma tendência da carga positiva, no átomo de hidrogênio, em diminuir quando se aumenta o número de átomos de flúor ligados ao carbono. Já as cargas de Mulliken apresentaram a tendência oposta. A primeira idéia que nos surge é a seguinte: Substituindo-se um átomo de hidrogênio do metano por um átomo pequeno com alta eletronegatividade, o carbono se tornaria menos negativo e por sua vez o hidrogênio também. Só que não é isto que se observa experimentalmente. É difícil uma comparação através do comprimento de ligação neste caso, porque só se tem o valor previsto para o  $\text{CH}_3\text{F}$ . Mas houve um decréscimo na energia de dissociação e também nas frequências vibracionais do estiramento CH que são, para o  $\text{CH}_4$  e para o  $\text{CH}_3\text{F}$ , respectivamente

2992 e 2976  $\text{cm}^{-1}$ [57]. Estas frequências estão isoladas e são obtidas pela deuteração parcial do  $\text{CH}_3\text{F}$ , como no caso do metanol, tratado na seção 4.1. Estes resultados de energias de dissociação e de frequências do estiramento CH indicam que a ligação CH é mais fraca no  $\text{CH}_3\text{F}$  do que no  $\text{CH}_4$ . Logo, a população eletrônica dessa ligação deve ter migrado para o átomo de hidrogênio, tornando sua carga mais negativa.

Houve também um decréscimo na carga experimental, de 0,065 para 0,064 elétrons. Portanto, estes fatos experimentais mostram que a carga no átomo de hidrogênio cai quando se compara  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{F}$ , contrariando os resultados de Mulliken. Adicionando-se mais um ou dois átomos de Flúor no fluorometano, os resultados experimentais de comprimento de ligação e energia de dissociação são conflitantes pois o comprimento de ligação cresce indicando ligações mais fracas mas a energia de dissociação aumenta indicando o oposto. Por outro lado, as cargas experimentais do hidrogênio, na molécula de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  caíram, fortalecendo assim a idéia de enfraquecimento da ligação CH quando se introduz um segundo átomo de Flúor. Note-se que este é o comportamento das cargas obtidas pela Eq.22. Quanto aos resultados obtidos com o modelo de Cioslowski, a tendência é semelhante a apresentada pelo modelo da Eq.22, exceto para o  $\text{CHF}_3$ .

Conclui-se, então, que o novo modelo de cargas corrigiu corretamente as cargas de Mulliken para os átomos de hidrogênio do fluorometano e há fortes evidências de que esta correção também foi efetiva para as duas outras moléculas.

Com o objetivo de entender melhor o que acontecia com os fluorometanos, optou-se por estender os estudos para os clorometanos.

Foram feitos cálculos RHF/6-31G(d,p), para a série  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CHCl}_3$ , através do novo modelo. Os resultados, para o hidrogênio, estão apresentados na Tab.4.IX., juntamente com os resultados, usando os modelos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático. Também estão incluídos nestas tabela, os comprimentos de ligação CH e as energias de Dissociação  $D_0^{\text{CH}}$  observadas [64]. A Tab.4.X. apresenta os resultados de cargas atômicas para os três tipos de átomos dessas moléculas.

Tabela 4.IX. Cargas Atômicas no Hidrogênio (elétrons), Comprimentos de Ligação  $r_0^{\text{CH}}$  (Å) e Energias de Dissociação  $D_0^{\text{CH}}$  (kcal). Cálculo RHF/6-31G(d,p).

Molécula	Eq.22	Mull.	Ciosl.	P.E.	$r_0(\text{obs}) \dagger$	$D_0^{\text{CH}}(\text{obs}) \dagger$
$\text{CH}_3\text{Cl}$	0,115	0,169	-0,018	0,106	1,090	100,9
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,100	0,213	-0,029	0,151	1,086	99,0
$\text{CHCl}_3$	-0,039	0,254	-0,054	0,214	1,103	95,5

† Ref. [64].

# CAPÍTULO 5

## Conclusões e Estudos Futuros

O novo modelo de cargas, derivado de uma partição de tensores polares atômicos, mostrou que pode corrigir as cargas líquidas de Mulliken e que pode apresentar-se mais adequado que as cargas de Cioslowski na descrição do potencial eletrostático e do momento de dipolo elétrico molecular a nível Hartree-Fock.

Frente à variação no conjunto de base empregado no cálculo, o novo modelo indicou ser equivalente, a nível Hartree-Fock, aos modelos de Mulliken, de Cioslowski e do potencial eletrostático.

