

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REPARAÇÃO
DEFENDIDA POR PAULO ROBERTO LIVOTTO E APROVADO
PELA COMISSÃO JULGADORA.

Prof. Takahashi
13/03/87

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

AValiação do Método SEMI-EMPÍRICO HAM-3 NO
CÁLCULO DE PROPRIEDADES MOLECULARES

Paulo Roberto Livotto

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO MÉTODO SEMI-EMPÍRICO HAM/3 NO CÁLCULO

DE PROPRIEDADES MOLECULARES

Paolo Roberto Livotto

- 1986 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Classified
TOP SECRET
V
GROUP 1
EXCLUDED FROM AUTOMATIC
DOWNGRADING AND
DECLASSIFICATION

A Fatima

e

Vittório e Tereza

AGRADECIMENTOS

Ao professor Yuji Takahata pelo incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos amigos e colegas que, de alguma forma, me auxiliaram durante o desenvolvimento desta tese.

ÍNDICE

Resumo	iv
Abstract	v
Introdução	01
1 Entalpias de formação	04
1.1 Introdução	04
1.2 Cálculo teórico de entalpias de formação	05
1.3 Entalpias de formação pelo método HAM/3	09
1.4 Entalpias de formação calculadas pelo método HAM/3 ...	14
1.5 Barreiras de rotação	20
1.6 Conclusões	21
2 Potenciais de ionização	23
2.1 Introdução	23
2.2 Espectros de fotoelétrton de ciclo-alcanos	25
2.2.1 Relação entre os orbitais dos ciclo-alcanos ...	25
2.2.2 Atribuição dos espectros de fotoelétrton	28
2.2.3 Conclusões	36
2.3 Espectros de fotoelétrton de fluoro-etanos	37
3 Eletroafinidades	44
3.1 Introdução	44
3.2 Influências da geometria sobre eletroafinidades calcu-	
ladas	45
3.3 Cálculos <i>ab initio</i> e HAM/3 de moléculas com eletroafi-	
nidades negativas	48
3.4 Eletroafinidades de aceitadores eletrônicos orgânicos	50
3.5 Efeito de substituintes sobre a eletroafinidade de	
benzoquinonas	52
3.6 Conclusões	55
4 Momentos de dipolo e distribuição de carga	56
4.1 Introdução	56
4.2 Distribuição de carga	56
4.3 Momento dipolar	59
4.4 Momentos dipolares pelo método HAM/3	60
4.5 Conclusões	66
Conclusão	67
Apêndice	69
Referências	84

RESUMO

TÍTULO : "Avaliação do método semi-empírico HAM/3 no cálculo de propriedades moleculares."

AUTOR : Paolo Roberto Livotto

ORIENTADOR : Dr. Yuji Takahata

INSTITUIÇÃO : Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - Campinas - São Paulo - 13083

O comportamento do método semi-empírico HAM/3 (Hydrogenic atoms in molecules - versão 3) no cálculo de várias propriedades moleculares: entalpias de formação, barreiras de rotação interna, potenciais de ionização, eletroafinidades, momentos dipolares e distribuição de carga foi estudado. Estes estudos visam permitir um conhecimento mais aprofundado das características deste método.

Estudos estatísticos de conjuntos de moléculas foram realizados para entalpias de formação e momentos dipolares e comparados com os resultados do método MNDO. Como resultado verificamos que as entalpias de formação calculadas pelo método HAM/3 são inferiores as obtidas com o método MNDO. Os momentos de dipolo calculados apresentam a tendência de superestimar os valores experimentais. Os estudos dos potenciais de ionização de ciclo-alcanos e fluoro-etanos comprovaram as qualidades deste método no cálculo desta propriedade. As eletroafinidades de aceitadores eletrônicos orgânicos são razoavelmente estimadas pelo método HAM/3, embora os resultados sejam menos precisos que os obtidos para potenciais de ionização. A capacidade do método na reprodução do efeito do substituinte sobre a eletroafinidade de derivados da p-benzoquinona foi satisfatória.

ABSTRACT

TITLE : "An avaluation of the HAM/3 semiempirical method in calculation of molecular properties."

AUTHOR : Paolo Roberto Livotto

SUPERVISOR : Dr. Yuji Takahata

INSTITUTION : Instituto de Química - Universidade Estadual de Química
Caixa Postal 6154 - Campinas - São Paulo - 13083

The behavior of the semiempirical HAM/3(Hydrogenic atoms in molecules - version 3) method in calculation of several molecular properties: heats of formation, internal rotational barriers, ionization potentials, electron affinities, dipole moments and charge distribution was studied. The study permits us to know more about the characteristics of the method. Statistical studies of sets of molecules were made for heats of formation and dipole moments and compared with results of MNDO method. Heats of formation computed with HAM/3 are inferior to those of MNDO. HAM/3 has a tendency of overestimation of dipole moments. HAM/3 ionization potentials of cycloalcanes and fluoroe-
thanes showed the quality of the method in calculation of these properties. Electron affinities of organic electron acceptors were reasonably evaluated by the HAM/3 method, although the results were less accurate than those obtained for ionization potentials. HAM/3 showed a satisfatry capacity in reproduction of substituint effects in electron affinities of derivatives of p-benzoquinone.

INTRODUÇÃO

Para uma grande quantidade de situações de interesse químico o esforço computacional necessário torna difícil ou impossível a realização de cálculos *ab initio* Hartree-Fock. Esta situação estimulou o desenvolvimento de um conjunto de métodos aproximados derivados da teoria de Hartree-Fock, denominados genericamente de métodos semi-empíricos, com o objetivo de reduzir substancialmente o tempo computacional necessário para estes cálculos.

Os métodos semi-empíricos que consideram todos os elétrons de valência podem ser divididos em dois grupos, conforme a metodologia empregada para a escolha dos parâmetros.

Um destes grupos, exemplificado pelos métodos CNDO e INDO [1], baseia-se numa aproximação numérica de um cálculo *ab initio* de base mínima pela aproximação ZDO ou sua derivada. Os parâmetros são derivados dos valores obtidos em cálculos *ab initio* e alguns dados experimentais. Este procedimento tem a sua precisão limitada pelo método *ab initio* em que está baseado.

No outro grupo de métodos semi-empíricos os parâmetros são ajustados visando a reprodução de alguma propriedade atômica ou molecular. São exemplos deste grupo os métodos CNDO/S[2] e MNDO[3]. Este procedimento permite a obtenção de resultados que podem superar os limites representados pela teoria de Hartree-Fock. Este procedimento é muitas vezes criticado pela ambiguidade e indefinição do modo pelo qual as contribuições são incorporadas nos parâmetros, e mesmo na sua compatibilidade com a teoria de Hartree-Fock.

Neste contexto, o método semi-empírico HAM/3 (Hydrogenic atoms in molecules - versão 3) foi proposto por Leif Asbrink, Einar Lindholm e Conny Fridh em uma série de artigos publicados no ano de 1977[4-6]. Nestes artigos o método HAM/3 foi deduzido intuitivamente da extensão do conceito de constantes de blindagem de Slater[7-8] para a obtenção da energia molecular. Este novo método era a continuação do esforço deste grupo de pesquisadores do Royal Institute of Technology da Suécia para o desenvolvimento de um instrumento teórico para interpretação de espectros de fotoelétrons. Anteriormente haviam sido desenvolvidos os métodos SPINDO[9] e as versões anteriores do método HAM: HAM/1 (não publicado) e HAM/2[10].

A dedução intuitiva do método HAM/3 foi fortemente criticada por de Brujin[11-12], que questionava a compatibilidade desta dedução com a teoria quântica. Por outro lado, Chong simultaneamente atestava a competência do HAM/3 no cálculo de potenciais de ionização[13].

A contestação da dedução intuitiva levou seus autores a dedicarem-se na justificativa do modelo utilizado a partir da teoria de Hartree-Fock. Em 1980 uma dedução do modelo foi estabelecida com base na transformação da expressão de energia da teoria de Hartree-Fock através da aproximação de Mulliken[14] e da propriedade de idempotência da matriz densidade[15].

A utilização da aproximação de Mulliken, em lugar da aproximação ZDO ou suas derivadas, caracteriza o modelo HAM como um novo caminho para métodos semi-empíricos. Além disto a conjugação da teoria de correlação de pares, desenvolvida por Sinanoglu[16], com as equações de Hartree-Fock transformadas permite a obtenção de uma expressão de energia que incorpora a energia de correlação. Nesta equação podem

ser identificados os termos onde a energia de correlação pode ser incorporada, justificando-se teoricamente os termos onde a parametrização pode ser efetuada sem arbitrariedade. Uma parametrização apoiada nestes princípios deve permitir a obtenção de resultados satisfatórios para todas propriedades moleculares. O modelo HAM portanto não se auto-limita pela teoria de Hartree-Fock e nem contém as arbitrariedades e contradições dos métodos semi-empíricos cuja parametrização é feita diretamente de alguma propriedade molecular. O método HAM/3 é portanto um instrumento que possibilita uma avaliação preliminar das potencialidades deste modelo teórico.

Globalmente o método semi-empírico HAM/3 pode ser justificado por meio da teoria da função densidade[17]. Esta teoria estabelece a possibilidade de uma equação de uma partícula, denominada equação de Schrodinger de Kohn-Sham, que permite a incorporação da energia de correlação. Esta teoria deve ser o ponto de partida para o embasamento de qualquer método semi-empírico.

O programa HAM/3[18] foi submetido ao QCPE em 1980 mas sua difusão é ainda muito pequena. A sua aplicação restringe-se, na grande maioria dos casos, a interpretação de espectros de fotoelétrons. Uma avaliação mais global, envolvendo um maior número de propriedades moleculares, ainda é necessária (uma revisão das aplicações registradas na literatura pode ser encontrada na referência 17). Este trabalho tem como objetivo principal contribuir para uma mais completa avaliação do método HAM/3, de modo que as suas potencialidades e deficiências possam ser melhor conhecidas.

CAPÍTULO 1 : ENTALPIAS DE FORMAÇÃO

1.1 Introdução

A estimativa de entalpias de formação e outras propriedades termodinâmicas a partir de propriedades atômicas ou moleculares calculadas teoricamente é um campo de natural interesse dentro da Química Quântica. Entretanto o fato do comportamento químico ser determinado por diferenças de energia pequenas em comparação a energia total dos sistemas envolvidos exige que as energias absolutas dos sistemas sejam avaliadas com elevada precisão [19].

A desconsideração da energia de correlação impede que propriedades termodinâmicas sejam satisfatoriamente avaliadas pela aplicação direta da teoria de Hartree-Fock. As grandes dificuldades teóricas e computacionais para a incorporação total de energia de correlação à energia total incentivaram o desenvolvimento de vários esquemas de incorporação empíricos para a avaliação de propriedades termodinâmicas com base em cálculos *ab initio* Hartree-Fock. Cremer[20] propôs um esquema em que a energia de correlação é incorporada através de contribuições por ligação, parametrizado com base num conjunto de pequenas moléculas. Outro esquema, desenvolvido por Wiberg [21], utiliza parâmetros por contribuição de grupo para incorporação da energia de correlação e outras contribuições a entalpia de formação. Como alternativa aos métodos *ab initio* toda uma série de métodos semi-empíricos foram desenvolvidos por Dewar e colaboradores[22] visando a obtenção de resultados de entalpia de formação com precisão suficiente para sua aplicação na interpretação de reações químicas.

O método semi-empírico HAM/3 foi considerado por seus autores com tendo potencialidades na avaliação de entalpias de formação, por acreditarem na possibilidade da incorporação da energia de correlação através dos parâmetros utilizados neste método. Esta possibilidade foi explorada rapidamente num dos artigos de apresentação do método[4] onde alguns resultados gerais foram apresentados. Posteriormente foram publicados valores calculados de alguns hidrocarbonetos[23]. Deste modo um estudo mais completo do comportamento do HAM/3 no cálculo desta propriedade não é disponível.

1.2 Cálculo teórico de entalpias de formação

Qualquer propriedade termodinâmica pode ser relacionada a propriedades moleculares ou atômicas por meio da Mecânica Estatística. O desenvolvimento apresentado a seguir para a avaliação de entalpias de formação baseia-se nos apresentados por Herzberg[24] e Fanigan et al.[25].

Para um gás ideal a entalpia a uma determinada temperatura T é definida como:

$$H = E + RT \quad 1.1$$

A energia interna E pode ser expressa na forma:

$$E = E_0 + RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad 1.2$$

onde E_0 é a energia interna a zero kelvin e Q é a função de partição molecular ou atômica.

Considerando a aproximação de gás ideal, a função de partição Q , devido a independência dos graus de liberdade internos e translacionais, pode ser separada em duas contribuições. Assim:

$$Q = Q_{\text{int}} \cdot Q_{\text{trans}} \quad 1.3$$

Utilizando-se o modelo da partícula na caixa, a função de partição translacional tem a seguinte forma:

$$Q_{\text{trans}} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} \cdot V \quad 1.4$$

onde V é o volume em m a massa da partícula.

A função de partição interna é composta por três contribuições: eletrônica, vibracional e rotacional. Para a grande maioria dos casos a grande diferença de energia entre os estados eletrônicos permite que a contribuição eletrônica seja desprezada, desta forma a função de partição interna pode ser simplificada para:

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \quad 1.5$$

onde a interação entre vibração e rotação é também ignorada.

