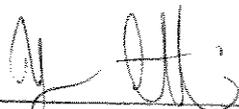


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a edição final da
Tese defendida por Nelson Henrique Morgon
e aprovada pela Comissão julgadora.*

25 de outubro de 1989



ROGÉRIO CUSTODIO

APLICAÇÃO DE MÉTODO 'AB INITIO' EM UM ESTUDO
DA NATUREZA DA GEOMETRIA DE HIDRETOS
TRIATÔMICOS E SUA CORRELAÇÃO COM OS
MODELOS DA REPULSÃO DO PAR ELETRÔNICO
DA CAMADA DE VALÊNCIA E DE MÜLLIKEN-WALSH.

NELSON HENRIQUE MORGON
Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio

Campinas - 1989

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Rogério Custodio pela orientação deste trabalho e principalmente pela sua amizade.

Sou grato ainda às seguintes instituições:

- Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
- Fundo de Apoio à Pesquisa (FAP).

ÍNDICE

Pág.

RESUMO

ABSTRACT

LEGENDA AS TABELAS

LEGENDA DAS FIGURAS

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.a - MODELOS QUALITATIVOS PARA PREVER A GEOMETRIA MOLECULAR.....	6
1.a.1 - O MODELO DA REPULSÃO DO PAR ELETRÔNICO DA CAMADA DE VALÊNCIA - USEPR.....	7
1.a.2 - O MODELO DE MÜLLIKEN-WALSH.....	14
1.b - MÉTODOS DE PARTIÇÃO DE ENERGIA.....	15
2. OBJETIVOS.....	20
3. METODOLOGIA.....	22
3.a - ASPECTOS DAS PARTIÇÕES DE ENERGIA.....	24
3.b - ORBITAIS LOCALIZADOS.....	30
3.c - O CONCEITO DE "TAMANHO" DE UM ORBITAL MOLECULAR.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.a - ANÁLISE DA NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR ATRAVÉS DO USO DE ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS.....	40
4.a.1 - HIDRETOS COM 10 ELÉTRONS.....	40

4.a.2 - A PARTIÇÃO DE V_{∞} UTILIZANDO ORBITAIS LOCALIZADOS: A MOLÉCULA DE H_2O COMO EXEMPLO.....	46
4.a.3 - HIDRETOS COM 8 ELÉTRONS: O EFEITO DA CARGA NUCLEAR NA GEOMETRIA MOLECULAR.....	53
4.a.4 - OS ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS E O COMPORTAMENTO DAS COMPONENTES DE V_{∞} EM UMA SÉRIE ISOELETRÔNICA.....	59
4.a.5 - OS HIDRETOS NH_2^+ E NH_2^- : O EFEITO DO NÚMERO DE ELÉTRONS.....	70
4.a.6 - O COMPORTAMENTO DAS COMPONENTES DE V_{∞} COM O AUMENTO DO N° DE ELÉTRONS.....	74
4.a.7 - H_2O e H_2S : O EFEITO DA PERIODICIDADE DO ÁTOMO CENTRAL.....	82
4.a.8 - O EFEITO DA ELETRONEGATIVIDADE DO LIGANTE.....	91
4.a.9 - UMA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE ALGUNS POSTULADOS DO MODELO VSEPR.....	95
4.b - ANÁLISE DA NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR ATRAVÉS DO USO DE ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.....	106
4.b.1 - PARTIÇÕES DE V_{∞} PARA H_2O UTILIZANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.....	110
4.b.2 - O EFEITO DA CARGA NUCLEAR OBSERVADO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE PARTIÇÃO EMPREGANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.....	118
4.b.3 - O EFEITO DO NÚMERO DE ELÉTRONS OBSERVADO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE PARTIÇÃO EMPREGANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.....	121
4.b.4 - OUTROS MÉTODOS DE PARTIÇÃO EMPREGANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.....	126

4.c - O EFEITO DAS FUNÇÕES DE BASE NA ANÁLISE DA NATUREZA DA GEOMETRIA DE HIDRETOS TRIATÔMICOS.....	135
5. CONCLUSÕES.....	138
6. REFERÊNCIAS.....	142

RESUMO

A importância do conhecimento da geometria molecular deve-se a sua utilização para explicar e prever o comportamento de outras propriedades moleculares. Considerando-se esta possibilidade, foram criados modelos para avaliar e prever genericamente a geometria de grupos de moléculas. Estes modelos, por sua vez, foram construídos a partir de considerações intuitivas sobre a natureza da geometria molecular. Dois dos mais utilizados são: o modelo da repulsão do par eletrônico da camada de valência (VSEPR - *Valence Shell Electron Pair Repulsion*) e o modelo de Mülliken-Walsh. Embora a utilização destes modelos seja rotineira, ambos necessitam de uma investigação quantitativa de seus postulados.

Assim, em função da importância do conhecimento da geometria molecular, este trabalho procurou efetuar uma avaliação quantitativa da natureza da geometria de hidretos triatômicos do tipo AH_2^q , onde $A = B, C, N, O, F$ e S e $q = 0$ ou ± 1 . Através do quadro quantitativo propiciado por cálculos teóricos, avaliou-se a viabilidade de alguns dos postulados dos modelos VSEPR e Mülliken-Walsh.

Para efetuar-se esta análise foi empregado método de cálculo *ab initio* e técnicas de partições de energias, análise populacional de Mülliken e a noção de "tamanho" de orbitais. Estes hidretos foram analisados ainda considerando-se a possibilidade de que seus orbitais moleculares fossem do tipo deslocalizado ou

localizado.

Após a análise dos resultados, as conclusões mais importantes obtidas são:

- 1.- A tendência da geometria molecular é determinada pela minimização da repulsão eletrônica;
- 2.- Partições da repulsão eletrônica mostram que a minimização das interações dos pares isolados com os elétrons de ligação e destes com os orbitais internos, são responsáveis pela tendência da geometria molecular;
- 3.- Os efeitos provenientes do número de elétrons ou da carga nuclear de um hidreto sobre o comportamento angular de diversos elementos de partição da repulsão elétron-elétron, podem ser explicados observando-se apenas a posição dos centróides de carga e do "volume" dos orbitais localizados;
- 4.- A avaliação quantitativa da geometria molecular mostrou que alguns dos postulados do modelo VSEPR apresentam fundamento teórico. Entretanto, o modelo desconsidera elementos importantes na determinação da tendência da geometria dos hidretos triatômicos como a importância do fluxo de carga nas ligações na determinação do comportamento angular de componentes da energia total;
- 5.- Considerando-se diferentes partições da energia total em

termos de átomos e ligações e empregando-se orbitais deslocalizados, verifica-se que o primeiro e o segundo orbitais moleculares mais alto ocupados (HOMO e NHOMO, respectivamente) tal como sugere o modelo de Mülliken-Walsh, não podem ser apontados como os principais responsáveis pela geometria molecular dos sistemas estudados;

6.- As conclusões obtidas acima independem do tipo de função de base empregada apenas quando força-se a obediência ao teorema virial.

ABSTRACT

The importance of the knowledge of molecular geometry resides in explanation and estimation of some molecular proprieties. Considering this possibility, some general models were created to evaluate the geometry of molecules. These models were constructed from intuitive considerations about the nature of molecular geometry. Two of most used are: The Valence Shell Electron Pair Repulsion Model (VSEPR) and Mülliken-Walsh Model. Although qualitative the use of these models is common practice, both require a quantitative investigation of their postulates.

So, due to the importance of molecular geometry, this work tried to take a quantitative evaluation of the geometrical nature of triatomic hydrides of kind AH_2^q , where $A = B, C, N, O, F$ and S and $q = 0$ or ± 1 . Through quantitative picture obtained from theoretical calculations, the viability of some postulates of VSEPR and Mülliken-Walsh models were evaluated.

To realize this analyse, *ab initio* calculation with different base functions and a technic of energy partitioning, Mülliken's populational analyse and the idea of orbitals "size" were employed. These hydrides were analysed with delocalized and localized orbitals.

After the analysis, the main conclusions obtained are:

1.- The tendency of the molecular geometry is determined by

minimization of the electron repulsion;

- 2.- Partitioning of electron repulsion shows that the minimizations of the interactions of lone pairs with the bonding electrons and these with the inner electrons are responsible for tendency of molecular geometry;
- 3.- The effect that originates from the number of electrons or the nuclear charge of a hydride over the angular behavior of different elements of electron-electron repulsion partitioning may be explained by observing only the positions of charge centre and the "volumes" of localized orbitals;
- 4.- The quantitative evaluation of the molecular geometry showed that some of postulates of VSEPR model have a theoretical base. However, the model does not consider important elements in the determination of the tendency of molecular geometry. It does not consider angular behavior of components of total energy;
- 5.- Considering different energy partitioning of total energy in terms of atoms and bondings and employing delocalized orbitals, the first and second highest occupied molecular orbitals (HOMO and NHOMO, respectively), as shown in Mülliken-Walsh model, can not be pointed as the major responsible orbitals for molecular geometry of studied systems;
- 6.- The conclusions obtained above do not depend on the kind of

base functions employed only when the virial theorem is imposed to obey.

LEGENDAS DAS TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Ângulo triplo médio (ω) para o orbital ligante de alguns hidretos triatômicos ^(a)	11
Tabela 2. Ângulos (em grau) entre os diversos tipos de orbitais existentes na molécula de água ^(a)	13
Tabela 3. Coeficientes de mistura dos pares isolados (LPs) obtidos pelos métodos de Edmiston-Ruedenberg e de von Niessen para H_2F^+ utilizando funções de base STO-3G.....	35
Tabela 4. Comprimento (em u.a.) e ângulo (em grau) de ligação de equilíbrio para hidretos triatômicos com 10 elétrons obtidos com diferentes funções de base.....	42
Tabela 5. Comprimento de ligação de equilíbrio (R) para a molécula H_2O em diferentes ângulos de ligação (θ) e obtidos através de cálculo <i>ab initio</i> com funções base 4-31G.....	46
Tabela 6. Separação entre os centróides de carga, $ \langle r \rangle_i - \langle r \rangle_j $, e "volume" dos OMLs. (em u.a.) em relação ao ângulo de ligação, para a molécula H_2O , usando funções de base 4-31G.....	49

Tabela 7. Geometrias de equilíbrio obtidas com funções de base 4-31G e experimentais para hidretos com 8 elétrons.....	55
Tabela 8. Energias cinética (T) e potenciais de atração nuclear (V_{ne}) e repulsão eletrônica (V_{ee}) obtidas com funções base 4-31G para um ângulo de ligação de 100° e comprimento de ligação de equilíbrio nesse ângulo (dados em u.a.).....	56
Tabela 9. Populações de Mülliken em termos de componentes atômicas e de ligações para os hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , utilizando funções de base 4-31G.....	60
Tabela 10. Partição de V_{ee} (em u.a.) em termos de componentes atômicas e de ligações para os hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , utilizando funções de base 4-31G.....	61
Tabela 11. Distâncias entre os centróides de carga dos orbitais moleculares localizados (em u.a.) dos hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ em função do ângulo de ligação (em grau) calculadas com funções de base 4-31G.....	66
Tabela 12. "Volume" elipsoidal dos orbitais localizados (em u.a.) dos hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ em função do ângulo de ligação (em grau), utilizando funções de	

base 4-31G.....	68
Tabela 13. Geometria molecular de equilíbrio dos hidretos NH_2^+ e NH_2^- calculadas com funções de base 4-31G.....	71
Tabela 14. Valores absolutos de energia por elétron ^(a) (em u.a.) para NH_2^+ e NH_2^- a 100° e comprimento de ligação de equilíbrio, obtidos através de funções de base 4-31G.....	73
Tabela 15. Separação entre os centróides de carga dos orbitais localizados (em u.a.) dos hidretos NH_2^+ e NH_2^- com funções de base 4-31G em função do ângulo de ligação (em grau).....	78
Tabela 16. "Volume" elipsoidal dos orbitais localizados (em u.a.) dos hidretos NH_2^+ e NH_2^- em função do ângulo de ligação (em grau).....	79
Tabela 17. Comprimentos (em u.a.) e ângulos (em grau) de ligação de equilíbrio para H_2O e H_2S obtidos com diferentes funções de base.....	83
Tabela 18. Energia potenciais de atração nuclear (\bar{V}_{ne}) e repulsão eletrônica (\bar{V}_{ee}) e cinética (\bar{T}) médias por elétron e energia cinética e de atração nuclear	

média por elétron nos orbitais internos (\bar{T}_i e $\bar{U}_{ne(i)}$) e nos orbitais de valência (\bar{T}_v e $\bar{U}_{ne(v)}$) obtidas com funções de base do tipo 4-31G para ângulo de ligação de 100° e comprimento de ligação de equilíbrio nesse ângulo (dados em u.a.). 85

Tabela 19. Comprimento de ligação (em u.a.) dos hidretos OH^- e HF, calculados com diferentes funções de base e obtidos experimentalmente. 93

Tabela 20. Distâncias, $\langle r \rangle_i$, e separação dos centróides de carga, $|\langle r \rangle_i - \langle r \rangle_j|$, e "volume" dos orbitais localizados (em u.a.) para os hidretos OH^- , H_2O , HF e H_2F^+ calculados na geometria de equilíbrio com funções de base do tipo 4-31G. 94

Tabela 21. Ângulos (em grau) entre os orbitais moleculares localizados para hidretos com 10 e 8 elétrons, em ângulos de ligação próximos do equilíbrio utilizando funções de base 4-31G. 100

Tabela 22. Valores absolutos de componentes de energia de repulsão eletrônica entre os orbitais localizados da molécula H_2O , em função do ângulo de ligação, utilizando funções de base 4-31G. 102

Tabela 23. Ângulo (em grau) entre os orbitais localizados dos hidretos OH^- , H_2O , HF e H_2F^+ calculados na geometria de equilíbrio com funções de base do tipo 4-31G.....	104
---	-----

LEGENDA DAS FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Orientação espacial do hidreto AH_2^{\ominus}	23
Figura 2. Estrutura de Lewis para a molécula de água.....	30
Figura 3. Diagrama de energias relativas para H_2O obtidas com funções de base 4-31G.....	43
Figura 4. Diagrama de componentes relativas da energia de re- pulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para H_2O , utilizando funções de base 4-31G.....	47
Figura 5. Diagramas de energias relativas para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ utilizando funções de base 4-31G.....	58
Figura 6. Diagramas de componentes relativas da energia de re- pulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , usando funções de base 4-31G.....	63
Figura 7. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de átomos e ligações para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , considerando o orbital molecular localizado δ e uti- lizando funções de base 4-31G.....	65

- Figura 8. Diagramas de energias relativas para NH_2^+ e NH_2^- obtidas com funções de base 4-31G..... 75
- Figura 9. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para NH_2^+ e NH_2^- , utilizando funções de base 4-31G..... 76
- Figura 10. Diagrama de energias relativas para H_2S obtidas com funções de base 4-31G..... 87
- Figura 11. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de componentes atômicas e de ligações para H_2O e H_2S utilizando funções de base 4-31G..... 88
- Figura 12. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para H_2S , utilizando funções de base 4-31G..... 90
- Figura 13. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica dos orbitais moleculares deslocados para NH_2^+ e NH_2^- , utilizando funções de base 4-31G..... 108
- Figura 14. Diagrama de componentes relativas da energia de

repulsão eletrônica em termos de átomos e de ligações para H_2O utilizando funções de base 4-31G.... 112

Figura 15. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica do átomo de oxigênio (a) e das ligações O-H (b) e H-H (c) dos orbitais moleculares deslocalizados para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 113

Figura 16. Diagrama de energias de repulsão eletrônica relativas para a soma das componentes do átomo de oxigênio e das ligações O-H e H-H dos orbitais moleculares deslocalizados para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 116

Figura 17. Diagramas de componentes relativas da energias de repulsão eletrônica (a) e de sub-populações relativas (c) em termos de átomos e de ligações para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 117

Figura 18. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de átomos e de ligações para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ utilizando funções de base 4-31G..... 120

Figura 19. Diagramas de energias relativas da repulsão eletrônica

nica dos orbitais moleculares em termos da soma das componentes atômica do átomo central e das ligações A-H e H-H, para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ utilizando funções de base 4-31G..... 122

Figura 20. Diagramas de energias relativas de repulsão eletrônica em termos de átomos e de ligações para NH_2^+ e NH_2^- utilizando funções de base 4-31G..... 124

Figura 21. Diagramas de energias relativas de repulsão eletrônica em termos da soma das componentes atômica do átomo central e das ligações A-H e H-H, para NH_2^+ e NH_2^- utilizando funções de base 4-31G..... 125

Figura 22. Diagrama de componentes relativas da energia cinética em termos de átomos e de ligações para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 130

Figura 23. Diagramas de energias cinéticas relativas das componentes dos átomos de hidrogênios e das ligações O-H, dos orbitais moleculares deslocalizados para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 131

Figura 24. Diagramas de componentes relativas da energia po-

tencial em termos de átomos e ligações (a) e das componentes dos átomos de hidrogênio dos orbitais moleculares deslocalizados (b) para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 132

Figura 25. Diagramas de energias eletrônicas medianas relativas em termos de componentes atômicas e de ligações e das componentes dessa energia dos átomos de hidrogênio dos orbitais moleculares deslocalizados para H_2O utilizando funções de base 4-31G..... 134

Figura 26. Diagrama de energias relativas para NH_2^- obtidas com funções de base STO-3G e sem obediência ao teorema virial..... 137

1. INTRODUÇÃO

O estudo da estrutura molecular é de fundamental importância em diversas áreas do conhecimento científico, destacando-se dentre elas a química.

Esta importância deve-se à grande utilidade que o conhecimento da estrutura molecular proporciona, possibilitando uma maior compreensão da natureza das propriedades físicas e químicas de uma substância ou de um sistema molecular qualquer.

Para exemplificar o que foi dito, analisar-se-á a seguir alguns aspectos do comportamento físico e químico de duas substâncias: o álcool etílico e o éter metílico.

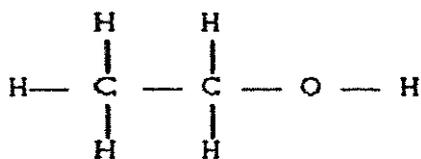
O álcool etílico é um líquido que apresenta um ponto de ebulição, à pressão de 1 atm, igual a 78°C. O espectro de massa deste álcool indica que seu peso molecular é 46 e através de análise elementar verifica-se que o composto contém carbono, hidrogênio e oxigênio na proporção de 2C : 6H : 1O. Logo, a fórmula molecular encontrada para o álcool etílico é C_2H_6O . Este composto apresenta algumas reações bastante características, por exemplo, adicionando-se um pedaço de sódio metálico em álcool etílico, em um tubo de ensaio, observa-se uma efervescência com desaparecimento do sódio. O gás liberado no processo de efervescência é o hidrogênio e a análise da substância do tubo após a reação ser completada é um composto de fórmula C_2H_5ONa . O álcool etílico pode reagir com ácido iodídrico, com formação de água e de um composto de fórmula C_2H_5I .

O éter metílico, por sua vez à pressão de 1 atm possui um ponto de ebulição igual a -24°C . Esta substância difere nitidamente do álcool etílico, não só por esta propriedade física, como também pelas propriedades químicas. Ele não reage, à semelhança do álcool etílico, com o sódio metálico e reage com o ácido iodídrico com formação, porém, dos compostos CH_3I e H_2O . A análise elementar do éter metílico mostra que o mesmo contém átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio nas mesmas proporções que o álcool etílico e idêntico peso molecular, 46. Conclui-se assim, que tem a mesma fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Com base nestas informações, verifica-se que as duas substâncias, álcool etílico e éter metílico, são claramente diferentes e contudo possuem a mesma fórmula molecular.

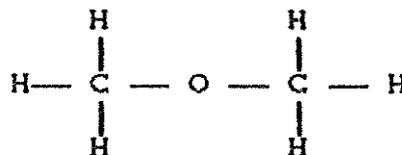
A explicação para estas diferenças tão significativas nas propriedades químicas e físicas destas duas substâncias, pode ser obtida através do conhecimento das respectivas estruturas moleculares, ou seja, do arranjo de seus elétrons e das posições de seus núcleos. Em outras palavras, da estrutura eletrônica e da geometria molecular.

O álcool etílico tem uma geometria molecular que pode ser representada grosseiramente por I, enquanto que o éter metílico pode ser representado por II.



I

álcool etílico



II

éter metílico

As diferenças nas propriedades físicas e químicas podem ser interpretadas em função das diferenças existentes nas estruturas eletrônicas e nucleares de ambos os compostos.

Substâncias que possuem mesma fórmula molecular, mas são diferenciadas pelo seu arranjo geométrico, são denominadas isômeros estruturais (do grego *isos* = igual e *meros* = parte), isto é, apesar do número dos átomos semelhantes em cada espécie ser o mesmo, o modo como estes átomos se ligam uns aos outros é diferente. Esta maneira diferente dos átomos ligarem-se altera a distribuição eletrônica sobre a molécula, que por sua vez, influencia na posição dos núcleos

O estudo da estrutura molecular iniciou-se no século passado através de métodos de investigação que eram essencialmente de natureza química, como: composição química das substâncias, existência de isômeros, estudo da natureza das reações químicas nas quais a substância tomava parte e assim por diante. Destas considerações, Frankland, Kekulé, Couper e Butlerov, desenvolveram

uma teoria conhecida pelo nome de Teoria da Ligação de Valência e esboçaram as primeiras fórmulas estruturais para moléculas. Van't Hoff e Le Bel estabeleceram os princípios da clássica estereoquímica orgânica que descreve a orientação de quatro ligações de valência para o átomo de carbono, e Werner iniciou o desenvolvimento do modelo estereoquímico de complexos inorgânicos^(1,2).

A química estrutural moderna difere da química estrutural clássica pelo número de informações mais detalhadas que ela fornece sobre a estrutura de moléculas e cristais. Acrescentando-se aos métodos químicos, diversos métodos físicos, dentre os quais destacam-se as técnicas espectroscópicas e de espalhamento, informações precisas e quantitativas podem ser obtidas sobre as estruturas eletrônicas e geometria dos átomos em moléculas, cristais e outras substâncias⁽⁴⁾.

Em oposição à quantidade de técnicas e de dados experimentais disponíveis, a sistematização das informações sobre a estrutura molecular a nível de modelos teóricos ainda está a desejar.

Das informações necessárias para se caracterizar a estrutura molecular, a geometria tem sido alvo de alguns modelos qualitativos e semi-qualitativos com o intuito de interpretar e generalizar sua natureza. Este interesse especial pela geometria molecular deve-se ao fato dela ser considerada como uma causa da

distribuição eletrônica e esta, por sua vez, consequência de um delicado equilíbrio energético de atrações e repulsões entre as partículas elementares que compõem os sistemas moleculares. Assim, conhecendo-se a geometria molecular pode-se inferir algo sobre a estrutura eletrônica e conseqüentemente sobre as energias envolvidas que determinam as características da estrutura molecular. Em outras palavras, os modelos que procuram generalizar aspectos da geometria molecular, procuram concentrar nesta propriedade as informações sobre a estrutura eletrônica e sobre as interações predominantes entre as partículas que determinam o arranjo atômico nas moléculas. Entretanto, estes modelos apresentam frequentemente deficiências que podem ser resumidas em três itens:

1. Falta de embasamento quantitativo;

2. Em modelos que procuram suprir o item 1 verifica-se deficiência na interpretação física para algumas entidades matemáticas envolvidas e

3. Limitação na aplicação para sistemas mais complexos.

1. a - MODELOS QUALITATIVOS PARA PREVER A GEOMETRIA MOLECULAR.

Dos modelos qualitativos existentes, dois dos mais genéricos e utilizados são : os modelos de Mülliken-Walsh^(3,4) e

da Repulsão do Par Eletrônico da Camada de Valência (ou VSEPR - *Valence Shell Electron Pair Repulsion*)⁽³⁾.

1. a. 1 - O MODELO DA REPULSÃO DO PAR ELETRÔNICO DA CAMADA DE VALÊNCIA - VSEPR.

O modelo VSEPR foi formulado com base em conceitos da Teoria da Ligação de Valência, utilizando na sua descrição orbitais localizados divididos em três tipos: a) pares isolados (ou LP - *lone pairs*), definidos como sendo aqueles cujos elétrons ocupam a camada de valência e estão localizados em um único núcleo, b) pares ligados (b - *bonding pairs*), cujos elétrons pertencem a dois núcleos e c) elétrons em orbitais internos (I - *inner*).

O modelo VSEPR, considera que o arranjo das ligações químicas em torno de um centro atômico depende do número de pares eletrônicos, ligados e não-ligados, que rodeiam este centro. O arranjo mais estável será aquele que minimizar as repulsões eletrônicas entre esses elétrons. Todas as diferenciações de geometria de molécula para molécula estão baseadas no conceito de "tamanho" e "forma" de orbitais localizados a que pertencem os pares eletrônicos. Estas diferenciações podem ser resumidas em três postulados:

1. Pares de elétrons não-ligantes (ou pares isolados) são maiores

e ocupam maior superfície de um átomo do que pares de elétrons ligantes (ou pares ligantes).

Isto é uma consequência direta do fato de que dois elétrons em pares isolados estão sob a influência de apenas um núcleo e os elétrons dos pares ligados estão sob a influência de dois núcleos. Logo as forças de atração nuclear são maiores sobre os pares ligados do que sobre os pares isolados, o que contrairá mais os pares ligados, reduzindo o seu "volume" de ocupação sobre a superfície de um átomo.

2. O "tamanho" de um par de elétrons ligante, isto é, o espaço que este ocupa na superfície de um átomo, diminui com o aumento da eletronegatividade dos átomos que estão ligados a ele.

As geometrias experimentais de moléculas como OF_2 ($103,2^\circ$), H_2O ($104,5^\circ$), NF_3 ($102,0^\circ$) e NH_3 ($107,3^\circ$) sugerem que o aumento da eletronegatividade do ligante contrairá os pares ligados. Estes pares ligados ocuparão uma menor superfície do átomo central, o que permitirá uma expansão dos pares isolados e conseqüentemente uma diminuição na repulsão eletrônica⁽⁵⁾.

3. Os dois pares de elétrons de uma dupla ligação (ou os três pares de uma tripla) ocupam maior superfície do que um par eletrônico de uma ligação simples)

Quanto maior o número de elétrons numa determinada

região, maior será o espaço necessário para a acomodação destes elétrons, na tentativa de minimizar as interações repulsivas entre eles.

No modelo VSEPR existem outros postulados que estão relacionados com os três precedentes. Estes postulados estabelecem que as repulsões entre os pares de elétrons em uma camada de valência decrescem na seguinte ordem:

$$LP_1 - LP_2 > LP - b > b_1 - b_2$$

Esta ordem na energia de repulsão mostrada, foi estabelecida considerando-se a tendência dos ângulos de ligação de séries isoeletrônicas, como por exemplo, CH_4 , NH_3 e H_2O . Assim, no metano não existem pares isolados e as repulsões existentes devem-se somente aos quatro pares eletrônicos ligantes. Uma vez que todas as ligações são equivalentes, a menor repulsão eletrônica ocorrerá quando as ligações estiverem orientadas para os vértices de um tetraedro, o que explica o ângulo de $109,5^\circ$ para o metano. Quando passa-se para a amônia este equilíbrio de forças equivalentes é perturbado, pois troca-se um par de elétrons ligante por um par isolado. Sendo a repulsão do par isolado com os pares ligados maior do que a repulsão entre os três pares ligados, ocorrerá uma diminuição no ângulo de ligação para $107,3^\circ$ na molécula de amônia. Para a água, a presença de dois pares isolados torna ainda maior o efeito das repulsões eletrônicas sobre os pares ligados, fazendo com que o ângulo de ligação

diminua ainda mais para $104,5^\circ$.

Quantitativamente, entretanto, o modelo não recebeu a atenção devida e continua a ser enunciado e utilizado com suas características originais. Poucos trabalhos utilizando cálculos *ab initio* têm procurado analisá-lo rigorosamente⁽⁶⁻⁸⁾.

Informações quantitativas obtidas através da observação de propriedades de orbitais moleculares localizados⁽⁷⁾ concluíram que alguns aspectos relacionados com a idéia de "tamanho" dos orbitais parecem concordar com as regras enunciadas pelo modelo. Por exemplo, o efeito da eletronegatividade do átomo ligante sobre o "tamanho" do orbital ligante (que aqui está sendo definido pelo ângulo triplo médio - ω) pode ser visualizado através dos dados da Tabela 1. A maior eletronegatividade do átomo de flúor, tanto no fluoreto OF_2 quanto no SF_2 , faz com que o "tamanho" do orbital ligante X-F (X = O ou S) seja menor do que o correspondente X-H em H_2O ou H_2S , respectivamente.

Outro exemplo sugere que uma maneira de se demonstrar a sequência $LP_1-LP_2 > LP-b > b_1-b_2$ é através da descrição do comportamento angular existente entre os diversos tipos de orbitais. Assim, quanto maior for a repulsão entre os elétrons em um determinado orbital molecular e o par de elétrons de um outro orbital qualquer, maior será a separação entre eles. Esta separação pode ser medida através do ângulo entre estes dois tipos de orbitais. Pela Tabela 2, utilizando a molécula de água como

Tabela 1. Ângulos triplo médio (ω) para o orbital ligante de alguns hidretos triatômicos^(a).

Molécula	Orbital	ω / grau
OF ₂	O-F	103,5
OH ₂	O-H	107,1
SF ₂	S-F	102,2
SH ₂	S-H	103,8

(a) referência (7).

exemplo, observa-se que o ângulo entre os dois pares isolados - $(LP_1)\hat{O}(LP_2)$ - é maior que o ângulo entre um par isolado em um par ligado - $(LP)\hat{O}(O-H)$ - que por sua vez é maior que o ângulo entre os dois pares ligados, $H-\hat{O}-H$. Quanto mais fortemente um par de elétrons repelir um par vizinho, maior será a separação entre os respectivos orbitais.

Modelos quantitativos de natureza empírica também têm sido empregados na elucidação da natureza da geometria de sistemas moleculares⁽⁹⁾. A utilização de modelos de carga pontual tem mostrado concordância entre algumas das informações obtidas a partir de partições de energia com alguns dos postulados do modelo VSEPR⁽⁹⁾. Outros modelos têm procurado ainda minimizar as limitações do modelo principalmente na interpretação da geometria de sistemas do tipo AL_n , onde A é um metal de transição⁽¹⁰⁾.

Entretanto, avaliações qualitativas críticas dos postulados do modelo têm demonstrado que a simples observação das geometrias experimentais de várias moléculas, sugerem que os mesmos não são corretos em diversas ocasiões⁽⁷⁾. Isto demonstra que a natureza da geometria molecular deve ser mais complexa do que propõe o modelo VSEPR e que o uso de seus postulados, se corretos, deve ser restrito. Análises das deficiências do modelo têm levado pesquisadores a sugerirem que os postulados do modelo VSEPR sejam substituídos por regras que façam apenas a previsão da geometria molecular, sem que sejam utilizadas explicações baseadas no conceito de "tamanho" e "forma" dos orbitais⁽¹¹⁾.

Tabela 2. Ângulos (em grau) entre os diversos tipos de orbitais existentes na molécula de água^(a).

$\text{H}-\hat{\text{O}}-\text{H}$	$\text{H}-\hat{\text{O}}-(\text{LP})$	$(\text{LP}_1)-\hat{\text{O}}-(\text{LP}_2)$
104,9	108,0	118,5

(a) referência (7)

1. a. 2 - O MODELO DE MÜLLIKEN-WALSH.

Um outro modelo, o de Mülliken-Walsh, seguiu um caminho diferente. Apoiado pela Teoria do Orbital Molecular e utilizando conceitos da teoria de grupo, algumas informações mecânico-quânticas e uma série de dados experimentais, Walsh generalizou para diversos tipos de moléculas o trabalho iniciado por Mülliken para óxidos triatômicos^(3,4). Walsh correlacionou o que chamou de "energias de ligação orbital" (*binding energies*) com uma propriedade angular que caracterizasse um sistema molecular em uma determinada simetria, com as energias da mesma molécula em outra simetria. Por exemplo, para um sistema triatômico do tipo A-B-C construiu diagramas correlacionando as energias orbitais com o ângulo de ligação, o que permitiu explicar e prever a tendência linear ou angular da geometria dos sistemas estudados, tanto no estado fundamental, quanto nos estados excitados.