As cargas obtidas pelo novo modelo, a nível Hartree-Fock, apresentaram, em geral, a mesma tendência das cargas parciais obtidas pelas eletronegatividades de grupos (calculadas por Huheey, utilizando o princípio da equalização das eletronegatividades de Sanderson). A alta correlação linear encontrada para as cargas calculadas pelo novo modelo com as cargas experimentais, obtidas de medidas de intensidades de absorção no infravermelho, permite a previsão dos valores das cargas experimentais.

O novo modelo de cargas mostrou-se eficiente, a nível Hartree-Fock, em corrigir as cargas de Mulliken na descrição do comportamento das cargas do hidrogênio nos fluormetanos e nos clorometanos. Sugere-se a investigação futura das cargas atômicas para os demais halometanos.

Para o ácido nitroso, o novo modelo apresentou, a nível Hartree-Fock, a tendência correta na descrição das cargas atômicas, ao se passar do rotâmero s-cis para o s-trans, em concordância com os modelos de Mulliken e de Cioslowski, mas ao contrário do que foi obtido pelo método do potencial eletrostático. Para as cis e trans diimidadas, o novo modelo apresentou-se correto nos resultados relativos das cargas sobre o hidrogênio, nos dois isômeros, em concordância com os modelos de Mulliken e do potencial eletrostático, mas ao contrário do que foi obtido pelo modelo de Cioslowski. Os resultados obtidos a nível Hartree-Fock, para as diimidadas e para o metanol indicaram que o novo modelo de cargas pode seguir tendências que concordem com o efeito do par isolado trans.

Sugere-se, para estudos futuros, a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica para o cálculo das cargas atômicas, através do novo modelo.

# Apêndice

- Programa "ler.f"
- Programa "carga.f"

Para o cálculo das cargas a partir do tensor total de carga, foram desenvolvidos dois programas, em linguagem FORTRAN, cujas listagens são dadas neste apêndice:

- ler.f - Este programa efetua a leitura direta dos resultados, do GAMESS, que serão úteis no cálculo do tensor total de carga. Foi necessária a sua criação, em função da grande extensão de resultados que o GAMESS imprime.
- carga.f - Este programa calcula o tensor total de carga, pela eq.21, utilizando os dados lidos pelo programa ler.f. São feitas derivadas finitas, com variações nas coordenadas nucleares da ordem de grandeza de  $10^{-2}$ Bohr.

Para se calcular a carga de um determinado átomo de uma molécula, através da eq.22, segue-se o seguinte procedimento:

1. Faça a otimização da geometria molecular. Use sempre coordenadas cartesianas e utilize as unidades de comprimento em Bohr.
2. Faça dois cálculos na geometria de equilíbrio: (a) Um deles com a opção "NPRINT=3", para imprimir a matriz de overlap S. Dê o nome de EQS.inp ao arquivo de "input" e garanta que o arquivo de output se chame EQS.out; (b) O outro, com a opção "NPRINT=9"; para imprimir a matriz de densidade P. Dê o nome de EQP.inp ao arquivo de "input" e garanta que o arquivo de output se chame EQP.out
3. Faça três cálculos, com a opção "NPRINT=3" (esta opção também serve para imprimir as matrizes de centro de carga), variando-se (em centésimos de Bohr), em cada um, uma das três coordenadas (X,Y,Z) do átomo cuja carga vai ser calculada (as variações usadas neste trabalho foram de 0,02Bohr). Os arquivos de input deverem ter os nomes ADX.inp, ADY.inp e ADZ.inp e os arquivos de "output", os nomes ADX.out, ADY.out e ADZ.out.
4. Coloque os arquivos de "output" , \*.out, no mesmo diretório em que os programas-fonte ler.f e carga.f. Use um compilador FORTRAN e compile esses programas, chamando os executáveis de ler e carga, respectivamente. Execute o programa ler. Este programa lê os resultados dos arquivos de "output", \*.out, e escreve os resultados que interessam, nos arquivos fort51 e fort52. Use o comando cut, do sistema operacional UNIX para cortar as primeiras 18 colunas desses arquivos, da seguinte forma: (1) cut -c18- fort51>fort51.dat; (2) cut -c18- fort52>fort52.dat. Execute o programa carga. Esse programa lê os arquivos fort51.dat e fort52.dat e imprime, na tela, a matriz correspondente à parte de carga do fluxo de dipolo homopolar (PCFDH, eq.20). Some os termos da diagonal principal e divida o resultado por três. Some a carga de Mulliken ao resultado. O resultado final é a carga do átomo, calculada pela eq.22.