Considerando-se que a baixas temperaturas a população concentra-se nos primeiros estados vibracionais, é possível utilizar a aproximação do oscilador harmônico para estimar-se a função de partição vibracional. Assim:

$$Q_{\text{vib}} = \prod_i^{3n-6} (1 - \text{EXP} (h\nu_i/kT))^{-1} \quad 1.6$$

onde ν_i são as frequências vibracionais da molécula.

Uma partição clássica também pode ser utilizada para a função de partição rotacional em temperaturas não muito elevadas. Deste modo a função de partição rotacional para moléculas não-lineares é:

$$Q_{\text{rot}} = \pi^{7/2}/\sigma (8kI/h^2)^{3/2} (I_a \cdot I_b \cdot I_c)^{1/2} \quad 1.7$$

onde σ é o número de simetria e I_a o momento de inércia da molécula com relação ao eixo a. Para moléculas lineares a função de partição rotacional é:

$$Q_{\text{rot}} = 8\pi^2 I_a kT / h^2 \sigma \quad 1.8$$

Desta forma a energia interna pode ser expressa como um somatório destas contribuições que, substituídos na equação 1.1, resultam na expressão:

$$H = E_0 + E_{\text{trans}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + RT \quad 1.9$$

Considerando-se as funções de partição anteriormente propostas, estas contribuições podem ser aproximadas por:

$$E_{\text{trans}} = 3/2 RT \quad 1.10$$

$$E_{\text{rot}} = 3/2 RT \quad 1.11a$$

para moléculas não-lineares, ou

$$E_{\text{rot}} = RT \quad 1.11b$$

para moléculas lineares, e

$$E_{\text{vib}} = L \sum_i^{3n-6} (h\nu_i / \text{EXP}(h\nu_i / kT) - 1) \quad 1.12$$

onde L é o número de Avogrado.

Finalmente, para moléculas não-lineares, temos a seguinte expressão para a entalpia:

$$H = E_0 + 4 RT + E_{\text{vib}} \quad 1.13$$

Utilizando-se esta expressão para estimar a entalpia de formação a uma determinada temperatura T, teremos:

$$\Delta H_f(T) = E_0^{\text{mol}} + 4 RT + E_{\text{vib}} - \sum^{\text{at}} [E_0^{\text{at}} + 5/2 RT + \Delta H_f^{\text{at}}(T)] \quad 1.14$$

onde $\Delta H_f^{\text{at}}(T)$ é a entalpia de formação do átomo a temperatura T.

Segundo Cremer[20] a energia interna a zero kelvin pode ser relacionada com a energia total de cálculos *ab initio* Hartree-Fock pela expressão:

$$E_0 = E_{\text{hf}} + E_{\text{corr}} + E_{\text{vib}}^{\text{pz}} + \sum^{\text{at}} E_{\text{mn}} + \sum^{\text{at}} E_{\text{rel}} \quad 1.15$$

onde E_{hf} é a energia limite da teoria de Hartree-Fock, E_{corr} é a energia de correlação, E_{vib}^{pz} é a energia vibracional de ponto zero, E_{mn} é uma correção decorrente do deslocamento do centro de massa com relação a posição dos núcleos que, de acordo com Bethe e Salpeter[26], pode ser aproximada por:

$$E_{mn} = E^{at} [1 - (M + m_e)/M] \quad 1.16$$

onde M é a massa do núcleo e m_e a massa do elétron, e E_{rel} a energia devida a efeitos relativísticos.

1.3 Entalpias de formação pelo método HAM/3

O esquema de avaliação da entalpia de formação pelo método HAM/3, conforme descrito por Asbrink e Lindholm[17], pode ser resumido pela equação:

$$\Delta H_f(T) = E_{ham}^{mol} - \sum^{at} [E_{ham}^{at} + \Delta H_f^{at}(T)] \quad 1.17$$

Uma comparação desta equação com a descrição anteriormente apresentada permite evidenciar algumas das aproximações e suposições realizadas. A aproximação da entalpia molecular pela energia total molecular do método HAM/3 implica na desconsideração do calor externo e das contribuições vibracional, rotacional e traslacional, da energia relativística e da correção de energia do deslocamento do centro de massa à energia interna. A energia de correlação é considerada como

completamente incorporada a energia total molecular. Também a entalpia atômica é aproximada pela energia atômica do método HAM/3, sendo novamente desprezados o calor externo e as contribuições da energia translacional, da energia relativística e da correção de energia devido ao deslocamento do centro de massa à energia interna.

Uma avaliação deste procedimento pode ser feita comparando-se os resultados obtidos através da equação 1.17 com os do procedimento descrito na seção 1.2. Na Tabela 1.1 são apresentadas as entalpias a 298 K dos estados padrões calculados a partir das energias atômicas do método HAM/3 através da equação 1.14. Os valores utilizados da energia relativística foram estimados por Clementi[27-8] por métodos de perturbação e a correção de energia devido ao deslocamento do centro de massa foi calculado através da equação 1.16. As entalpias a 298 K calculadas através da equação 1.14 de um conjunto de 12 moléculas são apresentadas na Tabela 1.2. A energia relativística e a correção de energia devido ao deslocamento do centro de massa foram obtidas pelo somatório das contribuições atômicas, e a energia vibracional calculada com auxílio das frequências vibracionais experimentais. Estes valores são utilizados para a estimativa da entalpia de formação destas moléculas pela equação 1.14. Os resultados são apresentados na Tabela 1.3 em comparação as entalpias de formação calculadas pela equação 1.17. A diferença entre os resultados pode ser exemplificada pelo caso do propano. Nas entalpias de formação calculadas pela equação 1.14 podemos notar que a energia relativística e a correção de energia devido ao deslocamento do centro de massa anulam-se pelo fato destas contribuições terem sido estimadas pelo somatório das contribuições atômicas. As contribuições derivadas das funções de partição moleculares e

ATOMO	E_{ham}	E_{rel}	E_{mn}	E_0	OUTRAS	$\Delta H_f (298)$	H(298)
hidrogênio	-13,6060	0	-0,0074	-13,6134	0,0642	-2,2593	-15,8085
carbono	-1029,9359	-0,3810	-0,0467	-1030,3636	0,0642	-7,4107	-1037,7101
nitrogênio	-1483,8800	-0,7619	-0,0577	-1484,6996	0,0642	-4,9003	-1489,5357
oxigênio	-2043,0472	-1,3606	-0,0695	-2044,4773	0,0642	-2,5828	-2046,9959
flúor	-2716,0371	-2,2858	-0,0779	-2718,4008	0,0642	-0,8179	-2719,1545

TABELA 1.1 : Entalpias dos estados padrões a partir das energias atômicas (eV).

Outras : calor externo e energia translacional.

MOLÉCULA	E _{ham}	E _{rel}	E _{mn}	P _z E _{vib} *	E ₀	OUTRAS	H(298)
propano	-3239,9612	-1,1429	-0,1989	2,7299	-3238,5731	0,7931	-3237,7800
propeno	-3207,1106	-1,1429	-0,1842	2,0940	-3206,3437	0,6418	-3205,7019
propino	-3173,8810	-1,1429	-0,1695	1,4664	-3173,7270	0,4909	-3173,2361
propadieno	-3173,6180	-1,1429	-0,1695	1,4457	-3173,4847	0,4893	-3172,9954
dimetil-amina	-3674,6397	-1,5239	-0,2026	2,4305	-3673,9357	0,7139	-3673,2218
acetonitrila	-3612,0775	-1,5239	-0,1732	1,9131	-3611,8615	0,4120	-3611,4495
metoxi-metano	-4214,5812	-2,5035	-0,2071	2,1050	-4215,1868	0,6392	-4214,5476
etanal	-4185,7416	-2,5035	-0,1924	1,4639	-4186,9736	0,4879	-4186,4857
ceteno	-4152,5630	-2,5035	-0,1776	0,8324	-4154,4117	0,3342	-4154,0775
ácido metanólico	-5163,2486	-3,1022	-0,2005	0,8865	-5165,6648	0,3343	-5165,3305
dióxido de carbono	-5132,0170	-3,1022	-0,1162	0,3110	-5134,9244	0,2056	-5134,7188
difluoro-metano	-6506,9697	-4,9526	-0,2171	0,8727	-6511,2667	0,3350	-6510,9310

TABELA 1.2 : Entalpias a 298 K a partir das energias moleculares(eV).

Outras : calor externo e energias rotacional, vibracional e translacional.

* Para referências das frequências vibracionais vide referência 29 exceto para o propeno (ref. 30), dimetil-amina(ref. 31), etanal(ref. 32) e difluoro-metano(ref. 33).

o calor externo somam 76,5 kJ/mol no propano, enquanto que o somatório das energias translacionais e calores externos dos átomos é 68,1 kJ/mol, de maneira que a contribuição destes termos à entalpia de formação do propano é de apenas 8,4 kJ/mol. Deste modo o desprezo destes fatores na equação 1.17 não afeta significativamente o valor da entalpia de formação. A diferença das entalpias calculadas pelas duas equações deve-se principalmente ao desprezo, na equação 1.17, da energia vibracional de ponto zero (263,4 kJ/mol no propano). Assim a entalpia

MOLÉCULA	EXP	HAM/3	DESVIO	HAM/3*	DESVIO
propano	-103,9	-96,6	7,3	175,4	279,3
propeno	20,4	11,6	-8,8	219,9	199,5
propino	185,8	156,3	-29,5	301,8	116,0
propadieno	191,0	181,7	-9,3	325,0	134,0
dimetil-amina	-18,8	-10,6	8,2	230,9	249,7
acetonitrila	87,9	-97,4	-185,3	89,9	2,0
metoxi-metano	-184,1	85,9	270,0	262,4	446,5
etanal	-166,3	-188,8	-22,5	-80,6	85,7
ceteno	-59,6	-49,2	10,4	-4,3	55,3
ácido metanóico	-379,7	-281,1	98,0	-194,1	185,6
dióxido de carbono	-393,7	-329,3	64,4	-291,1	102,6
difluoro-metano	-452,6	-403,8	48,8	-318,0	134,6

TABELA 1.3 : Comparação entre as entalpias de formação calculadas pelas equações 1.17 e 1.14 (HAM/3*) (kJ/mol).

de formação calculada pela equação 1.17 é uma subestimação da entalpia calculada com base no esquema mais rigoroso descrito na seção 1.2.

No entanto os valores da equação 1.17 apresentam melhor concordância com os resultados experimentais. Podemos explicar este fato continuando a estudar o caso do propano. A energia total da molécula de propano é estimada em 3241,8744 eV (21,9601 eV de energia de correlação). Comparando-se este valor com a energia total do método HAM/3 desta molécula podemos estimar que aproximadamente 90% da energia de correlação foi incorporada. Entretanto esta fração de energia é ainda considerável (aproximadamente 185 kJ/mol). Na equação 1.17 esta fração da energia de correlação é compensada pelo desprezo da energia vibracional de ponto zero. Esta situação não ocorre na equação 1.14 pois a energia vibracional de ponto zero é considerada explicitamente. Portanto podemos concluir que o esquema de avaliação da entalpia de formação no método HAM/3 depende de uma compensação das contribuições à energia total não consideradas pelo método pelo desprezo da energia vibracional de ponto zero.

1.4 Entalpias de formação calculadas pelo método HAM/3

Visando uma apreciação geral desta propriedade, as entalpias de formação de um conjunto de 97 moléculas, representativas das mais diversas situações de ligação química, foram calculadas com o método HAM/3 utilizando-se geometrias experimentais. Como método comparativo foi escolhido o método semi-empírico MNDO [34-5] cuja parametrização

foi efetuada tendo em vista o cálculo desta propriedade. Estes resultados encontram-se sumarizados na Tabela 1.4.

As entalpias de formação das moléculas que contém somente ligações simples geralmente apresentam pequenos desvios das entalpias de formação experimentais. São exceções as moléculas contendo as ligações C-O e O-H a exemplo de éteres, álcoois e epóxidos. Deficiências maiores ou menores também são observadas nas entalpias de formação da maioria das moléculas com ligações múltiplas, como $C\equiv N$, $N=N$, $C=N$ e $N=O$.

Como já anteriormente observado por Lindholm e Asbrink[23], moléculas contendo anéis tensionados tem suas entalpias de formação fortemente superestimadas. Isto pode ser facilmente verificado na série dos hidrocarbonetos cíclicos e no epoxi-etano. Esta deficiência deve-se, provavelmente, a dificuldade de representar-se adequadamente as funções de onda destas moléculas utilizando-se uma base mínima.

Na Tabela 1.5 são apresentados os desvios médios absolutos para o conjunto de moléculas estudado e para diversas classes de moléculas, assim como a estimativa do desvio do desvio médio absoluto para um grau de confiança de 95%. De um modo geral o método HAM/3 apresenta menor exatidão que o método MNDO. Para algumas classes de moléculas como hidrocarbonetos, exceto os que contenham anéis tensionados, aminas primárias e secundárias, aldeídos e cetonas, os resultados do HAM/3 são similares ao MNDO.