A tendência a um determinado arranjo geométrico foi determinada pelo comportamento da energia do orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO), ou seja, a molécula assumiria a geometria que levasse a energia do orbital HOMO a um mínimo. A tendência a este mínimo poderia ser explicada pela tendência ao máximo recobrimento dos orbitais atômicos presentes neste orbital molecular⁽⁴⁾.

Um dos grandes problemas surgidos com os diagramas de Walsh resumiu-se na dúvida de qual entidade matemática seria

conveniente para representar as "energias de ligação dos orbitais moleculares". Ao contrário do modelo VSEPR, muitas tentativas foram feitas nesse sentido e vários métodos foram sugeridos⁽¹²⁻²²⁾.

Entretanto, quase todos desconsideraram o seguinte aspecto:

Não possibilitaram uma partição exata da energia total em termos das energias dos orbitais moleculares, o que corresponde a não inclusão do efeito das repulsões nucleares nos orbitais moleculares.

1. b - MÉTODOS DE PARTIÇÃO DE ENERGIA.

A apresentação dos modelos de Walsh e VSEPR sugerem sempre a predominância de uma determinada energia na tendência angular das moléculas. Considerando que a geometria de equilíbrio seja aquela onde existe um equilíbrio entre todas as energias que atuam sobre o sistema em questão e que a tendência geométrica é determinada pela energia total molecular, a resposta para uma compreensão mais profunda da natureza da geometria molecular deve ser encontrada nas possíveis partições desta energia total. Assim, convém que se discuta algumas possibilidades de partição da energia total.

A energia total (E) de um sistema qualquer independente do tempo pode ser expressa pela Equação de Schrödinger,

$$\hat{H} \Psi = E \cdot \Psi \quad (1)$$

onde Ψ é a função de onda que descreve este sistema e \hat{H} é o operador de energia, denominado de Hamiltoniano.

Considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico de um sistema de M núcleos e n elétrons, em unidades atômicas (u.a.) é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Na equação acima Z_A e Z_B são as cargas nucleares dos átomos A e B respectivamente. O primeiro termo à direita da Eq. (2) é o Laplaciano, $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$, que corresponde ao operador de energia cinética e envolve diferenciação com respeito às coordenadas do i-ésimo elétron. O segundo termo expressa a atração coulômbica entre o i-ésimo elétron e o A-ésimo núcleo. O terceiro e o quarto termos representam a repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente.

Resolvendo-se a Eq. (1) ou determinando-se E através do

teorema do valor médio a energia total pode ser representada por,

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3)$$

onde T representa a energia cinética eletrônica total, V_{ne} , V_{ee} e V_{nn} as energias potenciais totais de atração nuclear, de repulsão eletrônica e nuclear, respectivamente.

Existem outras maneiras de se representar a energia total, como a obtida através da utilização do teorema virial^(2a), que em uma de suas formas mais elementar pode ser expresso pelas equações:

$$E = - T \quad (4.a)$$

ou

$$E = \frac{1}{2} V \quad (4.b)$$

Estas expressões só são verificadas para funções de onda exatas (Ψ) ou escalonadas por um parâmetro variacional η ^(2a). Assim, forçando-se a obediência ao teorema virial por intermédio do parâmetro η , melhora-se a qualidade das funções de onda em relação à função não-escalonada.

Além destas formas de representação de E, pode-se efetuar partições em termos de componentes atômicas e de ligações, isto é:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A \neq B} E_{AB} \quad (5)$$

ou ainda; efetuar-se partições de T e V em componentes atômicas e de ligações, ou efetuar-se partições de T e V, ou da energia total, ou de suas componentes atômicas e de ligações em termos de orbitais moleculares. Em outras palavras, pode-se representar E de diversas maneiras.

Algumas das representações acima são matematicamente invariantes com transformações unitárias, outras não. Assim, para determinadas partições se os elementos de algumas das representações de E forem examinadas utilizando-se orbitais moleculares deslocalizados obtém-se determinado tipo de informação. Caso sejam utilizados orbitais localizados pode-se obter informações complementares com características específicas deste tipo de orbital.

Considerando então:

1) A necessidade de uma sistematização de informações sobre a estrutura molecular;

2) Que através da geometria molecular pode-se estimar aspectos da estrutura eletrônica das substâncias;

3) Que os modelos VSEPR e de Walsh procuram suprir os itens 1 e 2 através de considerações energéticas qualitativas e

4) Que é possível avaliar-se através de métodos de partições de energia a validade das considerações postuladas pelos modelos VSEPR e de Walsh;

Estabelece-se como objetivo deste trabalho, o seguinte:

2. OBJETIVO

Efetuar uma análise da natureza da geometria de hidretos triatômicos do tipo AH_2^q , onde $A = B, C, N, O, F$ e S e $q = 0$ ou ± 1 orientando-a para estabelecer-se uma avaliação quantitativa da validade de alguns postulados do modelo VSEPR e de Mülliken-Walsh.

Uma vez que os modelos de Mülliken-Walsh e VSEPR possuem características próprias, utilizar-se-á a teoria de orbitais moleculares através de cálculos *ab initio*, empregando métodos de partições de energias e análise populacional de Mülliken⁽²⁴⁾ considerando-se orbitais moleculares deslocalizados e localizados^(25,26).

Esta análise empregando os dois tipos de orbitais moleculares além de permitir uma avaliação da viabilidade dos postulados dos dois modelos, procurará também verificar uma possível correlação entre os mesmos.

Efetuar-se-á ainda uma investigação da dependência dos resultados obtidos com diferentes funções de base, uma vez que alguns métodos de partição são sensíveis a escolha das funções utilizadas.

3. METCDOLOGIA

Os sistemas analisados foram hidretos triatômicos com 10 e 8 elétrons na camada de valência do tipo AH_2^q , onde A representa os átomos centrais B, C, N, O, F e S e q a carga destes hidretos e igual a 0 ou ± 1 .

Os cálculos foram efetuados através de programas *ab initio*, utilizando a teoria de orbitais moleculares e o método de Hartree-Fock-Roothaan⁽²⁷⁾. Empregou-se funções de base do tipo STO-3G⁽²⁸⁾, 4-31G⁽²⁹⁾ e duplo zeta (*double zeta* - DZ) de DUNNING-HUZINAGA (D95)⁽³⁰⁾. Uma vez que as funções de onda são aproximadas forçou-se a obediência ao teorema virial através do método de escalonamento de Löwdin⁽³¹⁾.

Os hidretos triatômicos foram colocados no plano y-z de um sistema de coordenadas cartesianas, com o átomo mais pesado na origem do sistema e o eixo z bissectando o ângulo $\widehat{H-A-H}$, como mostra a Figura 1. Para moléculas diatômicas o átomo mais pesado foi colocado na origem do sistema de coordenadas e a ligação química ao longo do eixo y.

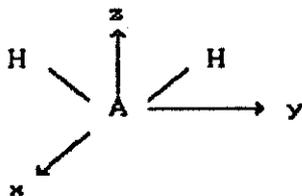


Figura 1. Orientação espacial do hidreto AH_2^q .

A geometria dos hidretos foi completamente otimizada. Para a construção dos diversos diagramas de correlação de uma grandeza molecular qualquer e o ângulo de ligação, efetuou-se cálculos nos ângulos de 80° à 180° em intervalos de 20 graus. Para cada ângulo os comprimentos de ligação foram otimizados procurando-se os comprimentos de equilíbrio que tornassem as Eqs. (4.a) e (4.b) verdadeiras. Para isto empregou-se o método de escalonamento de Löwdin⁽²³⁾. Obtido o comprimento de ligação de equilíbrio em um dado ângulo de ligação, procurou-se determinar as populações de Mülliken⁽²⁴⁾, os diversos elementos de partição da energia total (discutidos a seguir na seção 3.a) e as propriedades moleculares - momento dipolar e segundo momento.

3.a - ASPECTOS DAS PARTIÇÕES DE ENERGIA.

A energia total de um sistema molecular pode ser expressa em termos de componentes de natureza nuclear e eletrônica. A parte eletrônica ainda pode ser fragmentada em função de componentes cinética e potenciais de atração nuclear e repulsão eletrônica. Assim, a expressão para energia total pode ser escrita como:

$$E = V_{nn} + E_{el} \quad (6)$$

onde,

$$E_{el} = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (7)$$

A expressão (7) pode ser fragmentada em um conjunto de elementos obtidos pela solução da equação secular de um sistema de n elétrons e M núcleos, através do método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Assim,

$$E_{el} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 \cdot \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \quad (8)$$

sendo que:

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{A=1}^M \langle \phi_i | -\frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^n (2 \cdot \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \quad (9)$$

onde ε_i é a energia do i -ésimo orbital molecular (OM) ϕ_i . O primeiro termo à direita representa a energia cinética desse OM, o segundo termo a energia de atração nuclear, o terceiro e quarto termos a repulsão eletrônica coulômbica e de troca, respectivamente.

Substituindo-se a Eq. (9) na Eq. (8) pode-se representar a energia eletrônica total como:

$$\begin{aligned}
 E_{el} = & 2 \cdot \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + 2 \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \langle \phi_i | -\frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_i \rangle + \\
 & + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 \cdot \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \quad (10)
 \end{aligned}$$

Correlacionando-se a Eq. (10) com a Eq. (7) tem-se:

$$T = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (11)$$

$$V_{ne} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \langle \phi_i | -\frac{Z_A}{r_{iA}} | \phi_i \rangle \quad (12)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 \cdot \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \quad (13)$$

Uma vez que os orbitais moleculares são obtidos pela

combinação linear de orbitais atômicos (CLOA),

$$\phi_i = \sum_a c_{ia} \cdot \chi_a \quad (14)$$

onde χ_a representa o a -ésimo orbital atômico (OA) e c_{ia} o coeficiente de mistura do OA a no OM i , o valor médio de uma propriedade de um OM definida pelo operador \hat{O} pode ser expresso por:

$$\langle \phi_i^* | \hat{O} | \phi_i \rangle = \langle \sum_a c_{ia}^* \chi_a | \hat{O} | \sum_b c_{ib} \chi_b \rangle \quad (15)$$

Como os coeficientes C são constantes, a Eq. (15) pode ser reescrita como,

$$\langle \phi_i^* | \hat{O} | \phi_i \rangle = \sum_a \sum_b c_{ia}^* c_{ib} \langle \chi_a | \hat{O} | \chi_b \rangle \quad (16)$$

O somatório na Eq. (16) pode ser separado em elementos pertencentes ao mesmo átomo (componentes atômicas) e em elementos pertencentes a átomos diferentes (componentes de ligações). Desta

forma a expressão (16) pode ser rearranjada para:

$$\langle \phi_i^* | \hat{O} | \phi_i \rangle = \sum_B \sum_a \sum_b C_{ia}^* C_{ib} \langle \chi_a^B | \hat{O} | \chi_b^B \rangle + \sum_C \sum_{B \neq C} \sum_a \sum_b C_{ia}^* C_{ib} \langle \chi_a^C | \hat{O} | \chi_b^B \rangle \quad (17)$$

Retornando-se às Eqs. (11) - (13) percebe-se que as mesmas podem ser fragmentadas com o auxílio da Eq. (17). Assim,

$$\begin{aligned} T = & 2 \cdot \sum_B \sum_i \sum_a \sum_b C_{ia}^* C_{ib} \langle \chi_a^B | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_b^B \rangle + \\ & + 2 \cdot \sum_C \sum_{B \neq C} \sum_i \sum_b \sum_a C_{ia}^* C_{ib} \langle \chi_a^C | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_b^B \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} V_{ne} = & 2 \cdot \sum_A \sum_B \sum_i \sum_a \sum_b C_{ia}^* C_{ib} \langle \chi_a^B | -\frac{Z_A}{r_{iA}} | \chi_b^B \rangle + \\ & + 2 \cdot \sum_A \sum_B \sum_i \sum_b \sum_a C_{ia}^* C_{ib} \langle \chi_a^C | -\frac{Z_A}{r_{iA}} | \chi_b^B \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
V_{ee} = & 2 \cdot \sum_B \sum_{i \in A}^n \sum_{b \in B}^n \sum_{a \in B}^n c_{ia}^* c_{ib} \left(\sum_j^n \langle \chi_a^C | 2 \cdot J_j - K_j | \chi_b^B \rangle \right) + \\
& + 2 \cdot \sum_C \sum_{b \in C}^n \sum_{i \in B}^n \sum_{b \in B}^n \sum_{a \in A}^n c_{ia}^* c_{ib} \left(\sum_j^n \langle \chi_a^C | 2 \cdot J_j - K_j | \chi_b^B \rangle \right) \quad (20)
\end{aligned}$$

Esta série de equações mostra diversas possibilidades de partições de energias que serão empregadas neste projeto. Para orbitais moleculares localizados verificou-se ser mais conveniente efetuar a partição da energia de repulsão eletrônica da seguinte maneira:

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{\text{occ.}} \sum_{j=1}^{\text{occ.}} v_{ee}(i, j) \quad (21)$$

sendo:

$$v_{ee}(i, j) = 2 \cdot [\varphi_i \varphi_i | \varphi_j \varphi_j] - [\varphi_i \varphi_j | \varphi_i \varphi_j] \quad (22)$$

onde o $V_{ee}(i, j)$ representa a energia de repulsão entre os orbitais moleculares localizados, φ_i e φ_j , e é constituída pelas integrais

coulômbica e de troca entre os orbitais moleculares.

3.b - ORBITAIS LOCALIZADOS.

Orbitais moleculares localizados são particularmente úteis para a visualização e interpretação simplificada de vários aspectos químicos associados à estrutura molecular. Estes orbitais permitem uma maior proximidade com a noção tradicional de ligação química.

Num sistema eletrônico como o da água, a estrutura de Lewis,

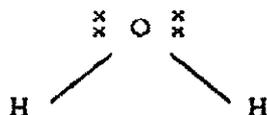


Figura 2. Estrutura de Lewis para a molécula de água.

indica a presença de quatro pares de elétrons ao redor do átomo de oxigênio.

Esta é uma descrição completamente localizada dos elétrons na molécula e é desejável que se possa obtê-la através de cálculos teóricos.

Entretanto, utilizando-se a teoria dos orbitais moleculares através do método de Hartree-Fock-Roothaan⁽²⁷⁾ os orbitais moleculares são de natureza deslocalizada (OMD). Para obter-se orbitais moleculares localizados (OML) é necessário que seja efetuada uma transformação unitária sobre o conjunto dos OMD.

Em outras palavras, um conjunto de N OML (φ) pode ser obtido como uma mistura de OMD (ϕ):

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= L'_{11}\phi_1 + L'_{12}\phi_2 + \dots + L'_{1N}\phi_N \\
 \varphi_2 &= L'_{21}\phi_1 + L'_{22}\phi_2 + \dots + L'_{2N}\phi_N \\
 &\vdots \\
 \varphi_N &= L'_{N1}\phi_1 + L'_{N2}\phi_2 + \dots + L'_{NN}\phi_N
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

ou empregando-se notação matricial:

$$\begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L'_{11} & L'_{12} & \dots & L'_{1N} \\ L'_{21} & L'_{22} & \dots & L'_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ L'_{N1} & L'_{N2} & \dots & L'_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix}
 \tag{24}$$

que pode ainda ser representado como:

$$\underset{\sim}{\varphi} = \underset{\sim}{L} \cdot \underset{\sim}{\phi} \quad (25)$$

onde $\underset{\sim}{L}$ representa a matriz de transformação dos orbitais deslocalizados em localizados. Como os OMD são obtidos como combinação linear dos orbitais atômicos (OA) - Eq. (14), então:

$$\underset{\sim}{\varphi} = \underset{\sim}{L} \cdot \underset{\sim}{C} \cdot \underset{\sim}{\chi} \quad (26)$$

onde $\underset{\sim}{\chi}$ representa o conjunto de OA e $\underset{\sim}{C}$ os coeficientes de mistura dos orbitais atômicos nos diversos OMD. Assim, para obter uma função de onda localizada necessita-se apenas multiplicar o conjunto de coeficientes $\underset{\sim}{C}$ pela matriz de transformação $\underset{\sim}{L}$.

A determinação da matriz $\underset{\sim}{L}$, ou seja, os critérios de localização para efetuar-se a transformação unitária são os mais diversos⁽³¹⁾ e o seu emprego tende a diagonalizar a matriz $\underset{\sim}{K}$, que representa a matriz das integrais de troca dos OM. Assim se $\underset{\sim}{L}$ representa a matriz de transformação pode-se dizer que:

$$\underset{\sim}{L}^+ \cdot \underset{\sim}{K} \cdot \underset{\sim}{L} \cong \underset{\sim}{K}_d \quad (27)$$

onde $\underset{\sim}{K}_d$ expressa a matriz de troca diagonalizada.

Uma vez que a transformação é unitária, a função de onda total permanece invariante, ou seja, ambos os conjuntos de orbitais moleculares (localizados e deslocalizados) devem proporcionar os mesmos valores de distribuição eletrônica total e de energias totais. Enquanto os orbitais deslocalizados são especialmente úteis para descrever propriedades moleculares como potenciais de ionização e espectros eletrônicos, os orbitais localizados são usados na visualização de propriedades características das ligações, tais como: polarizabilidade e momento dipolar⁽²²⁾.

Neste trabalho empregou-se o critério de localização de von Niessen⁽²⁵⁾, que baseia-se na minimização da soma das densidades de carga de recobrimento dos orbitais moleculares e o método de Edmiston e Ruedenberg⁽²⁶⁾, que procura maximizar as integrais de Coulomb e minimizar as integrais de troca.

Embora os critérios de localização sejam diferentes para os dois métodos, os aspectos qualitativos e quantitativos das partições de energia utilizando-se estes orbitais localizados

mostram-se extremamente semelhantes para ambos os métodos. A diferença nos resultados obtidos pelo método de Edmiston-Ruedenberg em relação ao de von Niessen, é que no primeiro, certos conjuntos de orbitais localizados são completamente equivalentes. Por exemplo, para hidretos com 10 elétrons, tem-se na configuração eletrônica do estado fundamental, um par de elétrons internos, dois pares de elétrons ligantes e dois pares não-ligantes. No método de Edmiston-Ruedenberg os dois pares não-ligantes são completamente equivalentes (ver 1ª coluna na Tabela 3), enquanto que no método de von Niessen, estes pares isolados são representados como um orbital p puro, perpendicular ao plano da molécula e um par não-ligante sobre o átomo central ao longo do eixo z em posição oposta aos hidrogênios (2ª e 3ª colunas da Tabela 3). Para obter-se um par de orbitais não-ligantes equivalentes, como no método de Edmiston-Ruedenberg, pode-se efetuar uma nova combinação linear dos pares não equivalentes através das expressões (ver a 4ª coluna da Tabela 3):

$$\phi_{LP_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi_{LP_1} + \phi_{LP_2}) \quad (28)$$

$$\phi_{LP_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\phi_{LP_1} - \phi_{LP_2}) \quad (29)$$

Tabela 3. Coeficientes de mistura dos pares isolados (LPs) obtidos pelos métodos de Edmiston-Ruedenberg e de von Niessen para H_2F^+ utilizando funções de base STO-3G.

Átomo	Orb. Atom.	Edm-Rued.	von Niessen		von Niessen ^(a)
		$\phi LP_1 \equiv \phi LP_2$	ϕLP_1	ϕLP_2	$\phi LP_1 \equiv \phi LP_2$
F	1 s	-0,057386	-0,138278	0,000000	-0,097777
	2 s	0,560346	0,647125	0,000000	0,457586
	2 p_x	$\pm 0,707108$	0,000000	-1,000000	$\pm 0,707107$
	2 p_y	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	2 p_z	-0,473629	-0,808742	0,000000	-0,571867
H	1 s	-0,039296	-0,090763	0,000000	-0,064179
H	1 s	-0,039296	-0,090763	0,000000	-0,064179

(a) resultados obtidos através das Eqs. (28) e (29).

Outro aspecto é que para hidretos com 10 elétrons, o método de Edmiston-Ruedenberg não localiza corretamente os orbitais moleculares à 180°. Assim, considerando-se a semelhança qualitativa dos orbitais localizados entre os métodos de localização utilizados, empregou-se, neste caso, os resultados do método de von Niessen neste ângulo.

3.c - O CONCEITO DE "TAMANHO" DE UM ORBITAL MOLECULAR.

O modelo VSEPR além de empregar OML, utiliza ainda o conceito de "tamanho" de orbital com o qual procura justificar o comportamento da energia de repulsão eletrônica e conseqüentemente da geometria molecular. A noção de "tamanho" de um orbital é um conceito clássico que procura estabelecer uma região do espaço onde os elétrons se encontram confinados. Quanticamente pode-se definir o conceito de "tamanho" como sendo a região do espaço que apresenta uma grande probabilidade de encontrar-se um par de elétrons, ou seja, pode-se avaliar sobre qual deve ser a região do espaço na qual tem-se 95% de probabilidade de se encontrar um determinado par de elétrons. Embora esta seja uma maneira rigorosa para delimitar-se o espaço ocupado por um par de elétrons, sua determinação não é trivial, sendo desejável lançar-se mão de outras grandezas que se aproximam mais da noção clássica de "tamanho".

Assim, define-se o "tamanho" do i -ésimo OML em termos do

"volume" ocupado por uma esfera, onde o seu raio (R_i) é determinado em termos da dispersão eletrônica ($\langle r_i^2 \rangle$) em torno do centróide de carga ($\langle r_i \rangle$) desse orbital localizado⁽³²⁾.
 Matematicamente:

$$V_i = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_i^3 \quad (30)$$

onde,

$$R_i = \left[\left(\frac{a_i}{2} \right)^2 + \left(\frac{b_i}{2} \right)^2 + \left(\frac{c_i}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (31)$$

onde a_i , b_i e c_i representam as dispersões eletrônicas ao longo das coordenadas x , y e z do i -ésimo OML em relação às respectivas componentes dos centróides de carga e expressas por:

$$a_i = |\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2|^{1/2} \quad (32)$$

$$b_i = |\langle y_i^2 \rangle - \langle y_i \rangle^2|^{1/2} \quad (33)$$

$$c_i = |\langle z_i^2 \rangle - \langle z_i \rangle^2|^{1/2} \quad (34)$$

Uma maneira de procurar estabelecer-se o "tamanho" de um OM preservando-se o caráter direcional dos orbitais pode ser obtida definindo-se o "volume" orbital em termos do volume de um

elipsóide:

$$V_i = \pi \cdot a_i \cdot b_i \cdot c_i \quad (35)$$

Outra informação extremamente útil empregada neste trabalho é o da distância do centróide de carga entre dois orbitais moleculares localizados i e j quaisquer. Esta informação é obtida através da expressão:

$$\langle r_{ij} \rangle = \sqrt{\langle r_i \rangle^2 + \langle r_j \rangle^2 - 2 \cdot \langle r_i \rangle \cdot \langle r_j \rangle \cdot \cos(\theta)} \quad (36)$$

onde $\langle r_i \rangle^2 = \langle x_i \rangle^2 + \langle y_i \rangle^2 + \langle z_i \rangle^2$ e θ é o ângulo entre estes orbitais e é definido como:

$$\cos(\theta) = \left\{ \frac{\langle x_i \rangle \cdot \langle x_j \rangle + \langle y_i \rangle \cdot \langle y_j \rangle + \langle z_i \rangle \cdot \langle z_j \rangle}{[(\langle x_i \rangle^2 + \langle y_i \rangle^2 + \langle z_i \rangle^2) \cdot (\langle x_j \rangle^2 + \langle y_j \rangle^2 + \langle z_j \rangle^2)]^{1/2}} \right\} \quad (37)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Quando os modelos VSEPR e de Mülliken-Walsh são invocados para prever ou explicar a geometria de sistemas moleculares, na realidade discutem apenas a natureza das deformações angulares. Os estiramentos, ou seja, as alterações nos comprimentos de ligação não são discutidas, embora, tentativas nesse sentido tenham sido efetuadas⁽⁹⁹⁾.

Considerando-se que este projeto visa avaliar a validade de alguns postulados dos modelos VSEPR e de Walsh, as análises efetuadas a seguir concentrar-se-ão na avaliação quantitativa da natureza das deformações angulares. Desta forma, estabelece-se que o termo geometria molecular, comumente empregado abaixo, deve ser compreendido como deformação angular e não no seu sentido genérico.

4.a. ANÁLISE DA NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR ATRAVÉS DO USO DE ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS.

4.a.1 - HIDRETOS COM 10 ELÉTRONS:

Os hidretos AH_2^Q que possuem um total de 10 elétrons, no estado fundamental, apresentam cinco orbitais moleculares duplamente ocupados e suas configurações eletrônicas, para orbitais moleculares localizados são:

$$O.M. \text{ Localizados} - : I^2 \quad b_1^2 \quad b_2^2 \quad LP_1^2 \quad LP_2^2$$

Os hidretos com esta configuração eletrônica são angulares, com geometrias de equilíbrio definidas pelos comprimentos das ligações A-H e pelo ângulo $\hat{H}AH$. Na Tabela 4 encontram-se os parâmetros que definem a geometria de equilíbrio de hidretos com 10 elétrons, obtidos com diferentes funções de base. Uma vez que estas geometrias calculadas apresentam a mesma tendência das experimentais, pode-se iniciar uma análise mais profunda da natureza da tendência da energia total para qualquer hidreto com qualquer função de base.

Esta análise da natureza da tendência da energia total inicia-se através da partição elementar desta energia em suas componentes de energias cinética e potenciais (Eq. (3)). A Figura 3 representa um diagrama correlacionando o comportamento da energia total e de suas componentes (cinética e potenciais) para a molécula de H_2O com funções de base do tipo 4-31G. Todas as curvas convergem para o mesmo ponto à 180° , porque é um diagrama de energias relativas, ou seja, uma energia em um ângulo θ qualquer será sempre subtraída do valor da mesma energia à 180° . Matematicamente, $X(\theta) - X(180^\circ) = \Delta X$, onde X pode ser qualquer variável, E, T, V_{ne} , etc. Este tipo de diagrama de energias relativas será utilizado frequentemente, uma vez que a geometria é determinada pela tendência relativa das energias e não pelo seu valor absoluto. Desta forma, a energia total relativa ΔE da Figura 3 apresenta tendência a um mínimo em ângulo menor do que 180° .

Tabela 4. Comprimentos (em u.a.) e ângulo (em grau) de ligação de equilíbrio para hidretos triatômicos com 10 elétrons obtidos com diferentes funções de base.

Hidreto		STO-3G	4-31G	D95	Exp.
NH_2^-	R_e	2,293	2,003	1,953	2,01 ^(a)
	e_e	95,72	99,68	104,52	104,0 ^(a)
H_2O	R_e	1,978	1,826	1,794	1,81 ^(b)
	e_e	98,03	109,41	112,45	104,5 ^(b)
H_2F^+	R_e	1,885	1,870	1,785	1,74 ^(c)
	e_e	112,46	124,95	125,88	118,1 ^(c)

(a) referências (34) e (35).

(b) referência (36).

(c) referência (34).

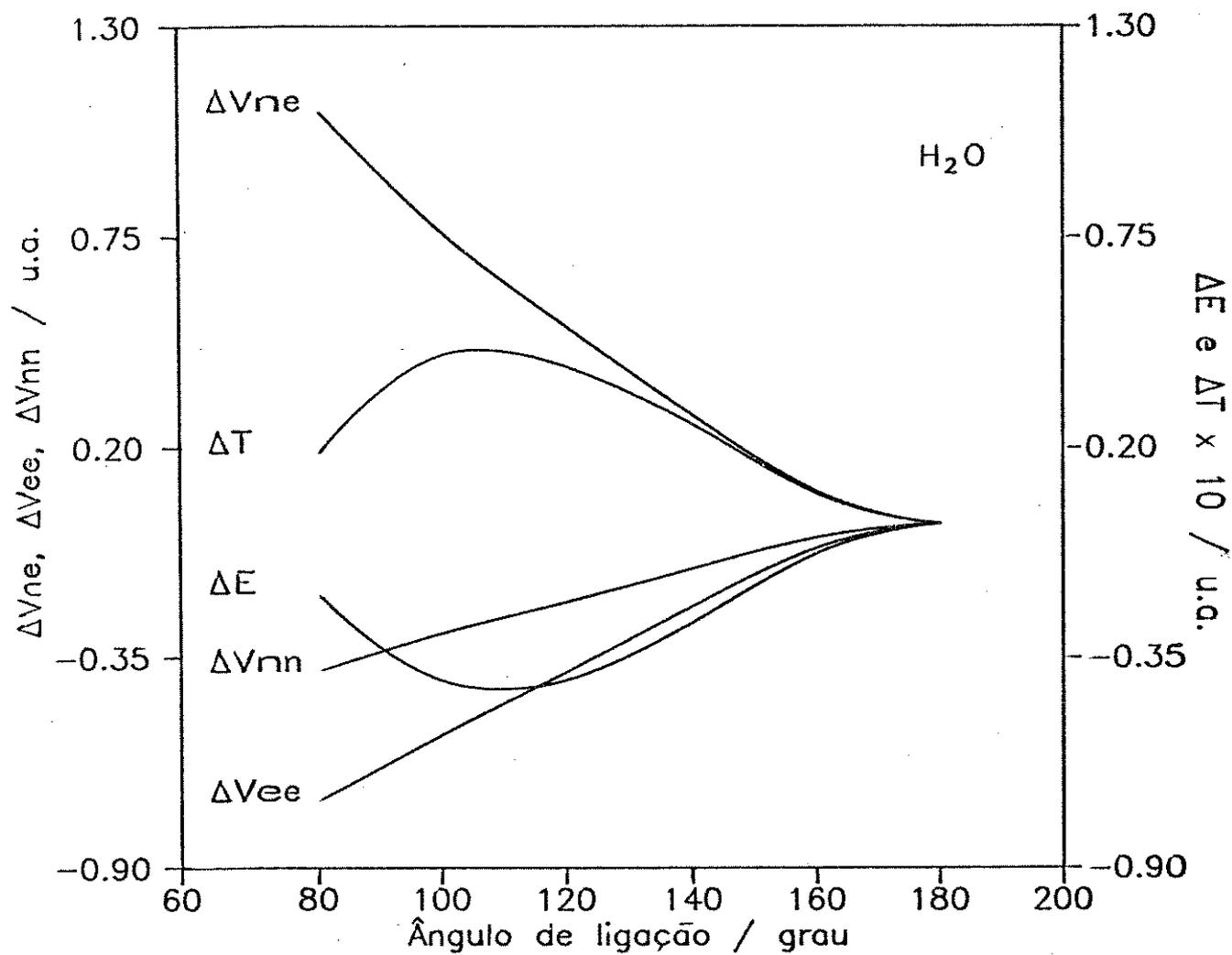


Figura 3. Diagrama de energias relativas para H_2O obtidas com funções de base 4-31G.

Analisando-se suas componentes verifica-se que ΔV_{ne} apresenta comportamento qualitativo oposto ao de ΔE , isto é, com a diminuição do ângulo de ligação, ΔV_{ne} tende a um máximo. A tendência de ΔT , uma vez que o teorema virial (Eq. (4.a)) está sendo obedecido, é contrária à de ΔE . Verifica-se que as componentes ΔV_{ee} e ΔV_{nn} podem ser apontadas como as responsáveis pela tendência de ΔE .

Considerando-se a possibilidade de efetuar-se uma avaliação quantitativa de alguns dos postulados do modelo VSEPR, verifica-se que ΔV_{ee} pode ser apontada como a componente responsável pela geometria deste hidreto, isto é, pela tendência de ΔE . Uma vez que ΔV_{nn} está cancelando parcialmente a tendência oposta de ΔT e ΔV_{ne} .

Assim, admitindo-se a possibilidade de apontar V_{ee} como a responsável pela tendência da geometria da molécula H_2O , deve-se procurar analisar mais profundamente a natureza de V_{ee} .

As observações efetuadas acima, em relação à partição de E em suas componentes cinética e potenciais, são independentes do tipo de função de base e do tipo de orbital molecular empregado, localizado ou deslocalizado, uma vez que estão sendo utilizados valores totais de energias. Com posteriores partições de energia a nível de OM, deve-se diferenciar as análises efetuadas para orbitais moleculares localizados e deslocalizados.

Antes de prosseguir-se com a partição de V_{ee} , pode-se verificar que ΔV_{nn} tende a ser minimizado com a diminuição do ângulo de ligação. Intuitivamente imagina-se que ΔV_{nn} deveria ser mínimo à 180° , uma vez que neste ângulo os átomos de hidrogênio estariam o mais afastado possível se os comprimentos de ligação forem constantes para qualquer ângulo de ligação. Entretanto, a tendência de diminuição de ΔV_{nn} em ângulos menores do que 180° é influência direta da maior separação entre os núcleos atômicos nesses ângulos. Considerando como exemplo a molécula H_2O , observa-se na Tabela 5 que com o aumento do ângulo de ligação ocorre uma diminuição nas distâncias interatômicas O-H. Este aumento nos comprimentos de ligação é devido ao fato destes comprimentos serem os de equilíbrio para cada ângulo de ligação para que o teorema virial seja obedecido (Eqs. (4.a) e (4.b)).