**Tabela 4.X. Cargas Atômicas. Unidades em elétrons.**  
**Nível: Hartree-Fock; Base: 6-31G(d,p)**

Molécula	Átomo	Eq.22	Mull.	Ciosl.	P.E.
CH <sub>3</sub> Cl	C	-0,135	-0,396	0,413	-0,110
	H	0,115	0,169	-0,018	0,106
	Cl	-0,210	-0,111	-0,359	-0,208
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C	-0,020	-0,358	0,752	-0,030
	H	0,100	0,213	-0,029	0,151
	Cl	-0,090	-0,034	-0,347	-0,136
CHCl <sub>3</sub>	C	0,300	-0,356	1,068	-0,040
	H	-0,039	0,254	-0,054	0,214
	Cl	-0,087	0,034	-0,338	-0,058

Os resultados da Tab.4.IX mostram que, para esta série de moléculas, as cargas de Mulliken, para o átomo de hidrogênio, seguem novamente uma tendência em aumentar de valor positivo, à medida que se aumenta o número de átomos de cloro. Esta tendência é oposta àquela que é seguida pelas cargas calculadas com o novo modelo. Olhando as Energias de Dissociação experimentais para estas três moléculas e os comprimentos de ligação (exceto para CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), tem-se uma confirmação do enfraquecimento da ligação CH com a adição de átomos de cloro. Mais uma vez, o novo modelo de cargas mostrou-se eficiente na correção das cargas de Mulliken. O modelo de Cioslowski parece também seguir a tendência correta, aumentando em valor negativo, enquanto que o modelo do potencial eletrostático mostra tendência errônea.

Encerra-se este capítulo, acrescentando que o valor experimental das cargas dos átomos de cloro e de hidrogênio do clorometano são respectivamente -0,17 e 0,09 [62] indicando que resultados aqui obtidos (Tab.4.X.) são excelentes. Com estes resultados, pode-se dizer que os fluorometanos e os clorometanos apresentam um comportamento semelhante em relação às cargas atômicas. Seria interessante estender o estudo aos outros halometanos.

PROGRAM LER

\*\*\*\*\*  
(0) Declaracao das variaveis:  
\*\*\*\*\*

IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z)

CHARACTER COORD\*24, PMATX\*24, SINTG\*15  
CHARACTER XINTG\*24, YINTG\*24, ZINTG\*24  
CHARACTER CHAVE\*24, CO\*73, MA\*125, TESTE\*24  
CHARACTER BA\*24, BL\*1, EN\*24, PO\*24

\*\*\*\*\*  
(1) Arquivos de leitura:  
\*\*\*\*\*

OPEN(UNIT=10,FILE='EQP.out')  
OPEN(UNIT=11,FILE='EQS.out')  
OPEN(UNIT=12,FILE='ADX.out')  
OPEN(UNIT=13,FILE='ADY.out')  
OPEN(UNIT=14,FILE='ADZ.out')

\*\*\*\*\*  
(2) Arquivos de escrita:  
\*\*\*\*\*

OPEN(UNIT=15,FILE='fort51')  
OPEN(UNIT=16,FILE='fort52')

\*\*\*\*\*  
(3) Inicializacao das variaveis (palavras-chave):  
\*\*\*\*\*

BA = ' BARE NUCLEUS HAMILTONIA'  
BL = ''  
COORD = ' ATOM            ATOMIC            '  
EN = ' ..... END OF RHF CALCU'  
PMATX = '                    DENSITY MATRIX'  
PO = ' POINT    1                    X '  
SINTG = ' OVERLAP MATRIX'  
XINTG = '                            X INTEGRALS'  
YINTG = '                            Y INTEGRALS'  
ZINTG = '                            Z INTEGRALS'

\*\*\*\*\*  
(4) Leituras e escritas:  
\*\*\*\*\*

Coordenadas cartesianas (em Bohr), no equilibrio:

100 READ(10,800) TESTE  
IF(TESTE.EQ.COORD) THEN  
101 READ(10,800) TESTE  
READ(10,900) CO  
IF(CO.EQ.BL) GOTO 102  
WRITE(15,900) CO  
GOTO 101  
ELSE  
GOTO 100  
ENDIF  
102 CONTINUE