MOLÉCULA	EXP	HAM/3	DESVIO	MNDO	DESVIO	REF1	REF2
metano	-74,9	-78,7	-3,8	-49,8	25,1	36	48
etano	-84,7	-76,3	8,4	-82,5	2,2	36	49
eteno	52,1	50,3	-1,8	64,0	11,9	36	50
etino	227,5	203,5	-24,0	239,9	12,4	36	51
propano	-103,9	-96,6	7,3	-104,2	-0,3	36	52
propeno	20,4	11,6	-8,8	20,5	0,1	36	53
propino	185,8	156,3	-29,5	171,2	-14,6	36	54
propadieno	191,0	181,7	-9,3	183,3	-7,7	36	55
metil-propano	-135,7	-134,6	1,1	-112,2	23,5	36	56
trans-buteno-2	-12,5	-10,3	2,2	-21,3	-8,8	36	57
trans-1,3-butadieno	109,3	101,7	-7,6	121,0	11,7	36	58
ciclo-propano	53,3	326,8	273,5	46,9	-6,4	36	59
ciclo-butano	28,4	225,2	196,8	-49,8	-78,2	36	60
ciclo-pentano	-77,2	24,9	102,1	-127,7	-50,5	36	61
ciclo-pentadieno	133,7	174,0	40,3	134,0	0,3	36	62
ciclo-hexano	-123,5	-106,0	17,5	-145,7	-22,2	36	63
biciclo[2.2.1]heptano	-52,0	69,9	121,9	-43,1	8,9	37	64
benzeno	82,9	47,3	-35,6	88,7	5,8	36	65
tolueno	50,2	29,5	-20,7	56,5	6,3	36	66
naftaleno	150,9	158,6	7,7	159,5	8,6	36	67
nitrogênio	0,0	-219,8	-219,8	33,5	33,5		68
amônia	-45,7	-32,3	13,4	-26,4	19,3	38	69
metil-amina	-23,0	-38,0	-15,0	-31,4	-8,4	38	70
dimetil-amina	-18,8	-10,6	8,2	-27,6	-8,8	38	71
trimetil-amina	-23,9	-112,7	-88,8	-11,7	12,2	38	72
pirrol	108,3	335,3	227,0	135,6	27,3	36	73
anilina	86,9	127,6	40,7	92,1	5,2	38	74
piridina	140,2	178,3	38,1	120,1	-20,1	38	75
metilimina	110,5	25,5	-85,0	82,6	-27,9	39	76
ácido cianídrico	130,6	-53,8	-184,4	146,1	15,5	38	54
acetonitrila	87,9	-97,4	-185,3	79,1	-8,8	38	54
acrilonitrila	185,0	35,5	-149,5	182,9	-2,1	38	77
propinonitrila	380,9	238,7	-142,2	344,5	-36,4	40	78
benzonitrila	218,9	75,7	-143,2	216,8	-2,1	38	79
metilisonitrila	150,3	62,7	-87,6	251,2	100,9	38	54
hidrazina	95,2	87,7	-7,5	59,9	-35,3	38	80
ácido hidrazóico	294,3	53,2	-241,1	305,6	11,3	41	81
diazometano	297,2	122,0	-175,2	280,9	-16,3	42	82
ozônio	142,3	69,8	-72,5	203,0	60,7	38	83
água	-242,0	-360,1	-118,1	-254,9	-12,9	38	84
peróxido de hidrogênio	-136,2	-221,8	-85,6	-161,2	-25,0	38	85
metanol	-201,2	-128,2	73,0	-240,3	-39,1	36	86
etanol	-235,4	-163,0	72,4	-263,7	-28,3	36	87
metoxi-metano	-184,1	85,9	270,0	-214,3	-30,2	36	88
epoxi-etano	-52,7	505,5	558,2	-64,9	-12,1	36	89
furano	-34,7	299,8	334,5	-36,4	-1,7	36	90
fenol	-96,4	-57,7	38,7	-103,4	-7,0	36	91
monóxido de carbono	-110,6	-46,7	63,9	-26,0	84,6	36	92
dióxido de carbono	-393,7	-329,3	64,4	-315,6	78,1	36	93
metanal	-108,6	-94,9	13,7	-138,1	-29,5	36	94
etanal	-166,3	-188,8	-22,5	-177,5	-11,2	36	95
ceteno	-59,6	-49,2	10,4	-29,3	30,3	36	96

trans-glioxal	-212,1	-243,9	-31,8	-257,9	-45,8	36	97
propanona	-217,3	-269,9	-52,6	-207,2	10,1	36	98
p-benzoquinona	-122,8	-122,7	0,1	-138,6	-15,8	36	99
ácido metanóico	-379,1	-281,1	98,0	-388,0	-8,9	36	100
ácido etanóico	-432,2	-378,1	54,1	-423,6	8,6	36	101
metanoato de metila	-349,9	-103,9	246,0	-358,3	-8,4	38	102
óxido nitroso	82,1	-49,9	-132,0	129,3	47,2	43	54
óxido de nitrogênio	9,1	65,7	56,6	134,0	124,9	43	103
trans-ácido nitroso	-78,9	-477,1	-398,2	-170,0	-91,1	43	104
ácido nítrico	-134,4	-286,6	-152,2	-73,3	61,1	43	105
formamida	-186,3	-128,1	58,2	-166,6	19,7	38	106
nitro-metano	-74,8	-150,0	-75,2	13,8	88,6	36	107
flúor	0,0	-24,0	-24,0	30,6	30,6		108
ácido fluorídrico	-272,7	-269,3	3,4	-250,3	22,4	43	92
fluoro-metano	-237,8	-200,9	36,9	-254,9	-17,1	44	109
difluoro-metano	-452,6	-403,8	48,8	-468,0	-15,4	36	110
trifluoro-metano	-696,1	-646,1	50,0	-686,1	10,0	36	111
tetrafluoro-metano	-934,7	-774,6	160,1	-897,1	37,6	36	44
fluoro-etano	-261,6	-204,0	57,6	-272,5	-10,9	38	112
1,1-difluoro-etano	-497,3	-474,4	22,9	-475,1	22,2	36	113
1,1,1-trifluoro-etano	-745,1	-652,0	93,1	-688,6	56,5	36	114
hexafluoro-etano	-1345,0	-1023,4	322,0	-1255,0	90,0	36	115
fluoro-eteno	-135,6	-175,9	-40,3	-144,8	-9,2	45	116
1,1 difluoro-eteno	-337,0	-405,4	-68,4	-352,5	-15,5	36	116
trifluoro-eteno	-491,0	-515,0	-24,0	-549,2	-58,3	36	116
tetrafluoro-eteno	-661,0	-698,7	-37,7	-735,9	-74,9	36	116
fluoro-etino	125,6	-57,5	-183,1	62,8	-62,8	36	78
fluoro-benzeno	-116,2	-113,3	2,9	-106,3	9,9	36	117
1,3-difluoro-benzeno	-309,6	-324,1	-14,5	-297,6	12,0	36	118
hexafluoro-benzeno	-956,5	-848,3	108,2	-1022,6	-66,1	36	119
difluoreto de oxigênio	24,5	12,7	-11,8	76,2	51,7	43	120
ácido hipofluoroso	-98,4	-3,8	94,6	-78,3	20,1	46	121
difluoreto de carbonila	-640,2	-794,3	-154,1	-581,0	59,2	43	122
fluoreto de metanoíla	-376,7	-492,5	-115,8	-372,1	4,6	43	123
fluoreto de etanoíla	-445,4	-523,5	-78,1	-403,9	41,5	36	124
hipofluorito de triflorometila	-765,2	-610,4	154,8	-684,4	80,8	43	125
hexafluoro-propanona	-1361,3	-1172,2	189,1	-1349,1	12,2	47	126
trifluoro-amina	-131,6	-221,0	-89,4	-142,7	-11,1	43	127
trans-tetrafluoreto de nitrogênio	-8,4	304,1	312,5	-76,6	-68,2	43	128
trans-difluorodiazina	81,2	242,1	160,9	10,5	-70,7	43	129
cis-difluorodiazina	68,6	118,7	50,1	-9,2	-77,8	43	129
fluoronitrila	36,0	-263,7	-299,7	-11,3	-47,3	43	78
trifluoro-acetonitrila	-495,6	-410,5	85,1	-475,9	19,7	43	43
fluoreto de nitrosila	-65,7	-370,8	-305,1	-103,8	-38,1	43	130
óxido de trifluoro-amina	-163,3	-202,2	-38,9	95,4	258,7	43	131

TABELA I.4 : Entalpias de formação calculadas pelos métodos HAM/3 e MNDO (kJ/mol).

REF1 : referência da entalpia de formação experimental.

REF2 : referência da geometria molecular.

Classe de moléculas	nº de moléculas	$\Delta H_f (298)$	
		HAM/3	MNDO
Todas moléculas	97	98,6 $\pm$ 20,8	32,6 $\pm$ 7,3
Hidrocarbonetos	20	46,0 $\pm$ 34,3	15,3 $\pm$ 8,8
acíclicos	11	9,4 $\pm$ 6,1	10,8 $\pm$ 5,6
cíclicos alifáticos	06	125,4 $\pm$ 101,2	27,8 $\pm$ 32,0
aromáticos	03	21,3 $\pm$ 34,8	6,9 $\pm$ 3,7
Nitrogenados	18	114,0 $\pm$ 40,5	21,7 $\pm$ 11,2
aminas	05	75,9 $\pm$ 112,0	12,4 $\pm$ 10,8
nitrilas, iminas	07	139,6 $\pm$ 37,5	27,7 $\pm$ 32,2
com ligação N-N	04	160,9 $\pm$ 168,5	24,1 $\pm$ 19,2
Oxigenados	20	114,0 $\pm$ 64,5	27,4 $\pm$ 11,1
aldeídos, cetonas	06	21,8 $\pm$ 19,4	23,8 $\pm$ 14,6
álcoois, éteres, epóxidos	06	224,5 $\pm$ 213,1	19,7 $\pm$ 15,6
ácidos carboxílicos, ésteres	03	132,7 $\pm$ 249,7	8,6 $\pm$ 0,7
Oxo-nitrogenados	06	145,4 $\pm$ 136,4	72,1 $\pm$ 39,0
Fluorados	33	104,2 $\pm$ 33,3	44,9 $\pm$ 16,4
CHF	18	72,1 $\pm$ 39,8	34,5 $\pm$ 13,1
CHOF	07	114,0 $\pm$ 54,8	38,6 $\pm$ 25,5
CHNF	06	166,3 $\pm$ 119,9	49,1 $\pm$ 29,6

TABELA 1.5 : Desvios médios absolutos por classes de moléculas (kJ/mol).

O histograma de frequência(Figura 1.1) por desvio absoluto mostra que 40% das moléculas apresentam desvios menores que 50 kJ/mol e cerca de 2/3 apresentam desvios menores que 100 kJ/mol.

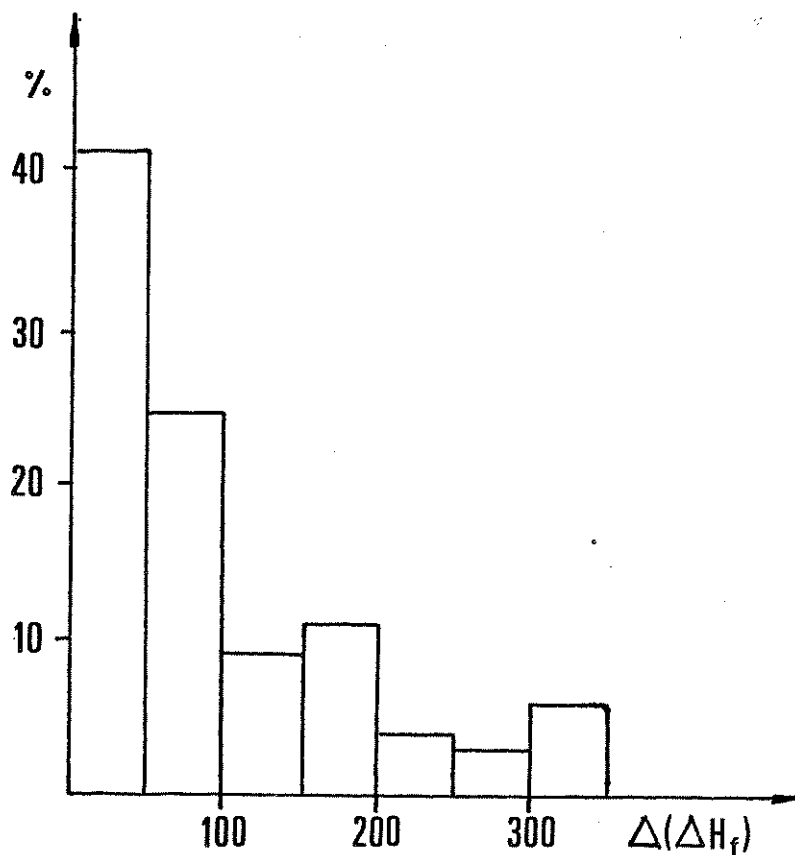


FIGURA 1.1 : Histograma de distribuição de frequência de moléculas por intervalo de desvio absoluto da entalpia de formação experimental.