4.a.2 - A PARTIÇÃO DE V_{ee} UTILIZANDO ORBITAIS LOCALIZADOS: A MOLÉCULA DE H_2O COMO EXEMPLO.

A partição de V_{ee} através do uso de orbitais moleculares localizados permite o estudo das repulsões eletrônicas entre os orbitais ligantes (b), pares isolados (LP) e elétrons internos (I).

A Figura 4 ilustra um diagrama correlacionando os elementos de partição de V_{ee} com o ângulo de ligação para a

Tabela 5. Comprimento de ligação de equilíbrio (R) para a molécula H_2O em diferentes ângulos de ligação (Θ) obtidos através de cálculo *ab initio* com funções de base 4-31G.

Θ / grau	R / u.a.
80	1,8718
100	1,8375
120	1,8124
140	1,7898
160	1,7709
180	1,7631

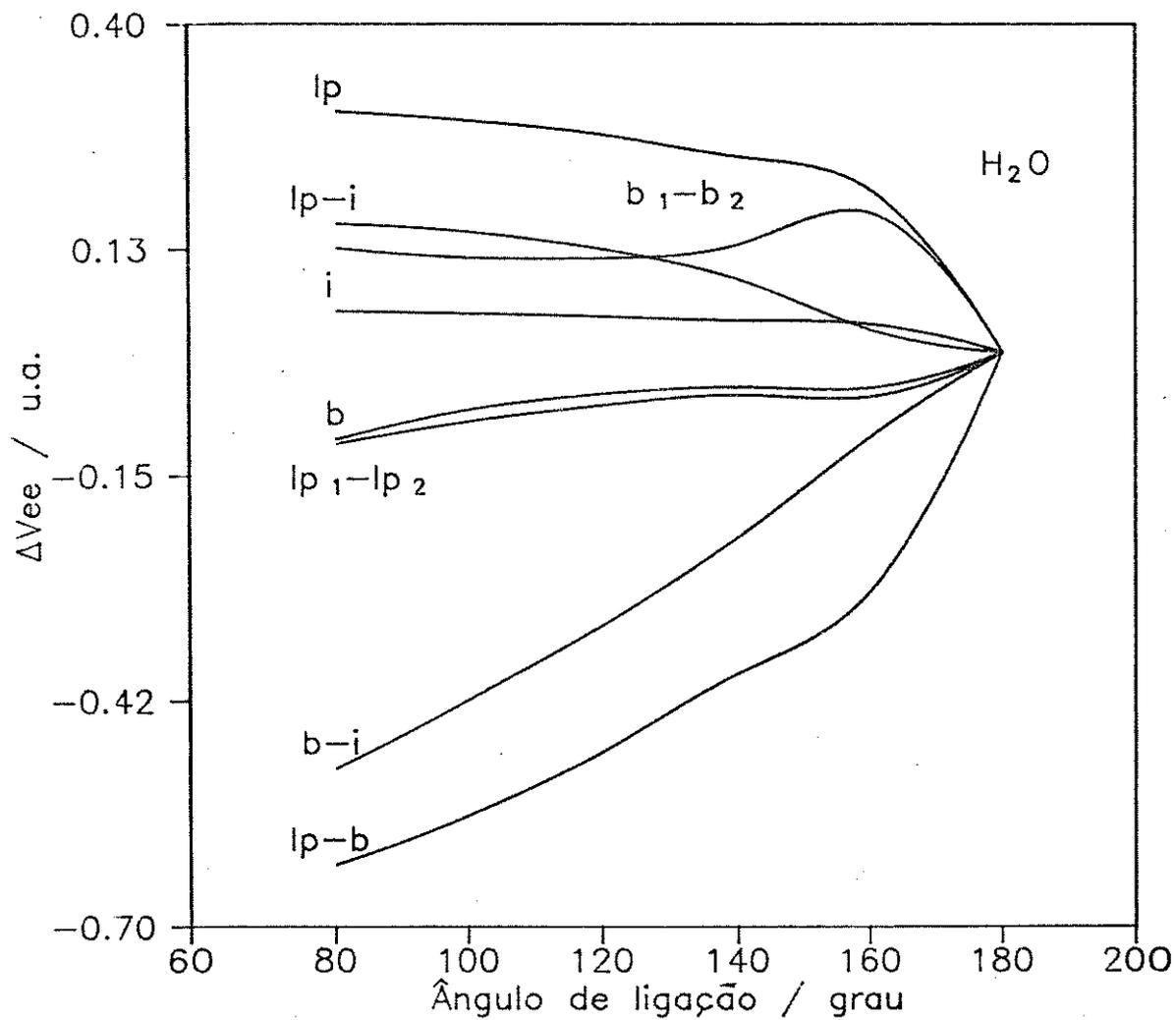


Figura 4. Diagrama de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para H₂O, utilizando funções de base 4-31G.

molécula H_2O com funções de base 4-31G.

A interação $\Delta V_{\infty}(LP-b)$ neste digrama é a que contribui mais significativamente para a tendência de V_{∞} . Entretanto, verifica-se que $\Delta V_{\infty}(b-I)$ também desempenha um papel significativo neste hidreto, embora interações com orbitais internos sejam sempre desconsideradas nos modelos que avaliam a natureza da geometria molecular.

As outras duas interações comumente apontadas como responsáveis pela geometria molecular, $\Delta V_{\infty}(LP_1-LP_2)$ e $\Delta V_{\infty}(b_1-b_2)$, apresentam contribuições muito menos significativas na determinação da tendência de ΔV_{∞} . Sendo que $\Delta V_{\infty}(b_1-b_2)$ contribui no sentido de abrir o ângulo de ligação e $\Delta V_{\infty}(LP_1-LP_2)$ no sentido de fechá-lo.

O comportamento angular das diferentes interações eletrônicas apresentadas na Figura 4 podem ser entendidas apenas com base no conhecimento da posição dos centróides de carga e do "volume" (ou "tamanho") dos orbitais localizados.

A tendência do termo $\Delta V_{\infty}(LP-b)$ com a diminuição do ângulo de ligação na Figura 4, pode ser explicada pela simples observação do aumento entre as distâncias dos centróides de carga dos orbitais moleculares (Tabela 6) com a diminuição do ângulo $\hat{H}-\hat{O}-H$. Este aumento na distância dos centróides de carga, demonstra que os elétrons nestes orbitais procuram se afastar do

Tabela 6. Separação entre os centróides de carga, $|\langle r \rangle_i - \langle r \rangle_j|$, e "volume" dos OMLs. (em u.a.) em relação ao ângulo de ligação, para a molécula H_2O , usando funções de base 4-31G.

Ângulo / grau	80	100	120	140	160	180
<u>$\langle r \rangle_i - \langle r \rangle_j$</u>						
$LP_1 - LP_2$	1,0881	1,0423	0,9972	0,9446	0,8891	0,0000
$LP - b$	1,3561	1,3470	1,3091	1,2436	1,1515	0,9000
$b_1 - b_2$	1,4532	1,5083	1,6272	1,6218	1,5409	1,8013
$LP - I$	0,6131	0,6066	0,5971	0,5810	0,5568	0,0000
$b - I$	1,0266	1,0200	0,9921	0,9423	0,8664	0,9000
<u>V elipsoidal</u>						
LP	1,1793	1,1886	1,2110	1,2512	1,3278	1,5052
b	1,5184	1,3992	1,3363	1,3091	1,3292	1,1786
I	0,0118	0,0119	0,0120	0,0121	0,0122	0,0082
<u>V esférico</u>						
LP	1,0282	1,0399	1,0620	1,1023	1,1701	1,6202
b	1,3654	1,2533	1,2082	1,2021	1,2555	1,0501
I	0,0101	0,0102	0,0100	0,0112	0,0112	0,0072

átomo central com a diminuição do ângulo de ligação, resultando em uma diminuição da repulsão eletrônica $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-b)$.

A curva de $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$ apresenta comportamento similar, embora menos acentuado do que a anterior. A medida que o ângulo de ligação diminui, a distância entre os centróides de carga aumenta, o que reflete o maior afastamento entre os elétrons nesses orbitais e conseqüentemente na diminuição em $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$. A menor variação da distância entre os centróides de carga $(b-I)$ em relação a $(LP-b)$ (Tabela 6), pode explicar esta menor variação de $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$.

Para a curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$, uma primeira observação no aumento da separação entre os centróides de carga dos orbitais LP e I com o fechamento do ângulo de ligação (Tabela 6), sugere uma menor aproximação entre os elétrons nesses orbitais, o que produziria uma diminuição em $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$, contrário ao comportamento observado na Figura 4. Porém, analisando-se a dispersão eletrônica do par isolado, através do seu "volume", nota-se uma maior concentração eletrônica do par isolado próxima ao centróide de carga do orbital interno com a diminuição do ângulo de ligação. Esta aproximação acarreta uma maior interação entre os elétrons nestes orbitais levando a um aumento no valor de $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$.

Em relação aos dois pares isolados, LP_1 e LP_2 , verifica-se que há um aumento na distância dos centróides de carga

destes orbitais (Tabela 6) com a diminuição do ângulo de ligação. Este maior afastamento dos centróides LP_1-LP_2 , proporciona uma diminuição na repulsão eletrônica, que se reflete no comportamento descendente da curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP_1-LP_2)$ à medida que o ângulo de ligação diminui.

O comportamento dos elementos $\Delta V_{\bullet\bullet}(b)$, $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP)$ e $\Delta V_{\bullet\bullet}(I)$ pode ser explicado apenas em termos do "volume" dos respectivos orbitais. Assim pela Tabela 6 observa-se que o "volume" dos pares isolados (LP) diminui com a perda da linearidade da molécula. Esta contração do orbital aproxima os seus elétrons, o que resulta no aumento da repulsão eletrônica, aumentando $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP)$. O "volume" de I mantém-se praticamente constante o que reflete a constância da curva de $\Delta V_{\bullet\bullet}(I)$. O comportamento da curva de $\Delta V_{\bullet\bullet}(b)$ é explicado observando-se, ao contrário do encontrado para os LP, que o "volume" deste orbital aumenta com a diminuição do ângulo de ligação, o que faz com que $\Delta V_{\bullet\bullet}(b)$ diminua.

O comportamento de $\Delta V_{\bullet\bullet}(b_1-b_2)$ é um pouco mais complexo do que os anteriores e pode ser interpretado com o auxílio da Tabela 6 da seguinte maneira:

1) O aumento brusco de $\Delta V_{\bullet\bullet}(b_1-b_2)$ entre 180° e 160° deve-se, à diminuição da distância dos centróides de carga e da expansão dos "volumes" destes OM. Como visto acima, a diminuição da distância dos centróides tende a aumentar a repulsão eletrônica entre os orbitais. A expansão dos "volumes", por sua vez, promove um maior

contato entre os orbitais, o que também leva a um aumento na repulsão eletrônica.

2) De 160° à 140° verifica-se um aumento na separação dos centróides de carga e uma contração nos "volumes" dos orbitais. A maior separação dos centróides de carga tende a diminuir a repulsão eletrônica, da mesma forma que o menor contato entre os orbitais, verificado pela contração dos "volumes". Assim, ambos efeitos contribuem para a diminuição de $\Delta V_{ee}(b_1-b_2)$.

3) De 140° à 120° verifica-se uma ligeira diminuição em $\Delta V_{ee}(b_1-b_2)$. Observa-se um pequeno aumento na separação entre os centróides de cargas, o que sugere uma diminuição na repulsão eletrônica e um ligeiro aumento no "volume" dos orbitais, o que traduz uma tendência de aumento nas repulsões eletrônicas. Considerando-se que a curva $\Delta V_{ee}(b_1-b_2)$ diminui, pode-se supor que o efeito do afastamento dos centróides de carga predomina sobre o efeito resultante do aumento do "volume" dos orbitais.

4) Para ângulos menores do que 120° observa-se um aumento em $\Delta V_{ee}(b_1-b_2)$. Isto ocorre, uma vez que tanto o aumento do "volume" do orbital, quanto a maior proximidade dos centróides de carga, contribuem para o aumento da repulsão eletrônica.

O que se observa desta análise acima é que o comportamento qualitativo de todas as curvas da Figura 4 pode ser explicado pelos efeitos de separação dos centróides de carga e da

variação do "volume" dos OML. Em função disto pode-se dizer que o aumento do "tamanho" de um orbital, proporciona uma diminuição na repulsão dos elétrons nesse orbital e um aumento na repulsão com elétrons em outros orbitais e vice-versa. Percebe-se também que com a diminuição do ângulo de ligação ocorre uma diminuição do "tamanho" dos pares isolados e um aumento do "tamanho" dos pares ligados. Ainda com relação ao "volume" dos orbitais, os dados apresentados na Tabela 6 mostram que o fato de definir-se o "volume" em termos de uma esfera ou de um elipsóide não altera a tendência angular desta grandeza. Desta forma, torna-se irrelevante a diferenciação da forma do orbital podendo-se utilizar qualquer uma das duas definições para efetuar-se a análise do comportamento angular do "tamanho" dos orbitais. Entretanto, caso seja desejável representar-se graficamente estes orbitais em termos de "volumes", os elipsóides preservam o caráter direcional dos orbitais moleculares fornecendo um quadro mais razoável da maneira como os elétrons estão distribuídos em uma molécula. Finalmente, deve-se comentar que os diagramas de componentes de V_{ee} para todos os hidretos estudados, podem ser analisados da mesma maneira.

4.a.3 - HIDRETOS COM 8 ELÉTRONS: O EFEITO DA CARGA NUCLEAR NA GEOMETRIA MOLECULAR.

Para sistemas com 8 elétrons distribuídos em orbitais localizados, a configuração eletrônica do estado fundamental é:

$$I^2 b_1^2 b_2^2 LP^2$$

As geometrias calculadas dos hidretos estudados, obtidas utilizando-se funções de base do tipo 4-31G, são mostradas na Tabela 7. Estes hidretos são elementos de uma série isoeletrônica e permitirão avaliar o efeito do aumento da carga nuclear na geometria molecular. A observação das geometrias tanto experimentais, quanto teóricas (Tabela 7) para a série isoeletrônica com 10 elétrons (Tabela 4) mostram que o aumento da carga nuclear tende a aumentar o ângulo de ligação de equilíbrio e diminuir os comprimentos de ligação. A pergunta que ocorre imediatamente pela observação destes dados é: por quê isto ocorre? Pode-se sugerir sem efetuar qualquer cálculo, que o aumento da carga nuclear tende a contrair a nuvem eletrônica sobre o átomo central, que por sua vez tende a diminuir os comprimentos de ligação. Estando a nuvem eletrônica mais contraída, as repulsões entre os pares eletrônicos serão intensificadas. O aumento nos ângulos de ligação sugere duas possibilidades, ou as repulsões entre os pares ligados tornam-se mais fortes ou as interações entre o par isolado e os pares ligados ficam mais fracas com o aumento da carga nuclear do átomo central.

Quantitativamente, as energias apresentadas na Tabela 8, sugerem que parte deste raciocínio está correto. O aumento da carga nuclear produziu um aumento na magnitude das repulsões eletrônicas que só pode ter ocorrido pelo efeito de aproximação dos elétrons, ou seja, a nuvem eletrônica sofreu uma contração.

Tabela 7. Geometrias de equilíbrio obtidas com funções de base 4-31G e experimentais para hidretos com 8 elétrons.

Molécula	θ_e / grau		R_e / u. a.	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
BH_2^-	97,407	102,0	2,403	2,41 ^(a)
CH_2	107,992	102,1	2,072	2,10 ^(b)
NH_2^+	114,151	115,0	1,928	1,96 ^(a)

(a) referência (37).

(b) referência (36).

Tabela 8. Energias cinética (T) e potenciais de atração nuclear (V_{ne}) e repulsão eletrônica (V_{ee}) obtidas com funções de base 4-31G para um ângulo de ligação de 100° e comprimento de ligação de equilíbrio nesse ângulo (dados em u.a.).

	V_{ee}	V_{ne}	T
BH_2^-	14,3864	-69,9548	25,6102
CH_2	18,6470	-102,3263	38,8096
NH_2^+	23,1918	-140,7448	55,0397

Este efeito de contração eletrônica com o aumento da carga nuclear pode ser verificado também através da magnitude da energia cinética, uma vez que, quanto mais difusa for a nuvem eletrônica, menor deve ser sua magnitude. O restante da hipótese só poderá ser confirmado ou não, após uma análise mais profunda do efeito da carga nuclear na geometria destes hidretos.

Desta forma, efetuando-se uma análise mais detalhada e considerando-se apenas o processo de deformação angular, verifica-se que de modo análogo ao observado para a molécula H_2O , os três hidretos mostram (Figura 5) que a componente de repulsão eletrônica (ΔV_{ee}) pode ser apontada como a principal contribuição para a minimização da energia total (ΔE). A componente de repulsão nuclear (ΔV_{nn}) também apresenta contribuição com a mesma tendência da energia total, diminuindo de importância à medida que se passa do BH_2^- para o NH_2^+ . Entretanto, procurando-se novamente estabelecer um paralelismo com o modelo VSEPR, pode-se considerar que ΔV_{nn} está cancelando ΔT e ΔV_{ne} , sugerindo que a tendência da geometria destes hidretos também deve ser determinada pelo comportamento de V_{ee} .

O aumento mais significativo de ΔV_{ee} com a diminuição do ângulo de ligação na ordem, ($NH_2^+ > CH_2 > BH_2^-$), deve ser entendido com base na carga nuclear destes sistemas. Ao se passar de BH_2^- para CH_2 para NH_2^+ , a carga nuclear é acrescida sempre de uma unidade. A análise populacional de Mülliken mostra que o aumento da carga nuclear faz com que a nuvem eletrônica concentre-se mais

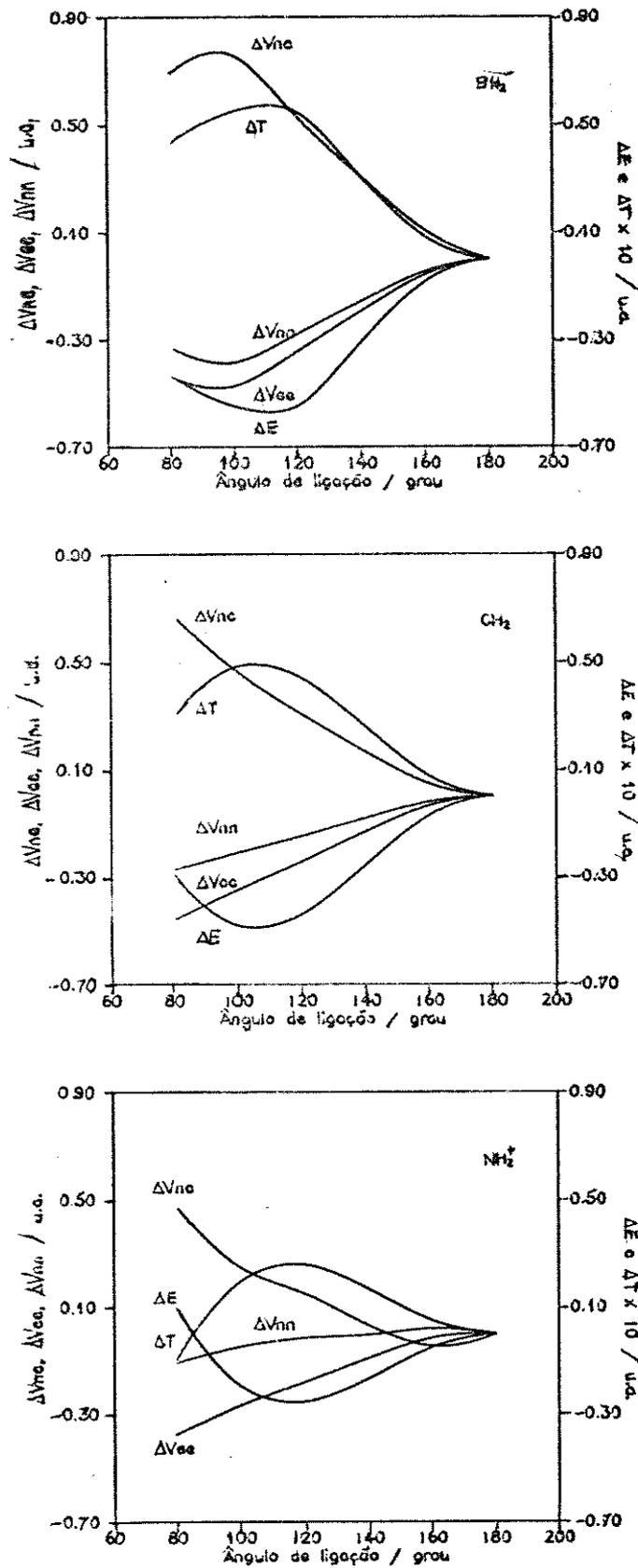


Figura 5. Diagramas de energias relativas para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ utilizando funções de base 4-31G.

sobre o átomo central (Tabela 9), tornando-a mais contraída, uma vez que a magnitude da repulsão eletrônica total (Tabela 8), bem como dos elementos de partição em termos de átomos e ligações (Tabela 10) aumentam com o aumento da quantidade de elétrons no respectivo elemento de partição. Estes efeitos podem ser interpretados em termos de fluxo eletrônico, isto é, quanto maior a carga nuclear do átomo central, maior será a atração sentida pelos elétrons, menor será a migração destes elétrons para os átomos de hidrogênio e conseqüentemente mais contraída será a nuvem eletrônica. A fim de minimizar as repulsões eletrônicas oriundas da maior contração da nuvem em NH_2^+ , se comparada com BH_2^- , o ângulo de ligação torna-se maior no primeiro hidreto. Pela Figura 5, observa-se que a componente ΔV_{ne} apresenta variações significativas ao se passar de BH_2^- para NH_2^+ . Este comportamento é uma conseqüência da minimização das repulsões eletrônicas, já que, com o maior fluxo eletrônico em BH_2^- , a deficiência de elétrons sobre o átomo de boro causa um aumento no termo de atração núcleo-elétron, ocasionando a tendência observada. Considerando então a importância de V_{ee} , deve-se agora procura avaliar sua natureza.

4.a.4 - OS ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS E O COMPORTAMENTO DAS COMPONENTES DE V_{ee} EM UMA SÉRIE ISOELETRÔNICA.

Da mesma forma como efetuado para a molécula H_2O ,

Tabela 9. Populações de Mülliken em termos de componentes atômicas e de ligações para os hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , utilizando funções de base 4-31G.

θ / grau		80	100	120	140	160	180
BH_2^-	B	4,8225	4,8044	4,8141	4,7995	4,7917	4,8118
	B-H	0,4775	0,4997	0,5439	0,6352	0,7419	0,7845
	H	1,2501	1,1696	1,1033	1,0142	0,9023	0,8416
	H-H	-0,2777	-0,1430	-0,1087	-0,0982	-0,0803	-0,0641
CH_2	C	5,6138	5,5932	5,5984	5,6294	5,6880	5,7290
	C-H	0,5585	0,6195	0,6632	0,7085	0,7479	0,7600
	H	0,7451	0,6526	0,5829	0,5075	0,4274	0,3894
	H-H	-0,2209	-0,1375	-0,0906	-0,0614	-0,0386	-0,0279
NH_2^+	N	6,4163	6,4319	6,4664	6,5320	6,6089	6,6534
	N-H	0,4814	0,5082	0,5199	0,5206	0,5148	0,5075
	H	0,3414	0,2960	0,2588	0,2197	0,1838	0,1679
	H-H	-0,0618	-0,0403	-0,0236	-0,0126	-0,0062	-0,0040

Tabela 10. Partição de V_{ee} (em u.a.) em termos de componentes atômicas e de ligações para os hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , utilizando funções de base 4-31G.

e / grau		80	100	120	140	160	180
BH_2^-	B	20,5265	20,4997	20,6667	20,7423	20,8011	20,8968
	B-H	1,3280	1,3820	1,5277	1,8132	2,1392	2,2654
	H	3,2010	2,9480	2,8105	2,6269	2,3824	2,2435
	H-H	-0,4741	-0,3870	-0,3047	-0,2855	-0,2399	-0,1941
CH_2	C	29,6264	29,6819	29,8131	30,0206	30,2907	30,4516
	C-H	1,8096	2,0356	2,2032	2,3774	2,5297	2,5782
	H	2,2508	1,9874	1,7898	1,5778	1,3499	1,2403
	H-H	-0,6762	-0,4339	-0,2949	-0,2068	-0,1344	-0,0991
NH_2^+	N	40,4990	40,6883	40,9230	41,2850	41,6591	41,8419
	N-H	1,7576	1,8853	1,9505	1,9705	1,9674	1,9421
	H	1,1799	1,0346	0,9121	0,7813	0,6616	0,6060
	H-H	-0,2127	-0,1446	-0,0891	-0,0516	-0,0289	-0,0208

procurou-se descrever o comportamento da curva de repulsão eletrônica total utilizando-se orbitais localizados. Para isto efetuou-se a partição da mesma em termos de componentes envolvendo as repulsões entre b , LP e I .

Através da Figura 6 verifica-se que, assim como ocorreu para os sistemas com 10 elétrons, aqui também são as interações $LP-b$ e $b-I$ que determinam a tendência angular de ΔV_{ee} . O comportamento qualitativo das diversas interações em função do ângulo de ligação pode ser compreendido em termos da posição dos centróides de carga e das características de "tamanho" dos orbitais localizados. Uma vez que esta análise é idêntica a efetuada para a molécula H_2O (item 4.a.2), procurar-se-á focar aqui apenas as diferenças existentes nas curvas dos diagramas do BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , o que caracteriza o efeito da carga nuclear nas interações intereletrônicas.

A curva $\Delta V_{ee}(b-I)$ é a que apresenta alterações mais nítidas de comportamento qualitativo em função do ângulo de ligação, quando compara-se os diagramas da Figura 6 da série isoeletrônica.

A mudança acentuada no comportamento de $\Delta V_{ee}(b-I)$ do BH_2^- para o NH_2^+ deve-se ao fluxo de carga que ocorre nesses hidretos durante o processo de deformação angular. Na Figura 7 verifica-se que quanto maior a carga nuclear, menor é o fluxo de elétrons para os hidrogênios com a diminuição do ângulo de ligação. Uma vez que,

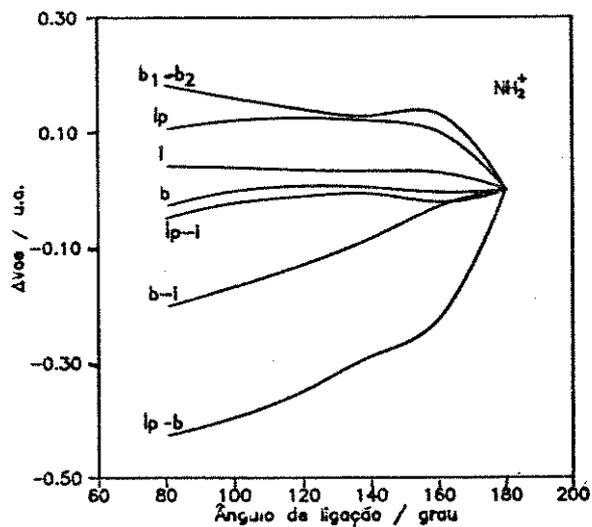
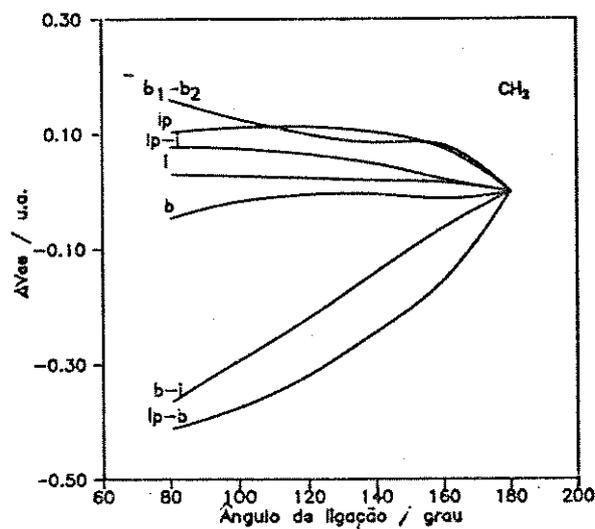
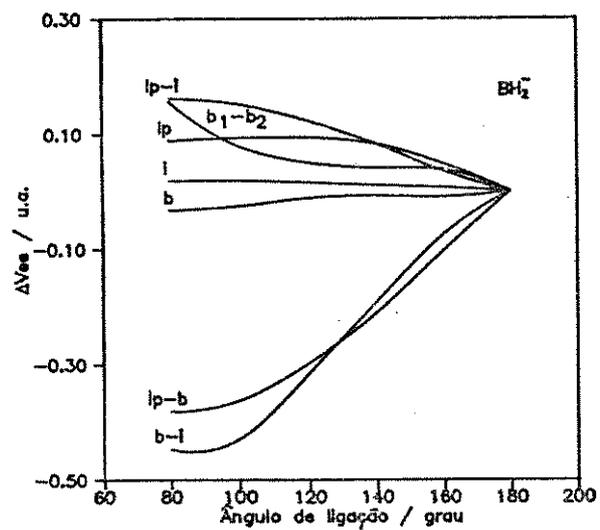


Figura 6. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , usando funções de base 4-31G.

retira-se maior quantidade de elétrons do átomo central e da região da ligação para os hidrogênios do hidreto com menor carga nuclear, BH_2^- , CH_2 , NH_2^+ , é evidente que $\Delta V_{\infty}(b-I)$ para o primeiro hidreto deverá proporcionar alterações mais acentuadas do que para o CH_2 e NH_2^+ . Outra maneira de avaliar esta migração eletrônica é através da observação da posição do centróide de carga do orbital ligante em relação ao orbital interno. Na Tabela 11, verifica-se que a variação da posição do centróide de carga entre $b-I$ para o BH_2^- é superior à do CH_2 que é superior à do NH_2^+ ; sendo as razões de variação entre os valores da posição relativa dos centróides à 180° e 80° entre $\text{BH}_2^-/\text{CH}_2$ e $\text{CH}_2/\text{NH}_2^+$ próximos à 2.