Matriz de densidade (Pij), no equilibrio => N=1 :  
Matriz de overlap (Sij), no equilibrio => N=2 :

```

C -----
  DO 10 N =1,2
C -----
C
  NN = N+9
  IF(N.EQ.1) CHAVE = PMATX(:24)
  IF(N.EQ.2) CHAVE = SINTG(:15)
200  READ(NN,800) TESTE
  IF(TESTE.EQ.CHAVE) THEN
    READ(NN,800) TESTE
    READ(NN,800) TESTE
    READ(NN,800) TESTE
  IF(N.EQ.1) READ(NN,800) TESTE
201  READ(NN,910) MA
    TESTE = MA(:24)
    IF(TESTE.EQ.BL) THEN
      READ(NN,800) TESTE
      READ(NN,800) TESTE
      GOTO 201
    ENDIF
    IF(TESTE.EQ.EN.OR.TESTE.EQ.BA) GOTO 202
    WRITE(15,910) MA
    GOTO 201
  ELSE
    GOTO 200
  ENDIF
202  CONTINUE
C
C -----
10  CONTINUE
C -----
C
C   Coordenadas e matriz Sij dos deslocamentos:
C
C -----
  DO 20 N = 1,3
C -----
C
  NN = N+11
300  READ(NN,800) TESTE
  IF(TESTE.EQ.COORD) THEN
    READ(NN,800) TESTE
301  READ(NN,900) CO
    IF(CO.EQ.BL) GOTO 302
    WRITE(15,900) CO
    GOTO 301
  ELSE
    GOTO 300
  ENDIF
302  CONTINUE
C
400  READ(NN,800) TESTE
  IF(TESTE.EQ.SINTG) THEN
    READ(NN,800) TESTE
    READ(NN,800) TESTE
    READ(NN,800) TESTE
401  READ(NN,910) MA
    TESTE = MA(:24)
    IF(TESTE.EQ.BL) THEN
      READ(NN,800) TESTE
      READ(NN,800) TESTE
      GOTO 401
    ENDIF
    IF(TESTE.EQ.BA) GOTO 402
    WRITE(15,910) MA
    GOTO 401
  
```

```
ELSE
  GOTO 400
ENDIF
CONTINUE
```

402

C

C

20 CONTINUE

C

C

C

C

C

Leitura das matrizes Xij, Yij e Zij :

C

DO 40 N = 11,14

C

C

C

500

```
READ(N,800) TESTE
IF(TESTE.EQ.XINTG) THEN
  READ(N,800) TESTE
  READ(N,800) TESTE
  READ(N,800) TESTE
  READ(N,800) TESTE
501  READ(N,910) MA
  TESTE = MA(:24)
  IF(TESTE.EQ.BL) THEN
    READ(N,800) TESTE
    IF(TESTE.EQ.YINTG.OR.TESTE.EQ.ZINTG) THEN
      READ(N,800) TESTE
      READ(N,800) TESTE
      READ(N,800) TESTE
      READ(N,800) TESTE
      GOTO 501
    ELSE
      READ(N,800) TESTE
      GOTO 501
    ENDIF
  ENDIF
  IF(TESTE.EQ.PO) GOTO 502
  WRITE(16,910) MA
  GOTO 501
ELSE
  GOTO 500
ENDIF
CONTINUE
```

502

C

C

C

40 CONTINUE

C

C

C

\*\*\*\*\*

(5) Formatos de leitura e de escrita :

\*\*\*\*\*

C

C

C

C

C

C

DO 50 I = 10,16

CLOSE(I)

50

CONTINUE

C

C

Fim do programa!

C

C

STOP

END

```

C      PROGRAMA **** CARGA *****
C
C
C
C ESTE PROGRAMA FAZ O CALCULO DE CARGAS ATOMICAS DE ACORDO COM
C A PARTICAO DO TENSOR POLAR ATOMICO.
C OS DADOS DE ENTRADA ESTAO NOS ARQUIVOS
C FORT51.DAT E FORT52.DAT
C NO FORT51.DAT ESTAO AS COORDENADAS ATOMICAS NA POSICAO DE EQUILIBRIO
C A MATRIZ DE DENSIDADE E MATRIZ DE OVERLAP ( TODAS NO EQ.) NESTA MESMA
C ORDEM. A SEGUIR VEM AS COORDENADAS FORA DO EQUILIBRIO E A MATRIZ DE
C OVERLAP PARA OS DESLOCAMENTOS NAS DIRECOES X, Y, Z.
C NO FORT52.DAT ESTAO AS MATRIZES X, Y, Z, DOS CENTROS DE CARGA NO EQUI-
C LIBRIO E DESLOCAMENTOS SEGUNDO OS EIXOS CARTESIANOS.
C *****
C
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      DIMENSION S0(100,100),SM(100,100),NO(100),NZ(100)
C      DIMENSION COORD(20,3)
C      DIMENSION COORD1(20,3)
C      COMMON/UM/P(100,100),S(100,100)
C      COMMON/DOIS/S1(100,100)
C      COMMON/TRES/X(100,100),Y(100,100),Z(100,100)
C      COMMON/QUATRO/X1(100,100),Y1(100,100),Z1(100,100)
C      CHARACTER NOME*20,DES*2
C      OPEN(UNIT=51,FILE='fort51.dat',STATUS='OLD')
C      OPEN(UNIT=52,FILE='fort52.dat',STATUS='OLD')
C
C LEITURA DO NOME DA MOLECULA, ORDEM DAS MATRIZES, NUMERO DE ATOMOS
C NUMERO DE ORBITAIS E NUMERO ATOMICO.
C
C      WRITE(*,2)
C      FORMAT(/,2X,'*****          MOLECULA ==> ',\$)
C      READ(*,3)NOME
C      FORMAT(A20)
C      WRITE(*,5)
C      FORMAT(/,2X,'ORDEM DAS MATRIZES ==> N = ',\$)
C      READ(*,10)N
C      FORMAT(I3)
C      WRITE(*,85)
C      FORMAT(/,2X,'NUMERO DE ATOMOS ==> NA = ',\$)
C      READ(*,10)NA
C      WRITE(*,90)
C      FORMAT(/,2X,'NUMERO DE ORBITAIS = NO')
C      WRITE(*,95)
C      FORMAT(2X,'NUMERO ATOMICO = NZ',/)
C      DO 100 J=1,NA
C      WRITE(*,105)J
C      FORMAT(/,2X,'NO(' ,I2,' ) = ',\$)
C      READ(*,10)NO(J)
C      WRITE(*,110)J
C      FORMAT(2X,'NZ(' ,I2,' ) = ',\$)
C      READ(*,10)NZ(J)
C
C LEITURA DAS COORDENADAS ATOMICAS
C
C      READ(51,*) (COORD(J,I),I=1,3)
C      write(*,*) (COORD(J,I),I=1,3)
C 100 CONTINUE
C
C LEITURA DAS MATRIZES DE DENSIDADE E OVERLAP NO EQUILIBRIO
C
C      CALL LEIT1(N)
C
C LEITURA DAS MATRIZES DOE CENTROS DE CARGA NO EQUILIBRIO