1.5 Barreiras de rotação

A análise do comportamento do método HAM/3 na reprodução de barreiras de rotação interna é um outro enfoque que pode ser dado ao estudo da expressão de energia. Conforme foi assinalado por Veillard [132] pode-se assumir uma grande compensação da energia de correlação e relativística em estudos desta propriedade. A utilização de geometrias moleculares otimizadas também é um fator de grande importância

MOLECULA	EXP*	HAM/3	DESVIO	MNDO	DESVIO	CNDO/2*	DESVIO
CH ₃ -CH ₃	2,93	1,81	-1,12	1,01	-1,92	2,18	-0,75
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	3,57	1,54	-2,03	1,24	-2,33	2,20	-1,37
CH ₃ -NH ₂	1,98	0,19	-1,79	1,08	-0,90	2,57	-0,41
CH ₃ -OH	1,07	0,18	-0,89	0,74	-0,33	0,78	-0,29
C ₆ H ₅ -OH	3,26	6,64	3,38	2,11	-1,15	----	----
CH ₃ -O-CH ₃	2,72	0,71	-2,01	0,87	-1,85	----	----
CH ₃ -COH	1,16	1,03	-0,13	0,19	-0,97	0,71	-0,45
CH ₃ -COF	1,04	0,14	-0,90	0,15	-0,89	----	----
CH ₂ F-CH ₃	3,33	1,16	-2,17	1,14	-2,19	2,00	-1,33
CHF ₂ -CH ₃	3,21	0,31	-2,90	1,24	-1,97	1,88	-1,33
CF ₃ -CF ₃	3,15	0,19	-2,96	1,32	-1,83	1,76	-1,39

TABELA 1.6 : Barreiras de rotação calculadas por métodos semi-empíricos (kJ/mol).

(*) para referências vide referência 133.

para obtenção de valores realísticos desta propriedade de maneira que, para este estudo, geometrias otimizadas pelo método MNDO foram utilizadas para cada conformação. Os resultados obtidos pelo HAM/3 são comparados com os métodos MNDO e CNDO/2 na Tabela 1.6.

Como tendência geral podemos verificar que o método HAM/3 obtém resultados qualitativamente corretos quanto a estabilidade relativa das conformações, mas os valores calculados das barreiras de rotação são menores que os observados experimentalmente. As barreiras de rotação das moléculas onde a conformação menos estável é determinada por uma maior interação com par isolado, a exemplo da metil-amina e metanol, são excessivamente pequenas. Em moléculas como o etano, propano e metanal, onde este tipo de interação não é importante, as barreiras de rotação calculadas apresentam melhor correlação com os resultados experimentais. Os resultados parecem indicar que as interações com pares isolados são subestimadas, fato este que pode estar relacionado ao desprezo de termos na expressão de energia referentes a este tipo de interações (vide apêndice). Quanto este tipo de interação não está presente, os valores calculados são semelhantes aos obtidos pelo método MNDO. Os resultados destes dois métodos são inferiores aos obtidos pelo CNDO/2, considerado o melhor método semi-empírico para estudos desta propriedade.

1.6 Conclusões

A utilização da expressão de energia e parametrização do método semi-empírico HAM/3 como base de cálculo de entalpias de formação

mostrou-se deficiente. Os resultados indicam que uma larga fração da energia de correlação é incorporada através dos parâmetros utilizados neste método, entretanto a fração incorporada é insuficiente para garantir energias moleculares adequadas ao cálculo de entalpias de formação. O esquema de avaliação da entalpia de formação baseia-se na compensação da fração não incorporada da energia de correlação e de outros termos não considerados na expressão de energia pela desconsideração da energia vibracional de ponto zero. Esta compensação mostrou-se inadequada na maioria dos casos.

Considerando-se o fato que os parâmetros utilizados visam principalmente a reprodução de outras propriedades, uma reparametrização onde a entalpia de formação seja levada em consideração possivelmente pode permitir uma melhora considerável no desempenho do HAM/3. Alternativamente um sistema de correção empírico, como os desenvolvidos por Wiberg e Cremer, também podem ser utilizados para obtenção de resultados de melhor qualidade. Com relação a esta propriedade os métodos da série MINDO/MNDO/AM1 demonstram ser ainda superiores ao método HAM/3.

No estudo de diferenças de energia entre conformações constatou-se que os resultados são grandemente influenciados pelo desprezo de termos de interação com pares isolados, notadamente nos casos onde este tipo de interação é importante. A inclusão destes termos parece ser absolutamente necessária para a melhoria dos resultados de barreiras rotacionais.

CAPÍTULO 2 : POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO

2.1 Introdução

A espectroscopia de fotoelétron(EFE)[134] permite a determinação experimental da energia com que os elétrons estão ligados a uma molécula, isto é, os potenciais de ionização dos elétrons da molécula. Esta técnica é uma das maiores comprovações da validade da descrição da molécula por meio da aproximação dos orbitais moleculares.

Os potenciais de ionização de uma molécula podem ser obtidos, na teoria de Hartree-Fock, por meio do teorema de Koopmans[135]. Por este teorema, os potenciais de ionização podem ser relacionados com as energias dos orbitais moleculares pela expressão:

$$PI_i = - \epsilon_i$$

II.1

Este teorema está baseado na aproximação dos orbitais moleculares congelados onde a reorganização da molécula devido a perda de um elétron e a energia de correlação são desprezadas. Para os potenciais de ionização de baixa energia o desprezo da energia de reorganização é compensada pela desconsideração da energia de correlação, de modo que a concordância com os resultados experimentais é geralmente boa. Contudo, para os potenciais de ionização de mais alta energia, o grande crescimento da diferença entre a energia de reorganização e de correlação ocasionam diferenças significativas das energias dos orbitais moleculares. A energia de reorganização pode ser considerada calculan-

do-se os potenciais de ionização pela diferença de energia entre o estado fundamental e o ion. Neste caso a desconsideração da energia de correlação impede a obtenção de resultados em boa concordância quantitativa com os potenciais de ionização.

Alguns métodos que permitem a consideração das energias de reorganização e correlação foram desenvolvidos. São eles o método RSPT (Rayleigh-Schrodinger Perturbation Theory)[136] e o método das funções de Green[137]. Estes métodos permitem o cálculo de potenciais de ionização em concordância muito boa com os dados experimentais, mas as custas de um grande esforço computacional.

O método HAM/3 foi desenvolvido para o estudo teórico de potenciais de ionização moleculares, deste modo este é o seu aspecto melhor estudado. O HAM/3 já foi utilizado na interpretação dos EFEs de mais de uma centena de moléculas, apresentando sempre um desempenho muito bom em todas as faixas de energia (uma revisão das moléculas que foram estudadas com o método HAM/3 pode ser encontrada na referência 17). Chong estimou o erro médio do método HAM/3 no cálculo de potenciais de ionização em aproximadamente 0,3 eV[138]. O sucesso do HAM/3 no cálculo desta propriedade é atribuído ao êxito na consideração da energia de correlação e da energia de reorganização.

Neste capítulo será discutida a interpretação, com auxílio do método HAM/3, dos EFEs de duas séries de moléculas: ciclo-alcanos e derivados fluorados do etano.

2.2 Espectros de fotoeléttron de ciclo-alcanos

Os ciclo-alcanos formam uma série de grande interesse devido a tensão angular dos anel apresentada por estas moléculas. Os espectros de fotoeléttron permitem o estudo da relação da tensão do anel com a energia e natureza dos orbitais moleculares. Os EFEs dos ciclo-alcanos foram obtidos no decorrer da década de 70 e, em alguns casos, estudados teoricamente. O EFE do ciclo-propano foi estudado por vários pesquisadores. A atribuição inicial, efetuada por Turner[139], foi comprovada por um grande número de cálculos *ab initio* e semi-empíricos. A interpretação dos EFEs do ciclo-butano [140-1] e ciclo-pentano[140,142-4] são dificultadas pelo fato de geometrias não planares terem sido determinadas para estas moléculas. Uma geometria dobrada, de simetria D_{2d} , foi determinada para o ciclo-butano[60]. Bischoff et. al. propuseram atribuições do EFE do ciclo-butano tanto para a geometria planar quanto para a dobrada[141]. No caso do ciclo-pentano foi determinado que esta molécula apresenta um movimento pseudo-rotacional de baixa energia com mínimos de simetria C_5 [61], no entanto seu EFE só foi interpretado com base na geometria planar de simetria D_{5h} . O EFE do ciclo-hexano foi registrado por vários pesquisadores[140,142-3,145] mas foi objeto de pouco estudo teórico.

2.2.1 Relação entre os orbitais dos ciclo-alcanos

A relação entre os orbitais moleculares dos ciclo-alcanos pode ser estabelecida arbitrando-se geometrias planares para todas as

moléculas da série. Os potenciais de ionização, calculados pelo método HAM/3 com base nas geometrias planares, encontram-se representados na Figura 11.1.

O ciclo-propano, onde a geometria planar corresponde a geometria experimental, pode ser utilizado para exemplificar o caráter dos orbitais moleculares desta série de moléculas. Basicamente os orbitais moleculares podem ser classificados com base na sua energia e seu caráter. Os orbitais moleculares da região de alta energia são construídos com base nos orbitais atômicos s, enquanto que os orbitais moleculares da região de baixa energia tem uma participação mais acentuada dos orbitais atômicos p. Os orbitais moleculares da região s no ciclo-propano são os orbitais $2a_1$ e $2e'$. Os orbitais da região p são de dois tipos: orbitais π , como o $1a_2''$ e $1e''$, e orbitais σ do anel, como o $3a_1$ e o $3e'$. Os orbitais σ do anel podem ser ainda classificados como externos e internos, conforme a superposição dos orbitais atômicos que os constituem ocorra dentro ou fora do anel. No ciclo-propano, o $3a_1$ é um orbital σ interno enquanto os $3e'$ são orbitais externos.

Nas demais moléculas da série um orbital σ tipo s, um orbital π de baixa energia e um orbital σ do anel são adicionados ao sistema de orbitais moleculares em relação ao membro anterior da série. Tomando o ciclo-butano como exemplo, o orbital σ tipo s $2b_{2g}$, o orbital do anel $1b_{1g}$ e o orbital π $1b_{1u}$ são adicionados ao conjunto de orbitais do ciclo-propano.

Na região s, os orbitais de mais alta energia (orbital $2a_1$ do ciclo-propano e os orbitais relacionados nas demais moléculas) tem uma energia praticamente constante, menos no caso do ciclo-propano onde a distância da ligação C-C mais curta que o comum (1,510 Å) proporciona

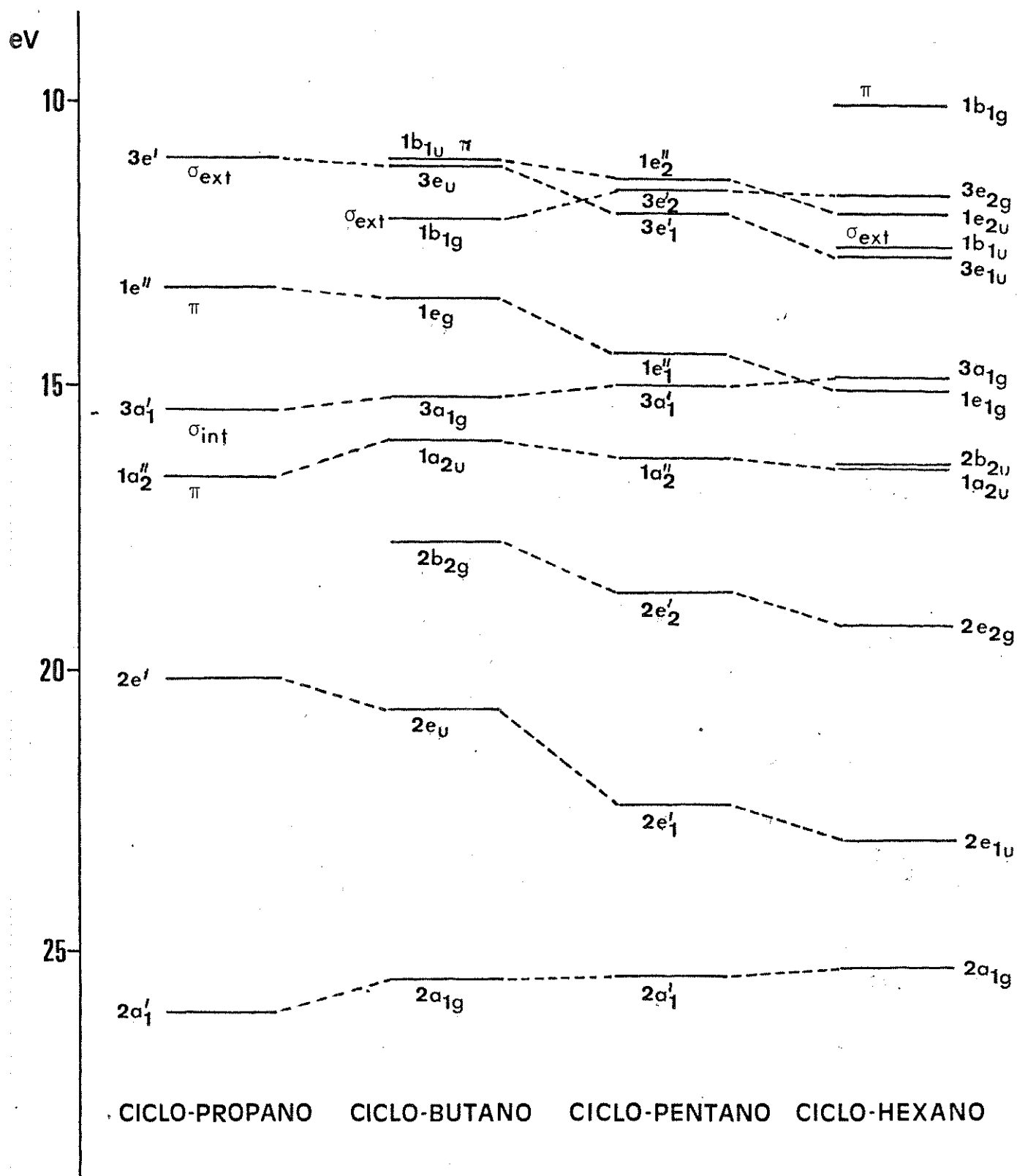


FIGURA 11.1 : Correlação entre os potenciais de ionização dos ciclo-alcanos nas geometrias planares(eV).

uma maior estabilização deste orbital. Os demais orbitais desta região são estabilizados com o aumento do número de carbonos do anel.