O comportamento de $\Delta V_{\infty}(LP-b)$ para os três hidretos não apresenta variações tão significativas quando compara-se o valor à 80° nos três diagramas (Figura 6). Entretanto, para o NH_2^+ , observa-se que este elemento de partição sofre uma variação mais acentuada entre 140° e 180° do que para o CH_2 e este uma variação maior ainda do que para o BH_2^- . A Tabela 11 mostra que a distância entre os centróides de carga do orbital ligante com o par isolado para o NH_2^+ é muito menor do que a do CH_2 , que é menor do que a do BH_2^- . Estas informações mostram que a nuvem eletrônica sobre o NH_2^+ está mais contraída e mais próxima do átomo central do que no CH_2 e no BH_2^- . Conseqüentemente, a magnitude das repulsões eletrônicas deve crescer no sentido $\text{NH}_2^+ > \text{CH}_2 > \text{BH}_2^-$. Se a magnitude da repulsão eletrônica é grande, pequenas alterações na distribuição eletrônica podem proporcionar grandes alterações em V_{∞} . Assim, com a diminuição do ângulo de ligação os três hidretos apresentam

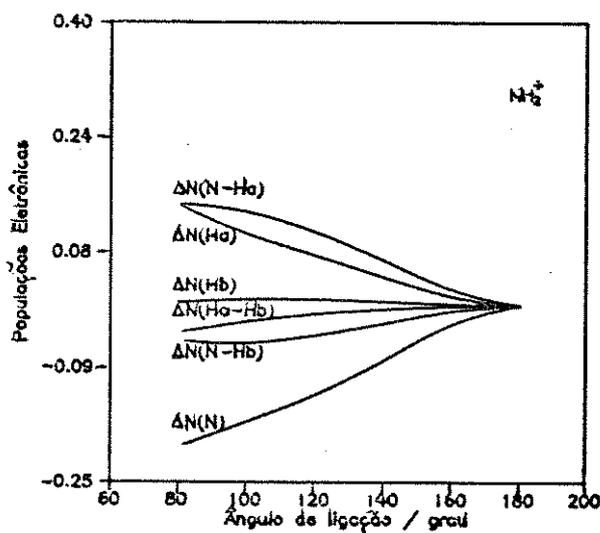
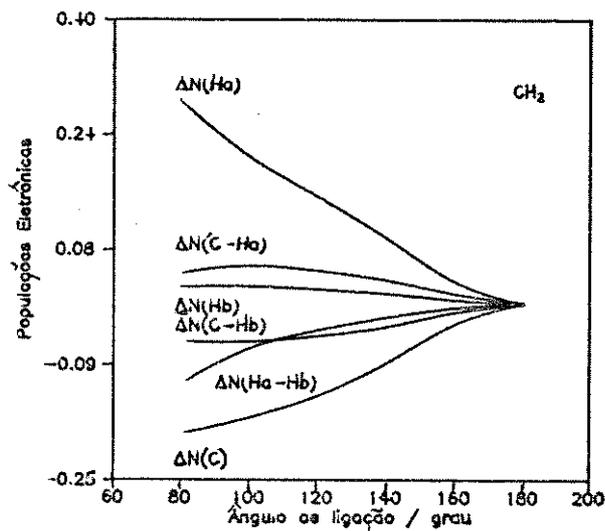
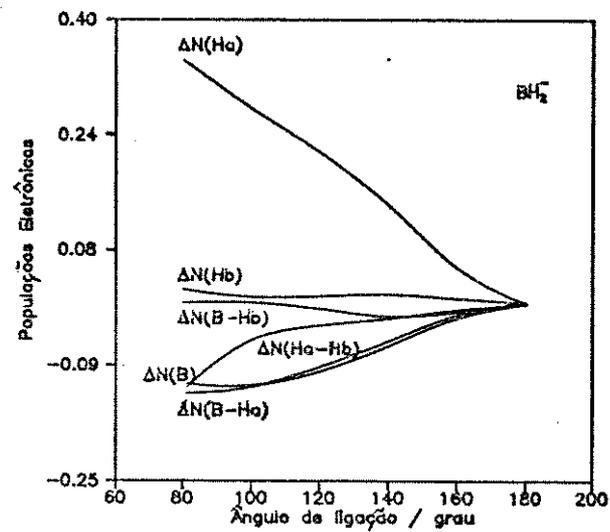


Figura 7. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de átomos e ligações para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ , considerando o orbital molecular localizado b e utilizando funções de base 4-31G.

Tabela 11. Distâncias entre os centróides de carga de orbitais moleculares localizados (em u.a.) dos hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ em função do ângulo de ligação (em grau) calculadas com funções de base 4-31G.

θ / grau	80	100	120	140	160	180
BH_2^-	2,8588	2,6303	2,7310	2,5229	2,1695	1,7035
<i>LP-b</i> CH_2	2,0868	2,0822	2,0213	1,8999	1,7080	1,2775
NH_2^+	1,5757	1,5941	1,5631	1,4922	1,3851	0,9902
BH_2^-	2,7293	2,8813	3,2400	3,2970	3,2910	3,4070
$b_1 - b_2$ CH_2	2,0557	2,2174	2,3310	2,3844	2,2746	2,5550
NH_2^+	1,5983	1,7000	1,7696	1,8006	1,7830	1,9804
BH_2^-	1,9960	1,8820	1,9234	1,8244	1,7254	1,7035
<i>b-I</i> CH_2	1,4420	1,4227	1,3862	1,3341	1,2727	1,2775
NH_2^+	1,0696	1,0683	1,0496	1,0172	0,9710	0,9902
BH_2^-	1,0554	0,9897	1,1617	1,1280	0,8951	0,0000
<i>LP-I</i> CH_2	0,8047	0,8709	0,9010	0,8806	0,7768	0,0000
NH_2^+	0,6470	0,7015	0,7240	0,7165	0,6753	0,0000

um aumento na distância entre o centróide de carga do par isolado com o par ligado.

A repulsão eletrônica no orbital ligante $\Delta V_{\bullet\bullet}(b)$ tende a decrescer com a diminuição do ângulo de ligação para os três hidretos (Figura 6), uma vez que observa-se em geral uma expansão no "volume" do orbital nesta direção (Tabela 12). Estas curvas para os três hidretos são praticamente idênticas e embora a variação no "volume" do BH_2^- seja maior do que a do CH_2 e desta seja maior do que a do NH_2^+ , neste último, os orbitais estão mais contraídos. Sabe-se que pequenas variações em sistemas contraídos levam a maiores variações em $\Delta V_{\bullet\bullet}$. Assim, a semelhança nas três curvas deve-se a uma compensação de efeitos. Comportamento semelhante é verificado para $\Delta V_{\bullet\bullet}(I)$ e $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP)$.

A curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$ apresenta uma dependência angular significativa com a carga nuclear do átomo central. A diminuição dos "volumes" dos pares isolados e a constância nos "volumes" dos orbitais internos (Tabela 12), justificam o comportamento deste elemento de partição. Verifica-se que a diminuição do "volume" do par isolado do BH_2^- com a diminuição do ângulo de ligação é muito mais acentuada do que aquela para o NH_2^+ . Havendo maior diminuição no "tamanho" do par isolado e constância no orbital interno, a magnitude da repulsão eletrônica para o BH_2^- será maior do que para o NH_2^+ , que é o que se verifica na Figura 6.

As curvas $\Delta V_{\bullet\bullet}(b_1-b_2)$ refletem a mesma situação já

Tabela 12. "Volume" elipsoidal dos orbitais localizados (em u.a.) dos hidretos BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ em função do ângulo de ligação (em grau), utilizando funções de base 4-31G.

θ / grau	80	100	120	140	160	180
BH_2^-	5,1814	5,1495	4,8269	5,5912	6,5850	7,5659
<i>LP</i> CH_2	2,8176	2,6721	2,6479	2,7725	3,0913	3,6980
NH_2^+	1,6060	1,4772	1,4297	1,4520	1,5543	1,9021
BH_2^-	0,0474	0,0480	0,0469	0,0463	0,0454	0,0358
<i>I</i> CH_2	0,0271	0,0272	0,0272	0,0271	0,0271	0,0193
NH_2^+	0,0172	0,0173	0,0174	0,0174	0,0175	0,0115
BH_2^-	3,6514	3,3379	3,3279	3,2618	3,2626	3,1165
<i>b</i> CH_2	2,4255	2,2440	2,1491	2,1180	2,1384	2,0122
NH_2^+	1,5153	1,4285	1,3854	1,3828	1,4096	1,3435

discutida anteriormente para $\Delta V_{\infty}(b)$ e $\Delta V_{\infty}(LP)$, ou seja, os centróides de carga dos orbitais b_1 e b_2 tendem a se aproximar mais com a diminuição do ângulo de ligação no BH_2^- do que no NH_2^+ . Paralelamente, os "volumes" dos orbitais tendem a aumentar mais drasticamente de 180° à 80° para o BH_2^- do que para o NH_2^+ . Entretanto, a curva $\Delta V_{\infty}(b_1-b_2)$ para NH_2^+ apresenta um comportamento muito mais pronunciado do que para o BH_2^- . Isto ocorre porque os orbitais ligantes apresentam uma ordem crescente de "tamanho" no sentido: $NH_2^+ < CH_2 < BH_2^-$, o que faz com que as repulsões eletrônicas sejam minimizadas no sentido oposto, ou seja, pequenas variações na estrutura eletrônica proporcionam variações de ΔV_{∞} mais significativas no NH_2^+ do que no BH_2^- .

Genericamente, as diferenças no comportamento angular dos elementos de partição de V_{∞} em uma série isoeletrônica podem ser explicadas considerando-se a posição dos centróides de carga e dos "volumes" dos orbitais, que são caracterizados pela maior ou menor força atrativa que o núcleo do átomo central exerce sobre os elétrons. Com relação à geometria destes hidretos (Tabela 7), a Figura 6 mostra que estes são angulares devido à predominância do efeito de minimização da repulsão eletrônica dos termos $\Delta V_{\infty}(LP-b)$ e $\Delta V_{\infty}(b-I)$. O aumento do ângulo de ligação no sentido $BH_2^- < CH_2 < NH_2^+$ ocorre devido principalmente a maior variação no elemento $\Delta V_{\infty}(b-I)$, para o BH_2^- do que para o NH_2^+ , ou seja, a menor carga nuclear no átomo central permite que os elétrons de ligação mantenham-se mais afastados dos outros elétrons, migrando com maior facilidade para os hidrogênios. Esta migração eletrônica nos

hidretos com menor carga nuclear, faz com que a distância entre os centróides de carga destes orbitais de ligação aumente, o que minimiza a repulsão eletrônica exercida entre seus elétrons, possibilitando uma maior aproximação entre os mesmos e conseqüentemente diminuindo o ângulo de ligação. Considerando-se a hipótese original formulada no item 4.a.3, verifica-se que dificilmente surgir-se-ia que a interação entre $b-I$ determinasse a tendência angular de V_{∞} , embora verifique-se que a curva b_1-b_2 apresente um aumento mais acentuado no NH_2^+ do que no BH_2^- com a diminuição do ângulo de ligação. Isto indica que as repulsões entre b_1 e b_2 aumentaram, porém não são as componentes mais significativas para determinar a tendência de V_{∞} .

4. a. 5 - OS HIDRETOS NH_2^+ E NH_2^- : O EFEITO DO NÚMERO DE ELÉTRONS.

Os hidretos NH_2^+ e NH_2^- refletem o efeito do aumento ou diminuição do número de elétrons sobre a geometria. Contrário ao observado para o efeito da carga nuclear, o aumento do número de elétrons sobre um hidreto, produz uma diminuição do ângulo de ligação e um aumento nos comprimentos de ligação de equilíbrio (Tabela 13). Uma possível explicação para este efeito pode ser dada considerando-se que, aumentando-se o número de elétrons, aumenta-se a magnitude das repulsões eletrônicas, produzindo-se uma expansão da nuvem eletrônica e conseqüentemente um aumento nos

Tabela 13. Geometria molecular de equilíbrio dos hidretos NH_2^+ e NH_2^- calculada com funções de base 4-31G.

Hidreto	θ_0 / grau		R_0 / u. a.	
	4-31G	Exp.	4-31G	Exp.
NH_2^+	114,15	115,0	1,93	1,96 ^(a)
NH_2^-	99,68	104,0	2,00	2,01 ^(b)

(a) referências (37).

(b) referências (34) e (35).

comprimentos de ligação. O maior número de elétrons exige uma acomodação eletrônica que minimize as repulsões eletrônicas, o que leva o ângulo de ligação a diminuir. Esta diminuição no ângulo de ligação sugere que as repulsões entre os elétrons de ligação, devam ser mais fracas do que as interações entre os elétrons de ligação e os elétrons restantes ou que as interações dos pares isolados com os elétrons de ligação tenham aumentado.

Quantitativamente, os valores totais das energias cinética e potenciais, devem realmente ser maiores para o NH_2^- , uma vez que o seu número de elétrons é superior ao do NH_2^+ . Para ter-se uma melhor compreensão do efeito do aumento do número de elétrons sobre um hidreto, pode-se determinar a quantidade de energia por elétron, ou seja, dividindo-se o valor total de qualquer das energias pelo número total de elétrons no hidreto. Assim, este número refletirá o valor médio da energia em questão por elétron. Na Tabela 14 verifica-se que a repulsão eletrônica por elétron é maior para o NH_2^- do que para o NH_2^+ , ou seja, o efeito de repulsão sentido por cada elétron no NH_2^- é maior do que no NH_2^+ . Paralelamente, verifica-se que a atração nuclear exercida sobre cada elétron no NH_2^+ é superior a do NH_2^- . Este efeito mostra que a nuvem eletrônica deve estar mais difusa no NH_2^- do que no NH_2^+ . Verifica-se ainda que a energia cinética por elétron é maior para o NH_2^+ do que para o NH_2^- . A magnitude da energia cinética aumenta com a diminuição do "tamanho" do orbital. Desta forma, nota-se que o aumento do número de elétrons, é acompanhado de um aumento na repulsão dos elétrons e por uma expansão da nuvem eletrônica.

Tabela 14. Valores absolutos de energias por elétron^(a) (em u.a.) para NH_2^+ e NH_2^- à 100° e comprimentos de ligação de equilíbrio, obtidos através de funções de base 4-31G.

	\bar{V}_{ee}	\bar{V}_{ne}	\bar{T}
NH_2^+	2,8989	-17,5931	6,8799
NH_2^-	3,0516	-14,8601	5,5384

(a) $\bar{X} = X_{\text{total}}/n$, onde $X_{\text{total}} = V_{ee}$, V_{ne} ou T e n é o número de elétrons no respectivo hidreto.

Considerando-se o processo de deformação angular e a partição da energia total apresentada na Figura 8, verifica-se que $V_{\bullet\bullet}$ pode ser apontada como a responsável pelas geometrias dos hidretos com 8 e 10 elétrons, como nas análises anteriores. Entretanto, a Figura 8 mostra que a variação nas energias entre 180° e 80° são mais significativas para o NH_2^- do que para o NH_2^+ .

Este comportamento pode ser explicado através do raciocínio exposto anteriormente quando considerou-se que o valor absoluto de $V_{\bullet\bullet}$ aumenta com a aproximação dos elétrons ou com o aumento do número destes. Assim, quanto maior o valor absoluto de $V_{\bullet\bullet}$, maiores serão os valores de $\Delta V_{\bullet\bullet}$. Como o NH_2^- possui um número de elétrons superior ao do NH_2^+ , $V_{\bullet\bullet}$ é maior para o primeiro hidreto (Tabela 14). Assim, espera-se que as variações de $V_{\bullet\bullet}$ em função do ângulo de ligação sejam maiores para o NH_2^- , como realmente constata-se através da Figura 8.

4. a. 6 - O COMPORTAMENTO DAS COMPONENTES DE $V_{\bullet\bullet}$ COM O AUMENTO DO N° DE ELÉTRONS.

Efetuada-se uma partição de $V_{\bullet\bullet}$ em termos de interações entre os orbitais localizados, obtém-se os diagramas da Figura 9. Nestes diagramas verificam-se algumas diferenças no comportamento de certas energias com a variação do ângulo de ligação.

A alteração mais significativa é observada para o

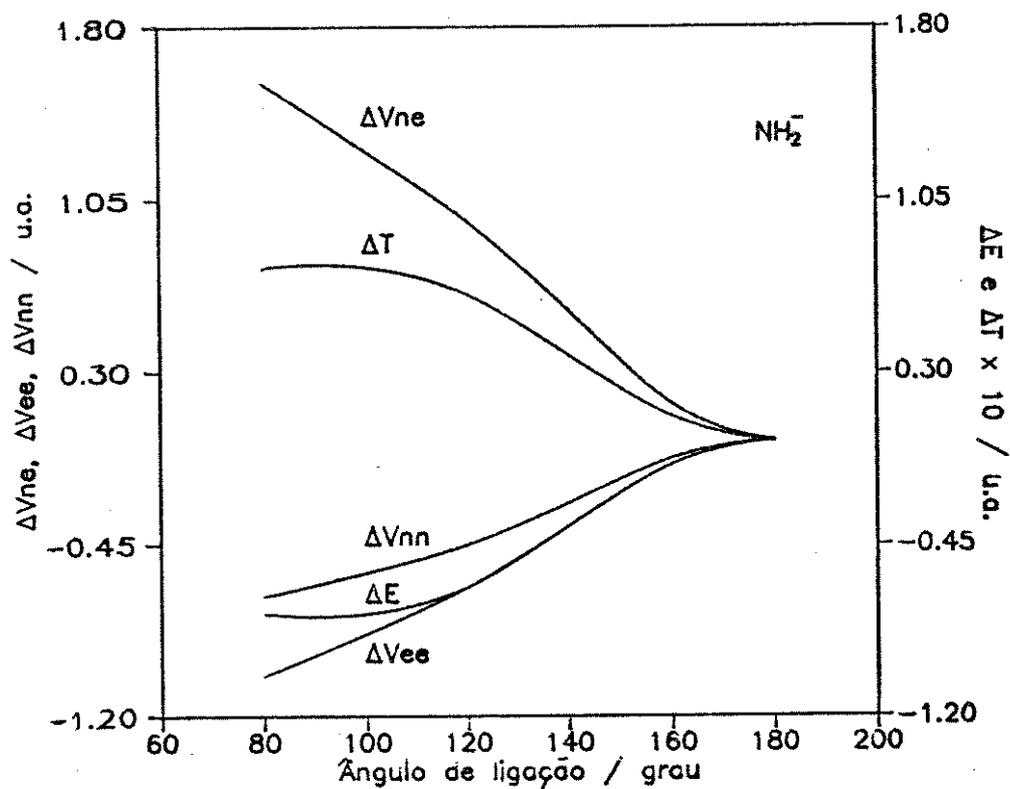
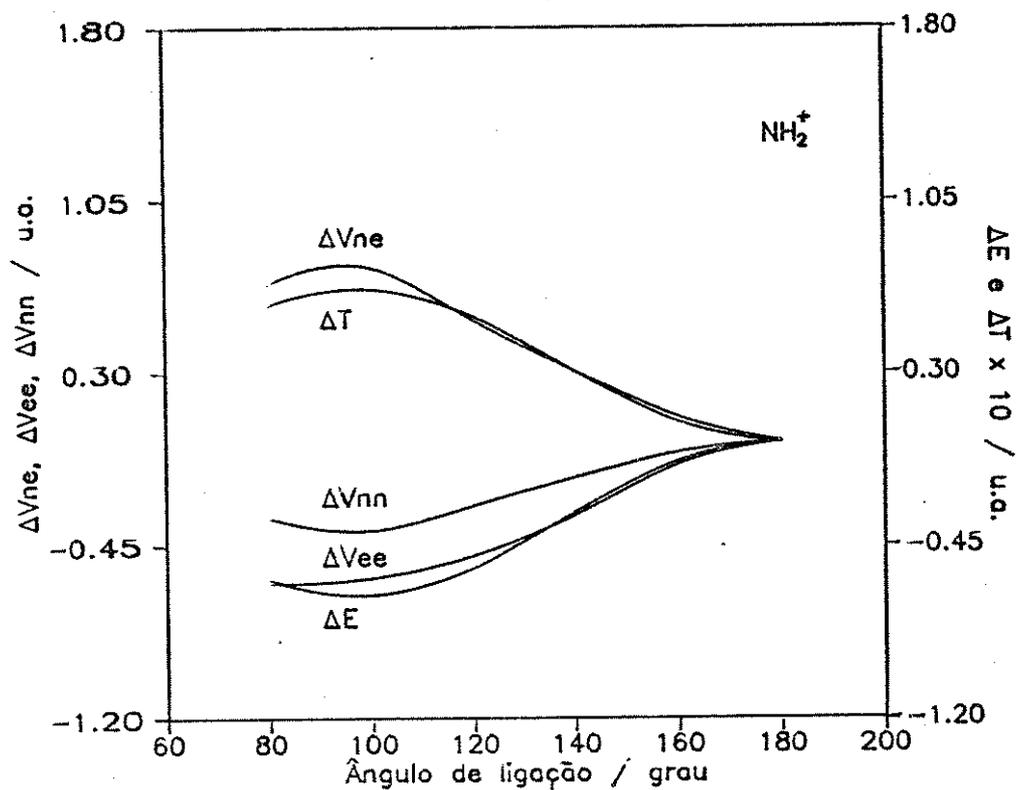


Figura 8. Diagramas de energias relativas para NH_2^+ e NH_2^- obtidas com funções de base 4-31G.

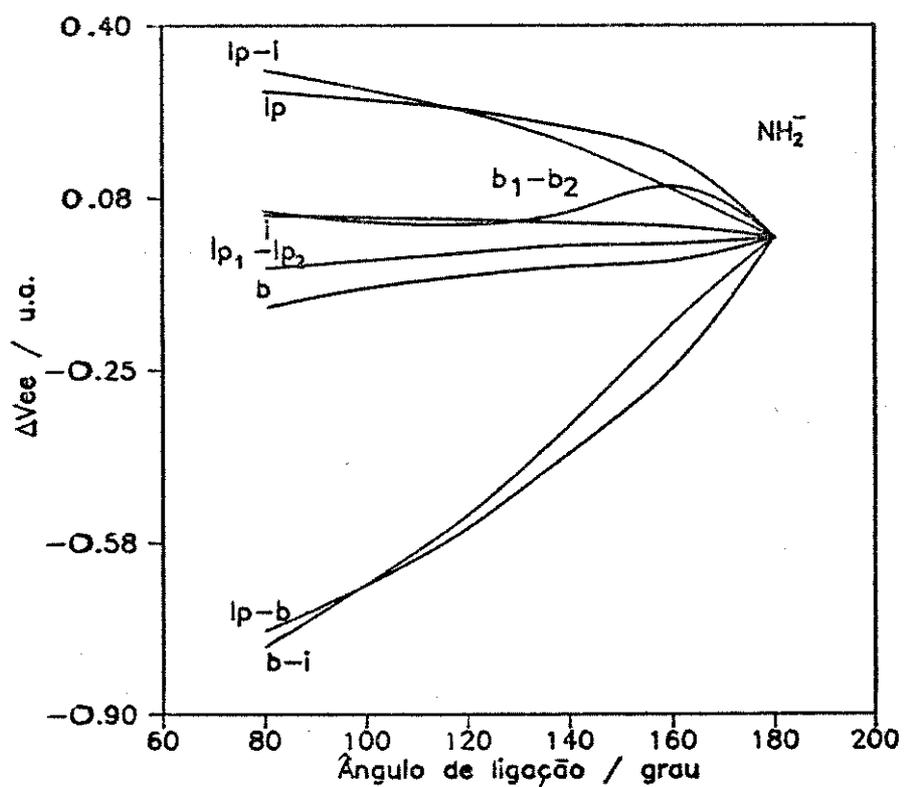
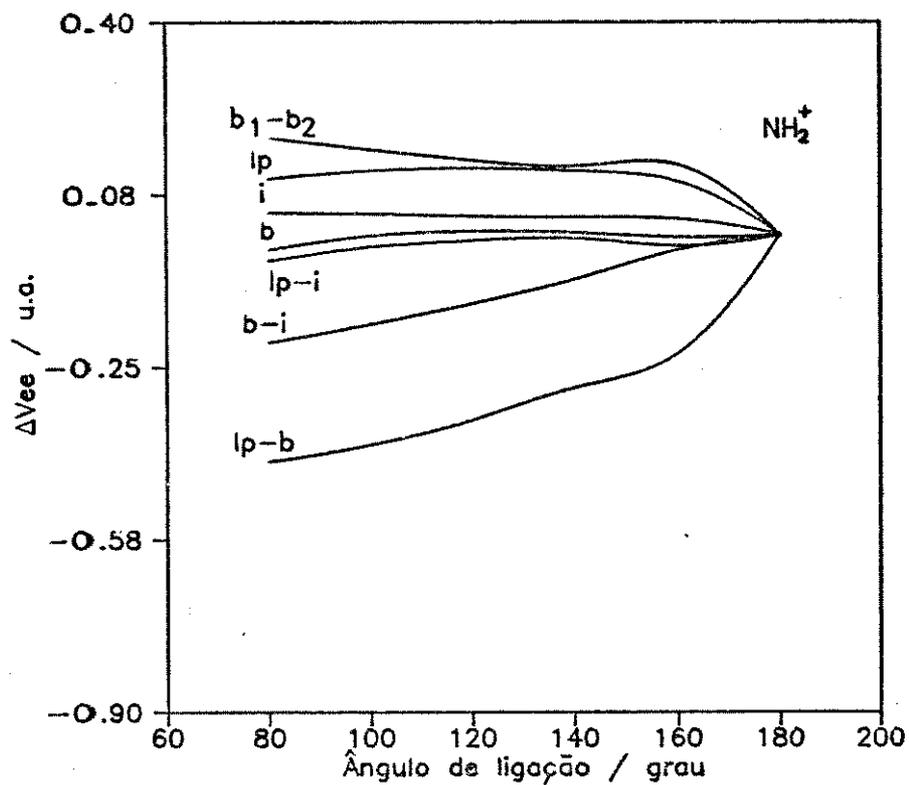


Figura 9. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para NH_2^+ e NH_2^- , usando funções de base 4-31G.

elemento de partição $\Delta V_{\infty}(b-I)$. Sua dependência angular no NH_2^- é mais pronunciada do que no NH_2^+ . A explicação para este comportamento pode ser obtida através da observação do fluxo de elétrons de ligação durante o processo de deformação angular.

Como sugerido anteriormente, o fluxo de carga na ligação pode ser estimado observando-se as populações de Mülliken ou a posição do centróide de carga deste orbital. Na Tabela 15 a variação na posição relativa do centróide de carga entre $b-I$ é mais pronunciada no NH_2^- do que no NH_2^+ . Em ambos os casos verifica-se que a distância entre o centróide de carga da ligação e do orbital interno aumenta com a diminuição do ângulo de ligação, ou seja, os elétrons tendem a se deslocar para os átomos de hidrogênio com o fechamento do ângulo de ligação. Sendo esta migração eletrônica menos pronunciada para o NH_2^+ do que para o NH_2^- , a tendência de $\Delta V_{\infty}(b-I)$ é diminuir menos significativamente para o primeiro do que para o segundo.

A observação do comportamento angular da curva $\Delta V_{\infty}(LP)$ para o NH_2^- e NH_2^+ pode ser justificada pela tendência angular do "volume" destes orbitais (Tabela 16). Para o NH_2^+ verifica-se que o "volume" do par isolado tende a um mínimo próximo à 120° . Próximo a este ângulo a repulsão sentida pelo par isolado de elétrons no NH_2^+ apresenta um máximo, o que caracteriza o aumento da repulsão eletrônica devido à proximidade dos elétrons. Para o NH_2^- , o aumento contínuo da curva $\Delta V_{\infty}(LP)$ com a diminuição do ângulo de ligação sugere uma maior aproximação dos elétrons nestes orbitais,

Tabela 15. Separação entre os centróides de carga dos orbitais localizados (em u.a.) dos hidretos NH_2^+ e NH_2^- obtidos com funções de base 4-31G em função do ângulo de ligação (em grau).

θ / grau		80	100	120	140	160	180
<i>LP-b</i>	NH_2^+	1,5757	1,5941	1,5631	1,4922	1,3851	0,9902
	NH_2^-	1,7776	1,7456	1,6819	1,5779	1,4286	1,1406
$b_1 - b_2$	NH_2^+	1,5983	1,7000	1,7696	1,8006	1,7830	1,9804
	NH_2^-	1,9326	2,1042	2,1990	2,1911	2,0800	2,2811
<i>b-I</i>	NH_2^+	1,0696	1,0683	1,0496	1,0172	0,9710	0,9902
	NH_2^-	1,4061	1,3805	1,3317	1,2509	1,1406	1,1402
<i>LP-I</i>	NH_2^+	0,6471	0,7015	0,7243	0,7165	0,6753	0,0000
	NH_2^-	0,7343	0,7210	0,7030	0,6729	0,6183	0,0000

Tabela 16. "Volume" elipsoidal dos orbitais localizados (em u.a.) dos hidretos NH_2^+ e NH_2^- em função do ângulo de ligação (em grau), calculados utilizando funções de base 4-31G.

θ / grau		80	100	120	140	160	180
<i>LP</i>	NH_2^+	1,6060	1,4772	1,4297	1,4520	1,5543	1,9021
	NH_2^-	2,0334	2,0949	2,1666	2,2670	2,4542	2,6994
<i>I</i>	NH_2^+	0,0172	0,0173	0,0174	0,0174	0,0175	0,0115
	NH_2^-	0,0175	0,0175	0,0174	0,0175	0,0175	0,0120
<i>b</i>	NH_2^+	1,5153	1,4285	1,3854	1,3828	1,4096	1,3435
	NH_2^-	2,6161	2,3555	2,1903	2,0785	2,0364	1,8002

que pode ser justificada pela diminuição contínua do "tamanho" dos pares isolados (Tabela 16). A variação mais acentuada da curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP)$ no NH_2^- reflete a maior magnitude da repulsão eletrônica nesse hidreto, uma vez que o número de elétrons nos pares isolados no NH_2^- é duas vezes maior do que no NH_2^+ .

Para a curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(b)$, a maior dependência angular para o NH_2^- deve-se a maior variação no "tamanho" desse orbital, do que o no NH_2^+ .

A curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-b)$ no NH_2^- apresenta uma maior dependência angular do que a do NH_2^+ . Nota-se uma compensação dos efeitos causados pelo aumento na separação dos centróides de carga e nos "volumes" dos pares ligados (Tabela 16) que tendem a diminuir $V_{\bullet\bullet}$ e a diminuição do "tamanho" dos pares isolados (Tabela 16) e o aumento do número de elétrons que tendem a aumentar a repulsão (Tabela 14). A tendência desta curva em ambos os diagramas depende basicamente do maior número de elétrons nos pares isolados.

A curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(b_1-b_2)$ para o NH_2^+ aumenta sua magnitude mais acentuadamente com a diminuição do ângulo de ligação do que aquela do NH_2^- em função da maior aproximação dos seus centróides de carga (Tabela 15).

No NH_2^- a curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$ apresenta uma variação mais significativa que a correspondente no NH_2^+ . No primeiro, a variação no "tamanho" do orbital LP é mais pronunciada do que no segundo.

Assim, como o "volume" do orbital interno é praticamente constante, $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$ para o NH_2^+ varia menos do que para o NH_2^- . Outra característica que acentua a dependência angular da curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$ no NH_2^- é o maior número de elétrons neste hidreto. Isto proporciona uma maior magnitude na repulsão eletrônica entre os orbitais LP e I . Considerando-se que as variações na posição dos centróides de carga para o NH_2^- com a variação do ângulo de ligação são mais significativas do que para o NH_2^+ , pode-se enfatizar o que já foi concluído anteriormente, que a curva $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-I)$ deve apresentar maior dependência angular para o NH_2^- do que para o NH_2^+ .

A repulsão sobre os elétrons do orbital interno mostra-se praticamente constante com a variação do ângulo de ligação, pois este orbital não sofre alterações significativas de "tamanho" de um hidreto para outro.

Procurando reavaliar a natureza das geometrias apresentadas na Tabela 13 para NH_2^+ e NH_2^- , à luz das informações acima, verifica-se que com o aumento do número de elétrons, as interações $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-b)$ e $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$ determinam o menor ângulo de ligação para o NH_2^- do que para o NH_2^+ . A explicação para este efeito deve-se a presença de um par isolado adicional no NH_2^- que aumenta a magnitude das repulsões eletrônicas. Desta forma, os elétrons tendem a se afastar mais uns dos outros no NH_2^- do que no NH_2^+ . Neste processo de minimização das repulsões eletrônicas, os elétrons nos orbitais ligantes migram para os hidrogênios mais facilmente no NH_2^- , o que acarreta uma diminuição da repulsão entre

os elétrons do orbital interno no NH_2^- . Este maior afastamento dos centróides de carga dos orbitais ligantes diminui o efeito repulsivo entre os elétrons de ligação (b_1 e b_2), mas mais importante do que isto, minimiza mais efetivamente o efeito de repulsão entre os pares isolados e os elétrons de ligação. A soma destes efeitos resultará em um ângulo de ligação menor para o NH_2^- do que para o NH_2^+ .

4.a.7 - H_2O e H_2S : O EFEITO DA PERIODICIDADE DO ÁTOMO CENTRAL

Nos estudos efetuados acima, procurou-se avaliar o efeito do número de elétrons e da carga nuclear do átomo central na geometria dos hidretos triatômicos. Porém, quando substitui-se o átomo central por um outro átomo no mesmo período, aumenta-se simultaneamente o número de elétrons e a carga nuclear. Entretanto, os elétrons da camada de valência nos átomos centrais apresentam exatamente as mesmas características e é em função desta semelhança que justifica-se as propriedades periódicas dos elementos. Neste item procurar-se-á avaliar o efeito da periodicidade do átomo central na geometria dos hidretos triatômicos através dos exemplos H_2O e H_2S .

Na Tabela 17, comparando-se as geometrias calculadas ou experimentais da molécula H_2O com as do H_2S , verifica-se que ambas possuem a mesma tendência. Os maiores comprimentos de ligação do

Tabela 17. Comprimentos (em u. a.) e ângulos (em grau) de ligação de equilíbrio para H_2O e H_2S obtidos com diferentes funções de base.

Hidreto		STO-3G	4-31G	D95	Exp. ^(a)
H_2O	R_e	1,978	1,826	1,794	1,81
	e_e	98,03	109,41	112,45	104,50
H_2S	R_e	2,726	2,563	2,546	2,51
	e_e	91,13	99,86	95,93	92,20

(a) referência (36).