```

```

C
CALL LEIT2(N)
C
C
C
DO 140 IL=1,3
WRITE(*,145)
145 FORMAT(/,2X,'****      DESLOCAMENTO NA DIRECAO ==> ', $)
READ(*,147)DES
147 FORMAT(A2)
WRITE(*,148)
148 FORMAT(/,2X,'DI = ', $)
READ(*,149)DI
149 FORMAT(F10.7)
C
C LEITURA DAS COORDENADAS ATOMICAS FORA DO EQUILIBRIO.
C
DO 150 J=1,NA
READ(51,*) (COORD1(J,I), I=1,3)
150 CONTINUE
C
C LEITURA DA MATRIZ DE OVERLAP FORA DO EQUILIBRIO
C
CALL LEIT10(N)
C
C LEITURA DAS MATRIZES X, Y, Z, DOS CENTROS DE CARGA FORA DO EQUILIBRIO.
C
CALL LEIT20(N)
C
C *****
C INICIO DO CALCULO DAS CARGAS
C *****
C
I2=1
I3=0
K=1
L=0
HCX=0.D0
HCY=0.D0
HCZ=0.D0
DO 400 I=1,NA
I3=I3+NO(I)
K=K+NO(I)
L=L+NO(I)
I0=K
I1=L
C
DO 410 J=1,NA
IF(I.GE.J)GO TO 410
SM(I,J)=0.
COORDX=0.5*(COORD(I,1) + COORD(J,1))
COORDY=0.5*(COORD(I,2) + COORD(J,2))
COORDZ=0.5*(COORD(I,3) + COORD(J,3))
COORDX1=0.5*(COORD1(I,1) + COORD1(J,1))
COORDY1=0.5*(COORD1(I,2) + COORD1(J,2))
COORDZ1=0.5*(COORD1(I,3) + COORD1(J,3))
C write(60,*) coordx
C write(60,*) coordx1
I1=I1+NO(J)
CALL TPOL(I0, I1, I2, I3, X1, X, P, S1, S, COORDX, COORDX1, DI, S0)
DO 423 N0=I0, I1
DO 428 N1=I2, I3
IF(N1.GE.N0)GO TO 428
SM(I,J)=SM(I,J)+S0(N0,N1)
428 CONTINUE