Na região p, os orbitais π também apresentam uma tendência a estabilização com o aumento do anel, enquanto que os orbitais σ internos do anel são desestabilizados. Os orbitais σ externos do anel, relacionados com os orbitais $3e'$ do ciclo-propano, estabilizam-se com o crescimento do anel, enquanto que os orbitais deste tipo relacionados com o orbital $1b_{1g}$ do ciclo-butano são desestabilizados. Os orbitais externos do anel relacionados com o orbital $3e'$ do ciclo-propano possuem também caráter C-H ligante, enquanto que os orbitais relacionados com o orbital $1b_{1g}$ do ciclo-butano tem um caráter puramente de ligação entre os carbonos do anel.

2.2.2 Atribuição dos espectros de fotoelétron

Podemos estudar agora a influência que a quebra da planaridade exerce sobre os potenciais de ionização da molécula e efetuar a atribuição dos EFEs dos demais ciclo-alcanos com base nas geometrias experimentais. Na Figura II.2 são apresentados os potenciais de ionização calculados para as duas conformações para o ciclo-butano, ciclo-pentano e ciclo-hexano. A Tabela II.1 apresenta os valores calculados em comparação com os resultados experimentais.

As modificações nos potenciais de ionização do ciclo-butano são pequenas com a modificação da geometria. O orbital $\pi 1b_{1u}$ e o orbital $\sigma 2b_{2g}$ sofrem uma pequena estabilização com relação a geometria planar. Esta estabilização, no entanto, é suficiente para causar uma

inversão dos potenciais de ionização de mais baixa energia. Em comparação com a atribuição anterior de Bischoff et al.[141], a atribuição do método HAM/3 é idêntica na geometria D_{4h} mas diferem na geometria D_{2d} pela inversão dos dois potenciais de mais baixa energia.

TABELA II.1 : Potenciais de ionização de ciclo-alcanos calculados pelo HAM/3 (eV).

Ciclo-propano

EXP	HAM/3	OM(D_{3h})	Tipo
10,9	11,0	3e'	σ
13,0	13,30	1e''	π
15,7	15,45	3a'	σ
16,6	16,67	1a''	π
19,5	20,07	2e'	σ
26,5	26,08	2a'	σ

Ciclo-butano

EXP	HAM/3	OM(D _{4h})	Tipo	HAM/3	OM(D _{2d})	Tipo
11,0	11,04	1b _{1u}	π	11,20	4e	σ
11,7	11,15	3e _u	σ	11,35	4a ₁	π
12,5	12,06	1b _{1g}	σ	11,90	1b ₁	σ
13,5	13,51	1e _g	π	13,41	3e	π
15,9	15,24	3a _{1g}	σ	15,32	3a ₁	σ
16,2	16,05	1a _{2u}	π	15,90	3b ₂	π
18,2	17,72	2b _{2g}	σ	17,97	2b ₂	σ
21,0	20,73	2e _u	σ	20,66	2e	σ
25,5	25,52	2a _{1g}	σ	25,60	2a ₁	σ

Ciclo-pentano

EXP	HAM/3	OM(D _{5h})	Tipo	HAM/3	OM(C _s)	Tipo
10,7	11,37	1e ₂ ^{''}	π	11,13	8a ^{''}	π
11,3				11,37	7a ^{''}	σ
				11,46	12a [']	σ
11,8	11,59	3e ₂ [']	σ	11,73	11a [']	π
12,0	11,99	3e ₁ [']	σ	12,18	10a [']	σ
				12,24	6a ^{''}	σ
14,0	14,48	1e ₁ ^{''}	π	13,98	5a ^{''}	π
				14,11	9a [']	π
16,0	15,04	3a ₁ [']	σ	15,27	8a [']	σ
16,5	16,27	1a ₂ ^{''}	π	15,77	7a [']	π
18,4	18,57	2e ₂ [']	σ	18,26	4a ^{''}	σ
				18,55	6a [']	σ
22,1	22,40	2e ₁ [']	σ	22,00	5a [']	σ
				22,03	3a ^{''}	σ
25,5	25,46	2a ₁ [']	σ	25,47	4a [']	σ

Ciclo-hexano

EXP	HAM/3	OM(D _{6h})	Tipo	HAM/3	OM(D _{3d})	Tipo
10,6	10,07	1b _{1g}	π	10,72	4e _g	σ
11,4	11,69	3e _{2g}	σ	12,01	4e _u	π
11,9	12,03	1e _{2u}	π	12,02	4a _{1g}	π
(12,2)	12,67	1b _{1u}	σ	12,18	1a _{1u}	σ
12,9	12,74	3e _{1u}	σ	13,33	3e _u	σ
14,6	14,90	3a _{1g}	σ	14,64	3e _g	π
15,0	15,10	1e _{1g}	π	14,98	3a _{2u}	π
15,2	16,44	2b _{2u}	σ	15,26	3a _{1g}	σ
18,1	16,48	1a _{2u}	π	18,08	2a _{2u}	σ
19,5	19,19	2e _{2g}	σ	19,08	2e _g	σ
23,1	23,01	2e _{1u}	σ	22,85	2e _u	σ
25,7	25,28	2a _{1g}	σ	25,44	2a _{1g}	σ

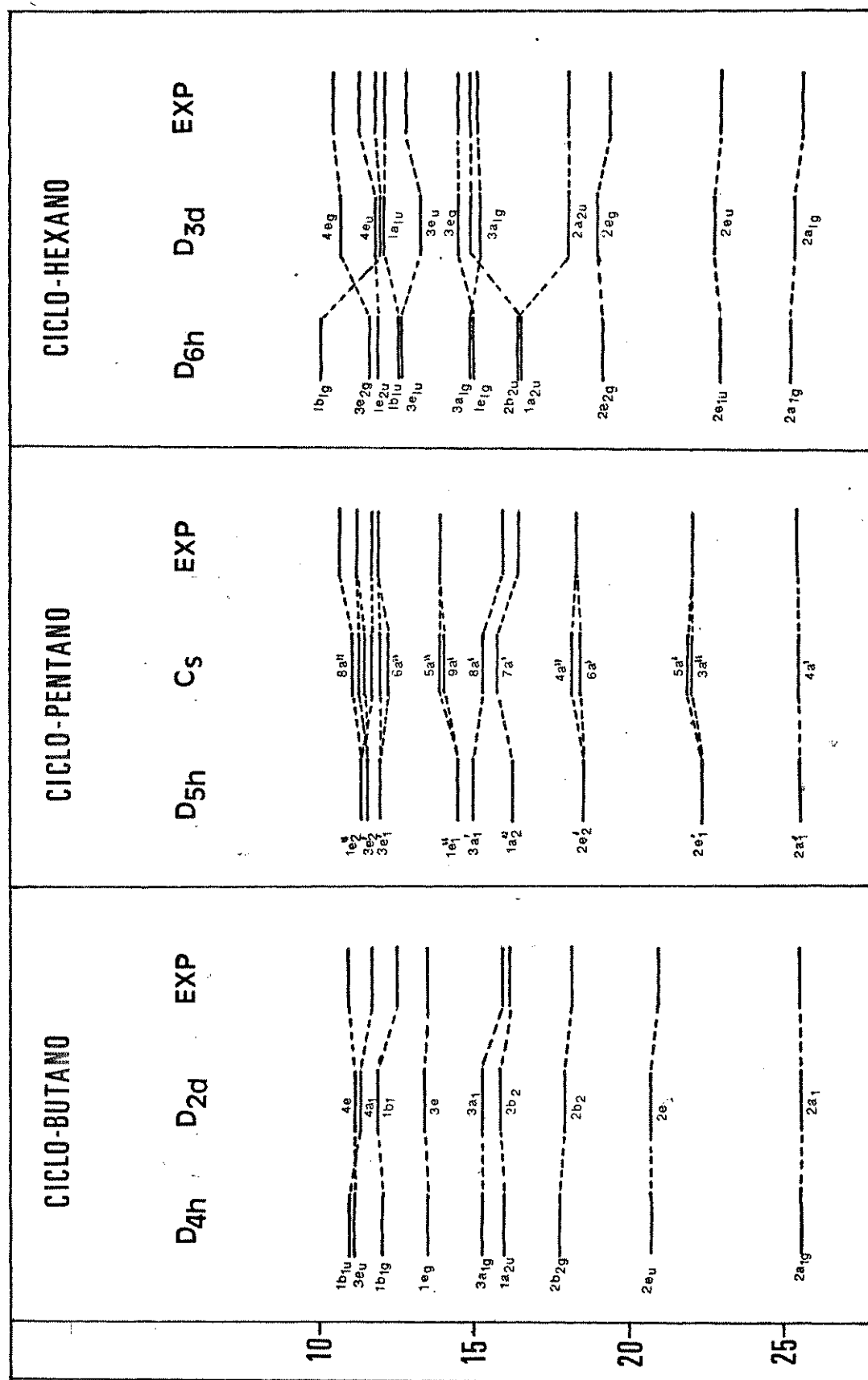


FIGURA 11.2 : Correlação entre os potenciais de ionização dos ciclo-alcenos nas geometrias planares e não planares (eV).

D_{2d}	D_{4h}	ΔP_{CC}	ΔP_{CH}	ΔP_{HH}	ΔP_{at}
$2a_1$	$2a_{1g}$	0,027	-0,014	-0,005	-0,009
$2e$	$2e_u$	-0,018	0,004	-0,035	0,049
$2b_2$	$2b_{2g}$	0,042	0,007	0,062	-0,111
$3b_2$	$1a_{2u}$	-0,055	-0,006	-0,018	0,079
$3a_1$	$3a_{1g}$	-0,025	0,056	-0,014	-0,016
$3e$	$1e_g$	0,116	-0,157	-0,015	0,057
$1b_1$	$1b_{1g}$	-0,066	0,000	0,000	0,066
$4e$	$3e_u$	-0,147	0,152	-0,071	0,066
$4a_1$	$1b_{1u}$	0,116	-0,100	0,128	-0,144
ΔP_{total}		-0,010	-0,058	0,031	0,038

TABELA II.2 : População orbital diferencial do ciclo-butano nas geometrias D_{2d} e D_{4h} (e).

Na Tabela II.2, onde estão registradas as populações orbitais diferenciais entre os orbitais relacionados nas duas conformações (população orbital na geometria D_{2d} menos a população orbital na geometria D_{4h}), podemos verificar que a geometria dobrada é estabilizada principalmente pelo aumento da população eletrônica entre os átomos de hidrogênio. Este fato está em concordância com a interpretação clássica de estabilização desta conformação pela minimização das interações hidrogênio-hidrogênio. Podemos observar que os orbitais moleculares que oferecem maiores contribuições para o aumento da população entre

os átomos de hidrogênio ($2b_2$ e $4a_1$) são justamente os orbitais mais estabilizados na geometria D_{2d} .

Uma completa quebra de simetria dos orbitais da geometria planar ocorre no ciclo-pentano na geometria C_s . As diferenças de energia entre os orbitais inicialmente degenerados na geometria D_{5h} são geralmente pequenas para os potenciais de ionização de alta energia, mas podem atingir 0,5 a 1 eV na região de baixa energia. Ao realizar sua atribuição do EFE do ciclo-pentano com base na geometria D_{5h} , Bierl[143] propõe que as duas primeiras bandas do espectro se devem a

C_s	D_{5h}	ΔP_{CC}	ΔP_{CH}	ΔP_{HH}	ΔP_{at}
$4a'$	$2a_1$	0,033	-0,042	-0,017	0,025
$3a''+5a'$	$2e_1$	0,018	-0,042	-0,021	0,044
$6a'+4a''$	$2e_2$	-0,003	-0,007	0,042	-0,032
$7a'$	$1a''_2$	0,004	-0,034	-0,016	0,046
$8a'$	$3a_1$	-0,039	0,070	-0,007	-0,024
$9a'+5a''$	$1e''_1$	0,063	-0,101	-0,006	0,043
$6a''+10a'$	$3e_1$	-0,101	0,168	-0,056	-0,010
$12a'+7a''$	$3e_2$	-0,123	0,070	-0,022	0,075
$11a'+8a''$	$1e''_2$	0,206	-0,262	0,149	-0,092
ΔP_{total}		0,057	-0,180	0,047	0,075

TABELA 11.3 : População orbital diferencial do ciclo-pentano nas geometrias C_s e D_{5h} (e).

distorção Jahn-Teller dos orbitais degenerados de menor energia. No entanto, considerando-se uma geometria C_5 para o ciclo-pentano, estas bandas devem ser atribuídas a quebra de simetria dos orbitais degenerados na geometria D_{5h} .