H_2S devem-se ao maior número de elétrons neste hidreto. O átomo de enxofre possui 8 elétrons a mais do que o oxigênio. 10 elétrons do enxofre fazem parte do que se denomina camada interna e embora a carga nuclear do enxofre seja maior do que a do oxigênio, a acomodação dos elétrons neste átomo faz com que o mesmo seja maior do que o oxigênio.

Uma avaliação quantitativa da natureza destes comprimentos de ligação pode ser efetuada sem recorrer-se a dados atômicos. As magnitudes das energias potenciais e cinética média por elétron podem fornecer um quadro mais preciso do que ocorre com os elétrons na molécula. Na Tabela 18 o valor médio da energia de repulsão eletrônica por elétron é maior no H_2S do que na água, o mesmo ocorrendo com a magnitude da energia cinética e potencial de atração nuclear. Estas diferenças energéticas sugerem que a nuvem eletrônica deve estar mais contraída no H_2S do que na água. Entretanto, experimentalmente verifica-se que o raio atômico do enxofre é maior do que o do oxigênio. As medidas do raio atômico de um átomo sugerem que o seu "tamanho" é governado pelos elétrons mais externos, ou seja, os de valência e que em moléculas semelhantes, como H_2O e H_2S , o "tamanho" das moléculas poderia ser estimado grosseiramente a partir do "tamanho" dos átomos que as constituem. Separando-se os elétrons internos dos elétrons de valência, observa-se através da magnitude das respectivas energias cinéticas (Tabela 18) que os elétrons nos orbitais internos no H_2S estão mais contraídos do que os elétrons na água. Os elétrons de valência por sua vez apresentam tendência oposta, isto é, os

Tabela 18. Energias potenciais de atração nuclear (\bar{V}_{ne}) e repulsão eletrônica (\bar{V}_{ee}) e cinética (\bar{T}) médias por elétron e energia cinética e de atração nuclear média por elétron nos orbitais internos (\bar{T}_i e $\bar{V}_{ne(i)}$) e nos orbitais de valência (\bar{T}_v e $\bar{V}_{ne(v)}$) obtidas com funções de base do tipo 4-31G para ângulo de ligação de 100° e comprimento de ligação de equilíbrio nesse ângulo (dados em u. a.).

	H ₂ O	H ₂ S
\bar{V}_{ee}	7,5434	18,3133
\bar{V}_{ne}	-19,8566	-54,1425
\bar{T} (a)	7,5894	22,1226
\bar{T}_i	29,1261	38,4605
\bar{T}_v	2,2052	1,7003
$\bar{V}_{ne(i)}$	-62,0980	-88,6834
$\bar{V}_{ne(v)}$	-9,2961	-10,9101

$$(a) \bar{T} = \frac{(T_i + T_v)}{N} = \frac{N_i}{N} \cdot \left(\frac{T_i}{N_i} \right) + \frac{N_v}{N} \cdot \left(\frac{T_v}{N_v} \right) = \frac{N_i}{N} \cdot \bar{T}_i + \frac{N_v}{N} \cdot \bar{T}_v$$

onde: T_i e N_i representam a energia cinética dos elétrons nos orbitais internos e o respectivo número total de elétrons nesses orbitais e T_v e N_v as mesmas grandezas para os elétrons de valência. Idem para V_{ne} .

elétrons de valência no H_2S estão mais difusos do que na molécula de H_2O . Isto evidencia o maior "tamanho" do H_2S . Uma justificativa mais detalhada para este efeito é que a maior carga nuclear do enxofre atrai os elétrons mais fortemente do que o oxigênio, tanto os internos, quanto os de valência (ver atrações nucleares na Tabela 18). Entretanto, o maior número de elétrons nos orbitais internos do H_2S repelem os elétrons de valência mais efetivamente do que os da água. Procurando minimizar as repulsões intereletrônicas, os elétrons de valência do H_2S tornam-se mais difusos do que os da água. Desta forma, os comprimentos de ligação no H_2S são superiores aos da água devido a predominância dos efeitos repulsivos sobre os atrativos, que procuram manter os elétrons de valência mais afastado possível.

Para explicar a tendência dos ângulos de ligação efetuou-se uma partição da energia total do H_2S em termos das componentes cinética e potenciais. Assim, como verificado anteriormente para hidretos contendo elementos da segunda linha da tabela periódica, para o H_2S V_{ee} também pode ser apontada como a responsável pela tendência da geometria deste hidreto. Comparando-se a Figura 10 com a Figura 3 percebe-se através de suas escalas, que as variações das energias para o H_2S são muito mais pronunciadas do que para a água. Uma avaliação do comportamento dos elétrons em termos de átomos e ligações através de análise populacional de Mülliken, pode esclarecer tal efeito. Na Figura 11 verifica-se que tanto os elétrons da molécula H_2O , quanto H_2S tendem a migrar para os átomos de hidrogênio com a

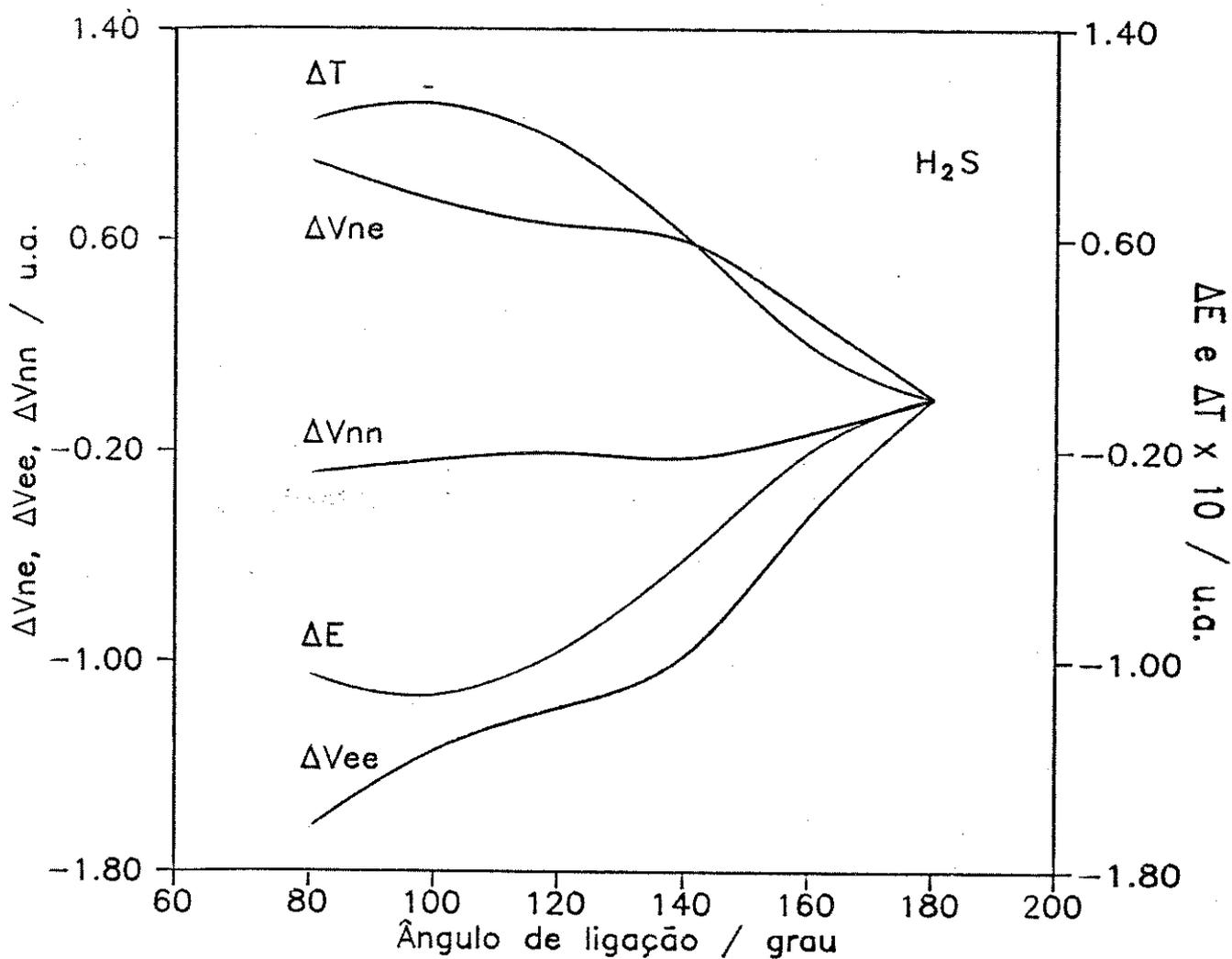


Figura 10. Diagrama de energias relativas para H_2S obtidas com funções de base 4-31G.

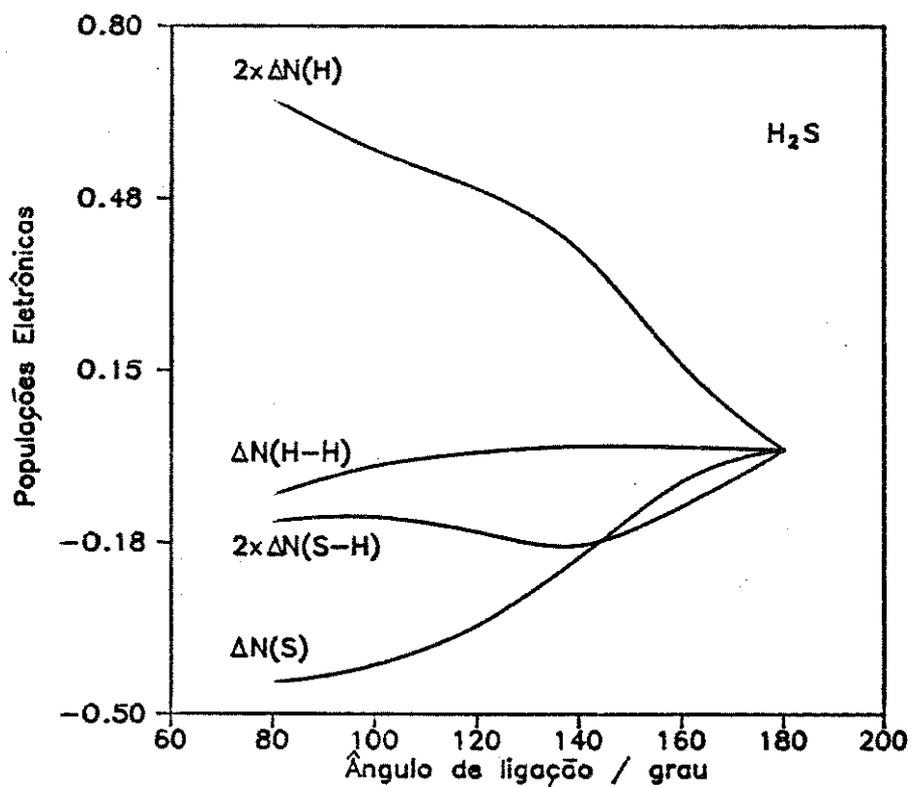
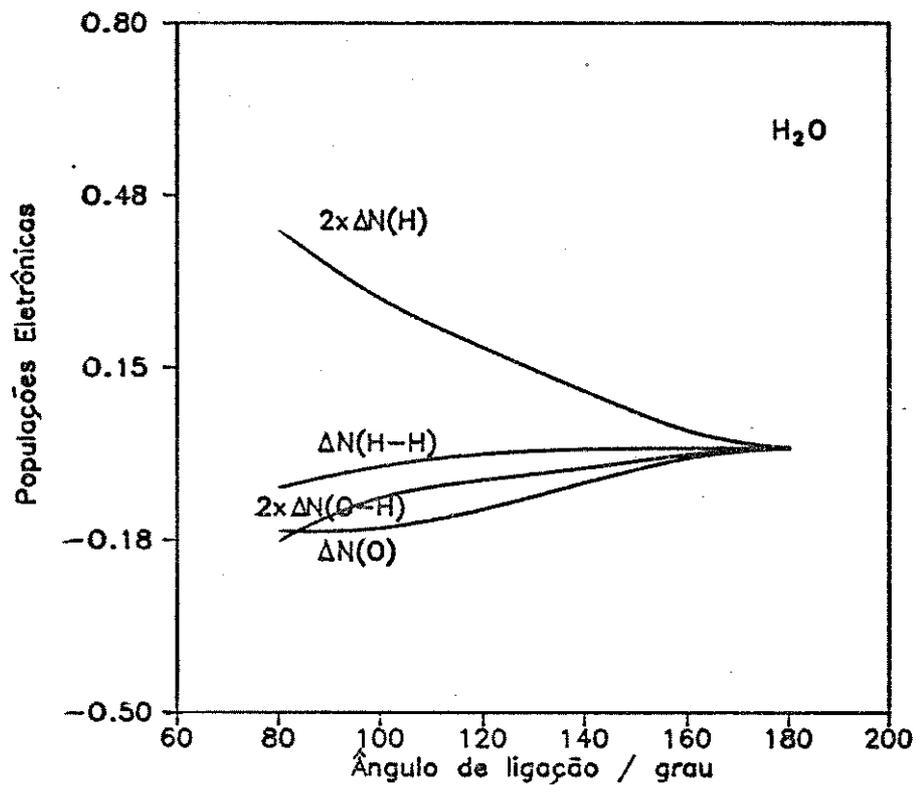


Figura 11. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de componentes atômicas e de ligações para H₂O e H₂S utilizando funções de base 4-31G.

diminuição do ângulo de ligação. Entretanto, a população eletrônica que se desloca para os hidrogênios é muito maior no H_2S , do que na molécula de água. Esta maior migração eletrônica no H_2S durante o processo de deformação angular é a responsável pelas variações mais significativas de energias totais.

Analisando-se mais detalhadamente a natureza da energia de repulsão elétron-elétron observa-se através da Figura 12 que sua tendência a um mínimo em ângulo de ligação menor do que 180° deve-se quase que exclusivamente às interações $\Delta V_{\bullet\bullet}(LP-b)$ e $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$.

Comparando-se a Figura 12 com a Figura 4, percebe-se que o menor ângulo de ligação da molécula H_2S em relação à H_2O , deve-se a predominância acentuada do termo $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$, uma vez que a curva $LP-b$ possui um comportamento angular semelhante nas duas figuras. A diminuição mais acentuada na magnitude de $\Delta V_{\bullet\bullet}(b-I)$ com a diminuição do ângulo de ligação para o H_2S em relação à água, ocorre devido a maior migração eletrônica para os hidrogênios no H_2S .

Em resumo, pode-se concluir que o efeito da periodicidade sobre um hidreto permite uma maior ou menor mobilidade dos elétrons de valência, que procura minimizar suas repulsões eletrônicas migrando para os hidrogênios com a diminuição do ângulo de ligação. Embora verifique-se a influência significativa da diminuição da repulsão entre os pares isolados com os elétrons

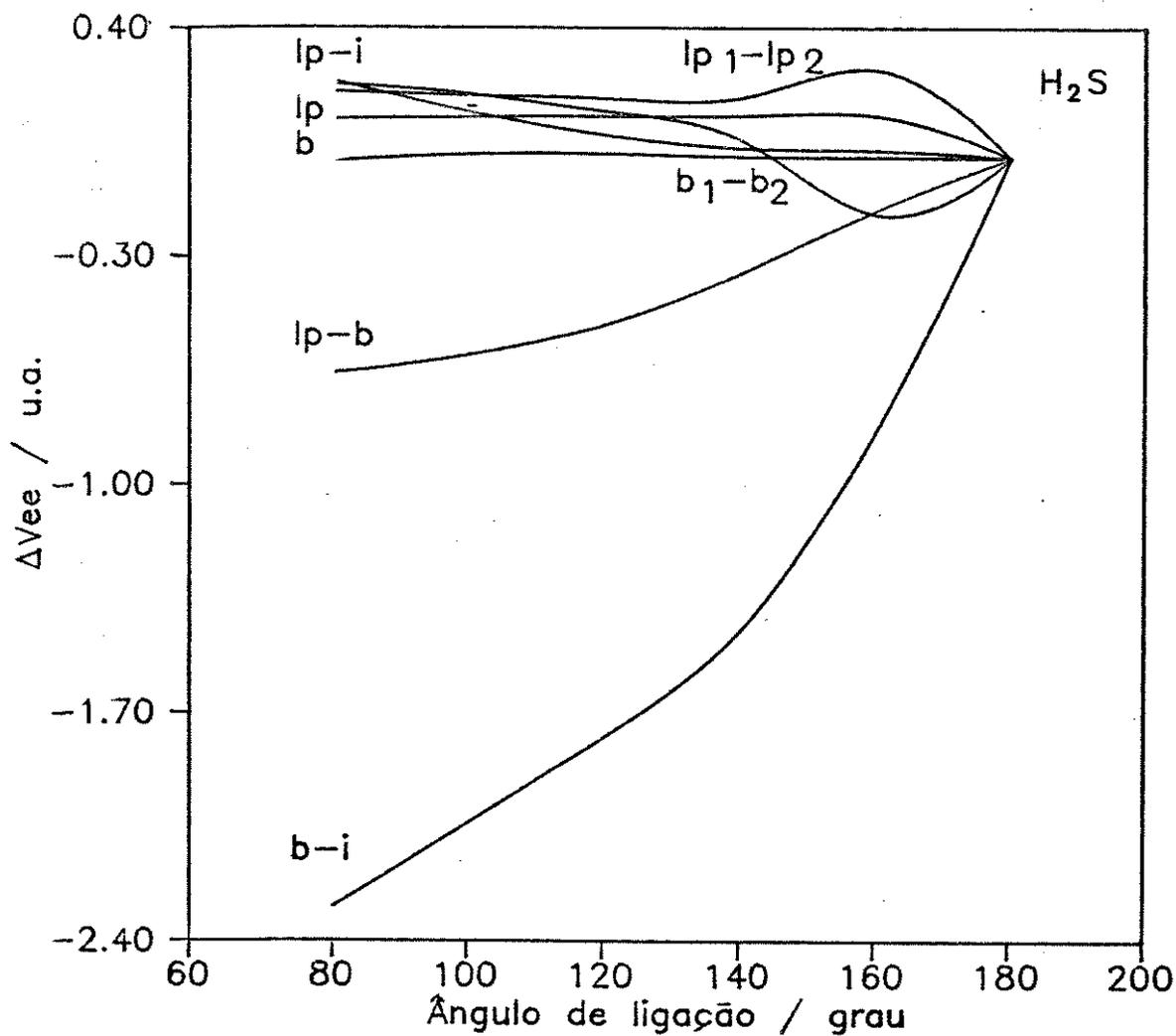
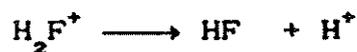
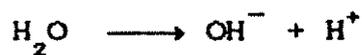


Figura 12. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de orbitais moleculares localizados para H_2S , utilizando funções de base 4-31G.

de ligação com a diminuição do ângulo de ligação, é a minimização da repulsão entre elétrons de ligação com os elétrons internos, a principal responsável pela tendência angular dos hidretos.

4. a. 8 - O EFEITO DA ELETRONEGATIVIDADE DO LIGANTE.

Uma possibilidade de avaliação do efeito da eletronegatividade pode ser efetuada substituindo-se obviamente um dos átomos de hidrogénio, ou ambos, por um outro átomo qualquer. Entretanto, qualquer átomo diferente do hidrogénio possui um número maior de elétrons na camada de valência. Isto implicaria em um aumento no número de orbitais localizados e conseqüentemente no número de interações entre os orbitais existentes na molécula. Para evitar-se modificações drásticas na estrutura eletrônica dos hidretos triatômicos, procurou-se avaliar o efeito da eletronegatividade dos ligantes, comparando-se as estruturas das espécies H_2O com OH^- e H_2F^+ com HF . Estes conjuntos de hidretos são isoeletrônicos com 10 elétrons. A diferença entre os hidretos de cada conjunto reside apenas no número de núcleos de hidrogénios. Quimicamente pode-se representar estes dois conjuntos de hidretos através das reações:



A exclusão de um dos prótons da água ou H_2F^+ fará com que um orbital ligante transforme-se em um par isolado, o que corresponde a substituição de uma espécie altamente eletronegativa (H^+) por um átomo sem qualquer eletronegatividade.

Na Tabela 19 tem-se a geometria de equilíbrio dos hidretos OH^- e HF . Comparando-se com as geometrias de equilíbrio dos hidretos H_2O e H_2F^+ (Tabela 4) verifica-se que a perturbação introduzida pelo próton nos comprimentos de ligação do OH^- e HF é pequena considerando-se sua alta eletronegatividade.

Comparando-se na Tabela 20 as informações sobre a posição dos centróides de carga dos orbitais localizados e seus "volumes" para os pares de hidretos mencionados acima, observa-se que a eliminação de um centro com alta eletronegatividade tende a aumentar o "volume" dos orbitais de valência. Este aumento é mais pronunciado para os orbitais ligantes (b) do que para os não-ligantes (LP) e tende a afastar mais os centróides de carga do átomo com maior carga nuclear. As distâncias dos centróides de carga entre os orbitais mostram que nos hidretos sem o próton, os pares isolados tendem a alterar suas magnitudes de maneira muito reduzida, enquanto que entre os pares isolados e os elétrons ligantes ($LP-b$) esta distância é consideravelmente modificada. Estas informações mostram que a presença de um ligante mais eletronegativo nos hidretos tende a retirar elétrons do átomo central, deslocando-os para este ligante. Esta diminuição na quantidade de elétrons do átomo central produz um aumento na

Tabela 19. Comprimento de ligação (em u. a.) dos hidretos OH^- e HF, calculados com diferentes funções de base e obtidos experimentalmente.

Hidreto	R_e / (u. a.)			
	STO-3G	4-31G	D95	Exp.
OH^-	2,489	1,888	1,843	1,810 ^(a)
HF	1,946	1,773	1,736	1,733 ^(b)

(a) referência (38).

(b) referência (39).

Tabela 20. Distâncias, $\langle r \rangle_i$, e separação dos centróides de carga, $|\langle r \rangle_i - \langle r \rangle_j|$, e "volume" dos orbitais localizados (em u. a.) para os hidretos OH^- , H_2O , HF e H_2F^+ calculados na geometria de equilíbrio com funções de base do tipo 4-31 G.

Hidreto	OH^-	H_2O	HF	H_2F^+
<u>$\langle r \rangle_i$</u>				
<i>LP</i>	0,6336	0,6032	0,5216	0,4762
<i>b</i>	1,5003	1,0094	0,8537	0,7512
<i>l</i>	0,0013	0,0005	0,0005	0,0001
<u>$\langle r \rangle_i - \langle r \rangle_j$</u>				
<i>LP-b</i>	1,7196	1,3329	1,1138	0,7775
<i>LP₁-LP₂</i>	1,0832	1,0214	0,8701	0,8462
<u>$V_{\text{elipsoidal}}$</u>				
<i>LP</i>	1,3041	1,1976	0,7857	0,7506
<i>l</i>	0,0120	0,0118	0,0084	0,0085
<i>b</i>	2,8870	1,3659	0,9953	0,9571

atração nuclear que tende a aproximar os centróides de carga dos pares isolados e ligantes. Com essa aproximação dos centróides de carga dos orbitais do átomo central, a repulsão entre os pares isolados com os pares ligados aumenta, fazendo com que a distância entre os pares ligantes diminua, em relação a distância entre o par ligado e o par isolado no hidreto sem o próton, o que caracteriza um aumento na repulsão entre os pares isolados sobre os pares ligados.

4. a. 9 - UMA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE ALGUNS POSTULADOS DO MODELO VSEPR.

O estudo da natureza da geometria de alguns hidretos triatômicos efetuado acima, demonstra que este não é um problema simples de ser tratado. Os hidretos do tipo AH_2^q fazem parte de um dos grupos de moléculas mais simples que existem. Este fato e a simples observação dos diagramas de partição da repulsão eletrônica, exemplificados nas Figuras 4, 6, 9 e 12, sugerem que para moléculas um pouco mais complexas o número de interações entre os orbitais moleculares será consideravelmente elevado e a análise da natureza de suas geometrias, mais complexa. Por exemplo, a substituição de um hidrogênio na molécula de H_2O por um grupo OH formando H_2O_2 aumenta o número de orbitais moleculares de 4 para 9. O número de interações entre os orbitais localizados na água oxigenada torna-se 3 vezes superior ao da água, ou seja, aumenta de 7 interações na água, para 21 na água oxigenada. Isto

representa um grau de dificuldade muito superior para analisar-se a natureza da geometria da água oxigenada. Entretanto, assim como ocorreu para os hidretos triatômicos, espera-se que certas interações predominem no estabelecimento da tendência da geometria molecular.

Outra expectativa é de que a explicação da tendência das interações entre os orbitais moleculares em função de algum parâmetro geométrico, possa ser obtida através de conceitos relativamente simples, que possam ser transferidos para sistemas moleculares ainda mais complexos. O modelo VSEPR foi criado com esta perspectiva em mente. A possibilidade de explicar-se a geometria de diversos tipos de moléculas utilizando-se as mesmas justificativas, sugere que as propriedades determinantes da tendência da geometria molecular devem ser semelhantes para diversos tipos de moléculas. Como discutido na introdução deste projeto, esta é uma hipótese qualitativa e necessita de avaliação teórica. Foi com este objetivo que procurou-se analisar a natureza da geometria dos hidretos triatômicos da maneira mais simples possível, explicando-se a natureza das diversas interações eletrônicas através da observação do comportamento dos centróides de carga e dos "volumes" dos orbitais localizados.

Efetuando-se uma comparação direta entre o que foi observado quantitativamente e o modelo VSEPR, verifica-se que a energia de repulsão eletrônica pode ser considerada como a responsável pela tendência da geometria dos hidretos triatômicos.

Esta é uma hipótese fundamental no modelo VSEPR. Entretanto, o modelo enfatiza que o processo de minimização das repulsões eletrônicas ocorre devido à minimização das forças de Pauli, argumento que foi contestado teoricamente na literatura⁽⁸⁾. "As forças de Pauli, são forças fictícias inventadas para auxiliar uma pessoa a visualizar o efeito da condição de antissimetria do princípio de exclusão de Pauli sobre a distribuição eletrônica"⁽⁸⁾.

Este efeito de antissimetria subdivide a energia de repulsão eletrônica em um termo coulômbico e um termo de troca. Quando os orbitais moleculares são localizados, o termo de troca é minimizado e a energia V_{ee} tende a ser determinada praticamente pelo termo coulômbico, ou seja, o efeito de troca, que surge através da condição de antissimetria da função de onda, é minimizado, fazendo com que V_{ee} seja determinada pelo termo coulômbico. Desta forma, o fato de ter-se analisado a natureza dos hidretos triatômicos empregando-se orbitais moleculares localizados e verificar-se que V_{ee} pode ser apontada como a responsável pela tendência da geometria molecular, concorda com a observação de Bills e Snow⁽⁹⁾, de que as "forças" de Pauli não determinam a geometria molecular.

Porém, o fato de ter-se verificado que V_{ee} pode ser apontada como a energia responsável pela geometria dos hidretos triatômicos, não permite que se extrapole esta conclusão para outros sistemas moleculares. Cálculos com a molécula de H_2O_2 ,

mantendo-se os comprimentos e ângulos de ligação fixos e variando-se o ângulo diédrico H-O-O-H aponta V_{ee} como a responsável pela geometria de equilíbrio^(40,41). Por outro lado, se os comprimentos e ângulos de ligação forem otimizados durante a variação do ângulo diédrico, a energia V_{ne} passa a ser a responsável pela tendência da energia total^(42,43).

O modelo VSEPR sugere que o maior "tamanho" de um orbital implica necessariamente em um aumento na repulsão dos elétrons neste orbital com aqueles de outros orbitais. Os dados das Tabelas 6, 12 e 16 mostram que o "volume" dos pares isolados tende a diminuir com a diminuição do ângulo de ligação, enquanto que o "volume" dos pares ligados tende a aumentar. Para hidretos com 8 elétrons, o "volume" dos pares isolados são sempre maiores do que os dos elétrons de ligação. Para hidretos com 10 elétrons, isto nem sempre ocorre na região de equilíbrio. A molécula H_2O , por exemplo, possui pares isolados maiores do que os pares ligados (Tabela 20). O fato dos orbitais aumentarem ou diminuírem de "tamanho" não implica necessariamente que as interações entre os orbitais tenham aumentado ou diminuído também. No item 4.a.2, quando analisou-se a natureza da tendência da interação b_1-b_2 na água, observou-se que nem sempre o aumento ou diminuição do "tamanho" dos pares ligados refletia um aumento ou diminuição das repulsões entre esses orbitais. Portanto, considerar-se que o aumento do "tamanho" de um orbital implica em um aumento na repulsão eletrônica com outros orbitais não é uma hipótese completamente correta. Um orbital molecular pode aumentar seu

"tamanho" afastando seu centro de carga do centro de carga dos outros orbitais moleculares, o que implicaria em uma diminuição da repulsão eletrônica. Observando-se novamente a segunda hipótese estabelecida pelo modelo VSEPR apresentado no item 1.a.1, verifica-se que o modelo sugere que os pares isolados são maiores e que ocupam maior superfície de um átomo do que os pares ligantes. Portanto, intrinsecamente não basta apenas que o orbital seja grande, mas que ocupe uma maior superfície do átomo central. Esta situação determina que os pares isolados sejam grande, mas que seus centros de carga estejam mais próximos do átomo central. É evidente, em função dos dados analisados anteriormente, que uma maior aproximação dos centróides de carga implicará em um aumento na repulsão eletrônica e conseqüentemente aumentando as distâncias entre os orbitais que possuam centróides de carga mais próximos. Para avaliar-se esta maior separação entre os orbitais pode-se determinar a distância entre os centróides de carga de cada orbital e seus respectivos afastamentos em relação ao núcleo do átomo central, ou seja, simplesmente determinar-se o ângulo entre os centróides de dois orbitais quaisquer tomando o núcleo do átomo central como referência. Assim, quanto maior o ângulo entre dois orbitais, maior deverá ser a ocupação da superfície atômica por esses orbitais e conseqüentemente maior deverá ser a repulsão eletrônica entre os mesmos.

Na Tabela 21 o ângulo entre os pares de orbitais apresentam várias informações. O maior ângulo entre os pares isolados sugere que estes orbitais devem ocupar uma maior

Tabela 21. Ângulos (em grau) entre os orbitais moleculares localizados para hidretos com 10 e 8 elétrons, em ângulos de ligação próximos do equilíbrio utilizando funções de base 4-31G.

n° de e^-	hidreto		80	100	120
10	NH_2^-	LP_1-LP_2	129,19	122,29	115,80
		$LP-b$	108,15	108,19	107,44
		b_1-b_2	86,86	94,34	111,36
	H_2O	LP_1-LP_2	125,14	118,30	113,03
		$LP-b$	108,99	109,14	108,40
		b_1-b_2	90,13	100,48	110,19
	H_2F^+	LP_1-LP_2	122,88	116,72	112,74
		$LP-b$	108,96	109,26	108,76
		b_1-b_2	94,37	102,07	108,57
8	BH_2^-	$LP-b$	136,83	129,99	122,50
		b_1-b_2	86,33	100,02	114,80
	CH_2	$LP-b$	134,52	128,79	122,78
		b_1-b_2	90,95	102,41	114,46
	NH_2^+	$LP-b$	131,65	127,27	122,52
		b_1-b_2	96,70	105,46	114,96

superfície do átomo central do que os pares ligados, o que concorda com um dos postulados do modelo VSEPR. Portanto, embora os pares isolados ocupem menores "volumes" em alguns hidretos, como a água e o H_2F^+ , do que os pares ligados, os mesmos ocupam uma maior superfície do átomo central do que os pares ligados.

O maior ângulo entre os pares $LP_1 - LP_2$ do que $LP - b$ e $b_1 - b_2$ sugere que as repulsões entre os pares isolados diminuem na ordem estabelecida pelo modelo VSEPR, ou seja,

$$LP_1 - LP_2 > LP - b > b_1 - b_2$$

Os valores absolutos das repulsões eletrônicas entre estes orbitais (Tabela 22) demonstram que esta é a ordem correta das interações eletrônicas entre os pares de elétrons.