```

```

423 CONTINUE
WRITE (60, *) I, J, SM(I, J)
HCX-- (HCX+SM(I, J))
SM(I, J)=0.
CALL TPOL(I0, I1, I2, I3, Y1, Y, P, S1, S, COORDY, COORDY1, DI, S0)
DO 424 N0=I0, I1
DO 429 N1=I2, I3
IF (N1.GE.N0) GO TO 429
SM(I, J)=SM(I, J)+S0(N0, N1)
429 CONTINUE
424 CONTINUE
C WRITE (60, *) I, J, SM(I, J)
HCY-- (HCY+SM(I, J))
SM(I, J)=0.
CALL TPOL(I0, I1, I2, I3, Z1, Z, P, S1, S, COORDZ, COORDZ1, DI, S0)
DO 446 N0=I0, I1
DO 442 N1=I2, I3
IF (N1.GE.N0) GO TO 442
SM(I, J)=SM(I, J)+S0(N0, N1)
442 CONTINUE
446 CONTINUE
C WRITE (60, *) I, J, SM(I, J)
HCZ-- (HCZ+SM(I, J))
C
I0=I0+NO(J)
410 CONTINUE
I2=I2+NO(I)
400 CONTINUE
WRITE (*, 507) HCX
507 FORMAT (//, 2X, 'HCX= ', F9.6)
WRITE (*, 508) HCY
508 FORMAT (//, 2X, 'HCY= ', F9.6)
WRITE (*, 509) H CZ
509 FORMAT (//, 2X, 'HCZ= ', F9.6)
C
140 CONTINUE
STOP
END
C
C
SUBROUTINE LEIT1(N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
INTEGER C, B
COMMON/UM/P(100, 100), S(100, 100)
C
C=10
B=1
10 DO 30 I=B, N
IF (I.GT.C) GO TO 20
READ(51, *) (P(I, J), J=B, I)
write(*, *) (P(I, J), J=B, I)
IF (I.EQ.N) GO TO 40
GO TO 30
20 READ(51, *) (P(I, J), J=B, C)
30 CONTINUE
B=C+1
C=C+10
GO TO 10
C
40 C=10
B=1
11 DO 31 I=B, N
IF (I.GT.C) GO TO 21
READ(51, *) (S(I, J), J=B, I)
write(60, *) (S(I, J), J=B, I)
C
IF (I.EQ.N) GO TO 41

```

```

GO TO 31
21 READ(51,*) (S(I,J),J=B,C)
c   write(60,*) (S(I,J),J=B,I)
31 CONTINUE
   B=C+1
   C=C+10
   GO TO 11

C
41 RETURN
   END

```

```

C
SUBROUTINE LEIT10(N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER C,B
COMMON/DOIS/S1(100,100)

C
   C=10
   B=1
10 DO 30 I=B,N
   IF(I.GT.C)GO TO 20
   READ(51,*) (S1(I,J),J=B,I)
C   Write(60,*) (S1(I,J),J=B,I)
   IF(I.EQ.N)GO TO 40
   GO TO 30
20 READ(51,*) (S1(I,J),J=B,C)
C   write(60,*) (S1(I,J),J=B,I)
30 CONTINUE
   B=C+1
   C=C+10
   GO TO 10

C
40 RETURN
   END

```

```

C
SUBROUTINE LEIT2(N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER C,B
COMMON/TRES/X(100,100),Y(100,100),Z(100,100)

C
   C=10
   B=1
10 DO 30 I=B,N
   IF(I.GT.C)GO TO 20
   READ(52,*) (X(I,J),J=B,I)
   IF(I.EQ.N)GO TO 40
   GO TO 30
20 READ(52,*) (X(I,J),J=B,C)
30 CONTINUE
   B=C+1
   C=C+10
   GO TO 10

C
40 C=10
   B=1
11 DO 31 I=B,N
   IF(I.GT.C)GO TO 21
   READ(52,*) (Y(I,J),J=B,I)
   IF(I.EQ.N)GO TO 41
   GO TO 31
21 READ(52,*) (Y(I,J),J=B,C)
31 CONTINUE
   B=C+1
   C=C+10
   GO TO 11

```

```

C
41  C=10
    B=1
12  DO 32 I=B,N
    IF(I.GT.C)GO TO 22
    READ(52,*) (Z(I,J),J=B,I)
    IF(I.EQ.N)GO TO 42
    GO TO 32
22  READ(52,*) (Z(I,J),J=B,C)
32  CONTINUE
    B=C+1
    C=C+10
    GO TO 12

```

```

C
42  RETURN
    END

```

```

SUBROUTINE LEIT20(N)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER C,B
COMMON/QUATRO/X1(100,100),Y1(100,100),Z1(100,100)

```

```

C
    C=10
    B=1
10  DO 30 I=B,N
    IF(I.GT.C)GO TO 20
    READ(52,*) (X1(I,J),J=B,I)
    IF(I.EQ.N)GO TO 40
    GO TO 30
20  READ(52,*) (X1(I,J),J=B,C)
30  CONTINUE
    B=C+1
    C=C+10
    GO TO 10

```

```

C
40  C=10
    B=1
11  DO 31 I=B,N
    IF(I.GT.C)GO TO 21
    READ(52,*) (Y1(I,J),J=B,I)
    IF(I.EQ.N)GO TO 41
    GO TO 31
21  READ(52,*) (Y1(I,J),J=B,C)
31  CONTINUE
    B=C+1
    C=C+10
    GO TO 11

```

```

C
41  C=10
    B=1
12  DO 32 I=B,N
    IF(I.GT.C)GO TO 22
    READ(52,*) (Z1(I,J),J=B,I)
    IF(I.EQ.N)GO TO 42
    GO TO 32
22  READ(52,*) (Z1(I,J),J=B,C)
32  CONTINUE
    B=C+1
    C=C+10
    GO TO 12