Na Tabela II.3 das populações orbitais diferenciais do ciclo-pentano nas geometrias C_5 e D_{5h} , verificamos que a geometria C_5 é beneficiada tanto por um aumento da população eletrônica entre os átomos de carbono como entre os átomos de hidrogênio. Os orbitais moleculares $11a'$ e $8a''$, derivados do desdobramento dos orbitais $1e_1'$ da geometria D_{5h} , são os que mais contribuem para o aumento da população C-C e H-H na geometria C_5 . Os orbitais moleculares $9a'$ e $5a''$ também dão uma contribuição significativa ao aumento da população C-C, enquanto que a população H-H é também fortalecida pela contribuição dos orbitais $6a'$ e $4a''$.

A geometria D_{3d} do ciclo-hexano é estabilizada com relação a geometria planar por uma estabilização do orbital $2b_{2u}$ na região s e dos orbitais σ internos do anel $3a_{1g}$ e $3e_{1u}$. Os orbitais π na geometria D_{6h} são estabilizados na geometria D_{3d} quando apresentam pequeno caráter ligante entre os carbonos do anel ($1b_{1g}$) e desestabilizados quando este caráter é significativo ($1e_{1g}$ e $1a_{1u}$).

2.2.3 Conclusões

O método HAM/3 demonstrou ser capaz de calcular potenciais de ionização em concordância muito boa com os resultados experimentais para toda a série de ciclo-alcanos. Entretanto as pequenas variações

das energias dos orbitais não permitem que a espectroscopia de fotoelétron seja utilizada como mais uma evidência das geometrias não-planares do ciclo-butano e ciclo-pentano.

O método HAM/3 indica uma inversão dos orbitais moleculares de mais alta energia com a mudança da geometria planar para dobrada no ciclo-butano não registradas nos estudos anteriores. A consideração de uma geometria Cs para o ciclo-pentano leva a uma diferente interpretação das bandas de baixa energia do EFE desta molécula baseada na quebra de degenerescência dos orbitais nesta geometria. A análise populacional destes orbitais está em acordo com as explicações clássicas da estabilização das conformações não planares. O EFE do ciclo-hexano recebe uma atribuição de maior precisão em relação aos estudos precedentes.

2.3 Espectros de fotoelétron de fluoro-etanos

Os espectros de fotoelétron de diversos derivados fluorados do etano foram obtidos por Kimura et al. (fluoro-etano) [146] e por Sauvageau et al. (fluoro-etano, 1,1-difluoro-etano, 1,1,1-trifluoro-etano e hexafluoro-etano) [147]. No entanto, os espectros de todas as moléculas desta série, com exceção do fluoro-etano, foram interpretados somente com base em evidências experimentais. O espectro do fluoro-etano foi interpretado com auxílio da regra da soma de Kimura e de cálculos teóricos com o método semi-empírico MINDO/2. Realizamos um estudo teórico dos potenciais de ionização desta família de moléculas com o método HAM/3 utilizando-se geometrias experimentais [112, 114-5, 148-150], com

base nos quais propomos uma atribuição dos espectros destas moléculas. Esta atribuição é apresentada na Tabela II.4.

TABELA II.4 : Potencias de ionização de fluoro-etanos calculados pelo HAM/3 (eV).

Etano			Fluoro-etano		
OM	HAM/3	EXP	OM	HAM/3	EXP
1e _g	12,66	12,0	3a"	12,18	12,43
3a _{1g}	12,81	12,7	10a'	12,52	12,87
		13,5	9a'	14,03	13,96
1e _u	15,29	15,0	2a"	14,09	14,57
		15,8	8a'	16,04	16,00
2a _{2u}	20,71	20,4	1a"	17,39	17,23
2a _{1g}	24,04	23,9	7a'	17,54	17,23
			6a'	21,04	
			5a'	24,32	
			4a'	37,39	

1,1-difluoro-etano

OM	HAM/3	EXP
11a'	12,44	12,8
10a'	13,93	(14,2)
6a''	13,97	
9a'	14,99	(14,6)
5a''	15,26	(15,2)
4a''	15,69	(15,8)
8a'	17,47	17,6
3a''	18,90	18,9
7a'	19,17	
6a'	21,59	
5a'	24,52	
2a''	38,33	
4a'	39,96	

1,1,1-trifluoro-etano

OM	HAM/3	EXP
8a ₁	13,78	13,8
6e	14,39	14,5
1a ₂	15,25	(15,9)
5e	15,95	
4e	16,65	(16,7)
7a ₁	18,67	(18,8)
3e	20,12	(20,0)
6a ₁	22,22	
5a ₁	25,06	
2e	39,26	
4a ₁	42,14	

1,1,1,2-tetrafluoro-etano

OM	HAM/3
8a''	13,08
17a'	13,28
7a''	15,37
6a''	15,80
16a'	15,89
15a'	16,12
5a''	16,86
14a'	16,90
4a''	17,64
13a'	17,92
12a'	19,45
3a''	20,35
11a'	20,55
10a'	22,63
9a'	25,67
8a'	37,67
2a''	39,53
7a'	39,67
6a'	42,45

pentafluoro-etano

OM	HAM/3
18a'	13,58
11a''	15,50
17a'	15,54
10a''	15,73
9a''	15,97
16a'	16,18
8a''	16,32
7a''	17,13
15a'	17,19
14a'.	17,35
6a''	19,39
13a'	19,59
12a'	20,47
5a''	20,68
11a'	20,88
10a'	23,15
9a'	25,94
4a''	38,75
8a'	39,93
3a''	40,07
7a'	40,41
6a'	42,94

hexafluoro-etano

OM	HAM/3	EXP
6a _{1g}	14,94	14,6
1a _{2g}	16,00	(16,0)
1a _{1u}	16,10	
5e _g	16,44	(16,3)
5e _u	16,59	
4e _u	17,35	(17,3)
4e _g	17,52	(17,8)
4a _{1u}	18,28	(18,0)
3e _g	20,74	
3e _u	21,22	
5a _{1g}	21,54	
3a _{2u}	23,67	
4a _{1g}	26,32	
2e _g	40,23	
2e _u	40,44	
2a _{2u}	42,47	
3a _{1u}	43,80	

A classificação dos potenciais de ionização dos fluoro-etanos também pode ser efetuada com base na separação em regiões s e p. Os orbitais da região s envolvendo orbitais atômicos do flúor tem energia ao redor dos 40 eV, enquanto os orbitais moleculares constituídos por

orbitais atômicos s dos carbonos e hidrogênios situam-se na região de 25 a 18 eV. Na região p os potenciais de menor energia estão relacionados aos orbitais moleculares com caráter ligante C-C e C-H. A região de energia imediatamente superior é ocupada pelos orbitais com caráter de pares isolados do flúor. Os orbitais p de mais alta energia estão relacionados com os orbitais ligantes C-F.

Utilizando o fluoro-etano como exemplo, podemos constatar que o orbital na região de 40 eV tem características de um orbital ligante C-F com acentuada participação dos orbitais $s(4a')$. Os orbitais de mais alta energia na região p , $7a'$ e $8'$, também tem caráter C-F enquanto que, na região de mais baixa energia, os orbitais possuem características de pares isolados dos átomos de flúor.

Genericamente, o aumento do número de átomos de flúor aumenta o número de orbitais moleculares na região de 40 eV e, nas espécies mais substituídas, o orbital da região s com características C-C ligante é deslocado para esta região. O orbital C-C na região p é estabilizado com o número de átomos de flúor, apesar deste orbital não apresentar formalmente caráter ligante C-F. Esta estabilização está relacionada a crescente contribuição dos pares isolados a estes orbitais. O hexafluoro-etano apresenta a mesma simetria que o etano. Comparando-se a estrutura eletrônica desta duas moléculas, verificamos que o hexafluor-etano apresenta, na região de 40 eV, um conjunto de orbitais, formados principalmente pelos orbitais s dos átomos de carbono e flúor, com mesma simetria que os orbitais moleculares do etano. Em adição a este conjunto o hexafluoro-etano ainda possui os orbitais com caráter de pares isolados dos átomos de flúor e os das ligações C-F com maior participação dos orbitais p .

De um modo geral, os potenciais de ionização teóricos calculados com o método HAM/3 estão em boa concordância com a informação experimental.

CAPÍTULO 3 : ELETROAFINIDADES

3.1 Introdução

O estudo de eletroafinidades tem crescente importância dentro da Química Quântica devido a relação desta propriedade com a reatividade química. Embora relacionados com fenômenos fundamentalmente similares, o cálculo teórico de eletroafinidades apresenta maiores dificuldades que o de potenciais de ionização. O teorema de Koopmans[135]:

$$EA_a = - \epsilon_a$$

III.1

, onde ϵ_a é a energia de um orbital molecular desocupado, é uma aproximação mais pobre da eletroafinidade molecular que este teorema permite dos potenciais de ionização. Os erros decorrentes da desconsideração da energia de reorganização e de correlação, que tendem a cancelar-se nos potenciais de ionização, somam-se na estimativa das eletroafinidades, resultando em desvios da ordem de vários elétron-volts dos valores experimentais. Outro procedimento baseado no teorema de Koopmans estima a eletroafinidade molecular pelo potencial de ionização do ânion correspondente. Este procedimento permite uma melhor concordância qualitativa com os resultados experimentais, devido a compensação de erros existente na estimativa de potenciais de ionização, mas apresenta uma pior correlação qualitativa com tendências estabelecidas experimentalmente[151]. Outro procedimento possível para avaliação de eletroafinidades é estima-la pela diferença de energia entre o ânion e

a molécula neutra . Este procedimento permite a consideração da energia de reorganização mas os seus resultados encontram-se ainda defasados pela energia de correlação. Portanto avaliações teóricas acuradas de eletroafinidades exigem a consideração explícita da energia de correlação e reorganização.

A eletroafinidade molecular é uma das propriedades utilizadas na parametrização do método HAM/3. Alguns estudos de moléculas com eletroafinidades negativas já foram realizados[17]. Desta forma concentraremos nosso estudo em moléculas com eletroafinidades positivas, avaliando o comportamento do método HAM/3 no cálculo de eletroafinidades de um conjunto de aceitadores eletrônicos orgânicos. Complementarmente será avaliada a capacidade do método HAM/3 na reprodução do efeito do substituinte sobre a eletroafinidade de derivados da para-benzoquinona.

3.2 Influência da geometria sobre as eletroafinidades calculadas

A geometria molecular utilizada para o cálculo pode representar um fator significativo para a obtenção de resultados compatíveis de eletroafinidades com o fenômeno observado nas determinações experimentais. De fato, todos métodos experimentais determinam a eletroafinidade molecular a partir da formação de espécies iônicas estáveis ou transientes. Todas técnicas experimentais para determinação de eletroafinidades positivas são efetuados a partir da espécie aniônica. Mesmo para moléculas com eletroafinidades negativas, o tempo de vida do

ânion é compatível, em alguns casos, com rearranjos da geometria molecular. Desta forma parece ser necessária, em alguns casos, a utilização da geometria do ânion para o cálculo de eletroafinidades. O significado deste procedimento pode ser visualizado na Figura III.1

Na Tabela III.1 são comparadas as eletroafinidades calculadas de um conjunto de moléculas a partir da geometria da molécula neutra e do ânion. A geometria da molécula neutra e do ânion foram obtidas com o método semi-empírico MNDO.

MOLÉCULA	EXP*	NEUTRA	DESVIO	ANION	DESVIO
nitro-metano	0,49	-0,42	0,91	0,62	-0,13
p-benzoquinona	1,86	2,66	-0,80	2,88	-1,02
fluoro-eteno	-1,91	-2,24	0,33	-2,05	0,13
eteno	-1,78	-2,30	0,52	-2,05	0,27
etino	-2,6	-3,32	0,71	-2,31	-0,29
metanal	-0,86	-1,52	0,66	-1,29	0,43
acetonitrila	-2,84	-3,06	0,22	-1,89	-0,95
propanona	-1,51	-1,12	-0,39	-0,92	-0,59
formamida	-2,0	-2,31	0,31	-1,20	-0,80

TABELA III.1 : Eletroafinidades calculadas pelo método HAM/3 com a geometria da molécula neutra e do ânion(eV).