Outro aspecto evidente na Tabela 21 é que o aumento do número de pares isolados em um hidreto diminui o ângulo entre $LP - b$, embora o ângulo entre $b_1 - b_2$ não sofra grandes alterações. Este fato demonstra que a presença de outro par isolado tende a restringir o espaço na superfície do átomo central ocupada por esses orbitais. Esses pares isolados repelindo-se entre si, tendem a se aproximar mais dos pares ligados, em geral tendendo a diminuir menos drasticamente o ângulo entre $b_1 - b_2$ do que entre $LP - b$ (ver dados para o NH_2^+ e NH_2^- - Tabela 15).

O aumento da carga nuclear do átomo central, não é

Tabela 22. Valores absolutos de componentes de energia de repulsão eletrônica entre os orbitais localizados da molécula H_2O , em função do ângulo de ligação, utilizando funções de base 4-31G.

Ângulo / grau	80	100	120	140	160	180
$V_{\bullet\bullet}(LP_1 - LP_2)$	2,551	2,577	2,597	2,610	2,606	2,662
$V_{\bullet\bullet}(LP - b)$	2,333	2,348	2,368	2,392	2,416	2,489
$V_{\bullet\bullet}(b_1 - b_2)$	2,175	2,163	2,162	2,179	2,218	2,049

considerado no modelo VSEPR. Entretanto, além da análise efetuada anteriormente, verifica-se que o aumento da carga nuclear tende a diminuir o ângulo entre LP_1-LP_2 e aumentar entre b_1-b_2 . O efeito de atração do núcleo do átomo central sobre os elétrons dos hidretos parece ser mais efetivo sobre os pares ligantes do que sobre os pares isolados. O maior ângulo entre b_1-b_2 para hidretos com maior carga nuclear demonstra a maior repulsão que estes orbitais estão exercendo um sobre o outro devido a maior aproximação dos seus elétrons.

De acordo com o modelo VSEPR, o aumento da eletronegatividade do ligante diminui o "tamanho" dos pares ligantes, ocupando uma menor superfície do átomo central.

Na Tabela 20, a presença de um próton em um hidreto com 10 elétrons diminui o "tamanho" tanto dos orbitais ligantes, quanto dos pares isolados. Entretanto, determinando-se os ângulos entre os orbitais localizados, verifica-se que a presença do próton tende a aumentar o ângulo entre $LP-b$ (Tabela 23). Este aumento no ângulo entre $LP-b$ indica ou um aumento na magnitude das repulsões entre esses orbitais ou uma diminuição na interação entre b_1-b_2 , que substituiu uma das interações $LP-b$. A comparação do ângulo entre $LP-b$ com b_1-b_2 mostra que este último é maior que o primeiro, ou seja, a presença de um átomo mais eletronegativo causa uma maior aproximação entre os centróides de carga destes orbitais o que tende a aumentar a repulsão eletrônica entre os pares ligantes e não que a repulsão entre $LP-b$ tenha aumentado.

Tabela 23. Ângulos (em grau) entre os orbitais localizados dos hidretos OH^- , H_2O , HF e H_2F^+ calculados na geometria de equilíbrio com funções de base do tipo 4-31G.

	OH^-	H_2O	HF	H_2F^+
$LP-\hat{A}-b$	99,226	108,917	105,606	108,518
$LP_1-\hat{A}LP_2$	117,480	115,472	113,045	111,830
$b_1-\hat{A}-b_2$	-	105,207	-	110,958

Embora, este resultado seja contrário ao postulado pelo modelo VSEPR, ele concorda com algumas críticas efetuadas ao modelo⁽⁷⁾.

Resumidamente pode-se dizer que o modelo VSEPR, quando aplicado no estudo de hidretos triatômicos, apresenta consistência quando: a) considera V_{ee} como a responsável pela tendência da geometria dessas espécies; b) estabelece uma relação entre a superfície de um átomo central ocupada por um orbital e a magnitude da repulsão entre esses orbitais localizados e c) determina a ordem crescente ou decrescente da repulsão entre os diferentes orbitais de valência. Por outro lado, o efeito da eletronegatividade na geometria dos hidretos apresentou tendência oposta à prevista pelo modelo. Este modelo não considera o efeito do átomo central sobre a geometria molecular e o fluxo de elétrons do átomo central para os hidrogênios e vice-versa.

Com relação a este último aspecto, verificou-se anteriormente que este fluxo eletrônico é um dos maiores responsáveis pela tendência da geometria dos hidretos triatômicos. Deve-se comentar aqui que, modelos empíricos e quantitativos de carga pontual têm sido aplicados com sucesso para determinar ângulos de ligação de equilíbrio de moléculas triatômicas^(9,42), verificando-se correlações que concordam com as conclusões determinadas no parágrafo acima. Entretanto, o cálculo dos ângulos de moléculas tetratômicas diferem consideravelmente do observado experimentalmente. Pode-se supor que, se o fluxo de carga for significativo na determinação da geometria dessas espécies, talvez

uma possibilidade de correção destes modelos de carga pontual seja considerar este efeito de fluxo de carga nas ligações.

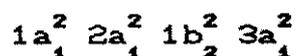
4.b - ANÁLISE DA NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR ATRAVÉS DO USO DE ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.

Toda a análise efetuada acima, inicia-se com uma partição da energia total em termos de suas energias potenciais e cinética. Reconhecendo-se a componente que determina a tendência da energia total, avalia-se sua natureza através de nova partição em termos de componentes mais elementares, das quais procura-se criar um quadro físico que explique as diferenças de geometria entre os hidretos estudados. A energia apontada como a responsável pela tendência da geometria dos hidretos AH_2^q foi a repulsão eletrônica (V_{ee}). A análise de sua natureza foi efetuada utilizando-se orbitais moleculares localizados. A pergunta que surge naturalmente é se a natureza da repulsão eletrônica pode ser investigada empregando-se orbitais moleculares deslocalizados? A resposta obviamente é sim. Portanto, se forem construídos diagramas correlacionando as repulsões eletrônicas de cada orbital molecular em função do ângulo de ligação, pode-se determinar qual é ou quais são os orbitais moleculares responsáveis pela tendência de V_{ee} e conseqüentemente pela tendência da geometria molecular.

As regras de Mülliken-Walsh sugerem que o HOMO é o orbital molecular responsável pela tendência da geometria

molecular. Quando o HOMO de uma molécula apresenta caráter não-ligante, o orbital molecular responsável será o NHOMO^(19,4). Entretanto, observando-se diagramas correlacionando diferentes quantidades energéticas em função do ângulo de ligação⁽¹²⁻²²⁾ verifica-se que curvas representando os orbitais mais internos possuem uma dependência angular tão acentuada quanto a do NHOMO ou HOMO. Esta dependência angular acentuada dos orbitais mais internos gera dúvida sobre a importância do HOMO ou NHOMO na tendência da geometria molecular.

Na Figura 13 verifica-se que o mesmo problema ocorre com a partição da repulsão eletrônica em termos de componentes dos orbitais moleculares deslocalizados. O NH_2^+ é um hidreto com 8 elétrons que em termos de orbitais deslocalizados, no estado fundamental apresenta a seguinte distribuição eletrônica:



O NH_2^- , com 10 elétrons, além destes quatro orbitais moleculares duplamente ocupados possui um par de elétrons no orbital $1b_1$.

No diagrama para o NH_2^+ (Figura 13.a) o orbital $3a_1$ (HOMO) possui uma participação mais significativa na tendência de $V_{\bullet\bullet}$ do que os outros orbitais. Entretanto, todos orbitais contribuem no sentido de favorecer a diminuição de $V_{\bullet\bullet}$ com a diminuição do ângulo de ligação. Para o NH_2^- (Figura 13.b) as curvas de repulsão eletrônica dos orbitais moleculares apresentam uma situação mais

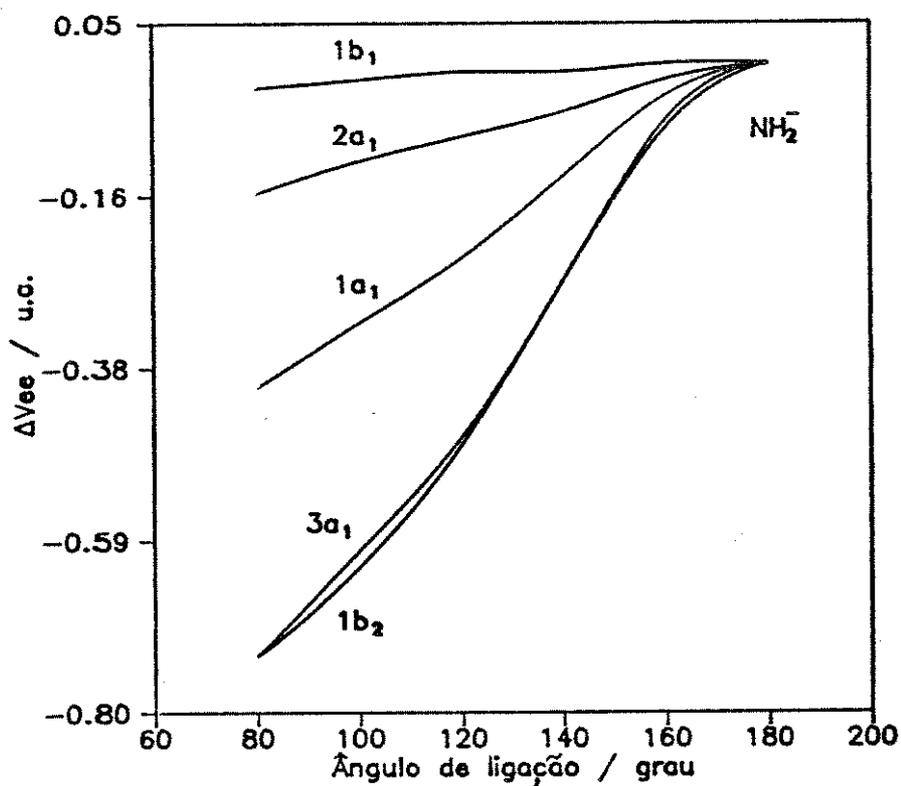
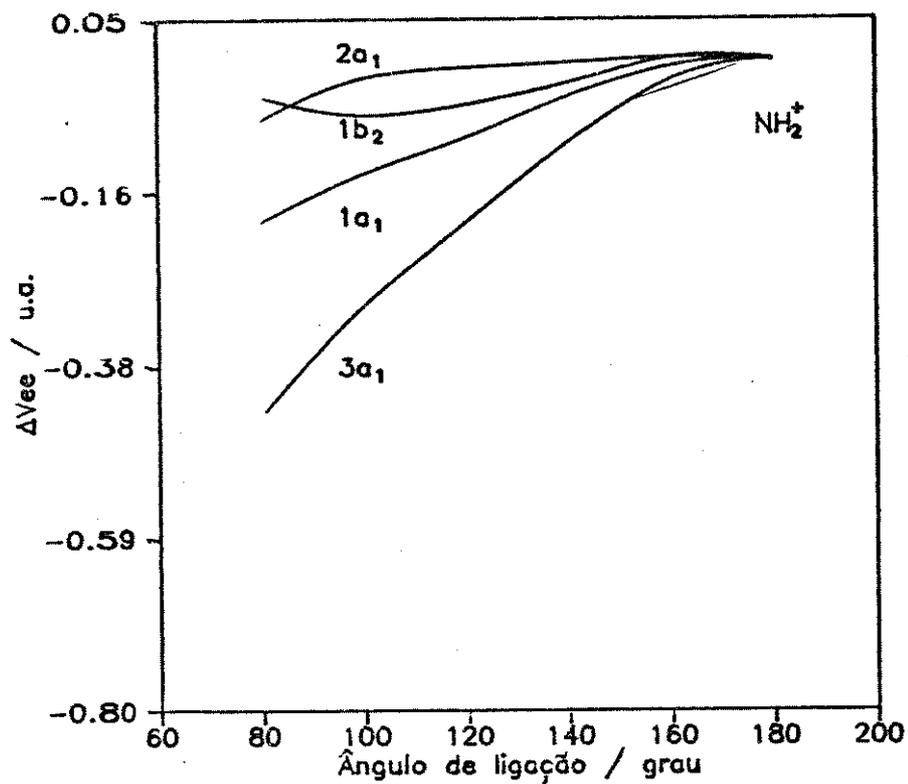


Figura 13. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica dos orbitais moleculares deslocalizados para NH_2^+ e NH_2^- , utilizando funções de base 4-31G.

complexa. O orbital $1b_1$ (HOMO), que é um orbital não-ligante, praticamente não contribui para a tendência de $V_{\bullet\bullet}$. Os orbitais que mais contribuem são o $1b_2$ e o $3a_1$ (NHOMO). Entre estes orbitais não se pode sugerir qual deve predominar sobre a tendência da geometria, uma vez que não há possibilidade de sugerir-se que a tendência da repulsão do $1b_2$ está sendo cancelada pela tendência oposta de algum outro orbital molecular. Tanto para o NH_2^+ quanto para o NH_2^- , as curvas de repulsão eletrônica de todos os orbitais moleculares contribuem para minimizar $V_{\bullet\bullet}$ com a diminuição do ângulo de ligação.

Com estes dois exemplos e considerando-se a possibilidade de apontar $V_{\bullet\bullet}$ como a responsável pela tendência da geometria molecular, não se pode sugerir que a participação do HOMO ou NHOMO sejam as componentes que efetivamente determinam a tendência dessa energia, como sugerem as regras de Mülliken-Walsh.

Ao contrário do que ocorre nestes exemplos, a análise da geometria através do uso de orbitais localizados foi consideravelmente simples. Quando compara-se orbitais moleculares localizados com deslocalizados, sabe-se que os primeiros possuem propriedades características de átomos e ligações, enquanto que os últimos apresentam propriedades que caracterizam os elétrons em cada orbital molecular, não em um átomo ou em uma ligação específica, mas na molécula como um todo. Isto não impede que certos orbitais deslocalizados concentrem-se exclusivamente sobre um átomo, como é o caso dos orbitais do tipo b_1 nos hidretos

triatômicos, mas esta é uma situação que ocorre com uma frequência reduzida.

Através dos métodos de partição cada orbital molecular deslocalizado pode ser fragmentado em termos de interações entre átomos e ligações. Considerando-se que em uma molécula os efeitos globais determinam a tendência da geometria molecular, ou seja, as interações globais entre átomos e ligações, pode-se determinar qual ou quais orbitais moleculares deslocalizados contribuem para que tal interação seja a responsável pela tendência da geometria molecular.

Em outras palavras, ao invés de privilegiar-se os orbitais moleculares deslocalizados como os principais responsáveis pela geometria molecular, privilegia-se as interações entre átomos e ligações e através destas procura-se qual ou quais orbitais moleculares são responsáveis por tal contribuição da qual depende a tendência da geometria molecular.

4.b.1 - PARTIÇÕES DE $V_{\bullet\bullet}$ PARA H_2O UTILIZANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.

A molécula de água possui uma estrutura eletrônica idêntica à do NH_2^- . Considerando-se a possibilidade de apontar $V_{\bullet\bullet}$ como a responsável pela tendência da geometria molecular,

efetuou-se uma partição desta energia em termos de componentes atômicas e de ligações.

A Figura 14 aponta as componentes atômica do oxigênio, $V_{\bullet\bullet}(O)$, e de ligações, $V_{\bullet\bullet}(O-H)$ e $V_{\bullet\bullet}(H-H)$, como as responsáveis pela tendência de mínimo de $V_{\bullet\bullet}$. A componente $V_{\bullet\bullet}(H)$ aumenta com a diminuição do ângulo de ligação.

Conhecendo-se quais componentes atômicas e de ligações são responsáveis pela tendência de $V_{\bullet\bullet}$, procurar-se-á qual, ou quais orbitais moleculares determinam a tendência dessas componentes.

A Figura 15.a representa um diagrama da componente atômica do oxigênio da energia de repulsão eletrônica de cada orbital molecular. O orbital molecular $3a_1$ é o único que apresenta tendência a valores mínimos em ângulos menores do que 180° . As componentes dos orbitais $1a_1$, $2a_1$ e $1b_1$ apresentam uma dependência angular muito pequena em relação à $3a_1$ e $1b_2$. O elemento de partição do orbital $1b_2$ apresenta tendência oposta à observada para o $3a_1$. A maior dependência angular do $3a_1$ mostra que a componente atômica deste orbital predomina sobre a tendência de $1b_2$. Portanto, pode-se dizer que o orbital $3a_1$ é o responsável pela tendência de $V_{\bullet\bullet}(O)$.

Na Figura 15.b, o orbital $1b_2$ é a principal componente na determinação da tendência de $V_{\bullet\bullet}(O-H)$. Todas as componentes

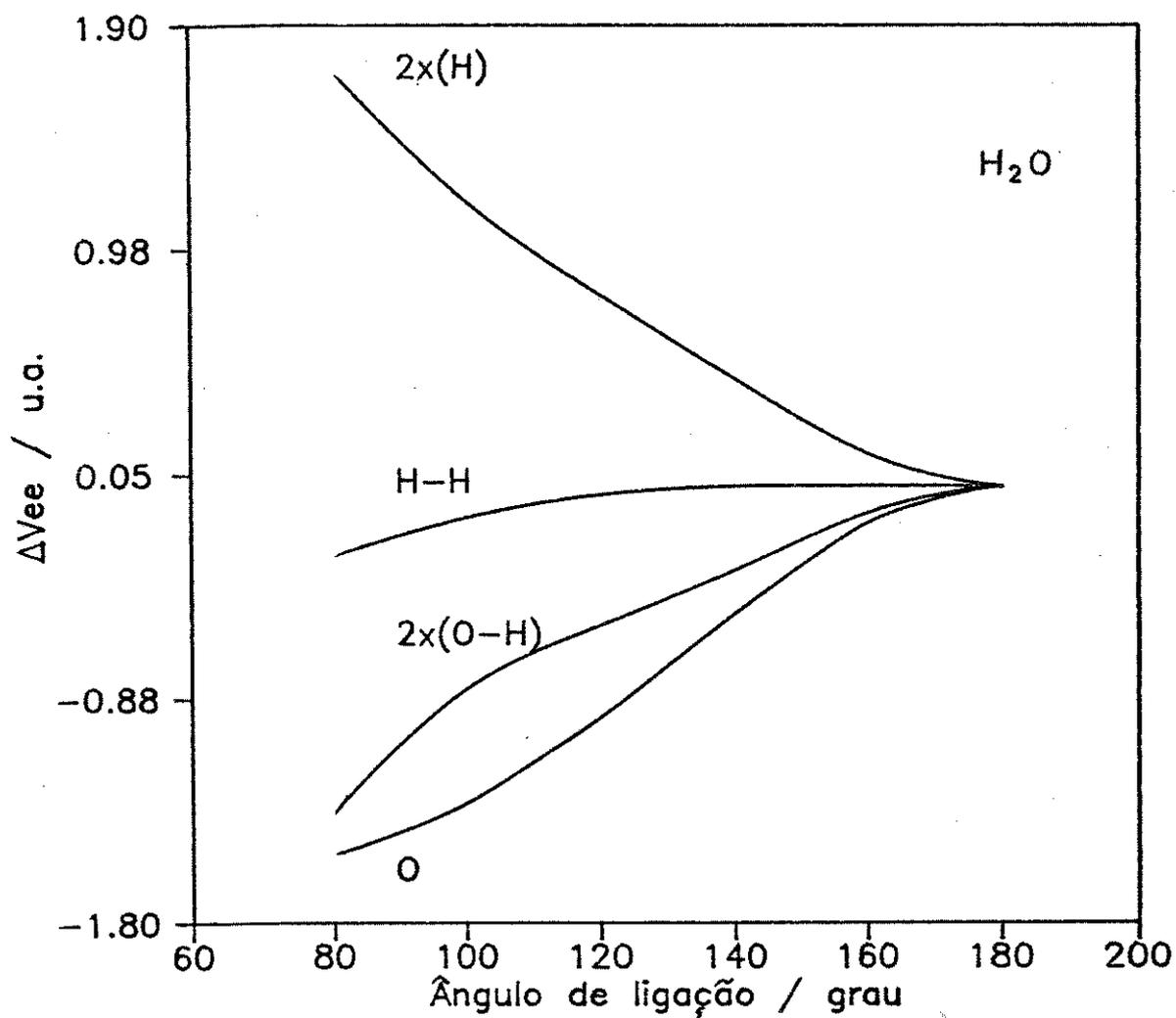


Figura 14. Diagrama de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de átomos e de ligações para H_2O utilizando funções de base 4-31G.

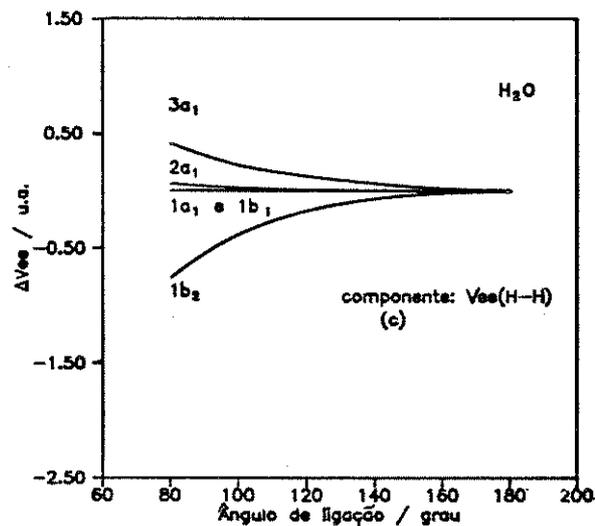
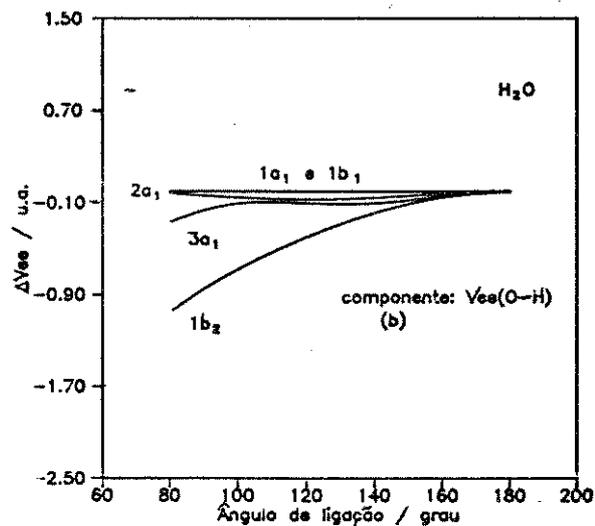
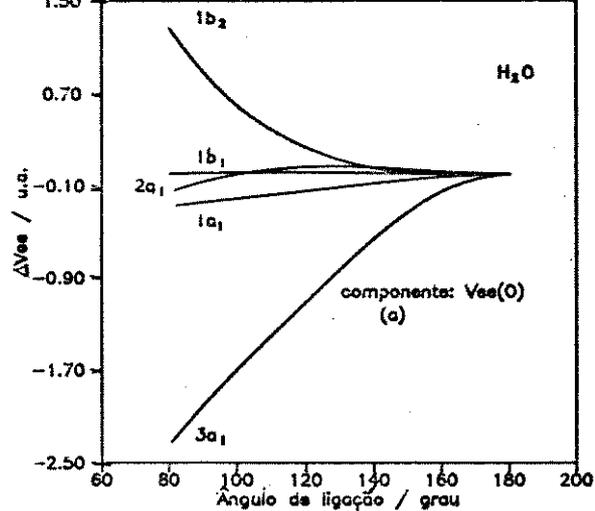


Figura 15. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica para as componentes do átomo de oxigênio (a) e das ligações O-H (b) e H-H (c) dos orbitais deslocalizados para H_2O utilizando funções de base 4-31G.

originárias dos outros orbitais moleculares apresentam contribuições muito pequenas ou desprezíveis na determinação do comportamento angular de $V_{\infty}(O-H)$.

O orbital $1b_2$ também apresenta a contribuição mais significativa para a tendência do componente de repulsão eletrônica H-H (Figura 15.c). O orbital $3a_1$ apresenta uma pequena tendência que contraria a minimização de V_{∞} com a diminuição do ângulo de ligação e os orbitais $1a_1$, $2a_1$ e $1b_1$ praticamente não sofrem qualquer alteração durante o processo de deformação angular.

Resumidamente pode-se dizer que a tendência de V_{∞} é determinada pelo comportamento angular das componentes $V_{\infty}(O)$, $V_{\infty}(O-H)$ e $V_{\infty}(H-H)$. A tendência destas energias, por sua vez, é determinada pelos orbitais moleculares $3a_1$ e $1b_2$. Curiosamente, o orbital $1b_2$ possui características ligantes, enquanto que o $3a_1$ apresenta características de par isolado. O fato de V_{∞} ser determinada por esses dois orbitais, sugere uma grande semelhança com os resultados obtidos para os orbitais localizados, onde a interação entre o par isolado e o par ligado possuía um papel significativo na tendência de V_{∞} .

Por outro lado, observando-se os diagramas da Figura 15 verifica-se que uma das componentes de $1b_2$ e $3a_1$ apresentam tendências angulares opostas em um dos diagramas. Somando-se as componentes de ligação O-H, H-H e atômica do oxigênio para cada

orbital molecular, o orbital $3a_1$ aparece como a principal componente na determinação da tendência de V_{ee} (Figura 16). O HOMO da molécula de água é um orbital não-ligante, $1b_1$. De acordo com as regras de Walsh, a tendência da geometria deve ser determinada pelo NHOMO, que para a molécula H_2O é o $3a_1$. Assim, considerando-se os resultados apresentados na Figura 16, verifica-se que o orbital $3a_1$ é o principal responsável pela tendência da geometria deste hidreto.

Outra questão que surge naturalmente da observação das Figuras 14, 15 e 16 é: por que a repulsão eletrônica aumenta ou diminui com o ângulo de ligação? Na análise para orbitais localizados verificou-se que o afastamento dos elétrons, observado através das populações de Mülliken ou posição dos centróides de carga, era a responsável pela minimização da repulsão eletrônica. Para orbitais deslocalizados a tendência dos elementos de repulsão eletrônica também é determinada pela migração eletrônica durante o processo de alteração da geometria molecular.

Considerando-se que este aspecto foi abordado recentemente⁽⁴²⁾ apresentar-se-á apenas um exemplo para a molécula de água, que demonstra a validade de tal correlação. Na Figura 17.a tem-se o diagrama dos elementos de partição da repulsão eletrônica em termos de átomos e ligações para a molécula de H_2O e na Figura 17.b a partição das populações de Mülliken no mesmo tipo de componentes. A correlação qualitativa da tendência das curvas nas duas figuras é óbvia. Os átomos de hidrogênio, por exemplo,

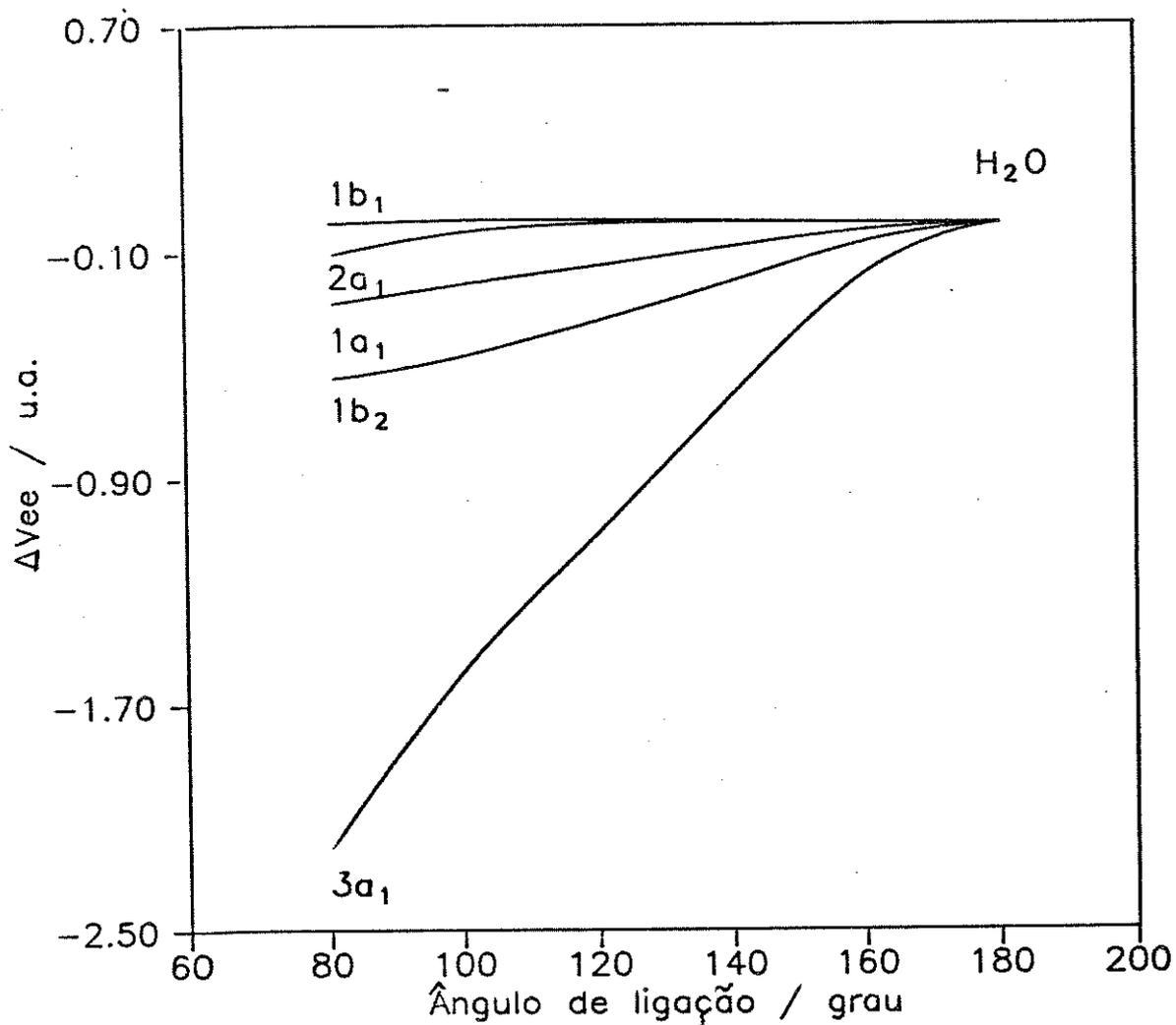


Figura 16. Diagrama de energias de repulsão eletrônica relativas para a soma das componentes do átomo de oxigênio e das ligações O-H e H-H de orbitais deslocalizados para H_2O utilizando funções de base 4-31G.