```

```

C
42  RETURN
    END

```

```

C
C
C

```

```

SUBROUTINE TPOL(I0,I1,I2,I3,A1,A,C,B1,B,F,F1,DI,D)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION A(100,100),A1(100,100),C(100,100),D(100,100)
DIMENSION B1(100,100),B(100,100)
C write(60,*) f
C write(60,*) f1
DO 10 I=I0,I1
DO 20 J=I2,I3
C write(60,*) I,J, B(I,J)
IF(J.GE.I)GO TO 20
C write(60,*) I,J, B(I,J)
D(I,J)=(((A1(I,J)-A(I,J))-(B1(I,J)*F1-B(I,J)*F))/DI)*2.)*C(I,J)
C A(I,J)= A(I,J)-A1(I,J)
C B(I,J)=B1(I,J)-B(I,J)
C D(I,J)=((A(I,J) + B(I,J))/DI)*2.*C(I,J)
cwrite(60,*)D(I,J)
20 CONTINUE
10 CONTINUE
RETURN
END

```

# REFERÊNCIAS

- [1] Lucrécio; *Rerum Natura*.
- [2] Platão; *Timaeu*.
- [3] McKie,D.; *Endeavour*; 25; 13; (1966).
- [4] Dalton,J.; "A New System of Chemical Philosophy", (1808).
- [5] Eisenlohr,F.; *Z.Phys.Chem. (Liepzig)*, 75; 585; (1911).
- [6] LeFevre, R.J.W.; "Dipole Moments; their Measurement and Application in Chemistry"; (1938).
- [7] Eisberg,R. and Resnick,R.; "Física Quântica";3<sup>a</sup>Ed.;Editora Campus;(1985).
- [8] Levine,I.N.; "Quantum Chemistry";4<sup>th</sup>Ed.;Prentice Hall; (1991).
- [9] Szabo,A. and Ostlund,N.S.; "Modern Quantum Chemistry" 1<sup>st</sup>Ed.(Revised);McGraw Hill; (1989).
- [10] Huheey,J.E.; *J.Phys.Chem.*; 69; 3284; (1965).
- [11] Rappé,A.K. and Goddard III,W.A.; *J.Phys.Chem.*; 95; 3358; (1991).
- [12] Sanderson,R.T.; *J.Chem.Ed.*; 31; 2; (1945).
- [13] Huo,W.M.; *J.Chem.Phys.*; 43; 624; (1965).
- [14] Cade,P.E. and Sales,K.D.; *J.Chem.Phys.*; 44; 1973; (1966).
- [15] Schulman,J.M. and Kaufman,D.M.; *J.Chem.Phys.*; 53; 477; (1970).
- [16] Mulliken,R.S.;*J.Chem.Phys.*; 23; 1833, 1841, 2338, 2343; (1955).
- [17] Löwdin,P.O.; *J.Chem.Phys.*; 21; 374; (1955).
- [18] Davidson,E.R.; *J.Chem.Phys.*; 46; 3320; (1967).
- [19] Roby, K.R.; *Mol.Phys.*; 27; 81; (1974).

- [20] Mayer, I.; *Chem. Phys. Lett.*; 97; 270; (1983).
- [21] Mayer, I.; *Chem. Phys. Lett.*; 110; 440; (1984).
- [22] Wiberg, K.B. and Rablen, P.R.; *J. Comp. Chem.*; 14; 1504; (1993).
- [23] Cioslowski, J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 111; 8333; (1989).
- [24] Cioslowski, J.; *Phys. Rev. Letters*, 62; 1469; (1989).
- [25] Cioslowski, J., Hamilton, T., Scuseria, G., Hess Jr., B.A., Hu, J., Schaad, L.J. and Dupuis, M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 112; 4183; (1990).
- [26] Ferreira, M.M.C.; *J. Phys. Chem.*; 94; 3220; (1990);
- [27] Ferreira, M.M.C.; *J. Molec. Struct.*; 266; 223; (1992);
- [28] Ferreira, M.M.C.; *J. Molec. Struct.*; 294; 75; (1993).
- [29] Bader, R.F.W., Nguyen-Dang, T.T. and Tal, Y.; *Rep. Prog. Phys.*; 44; 893; (1981).
- [30] Bader, R.F.W. and Nguyen-Dang, T.T.; *Adv. Quantum. Chem.*; 14; 63; (1981).
- [31] Bader, R.F.W.; *Acc. Chem. Res.*; 18; 9; (1985).
- [32] Momany, F.A.; *J. Phys. Chem.*; 82; 592; (1978).
- [33] Williams, D.E. and Yan, Ji-Min; " *Advances in Atomic and Molecular Physics* ", 23; 87; (1988).
- [34] Breneman, C.M. and Wiberg, K.B.; *J. Comp. Chem.*; 11; 361; (1990).
- [35] Woods, R.J., Khali, M., Pell, W., Moffat, S.H. and Smith Jr., V.H.; *J. Comp. Chem.*; 11; 297; (1990).
- [36] Person, W.B. and Newton, J.H.; *J. Chem. Phys.*; 80; 1040; (1974).
- [37] King, W.T. and Mast, G.B.; *J. Phys. Chem.*; 80; 2521; (1976).
- [38] Person, W.B., Zilles, B., Rogers, J.D., Maia, R.G.A; *J. Molec. Struct.*; 80; 297; (1982).
- [39] Wiberg, K.B., Rosenberg, R.E. and Waddell, S.T.; *J. Phys. Chem.*; 96; 8293; (1992).
- [40] Wiberg, K.B. and Rosenberg, R.E.; *J. Phys. Chem.*; 96; 8282; (1992).