(*) Eletroafinidades experimentais da referência 152

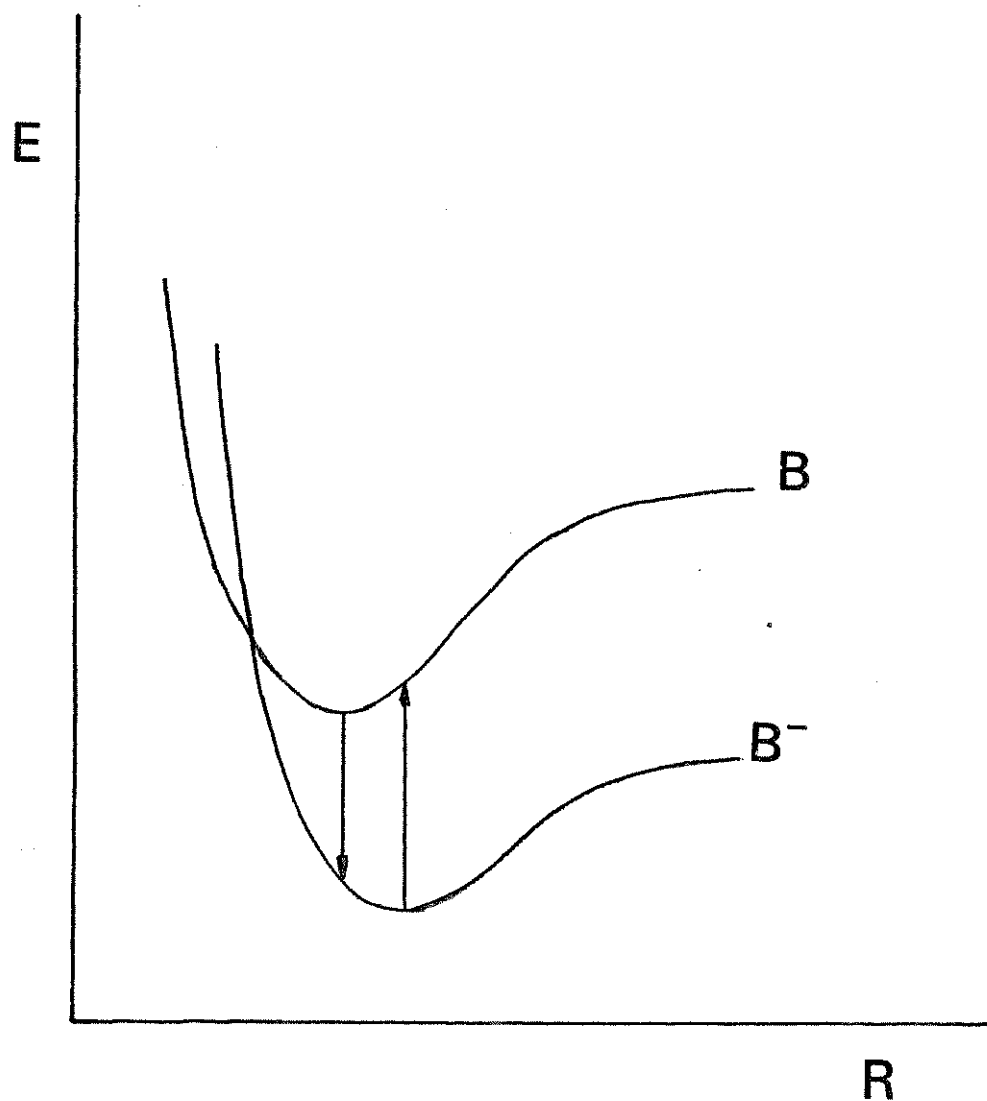


FIGURA III.1 : Diferenças entre as eletroafinidades estimadas com base na geometria da molécula neutra e na geometria do ânion.

Em vários casos a utilização da geometria do ânion em moléculas com eletroafinidades negativas proporciona uma melhor concordância com os resultados experimentais (fluoro-eteno, eteno, etino e metanal) mas em outros casos os resultados foram melhores com a geometria da molécula neutra (formamida, acetonitrila e propanona). Estes resultados parecem indicar que a geometria mais conveniente para o cálculo em moléculas com eletroafinidades negativas dependa do tempo de vida do ânion. No caso das moléculas com eletroafinidade positiva a utilização da geometria do ânion aumentou a diferença dos resultados experimentais na p-benzoquinona mas possibilitou uma grande melhora no caso do nitrometano. De um modo geral, para moléculas onde a geometria é pouco afetada pelo elétron adicional, o cálculo a partir da geometria da molécula neutra permite uma boa aproximação da eletroafinidade da molécula.

3.3 Cálculos *ab initio* e HAM/3 de moléculas com eletroafinidades negativas.

Nesta seção são apresentados alguns resultados de literatura como exemplo dos valores obtidos para eletroafinidades com a aplicação do teorema de Koopmans. Estes resultados são comparados na Tabela III.2 com cálculos HAM/3 já realizados de moléculas com eletroafinidades negativas[17]. Os resultados *ab initio* foram obtidos com a base 3-21G, utilizando-se dois procedimentos para o cálculo da eletroafinidade: aproximação pela energia do LUMO da molécula neutra ou pela energia do HOMO do ânion[151].

MOLECULA	EXP*	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	DESVIO	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	DESVIO	HAM/3	DESVIO
eteno	-1,78	-5,08	-3,30	-3,16	-1,38	-2,27	-0,49
trans-butadieno	-0,62	-3,59	-2,97	-1,80	-1,18	-0,50	0,12
propeno	-1,99	-5,30	-3,31	-3,13	-1,14	-2,07	-0,08
cis-buteno	-2,22	-5,47	-3,25	-3,11	-0,89	-1,97	0,25
trans-buteno	-2,10	-5,49	-3,39	-3,10	-1,00	-1,92	0,18
fluoro-eteno	-1,91	-5,01	-3,10	-3,12	-1,21	-2,27	-0,36
1,1-difluoro-eteno	-2,39	-5,07	-2,68	-3,14	-0,75	-2,27	0,12
propadieno	-1,9	-5,00	-3,10	-2,91	-1,01	-2,49	-0,59
etino	-2,6	-6,15	-3,55	-4,46	-1,86	-3,29	-0,69
metanal	-0,86	-4,08	-3,22	-1,79	-0,93	-1,54	-0,68
etanal	-1,18	-4,40	-3,22	-1,82	-0,64	-1,20	-0,02
propanona	-1,51	-4,55	-3,04	-1,84	-0,33	-1,13	-0,38
desvio médio absoluto			3,18		1,03		0,33

TABELA III.2 : Eletroafinidades calculadas pelo método HAM/3 e por métodos *ab initio*(eV).

(*) referências dos dados experimentais na referência 151.

Como discutido na introdução, a soma do desprezo das energias de correlação e reorganização na estimativa da eletroafinidade pela energia do LUMO da molécula neutra, resulta em desvios da ordem de 3 eV dos resultados experimentais. A estimativa pela energia do HOMO do

ânion proporciona uma significativa melhora da concordância com os resultados experimentais, devido a compensação das energias de correlação e reorganização. Neste caso o desvio médio é da ordem de 1 eV.

O método HAM/3 obtém eletroafinidades calculadas muito próximas aos valores experimentais (desvios médios de 0,3 eV).

3.4 Eletroafinidades de aceitadores eletrônicos orgânicos

Vários grupos de moléculas orgânicas são conhecidas pela sua capacidade de atuarem com aceitadores eletrônicos. Entre estes grupos encontram-se vários hidrocarbonetos aromáticos, moléculas contendo grupos quinônicos e alguns heterocíclicos. Por suas características, estas moléculas formam um conjunto adequado para avaliação do método HAM/3 no cálculo de sistemas com eletroafinidades positivas. Os estudos HAM/3 foram realizados utilizando-se geometrias otimizadas com o método de mecânica molecular MM2[153], após a realização de uma parametrização específica para este conjunto de moléculas. Na Tabela III.3 estão resumidos os resultados obtidos nestes estudos.

Podemos observar que as eletroafinidades calculadas pelo HAM/3, com exceção da butenodinitrila, são maiores que os valores observados experimentalmente. O desvio dos resultados experimentais dos derivados do benzeno, especialmente os monosubstituídos, são menores que nas demais categorias. O desvio médio das eletroafinidades calculadas, com relação as eletroafinidades experimentais, é de $0,84 \pm 0,18$ eV para um grau de confiança de 95%.

MOLECULA	EXP*	HAM/3	DESVIO
butenodinitrila	2,1	1,11	-1,00
benzaldeído	0,5	0,80	0,30
nitro-benzeno	1,3	1,30	0,00
fluoreto de benzoíla	0,6	0,80	0,20
p-diacetil-benzeno	0,65	1,76	1,11
p-dicloro-benzeno	0,8	1,11	0,31
p-dinitro-benzeno	1,75	2,53	0,78
1,3-dinitro-4-fluoro-benzeno	1,55	2,36	0,81
anidrido ftálico	1,15	2,00	0,85
ftalimida	1,35	1,57	0,22
1H-3H-benzodifurano-1,3,5,7-tetrona	1,9	3,69	1,79
1H-indene-1,2,3-triona	2,15	3,06	0,91
2,7-dinitro-fluorenona	1,85	3,40	1,55
naftaldeído	0,70	1,50	0,80
antraceno	0,6	1,38	0,78
2,5-dicloro-p-benzoquinona	2,75	3,75	1,00
tetrafluoro-p-benzoquinona	2,40	3,69	1,29
naftaleno-1,4-diona	1,75	2,63	0,88
2-metil-naftaleno-1,4-diona	1,70	2,59	0,89
antracenoquinona	1,55	2,48	0,93
4,4'-dibenzoquinona	2,20	3,33	1,13
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	2,70	3,59	0,89
9,10-fenantrenodiona	1,75	2,59	0,84
o-benzoquinona	2,15	2,59	0,44
5,6,11,12-naftacenotetrona	2,50	3,87	1,37

TABELA III.3 : Eletroafinidades calculadas pelo método HAM/3 (eV).

(*) Eletroafinidades experimentais da referência 152.

A tendência a superestimação da eletroafinidade e o desvio médio maior que o obtido para potenciais de ionização são comportamentos similares as eletroafinidades calculadas com base no teorema de Koopmans. Estes fatos parecem indicar que no método HAM/3 ocorre uma consideração parcial da energia de correlação e reorganização, resultando em tendências semelhantes as da aplicação do teorema de Koopmans, embora em melhor concordância quantitativa.

3.5 Efeito de substituintes sobre a eletroafinidade de benzoquinonas

A introdução de grupos substituintes pode modificar significativamente a eletroafinidade desta molécula com relação a molécula não substituída, podendo alterar a reatividade desta molécula. Dificuldades experimentais limitam a poucos casos onde pode ser estudado o efeito do substituinte sobre a eletroafinidade. Um destes casos é o dos derivados da p-benzoquinona, para os quais são disponíveis informações experimentais de diversos derivados mono-substituídos[152]. Na Tabela III.4 são encontradas as eletroafinidades calculadas e experimentais de diversos derivados da p-benzoquinona, bem como a diferença de eletroafinidade da molécula substituída com relação a p-benzoquinona. Estes resultados são também representados na Figura III.2.

SUBSTITUINTE	EXP	HAM/3	DESVIO	ΔEA_{exp}	ΔEA_{HAM}
CH ₃ O	1,70	2,55	0,85	-0,15	-0,11
CH ₃	1,75	2,67	0,92	-0,10	0,01
H	1,85	2,66	0,81	0,00	0,00
F	2,05	2,90	0,85	0,20	0,24
CH ₃ CO	2,10	3,52	1,42	0,25	0,86
CF ₃	2,20	3,50	1,30	0,35	0,84
CN	2,30	3,23	0,93	0,45	0,57
NO ₂	2,55	3,69	1,14	0,70	1,03

TABELA III.4 : Eletroafinidades de derivados da p-benzoquinona (C₆H₃O₂X) calculadas pelo método HAM/3 (eV).

ΔEA : variação da eletroafinidade com relação a p-benzoquinona.

Eletroafinidades experimentais da referência 152.

Podemos notar que a tendência da influência dos substituintes é geralmente bem reproduzida pelo método HAM/3 . Nas moléculas com os grupos substituintes acetil e trifluorometil, a influência calculada destes grupos sobre a eletroafinidade é muito maior que a observada experimentalmente.