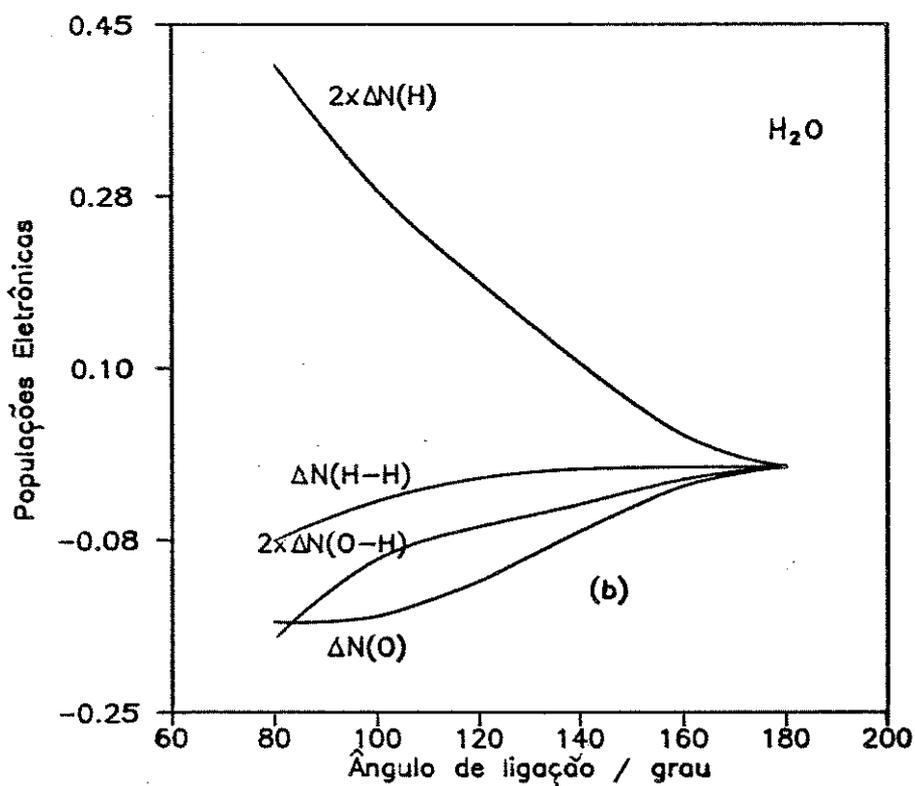
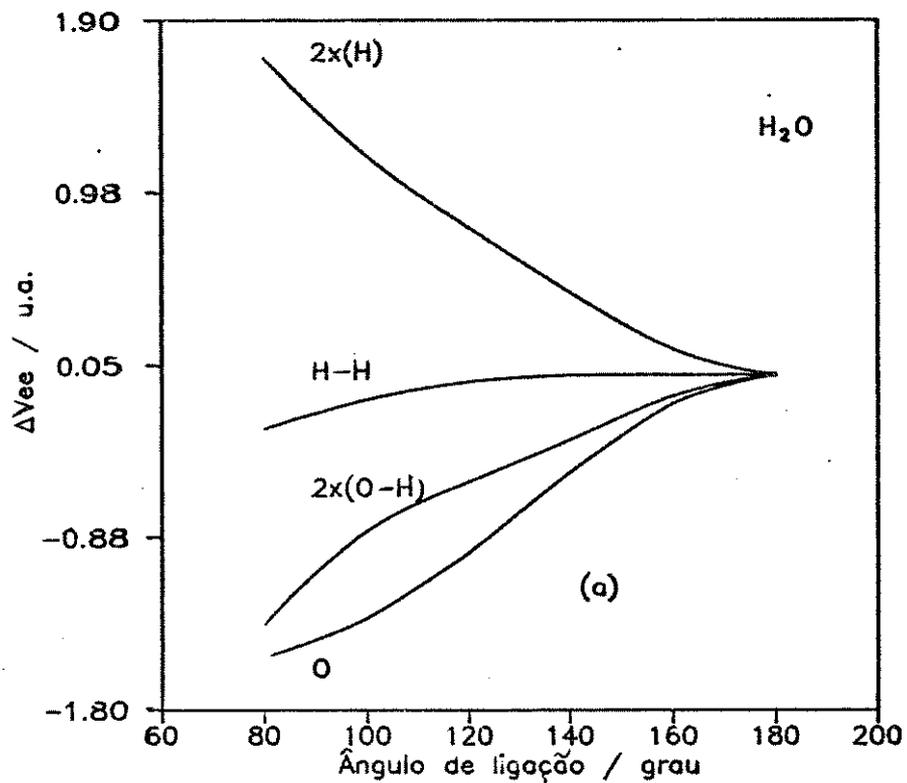


Figura 17. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica (a) e de sub-populações relativas (b) em termos de átomos e de ligações para H_2O utilizando funções de base 4-31G.

recebem elétrons durante o processo de diminuição do ângulo de ligação (Figura 17.b). A medida que a quantidade de elétrons aumenta sobre os átomos de hidrogênio, a repulsão eletrônica também aumenta (Figura 17.a). Com a diminuição do ângulo de ligação, verifica-se ainda que os elétrons que foram para os hidrogênios saíram do átomo de oxigênio e das ligações O-H (Figura 17.b). Estas duas componentes apresentam uma diminuição na magnitude de suas repulsões eletrônicas.

Outro aspecto que deve ser ressaltado desta análise é que todas as informações determinadas para o exemplo da molécula H_2O foram observadas para todos os outros hidretos. Em outras palavras, as componentes de repulsão eletrônica do átomo central e das ligações foram apontadas como as responsáveis pela tendência da geometria desses hidretos. Os orbitais moleculares que mais contribuíram para a tendência dessas componentes de $V_{..}$ foram o $3a_1$ e o $1b_2$ independente da maneira como foram efetuadas as partições a nível de orbitais moleculares das componentes atômicas ou de ligações, ou seja, se as componentes a nível de orbitais moleculares foram determinadas a partir de uma soma das contribuições atômicas ou de ligações, ou se foram analisadas independentemente.

4. b. 2 - O EFEITO DA CARGA NUCLEAR OBSERVADO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE PARTIÇÃO EMPREGANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.

O exemplo da aplicação de métodos de partição empregando orbitais deslocalizados na análise da natureza da geometria da molécula de H_2O , mostra que alguns fatores podem ser apontados como os responsáveis pela geometria dos hidretos triatômicos. Entretanto, percebe-se que a tentativa de interpretar-se estas informações através de um quadro físico que seja associável aos conceitos empregados rotineiramente por químicos é consideravelmente dificultada. Existe uma tendência natural de procurar-se analisar as informações obtidas dos orbitais moleculares deslocalizados associando-se com àquelas provenientes dos orbitais localizados. Apesar desta dificuldade, procurar-se-á analisar a seguir algumas informações obtidas através do emprego de métodos de partição com orbitais deslocalizados. Como no exemplo da molécula H_2O , o efeito da carga nuclear foi observado iniciando-se com uma partição de $V_{\bullet\bullet}$ em termos de átomos e ligações. Os três diagramas para essas componentes nas Figuras 18.a, 18.b e 18.c foram obtidos para a série BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ respectivamente. Como discutido no item 4.a.3, o aumento da carga nuclear do átomo central tende a diminuir o fluxo eletrônico entre este átomo e os hidrogênios com a variação do ângulo de ligação. Este efeito reduz a dependência angular dos elementos de repulsão eletrônica, como mostram os diagramas da Figura 18. Comparando-se os três diagramas, observa-se que com um aumento da carga nuclear a componente de repulsão eletrônica do átomo central determina mais significativamente a tendência de $V_{\bullet\bullet}$. O contrário pode ser verificado sobre a componente de ligação do átomo central com os

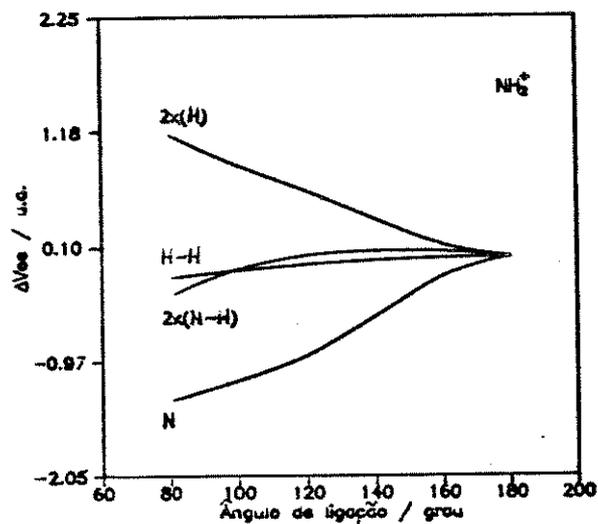
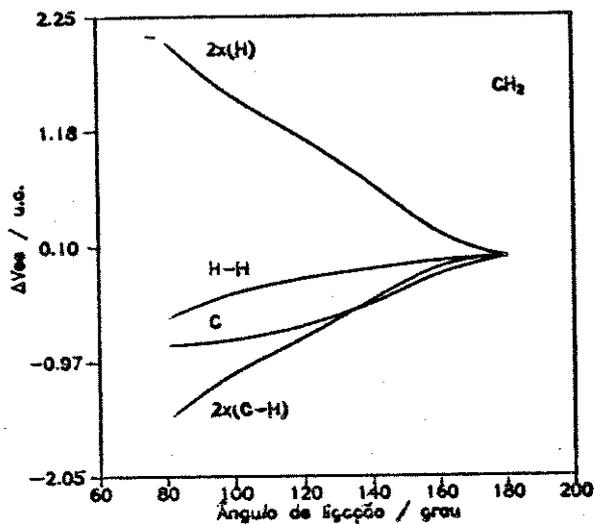
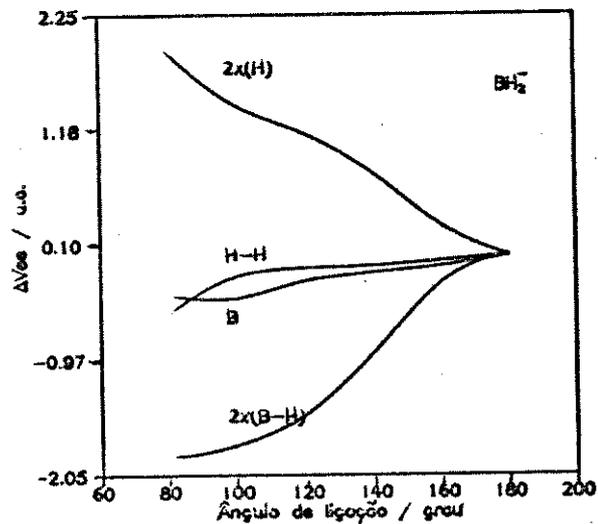


Figura 18. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de átomos e de ligações para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ utilizando funções de base 4-31G.

hidrogênios. Nos três diagramas a única componente que apresenta tendência oposta à V_{∞} é $V_{\infty}(H)$. Desta forma, deve-se procurar qual ou quais são os orbitais moleculares que determinam a tendência angular da soma das outras três componentes. Através dos diagramas da Figura 19 verifica-se que o orbital $3a_1$ apresenta participação significativa na determinação da tendência do comportamento de V_{∞} para os três hidretos sendo sua contribuição mais acentuada para o NH_2^+ do que para o BH_2^- . Por outro lado, o orbital $1b_2$ diminui de importância à medida que a carga nuclear do átomo central aumenta, sendo a participação deste orbital o fator mais importante na determinação da tendência de V_{∞} . Considerando-se o caráter ligante do orbital $1b_2$ e a semelhança do orbital $3a_1$ com um par isolado pode-se dizer que à medida que a carga nuclear aumenta, a interação com o par isolado ($3a_1$) torna-se praticamente constante. A interação com os elétrons de ligação ($1b_2$) produz maiores variações angulares devido ao menor fluxo eletrônico.

4.b.3 - O EFEITO DO NÚMERO DE ELÉTRONS OBSERVADO ATRAVÉS DE MÉTODOS DE PARTIÇÃO EMPREGANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.

Os hidretos NH_2^+ e NH_2^- ilustram este efeito. Como discutido nos itens 4.a.5 e 4.a.6, a presença de outro par

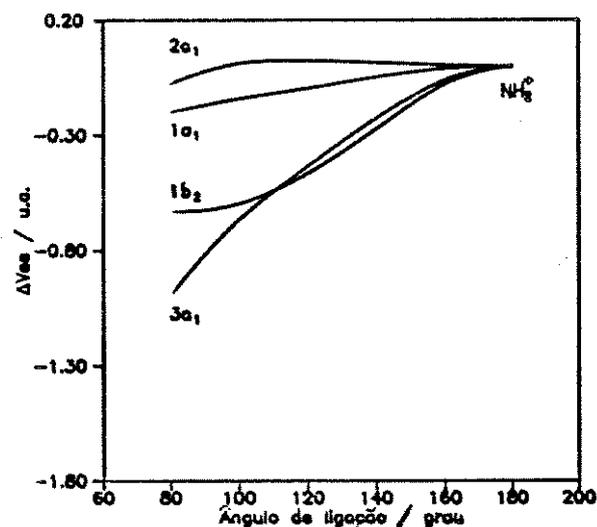
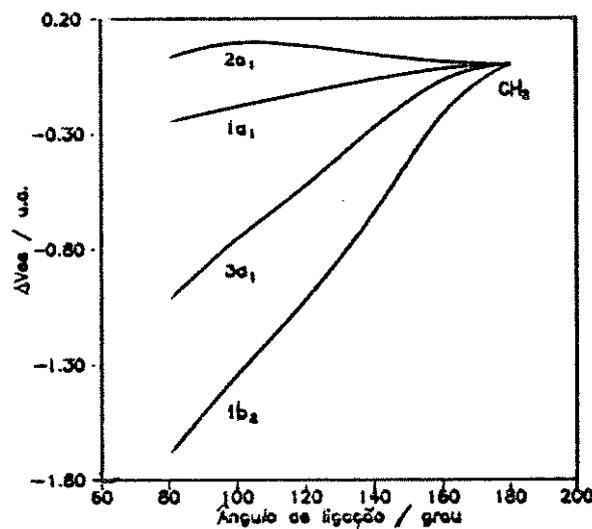
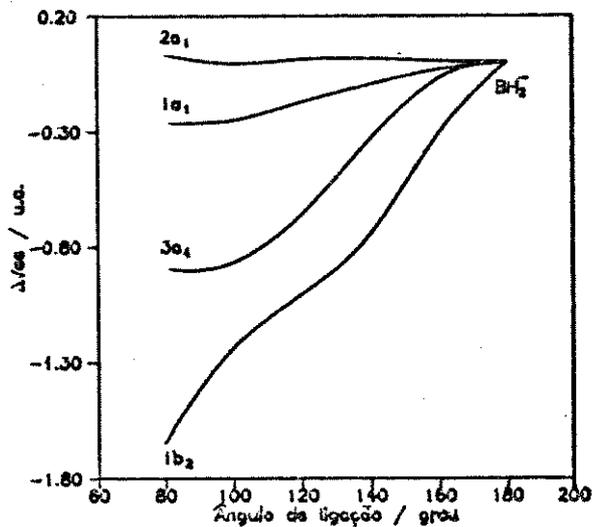


Figura 19. Diagramas de energias relativas da repulsão eletrônica dos orbitais moleculares em termos da soma das componentes atômicas do átomo central e das ligações A-H e H-H, para BH_2^- , CH_2 e NH_2^+ utilizando funções de base 4-31G.

elétrons sobre o átomo central tende a aumentar $V_{\bullet\bullet}$ fazendo com que os elétrons se afastem mais uns dos outros, aumentando o fluxo eletrônico para os hidrogênios com a diminuição do ângulo de ligação. O par de elétrons adicionado no NH_2^+ localiza-se no orbital $1b_1$, que é um orbital não-ligante sobre o átomo de hidrogênio. A presença deste par de eletrônico no NH_2^- proporciona uma maior dependência angular da componente de ligação $V_{\bullet\bullet}(\text{N-H})$ e atômica $V_{\bullet\bullet}(\text{H})$ (Figura 20), caracterizando a maior migração dos elétrons de ligação para os hidrogênios. Uma diferença entre os diagramas para o NH_2^+ e NH_2^- na Figura 20 é que para o primeiro observa-se uma predominância da componente de repulsão do átomo central, $V_{\bullet\bullet}(\text{N})$, enquanto que para o segundo a componente mais significativa é $V_{\bullet\bullet}(\text{N-H})$.

A nível de orbitais moleculares, a Figura 21 mostra que os orbitais que determinam a tendência da soma das componentes atômicas e de ligação que diminuem de magnitude com a diminuição do ângulo de ligação são: o $3a_1$ e o $1b_2$. O aumento do número de elétrons sobre o nitrogênio aumenta a importância da participação dos orbitais $3a_1$ e $1b_2$. A presença de mais um par isolado favorece as interações com orbital $3a_1$ (comportamento de par isolado) e a maior migração eletrônica da região de ligação (Figura 20) para os átomos de hidrogênio, faz com a repulsão eletrônica sobre o orbital $1b_2$ seja diminuída, uma vez que o mesmo apresenta características de orbital ligante. Estes fatores ocasionam a diminuição do ângulo de ligação em NH_2^- .

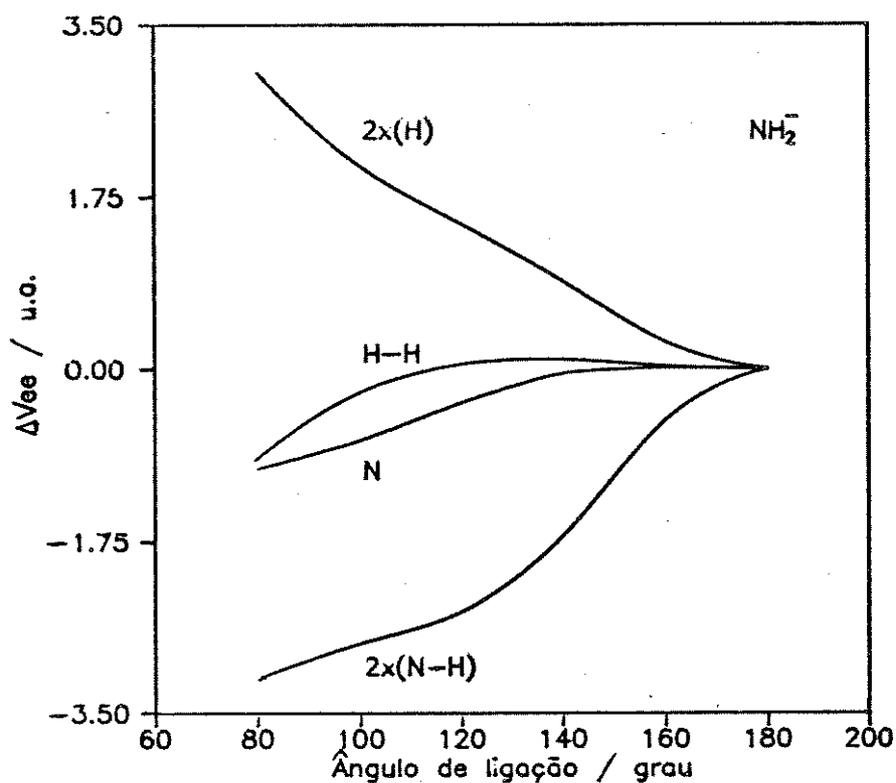
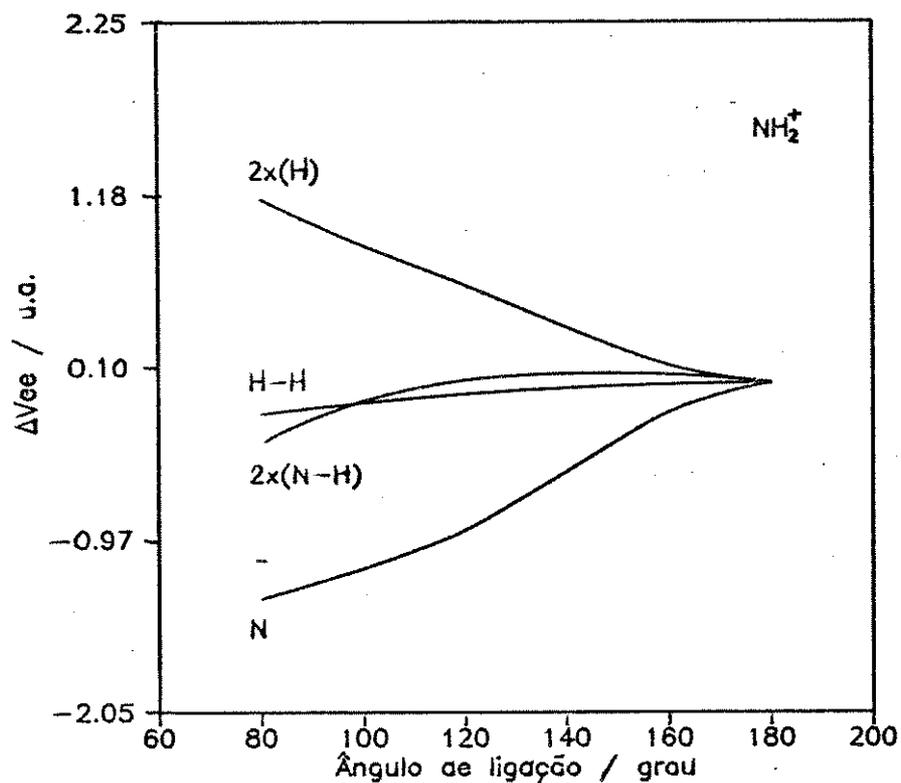


Figura 20. Diagramas de componentes relativas da energia de repulsão eletrônica em termos de átomos e de ligações para NH_2^+ e NH_2^- utilizando funções de base 4-31G.

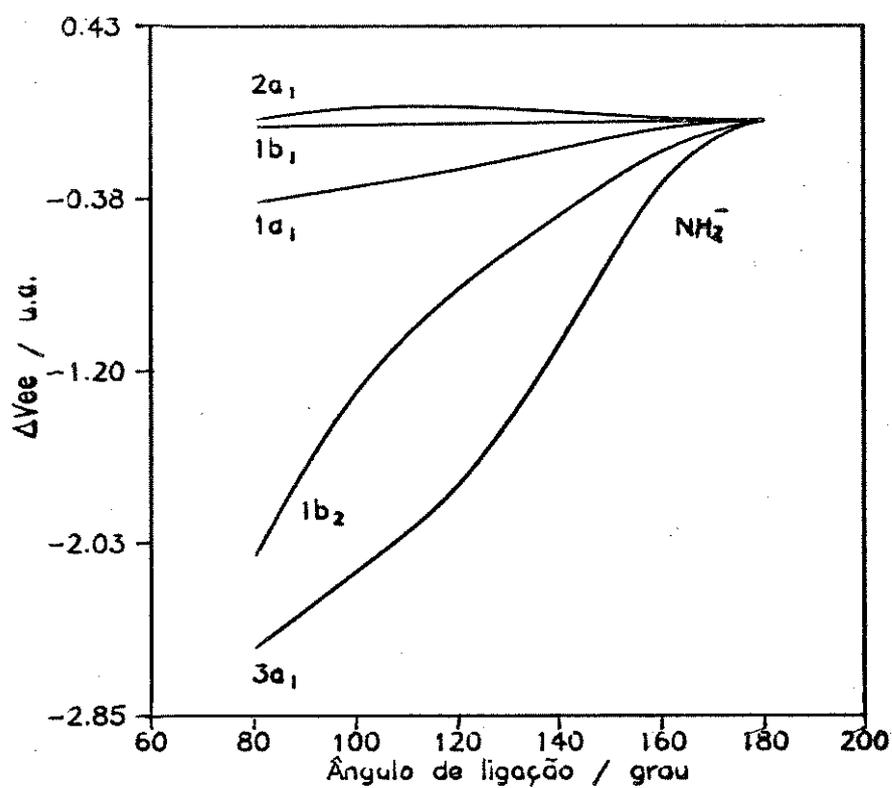
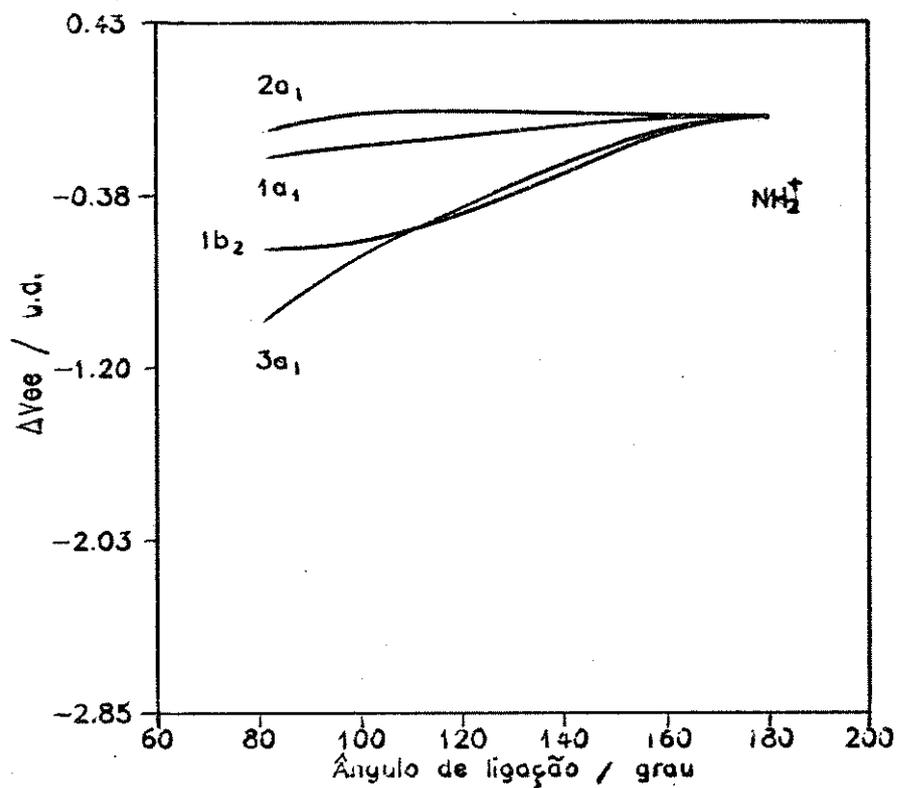
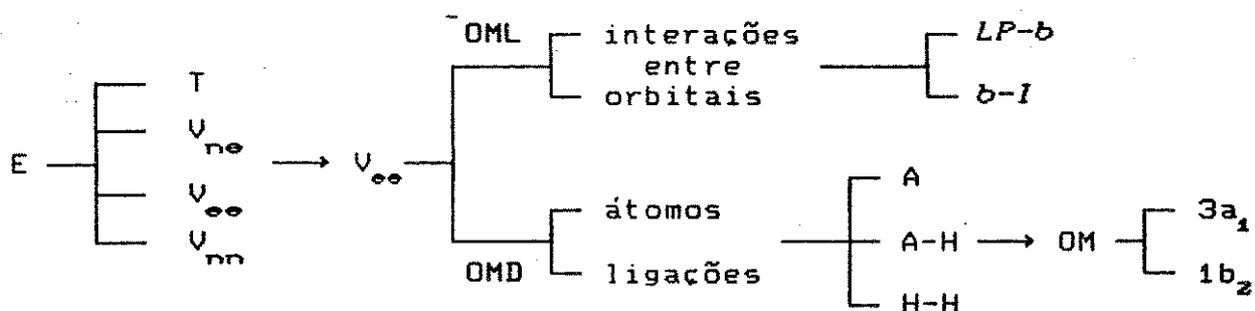


Figura 21. Diagramas de energias relativas de repulsão eletrônica em termos da soma das componentes atômica do átomo central e das ligações A-H e H-H, para NH_2^+ e NH_2^- utilizando funções de base 4-31G.

4.b.4 - OUTROS MÉTODOS DE PARTIÇÃO EMPREGANDO ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS.

O esquema de partições empregado neste projeto pode ser resumido de acordo com o seguinte diagrama:



ou seja, iniciou-se a análise da geometria molecular efetuando-se uma partição de E através de suas componentes: T , V_{ne} , V_{oo} e V_{nn} . Determinou-se qual ou quais destas componentes eram responsáveis pela tendência de E . Apontando-se V_{oo} como a principal responsável, prosseguiu-se com análise da natureza de V_{oo} através do uso de orbitais moleculares localizados e deslocalizados. Empregando-se orbitais localizados avaliou-se quais elementos de partição, em termos de interações entre esses orbitais, determinam a tendência de V_{oo} . Para orbitais deslocalizados iniciou-se uma partição de V_{oo} em termos de átomos e ligações, identificando-se qual ou quais dessas componentes angulares determinavam o comportamento de V_{oo} . Posteriormente procurou-se avaliar qual ou quais orbitais moleculares eram os responsáveis pelo comportamento

desses elementos de partição.

Independente do emprego de orbitais localizados, ou deslocalizados, os resultados observados apontam interações específicas que determinam a tendência da geometria dos hidretos triatômicos. A maneira como foram efetuadas as partições bem como a predominância dessas interações específicas, possibilitaram discutir quantitativamente aspectos estabelecidos pelos modelos de Mülliken-Walsh e VSEPR.

Entretanto, sabe-se que a energia total de um sistema molecular pode ser fragmentada de diferentes maneiras. Por exemplo, as equações 4.a e 4.b sugerem possibilidades completamente diferentes de procurar-se analisar a natureza da geometria molecular.

Neste item procurar-se-á explorar algumas destas possibilidades de partições de E , afim de verificar se as conclusões obtidas acima são dependentes ou não da partição inicial da energia total. Estas possibilidades de partição alteram o esquema apresentado acima apenas no seu início, ou seja, a energia total, E , não é mais fragmentada em termos de T , V_{ne} , V_{ee} e V_{nn} . Porém, independente desta partição inicial, a análise através do esquema apresentado para orbitais localizados e deslocalizados continua a mesma. A seguir apresentar-se-á algumas possibilidades de partição empregando orbitais moleculares deslocalizados.

Através da Eq. (4.a) verifica-se que a energia total é igual ao negativo da energia cinética. Esta expressão conhecida como uma das representações do teorema virial é sempre obedecida quando aplica-se o método de escalonamento de Löwdin⁽²⁹⁾. Ela sugere que a energia cinética apresenta alguma característica que possa explicar a tendência da geometria molecular. Esforços no sentido de analisar-se esta possibilidade têm sido efetuados^(42,44) e verifica-se que o comportamento da energia cinética depende do fluxo eletrônico que ocorre durante o processo de deformação angular e se a nuvem eletrônica está sofrendo expansão ou contração.

Tomando-se a molécula H_2O como exemplo, efetuou-se uma partição de energia cinética em termos de componentes atômicas e de ligação. Através da Figura 22 verifica-se que as componentes de ligação, $2xT(O-H)$, e dos átomos de hidrogênio, $2xT(H)$, são as responsáveis pela tendência de máximo de T ou de mínimo de $-T$. Tanto a Figura 23.a, quanto a Figura 23.b mostram que o orbital molecular que determina a tendência dessas componentes é o $3a_1$. Comparando-se com as partições de $V_{\bullet\bullet}$, verifica-se que para a energia cinética o único orbital que realmente determina a tendência de T é o $3a_1$. Para $V_{\bullet\bullet}$ verificou-se uma participação significativa do orbital $1b_2$, fato que não ocorre com T . Esta conclusão é verificada para todos os outros hidretos estudados.

A Eq. (4.b), por sua vez, traduz uma outra maneira de

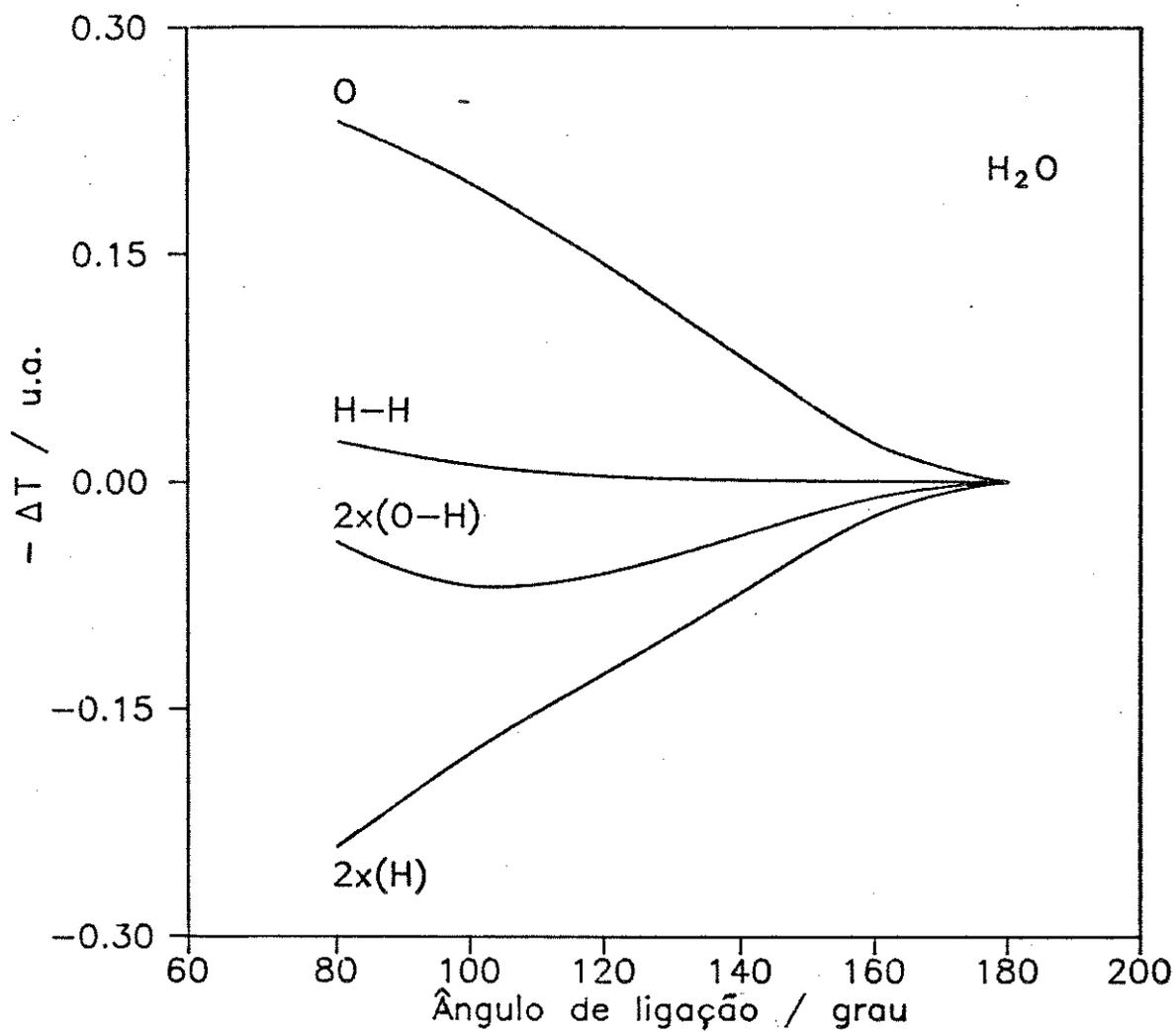


Figura 22. Diagrama de componentes relativas da energia cinética em termos de átomos e ligações para H₂O utilizando funções de base 4-31G.