- [41] Coulson, C.A.; *Trans. Faraday Soc.*; **38**; 433; (1942).
- [42] Mulliken, R.S.; *J. Chem. Phys.*; **3**; 573; (1933).
- [43] Novoa, J.J. and Mota, F.; *Chem. Phys. Lett.*; **119**; 135; (1985).
- [44] Frenking, G. and Koch, W.; *J. Chem. Phys.*; **84**; 3224; (1986).
- [45] Tupper, K.J., Gajewski, J.J. and Counts, R.W.; *J. Mol. Struct.*; **235**; 263; (1991).
- [46] Ferreira, M.M.C. and Suto, E.; *J. Phys. Chem.*; **96**; 8844; (1992).
- [47] McGraw, G.E., Bernitt, D.L. and Hisatsune, I.C.; *J. Chem. Phys.*; **45**; 1392; (1966).
- [48] Darsey, J.A. and Thompson, D.L.; *J. Phys. Chem.*; **91**; 3168; (1987).
- [49] Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Jensen, J.H., Koseki, S., Gordon, M.S., Nguyen, K.A., Windus, T.L. and Elbert, S.T.; *QCPE Bulletin*, **10**; 52; (1990).
- [50] Gaussian 92, Revision Frisch, C.M., Trucks, G.W., Head-Gordon, M., Gill, P.M.W., Wong, M.W., Foresman, J.B., Johnson, B.G., Schlegel, H.B., Robb, M.A., Replogle, E.S., Gomperts, R., Andres, J.L., Raghavachari, K., Binkley, J.S., Gonzalez, C., Martin, R.L., Fox, D.J., Defrees, D.J., Baker, J., Stewart, J.J.P. and Pople, J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1992).
- [51] Meyer, P.L.; "*Probabilidade - Aplicações à Estatística*"; 2ªEd.; Livros Técnicos e Científicos Editora; (1983).
- [52] Sharaf, M.A., Iman, D.L. and Kowalski, B.; "*Chemometrics*"; John Wiley & Sons; (1986).
- [53] Dewar, M.J.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **107**; 3907; (1985).
- [54] Gillespie, R.J.; *J. Chem. Edu.*; **40**; 295; (1963).
- [55] Gillespie, R.J.; *Angew. Chem. internat. Edit.*; **6**; 819; (1967).
- [56] Gillespie, R.J.; *J. Chem. Edu.*; **47**; 18; (1970).
- [57] McKean, D.C.; *Chem. Soc. Rev.*; **7**; 399; (1978).
- [58] Parsons, C.A. and Dykstra, C.E.; *J. Chem. Phys.*; **71**; 3025; (1979).
- [59] Bellamy, L.J. and Mayo, D.W.; *J. Phys. Chem.*; **80**; 1217; (1976).

- [60] Pauling, L.; "*The Nature of Chemical Bond*"; Third Edition; Cornell University Press; (1960).
- [61] McClellan, A.L.; "*Tables of Experimental Dipole Moments*"; W.H. Freeman and Company; (1963).
- [62] Gussoni, M., Castiglioni, C. and Zerbi, G.; *J. Phys. Chem.*; 88; 600; (1984).
- [63] Boyd, R.J. and Edgecombe, K.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; 110; 4182; (1988).
- [64] McKean, D.C., Duncan, J.L. and Batt, L.; *Spectr. Acta*, 29A; 1037; (1973).
- [65] Hinze, J. and Jaffé, H.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 84; 540; (1962).
- [66] Hinze, J., Whitehead, M.A. and Jaffé, H.H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 85; 148; (1963).
- [67] Hinze, J. and Jaffé, H.H.; *J. Phys. Chem.*; 67; 1501; (1963).