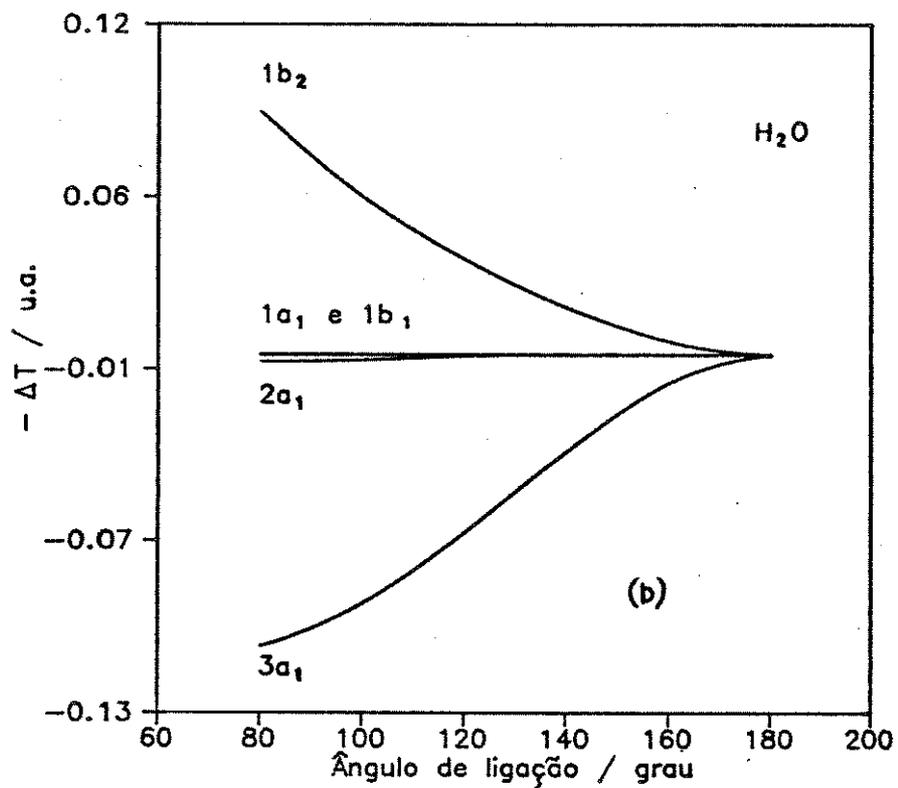
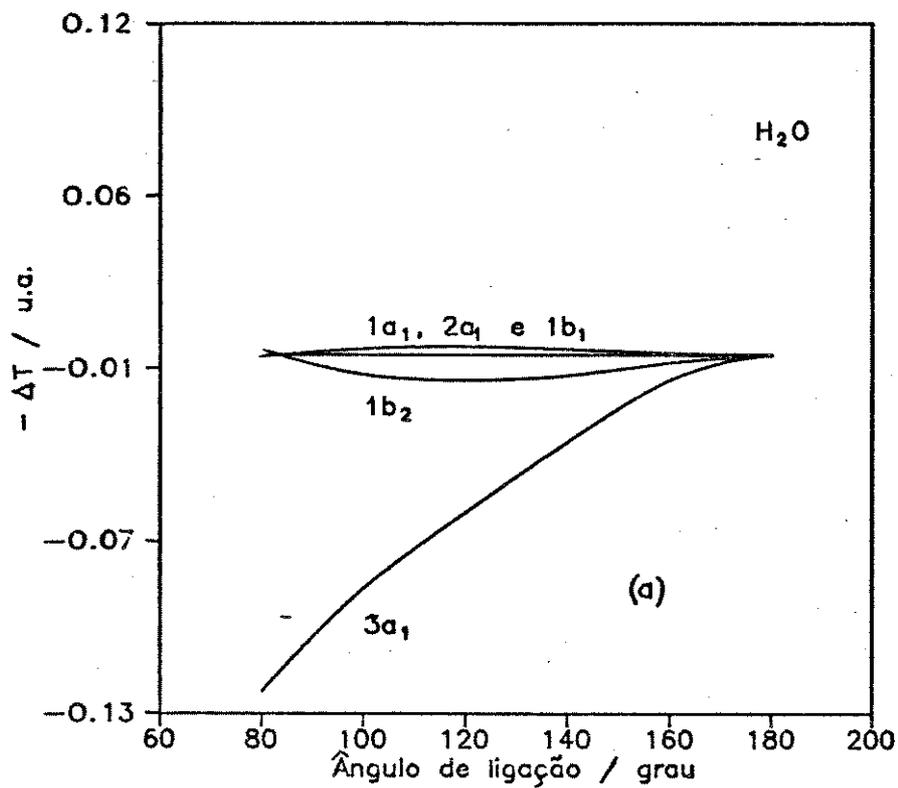


Figura 23. Diagramas de energias cinéticas relativas das componentes dos átomos de hidrogénios e das ligações O-H, dos orbitais moleculares deslocalizados para H₂O utilizando funções de base 4-31G.

fragmentar-se a energia total. Esta equação representa outra expressão para o teorema virial em termos de energia potencial. Na Figura 24.a estão expostas as componentes atômicas e de ligações da energia potencial de atração nuclear mais a energia de repulsão eletrônica. A repulsão nuclear não possui componentes atômicas isoladas, mas somente entre pares de átomos. Desta forma, verifica-se que em termos eletrônicos a componente que determina a tendência da energia potencial total é a $2x(CH)$, que é uma componente atômica. A energia V_{nn} também apresenta tendência que favorece a minimização da energia potencial total com a diminuição do ângulo de ligação. Entretanto, esta energia só pode ser fragmentada em componentes entre átomos diferentes. Se forem efetuadas as adições dos termos nucleares e eletrônicos de dois centros verificar-se-á que estes serão cancelados, com tendência a aumentar de magnitude à medida que o ângulo de ligação diminuir. Desta forma, pode-se dizer que a componente $2x(CH)$ é a responsável pela tendência da geometria molecular. Na Figura 24.b observa-se que o orbital molecular que mais contribui para a tendência da energia potencial é o $3a_1$. Neste diagrama o orbital $1b_2$ também apresenta uma contribuição significativa. Este resultado concorda com as observações determinadas anteriormente.

Uma outra possibilidade de partição da energia total é separando-se a energia potencial de repulsão nuclear da energia eletrônica. Esta energia eletrônica pode ser obtida através de uma técnica denominada de partição mediana de energia⁽¹⁶⁾. Através desta partição construiu-se uma diagrama para a molécula H_2O em

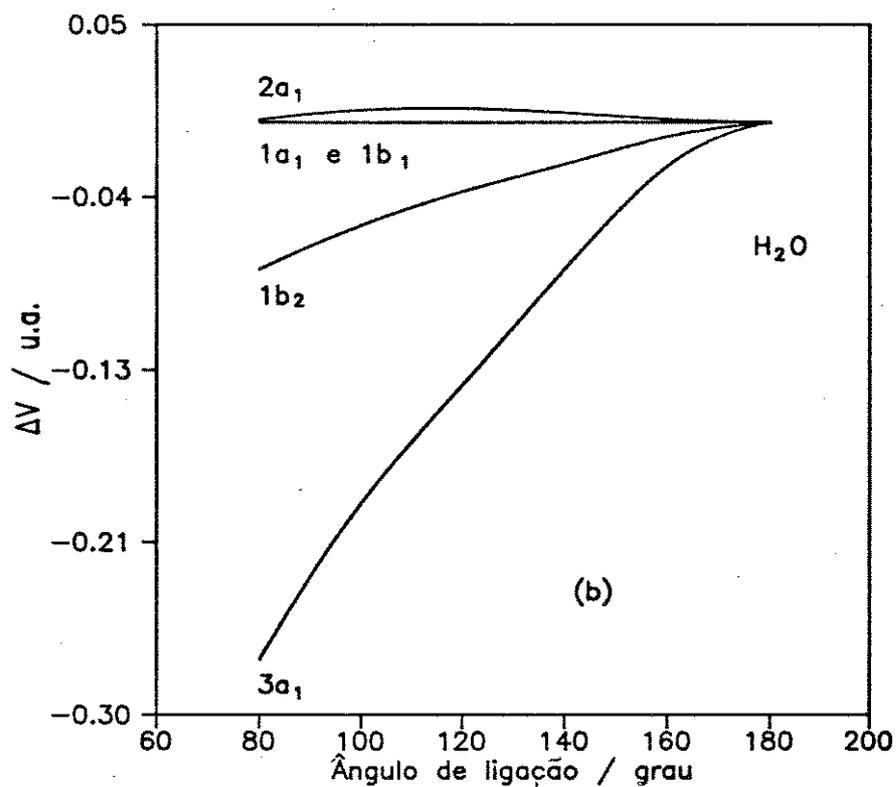
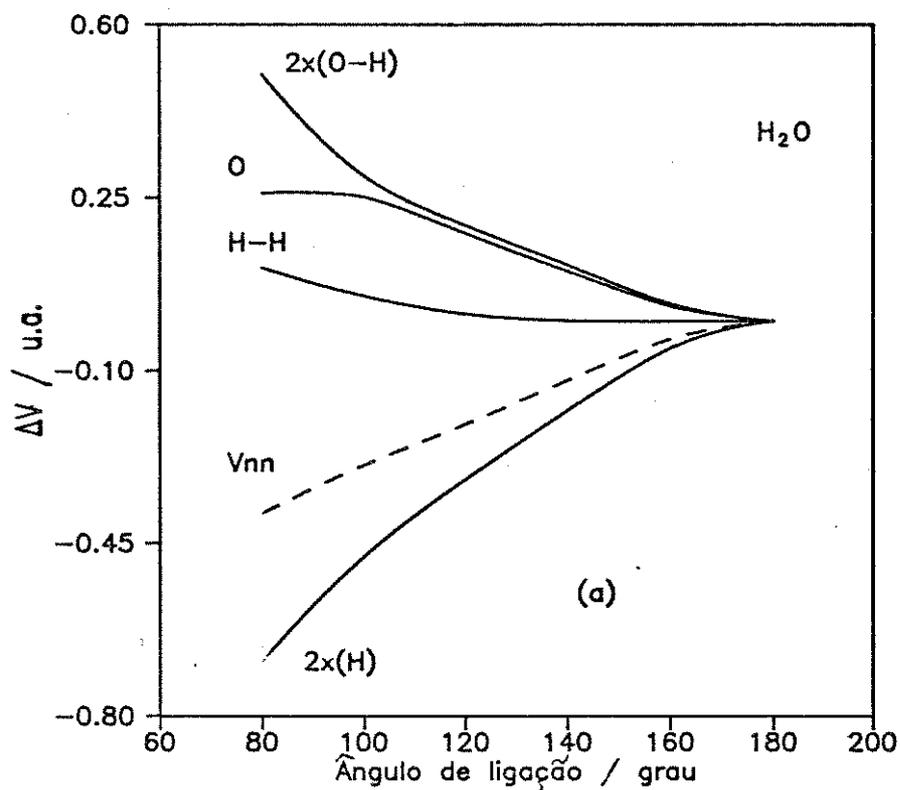


Figura 24. Diagramas de componentes relativas da energia potencial em termos de átomos e ligações (a) e das componentes dos átomos de hidrogênio dos orbitais moleculares deslocalizados (b) para H₂O utilizando funções de base 4-31G.

termos de componentes atômicas e de ligação (Figura 25.a). Observa-se que a única componente que determina a tendência da energia eletrônica é o $2x(H)$. Neste tipo de partição verifica-se que as componentes de dois centros também apresentam tendência de aumentar de magnitude com a diminuição do ângulo de ligação, o que cancela o termo de repulsão nuclear. A Figura 25.b que corresponde a partição a nível de orbitais moleculares da componente H deste tipo de energia, apresenta o orbital $3a_1$ como o principal responsável pela tendência da geometria molecular. O orbital $1b_2$ neste esquema de partição, também apresenta participação significativa.

O aspecto mais importante a ser ressaltado neste item e nos anteriores, onde procurou-se determinar qual ou quais orbitais moleculares determinam a tendência da geometria molecular, é que, das diversas possibilidades de partição de energia experimentadas, todas apontam o orbital $3a_1$ como um dos responsáveis mais importante pela tendência da geometria molecular. O orbital $1b_2$ também apresenta participação extremamente significativa nestes esquemas de partição. O fato deste orbital desempenhar papel tão importante não é considerado pelas regras de Walsh. Estas regras estabelecem que, a participação efetiva de um orbital na determinação da geometria molecular deve-se ao aumento do caráter ligante de um orbital quando a molécula caminha para a geometria de equilíbrio. O orbital $1b_2$, através de análise populacional de Mülliken apresenta uma diminuição no seu caráter ligante à medida que o ângulo de

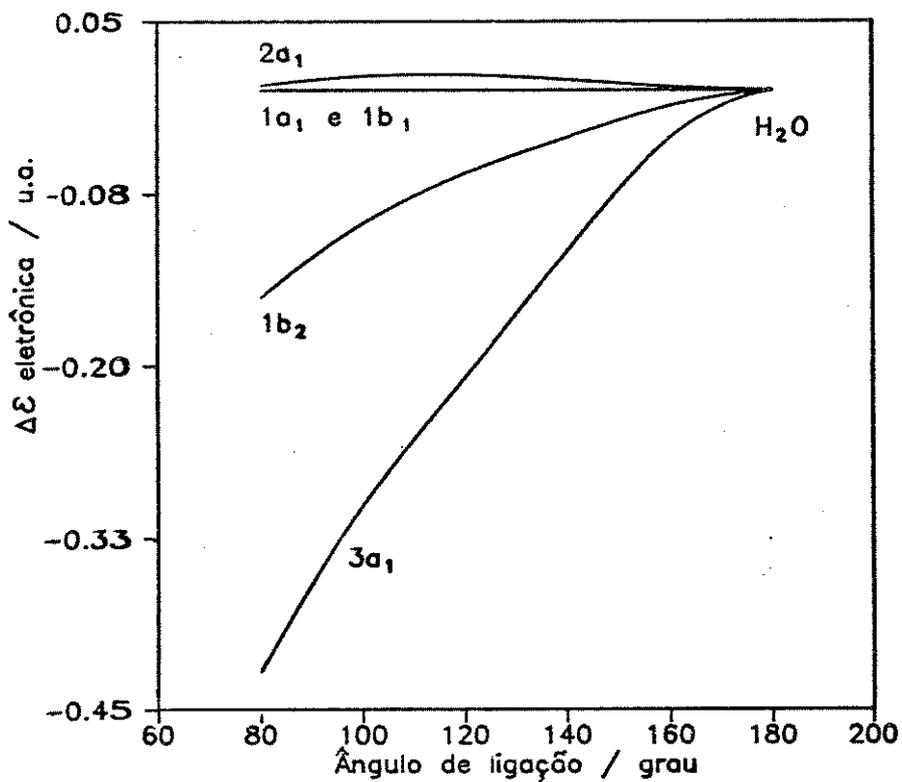
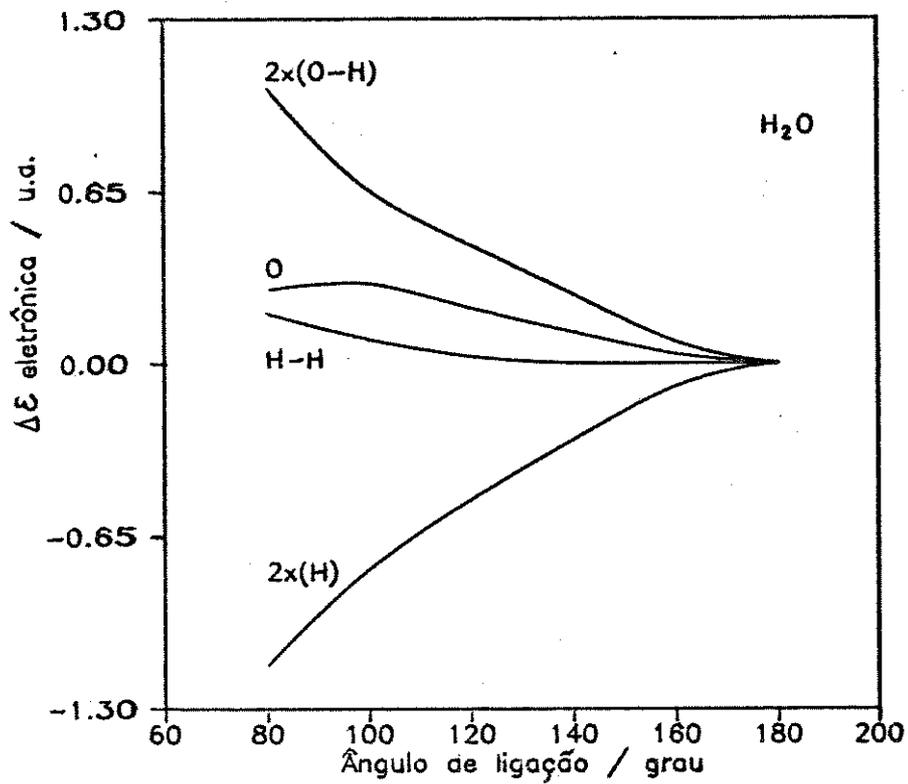


Figura 25. Diagramas de energias eletrônicas medianas relativas em termos de componentes atômicas e de ligações e das componentes dessa energia dos átomos de hidrogênio dos orbitais moleculares deslocalizados para H₂O utilizando funções de base 4-31G.

ligação diminui. Entretanto, as observações efetuadas para orbitais localizados mostra que um dos fatores mais significativos na descrição da geometria molecular provém da migração eletrônica dos elétrons de ligação para os hidrogênios. Uma vez que o orbital $1b_2$ é fortemente ligante, ele apresenta contribuição significativa nos diferentes esquemas de partição, provavelmente devido à predominância dos efeitos exercidos pelo fluxo de carga para os hidrogênios e não pelo enfraquecimento das ligações químicas.

4.c - O EFEITO DAS FUNÇÕES DE BASE NA ANÁLISE DA NATUREZA DA GEOMETRIA DE HIDRETOS TRIATÔMICOS.

Toda a discussão efetuada acima concentrou-se nos resultados obtidos com funções de base 4-31G. Para avaliar a dependência dos métodos de partição com as funções de base, repetiu-se toda a análise com funções do tipo STO-3G e DZ-Dunning-Huzinaga (D95). Comparando-se os dados obtidos, observou-se que as conclusões encontradas com as funções de base 4-31G são idênticas às obtidas para as outras duas bases. Qualitativamente verificou-se uma maior semelhança entre os resultados obtidos com as bases 4-31G e D95, do que com STO-3G. Entretanto, para o hidreto H_2S a diferença qualitativa entre as três bases foi muito pequena.

Um aspecto extremamente relevante observado neste estudo é que alguns elementos de partição obtidos sem que o teorema

virial fosse obedecido, proporcionavam tendências angulares diferentes com funções de base distintas. Efetuando-se os mesmos cálculos e aplicando-se o método de escalonamento de Löwdin, afim de que o teorema virial viesse a ser obedecido, verificou-se que qualitativamente os elementos de partição obtidos com as três bases apresentavam a mesma tendência. Apenas a título de ilustração, a Figura 26 corresponde à partição da energia total em termos das energias cinética e potenciais para o hidreto NH_2^- com funções de base STO-3G com otimização dos comprimentos de ligações em cada ângulo de ligação e sem forçar-se obediência ao teorema virial. Aplicando-se o método de escalonamento de Löwdin, o diagrama resultante tornou-se semelhante ao da Figura 8.b.

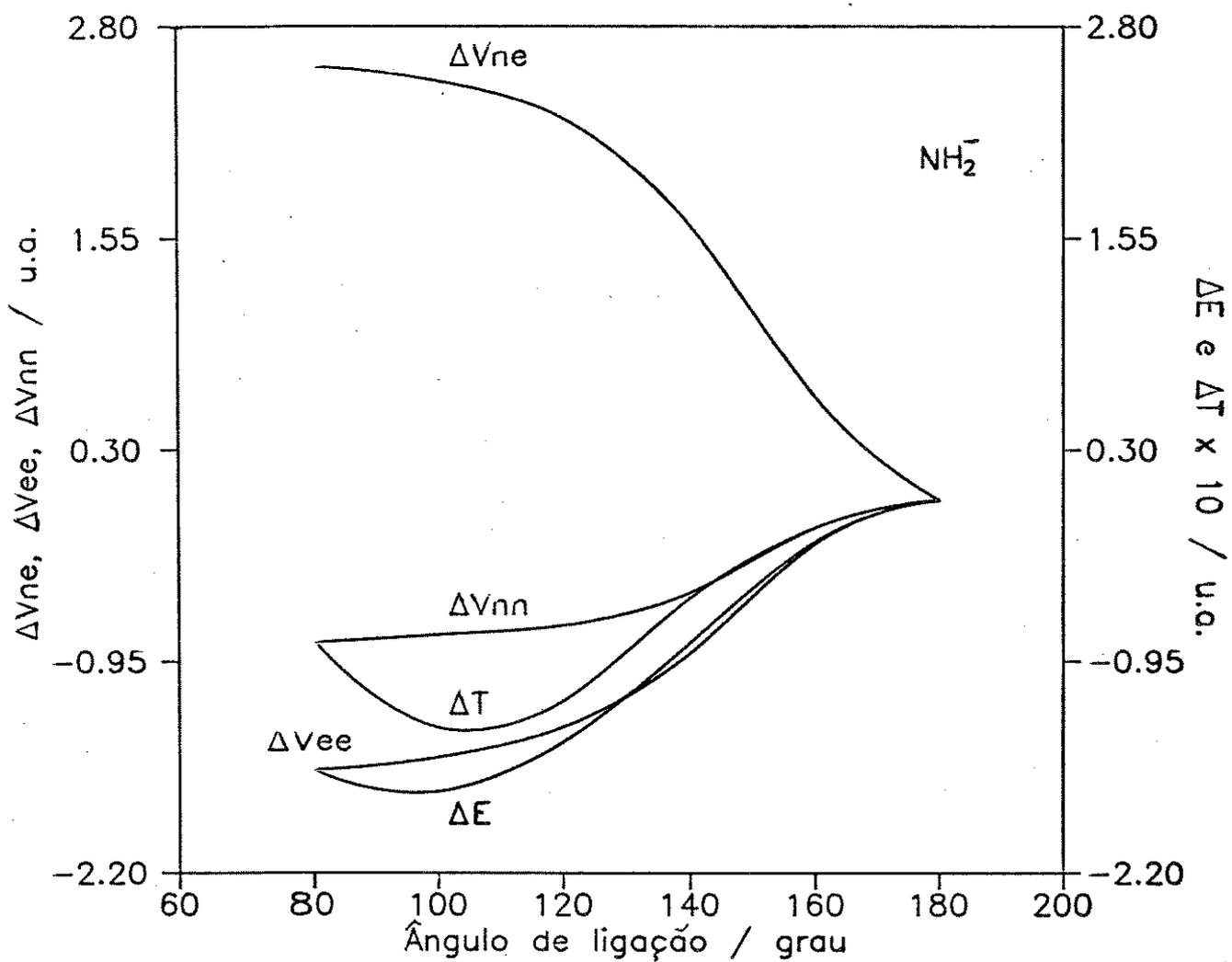


Figura 26. Diagrama de energias relativas para NH_2^- obtidas com funções de base STO-3G e sem obediência ao teorema virial.

5. CONCLUSÕES:

Para os hidretos estudados verificou-se que uma partição em termos de T , V_{ne} , V_{ee} e V_{nn} indica V_{ee} e V_{nn} como as responsáveis pela tendência da energia total. Destas duas componentes, a repulsão eletrônica pode ser apontada como a responsável pela tendência da geometria destes hidretos. Em outras palavras, a tendência da geometria é determinada pela minimização da repulsão eletrônica.

Uma análise da natureza de V_{ee} , em termos de orbitais localizados, mostra que as interações dos pares isolados com os elétrons de ligação e dos orbitais internos com os elétrons de ligação são as principais responsáveis pelo comportamento da repulsão eletrônica com a variação do ângulo de ligação. O comportamento destas e de outras interações eletrônicas pode ser explicado através da utilização da posição relativa dos centróides de carga e do "volume" dos orbitais localizados.

Através destas informações e avaliando-se o ângulo entre diferentes pares de orbitais verifica-se que o modelo VSEPR apresenta fundamento teórico quando: a) considera V_{ee} como a responsável pela tendência da geometria dessas espécies; b) estabelece uma relação entre a superfície de um átomo central ocupada por um orbital e a magnitude da repulsão entre esses orbitais localizados e c) determina a ordem crescente ou decrescente da repulsão entre os diferentes orbitais de valência. Por outro lado, o efeito da eletronegatividade na geometria dos hidretos apresentou tendência oposta à prevista pelo modelo. Este modelo não considera o efeito do átomo central sobre a geometria

molecular e o fluxo de elétrons do átomo central para os hidrogênios e vice-versa.

Para efetuar-se a partição de V_{∞} em termos de orbitais deslocalizados, procurou-se antes fragmentar V_{∞} em termos de átomos e ligações, avaliando-se qual ou quais destas componentes determinavam a tendência de V_{∞} . Posteriormente determinou-se qual ou quais orbitais moleculares contribuíam mais significativamente para o comportamento das componentes atômicas e/ou de ligações que mostravam a mesma tendência de V_{∞} . Em função deste procedimento de análise verificou-se que o orbital $3a_1$ e o $1b_2$ eram os orbitais apontados como os responsáveis pela tendência de V_{∞} .

O fato destes orbitais determinarem a tendência da geometria dos hidretos triatômicos revela uma semelhança com um dos postulados do modelo VSEPR, uma vez que, o orbital $1b_2$ apresenta característica ligante e o orbital $3a_1$ semelhança com o par isolado, deste modo sugere-se que as interações dos pares ligantes ($1b_2$) com os pares isolados ($3a_1$) determinam a tendência da geometria molecular. Por outro lado, de acordo com as regras de Mülliken-Walsh, o orbital $1b_2$ não pode determinar a tendência da geometria dos hidretos com 8 ou 10 elétrons. Segundo estas regras, o caráter angular destas espécies é determinada apenas pelo orbital $3a_1$, uma vez que o orbital $1b_2$ tende a abrir o ângulo de ligação. Através de diferentes métodos de partição da energia total esta conclusão foi confirmada. Verificou-se ainda que a repulsão nuclear nestes processos de análise tende a ser cancelada pelas energias de ligações, conseqüentemente indicando que esta

componente de energia não precisa ser considerada na avaliação da tendência da geometria destas espécies.

Todas estas conclusões foram verificadas para cálculos efetuados com funções de base STO-3G, 4-31G e DZ-Dunning-Huzinaga apenas quando o teorema virial era obedecido.

6. REFERÊNCIAS:

- (1) PAULING, L. ; "The Nature of the Chemical Bond", 3rd ed.,
Cornell University Press, New York (1960) 3.
- (2) PARTINGTON, J. R. ; "A Short History of Chemistry", 2nd ed.,
Macmillan, London (1951).
- (3) MULLIKEN, R. S. ; *Rev Mod. Phys.* 14 (1942) 204.
- (4) WALSH, A. D. ; *J. Am. Chem. Soc.* (1953) 2260, 2266, 2288, 2301,
2306, 2321 .
- (5) a) GILLESPIE, R. J. ; *J. Chem. Educ.* 40 (1963) 295.
b) GILLESPIE, R. J. ; *Angew. Chem.* 10 (1967) 819.
- (6) BADER, R. F. W. , GILLESPIE, R. J. and MacDOUGALL, P. J. , *J.*
Am. Chem. Soc. 110 (1988) 7329.
- (7) SCHMIEDEKAMP, A. , CRUICKSHANK, D. W. J. , SKAARUP, S. , PULAY,
P. , HARGITAI, I. and BOGGS, J. E. ; *J. Am. Chem. Soc.* 101
(1979) 2002.
- (8) BILLS, J. L. and SNOW, R. L. ; *J. Amer. Chem. Soc.* 97
(1975) 6340.
- (9) CUSTODID, R. and TAKAHATA, Y. ; *Indian Journal of Chemistry* 24
A (1985) 903.

- (10) RODGER, A. and JOHNSON, B. F. G. *Inorganic Chem. Acta* 146
(1988) 37.
- (11) DRAGO, R. S.; *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 244.
- (12) WULFMAN, C. E.; *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 381.
- (13) WULFMAN, C. E.; *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 1567.
- (14) COULSON, C. A. and NEILSON, A. H.; *Discus. Far. Soc.* 35
(1963) 71.
- (15) COULSON, C. A. and NEILSON, A. H.; *Discus. Far. Soc.* 35
(1963) 271.
- (16) PETERS, D.; *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1353.
- (17) SCHMIDTKE, H. H.; *Z. Naturforsch A* 18 (1963) 496.
- (18) ALLEN, C. L. and RUSSEL, J. D.; *The Journal of Chem. Phys.* 46
(1966) 1029.
- (19) COULSON, C. A. and DEB, B. M.; *Intern. Journal of Quant.
Chem.* 5 (1971) 411.
- (20) ALLEN, C. L.; *Theor. Chim. Acta* 24 (1972) 117.

- (21) STENKAMP, L. Z. and DAVIDSON, E. R.; *Theor. Chim. Acta* 30 (1973) 283.
- (22) BUENKER, R. J. and PEYERIMHOFF, A.; *Chem. Reviews* 74 (1974) 127.
- (23) LÖWDIN, P. O.; *J. Mol. Spectrosc.* 3 (1959) 46.
- (24) MULLIKEN, R. S.; *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.
- (25) von NIESSEN, W. J.; *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4290.
- (26) EDMISTON, C. and RUEDENBERG, K.; *Rev. Mod. Phys.* 35 (1963) 457.
- (27) ROOTHAAN, C. C. J.; *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 161.
- (28) STEWART, R. F.; *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 431.
- (29) DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A.; *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724.
- (30) DUNNING, T. H., Jr.; *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2823.
- (31) CHALVET, O.; DAUDEL, R.; DINER, S.; MALRIEU, J. P.; "Localization and Delocalization in Quantum Chemistry"; D. Reidel, Boston, Vol. 1 (1975)

- (32) BUNGE, A. V.; "Introdução à Química Quântica", 1^o ed., Ed. Edgard Blücher (1977) 265, 266.
- (33) ROBB, M. A., HAINES, W. J. and CISZMADIA, I. G.; *J. Am. Chem. Soc.* 95:1 (1973) 43.
- (34) COUZI, M.; CORNUT, J. C. and HUONG, P. V.; *The J. of Chem. Phys.* 56 (1972) 426.
- (35) BEWS, J. R. and GLIDEWELL, C.; *Inorg. Chim. Acta* 39 (1980) 217.
- (36) MULLIKEN, R. S. and ERMLER, W. C., "Polyatomic Molecules - Results of *Ab Initio* Calculations", Academic Press (1981) 56.
- (37) CHU, S. Y., SIV, A. K. Q., HAYES, E. F.; *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2969.
- (38) ROSENFELD, J. L. J.; *The J. of Chem. Phys.* 40 (1964) 384.
- (39) HERZBERG, G.; "Molecular Spectra and Molecular Structure - Spectra of diatomic molecules" vol. I, D. Van Nostrand Inc. (1955) 536.
- (40) PITZER, R. M.; LIPSCOMB, W. N.; *J. Chem. Phys.* 39 (1963)

1995.

(41) EPSTEIN, I. R.; LIPSCOMB, W. N.; *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6094.

(42) CUSTODIO, R.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1988) 29-39.

(43) BLUSTIN, P. H.; LINNETT, J. W.; *J. Chem. Soc. Faraday II* 70 (1974) 290.

(44) CUSTODIO, R. and TAKAHATA, Y. *Theoret. Chim. Acta* 64 (1985) 413.