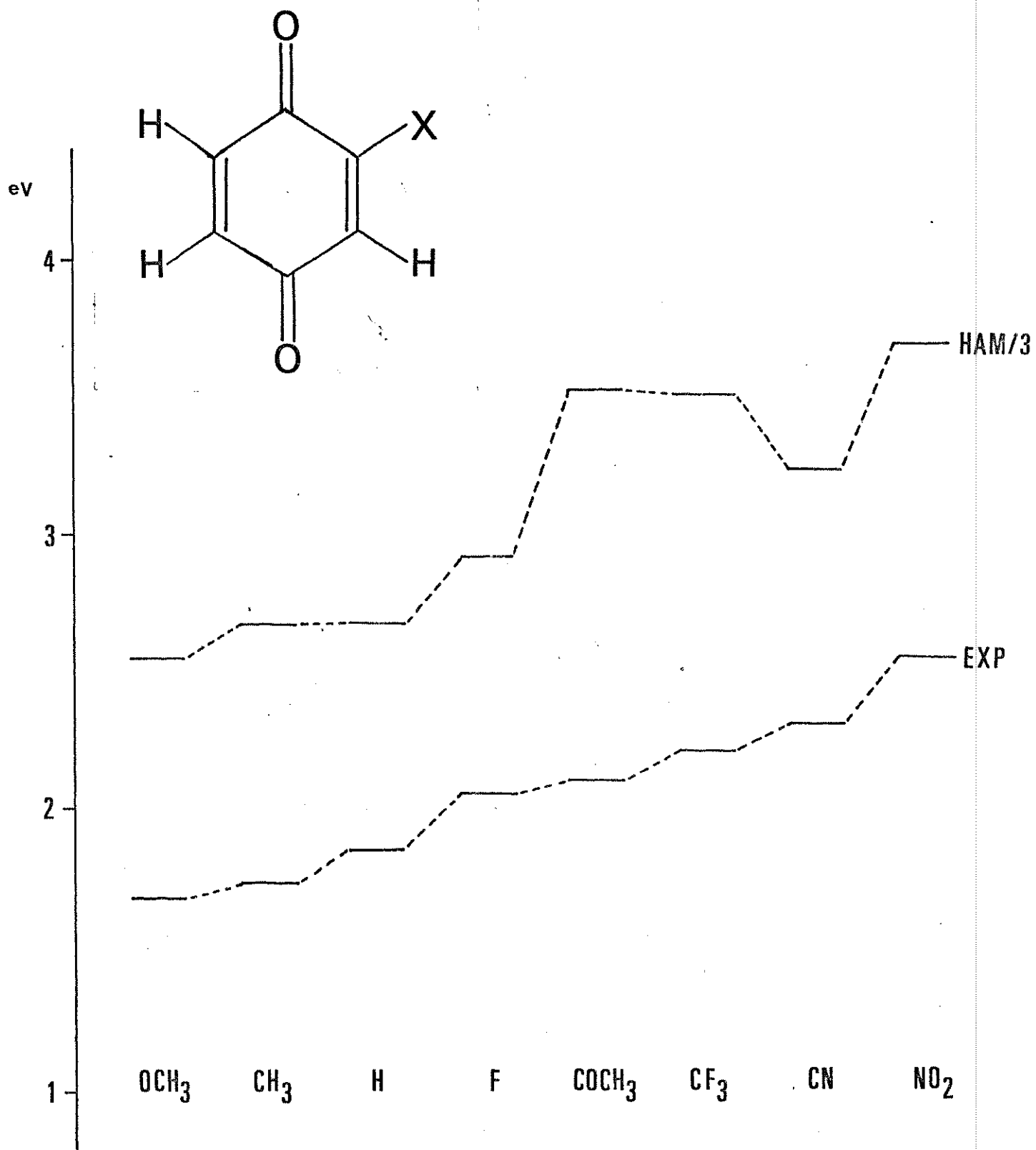


FIGURA III.2 : Eletroafinidades dos derivados da p-benzoquinona calculadas pelo método HAM/3(eV).

3.5 Conclusões

As eletroafinidades calculadas pelo método semi-empírico HAM/3 para moléculas com eletroafinidades positivas guardam boa concordância com os resultados experimentais. Os resultados são comparativamente melhores que os obtidos pela aplicação do teorema de Koopmans em cálculos *ab initio*. O desvio médio de 0,8 eV das eletroafinidades calculadas pelo método HAM/3 é superior aos 0,3 eV obtidos para potenciais de ionização. Este desvio médio é também maior do que o obtido em estudos anteriores com o método HAM/3 em moléculas com eletroafinidades negativas, como pode ser observado na Tabela III.2. Este efeito pode estar relacionado ao fato da parametrização do método HAM/3 ter sido feita somente com base em moléculas com eletroafinidades negativas. Nos resultados foram observadas as mesmas tendências existentes nas eletroafinidades estimadas através do teorema de Koopmans, indicando uma consideração parcial da energia de correlação e reorganização.

O método HAM/3 também demonstrou capacidade de reproduzir satisfatoriamente o efeito de substituintes sobre a eletroafinidade de derivados da p-benzoquinona.

CAPÍTULO 4 : MOMENTOS DE DIPOLO E DISTRIBUIÇÃO DE CARGA

4.1 Introdução

Além dos autovalores, os autovetores também podem ser utilizados para a avaliação da qualidade de um método. Várias propriedades quimicamente relevantes são derivadas da distribuição eletrônica dentro da molécula. Neste capítulo serão estudadas duas destas propriedades: o momento dipolar e a distribuição de carga na molécula. Este aspecto é um dos pontos mais negligenciado nos estudos do método HAM/3, praticamente inexistindo informações ou aplicações registradas.

4.2 Distribuição de carga

A distribuição de carga sobre os átomos de uma molécula pode ser obtida por meio de uma partição da população eletrônica. O método mais difundido para realizar esta partição é a análise populacional de Mulliken [154-5].

Partindo-se da definição de elemento da matriz densidade:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \quad \text{IV.1}$$

, onde $c_{\mu i}$ é o coeficiente do orbital atômico μ no i -ésimo orbital molecular, podemos estabelecer que a densidade eletrônica sobre o orbital ϕ_μ é:

$$N_{\mu} = \sum_{\nu} P_{\nu\mu} S_{\nu\mu} \quad \text{IV.2}$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a integral de recobrimento entre μ e ν .

A densidade eletrônica total ou população eletrônica bruta em um átomo A é calculada pelo somatório das densidades eletrônicas N_{μ} sobre todos orbitais atômicos pertencentes ao átomo:

$$P_A = \sum_{\mu}^A N_{\mu} \quad \text{IV.3}$$

A carga em A, ou carga atômica bruta em A, pode ser então definida como:

$$Q_A = Z_A - P_A \quad \text{IV.4}$$

onde Z_A é o número atômico do átomo A.

A principal deficiência deste método de análise populacional é a divisão equitativa da população de recobrimento entre os orbitais envolvidos, mesmo quando a ligação apresenta grande polarização.

A análise populacional de Mulliken é dependente da base utilizada para seu o cálculo. Na Tabela IV.1 são apresentadas as cargas atômicas sobre hidrogênio e carbono obtidas em cálculos *ab initio* em diversos níveis[156] e com os métodos semi-empíricos CNDO/2[11], MNDO [3,34-5] e HAM/3. Para comparação, um conjunto de cargas atômicas experimentais obtidas com base na intensidade absoluta no infravermelho são também encontradas nesta tabela[157]. Estas cargas atômicas experimentais apresentam boa concordância com as cargas atômicas *ab initio* próximas ao limite Hartree-Fock.

	CNDO/2	MNDO	HAM/3	STO-3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	EXP
hidrogênio	HF	0,287	0,327	0,192	0,479	0,517	0,392	0,41
	H ₂ O	0,159	0,260	0,165	0,402	0,434	0,336	0,33
	NH ₃	0,082	0,145	0,147	0,321	0,332	0,263	0,27
	CH ₄	-0,018	0,056	0,066	0,153	0,165	0,118	0,06
	C ₂ H ₂	0,063	0,108	0,109	0,296	0,276	0,233	0,20
	C ₂ H ₄	0,015	0,069	0,064	0,163	0,174	0,127	0,13
	HCN	0,072	0,126	0,150	0,326	0,313	0,268	0,22
	CH ₃ F	0,000	0,071	0,065	0,164	0,155	0,107	0,06
	HCHO	-0,011	0,077	0,056	0,155	0,140	0,093	0,09
carbono	CH ₄	-0,052	-0,223	-0,263	-0,611	-0,661	-0,473	-0,26
	C ₂ H ₂	-0,063	-0,108	-0,109	-0,296	-0,276	-0,233	-0,20
	C ₂ H ₄	-0,030	-0,138	-0,127	-0,326	-0,353	-0,254	-0,26
	HCN	0,033	0,047	0,012	0,011	0,066	0,119	0,10
	CH ₃ F	0,187	0,138	-0,044	-0,036	-0,063	0,087	0,04
	HCHO	0,211	0,282	0,075	0,176	0,135	0,245	0,11

TABELA IV.1 : Cargas atômicas calculadas por métodos ab initio e semi-empíricos (e).

Cargas atômicas do CNDO/2 da referência 1, MNDO das referências 34-5, ab initio da referência 156 e experimentais da referência 157.

Entre os métodos semi-empíricos o HAM/3 é o único que consegue concordância qualitativa com as cargas atômicas experimentais e com as cargas calculadas com a base 6-31G**. Os métodos CNDO/2 e MNDO apresentam valores invertidos em alguns casos.

As cargas sobre hidrogênios calculadas pelo HAM/3 geralmente são similares as obtidas com a base STO-3G. As maiores diferenças ocorrem nas moléculas onde o átomo de hidrogênio está ligado a um átomo muito eletronegativo (ácido fluorídrico e água). Nestas situações as cargas do HAM/3 são maiores que as da base STO-3G. Também as cargas no carbono são similares as obtidas com a base STO-3G ainda com a exceção dos casos onde o carbono está ligado a flúor e oxigênio. A concordância quantitativa do HAM/3 com os resultados da base 6-31G** e com os resultados experimentais é razoável. As cargas do HAM/3 são inferiores as obtidas com a base 6-31G**, em média, por uma parcela de aproximadamente 0,09 e dos resultados experimentais por uma parcela de 0,07 e. As cargas atômicas calculadas com o HAM/3 são geralmente maiores que as obtidas com o CNDO/2 e MNDO.

4.3 Momento dipolar

O método de cálculo do momento dipolar usado no método HAM/3 segue o modelo utilizado por Pople nos métodos CNDO e INDO[11]. Neste modelo o momento de dipolo é calculado como a soma de duas contribuições:

$$\mu = \mu_{cp} + \mu_{hib}$$

A primeira contribuição, μ_{cp} , é obtida a partir da distribuição de carga sobre os núcleos dos átomos :

$$\mu_{cp} = -4,80 \sum_A Q_A \times \quad \text{IV.6}$$

onde Q_A é a carga no átomo A (em unidades atômicas), x a componente no eixo x do vetor posição do núcleo A (em angstroms) e um fator de conversão para a unidade de momento dipolar utilizada (debye).

A segunda contribuição, chamada de dipolo local ou contribuição de hibridização, decorre do deslocamento do centro de carga para fora da posição do núcleo. Este efeito é proporcional aos elementos fora da diagonal da matriz densidade dos orbitais 2s e 2p centrados sobre um mesmo núcleo. Assim esta contribuição pode ser avaliada pela expressão:

$$\mu_{hib} = 7,34 \sum_A \xi_A^{-1} P_{\mu_A \nu_A} \quad \text{IV.7}$$

onde ξ_A é o expoente do orbital centrado em A, $P_{\mu_A \nu_A}$ o elemento da matriz densidade e um fator de conversão para a unidade de momento dipolar. Esta contribuição é importante para moléculas com pares isolados.

4.4 Momentos dipolares pelo método HAM/3

Podemos agora verificar quais os resultados da aplicação do modelo para o cálculo de momento dipolar estabelecido na seção anterior no método HAM/3. Na Tabela IV.2 estão sumarizados os momentos di-

polares calculados para um conjunto de 61 moléculas pelos métodos HAM/3 e MNDO. Os momentos calculados pelo HAM/3 foram obtidos com geometrias experimentais. Neste universo foi observado um desvio médio absoluto dos valores experimentais de 1,07 D com um desvio, para um grau de confiança de 95%, de 0,66 D. Para o MNDO este valor é de $0,35 \pm 0,34$ D. Estes resultados estão representados graficamente na Figura IV.1. Por esta representação gráfica fica claramente evidenciado que o método HAM/3 tem uma tendência de superestimar sistematicamente os resultados experimentais.

O comportamento qualitativo do HAM/3 pode ser avaliado tomando-se como base duas séries de moléculas existentes no conjunto estudado: a dos derivados fluorados do metano e derivados metilados da amônia. Na série dos derivados fluorados do metano os resultados experimentais indicam que o momento dipolar do difluoro-metano é maior que o do fluoro-metano, enquanto o trifluoro-metano apresenta o menor momento dipolar da série. Conforme pode ser observado na Tabela IV.2, o método HAM/3 descreve este comportamento corretamente. A série dos derivados metilados da amônia apresenta experimentalmente um decréscimo do momento dipolar com o aumento do número de grupos metila substituintes. Nesta série, o HAM/3 indica um menor momento dipolar da metil-amina com relação a amônia mas, a partir desta, mostra um crescimento do momento dipolar. Estes resultados indicam que o método HAM/3 deve ser utilizado cuidadosamente também na descrição do comportamento qualitativo do momento dipolar.

O momento dipolar é também dependente da base utilizada para seu cálculo. Na Tabela IV.3 os momentos dipolares calculados com diferentes bases e com os métodos semi-empíricos CNDO/2, MNDO e HAM/3 são

MOLÉCULA	EXP	HAM/3	DESVIO	MNDO	DESVIO
propano	0,08	0,05	-0,03	0,00	-0,08
propeno	0,35	0,55	0,20	0,04	-0,31
ciclo-pentadieno	0,42	1,08	0,66	0,18	-0,24
tolueno	0,37	0,72	0,35	0,06	-0,31
amônia	1,45	2,59	1,14	1,76	0,31
metil-amina	1,33	2,44	1,11	1,48	0,15
dimetil-amina	1,03	2,48	1,45	1,11	0,08
trimetil-amina	0,61	2,58	1,97	0,75	0,14
propinonitrila	3,60	4,19	0,59	3,21	-0,39
acrilonitrila	3,89	3,97	0,08	2,97	-0,92
acetolisonitrila	3,83	6,03	2,20	2,17	-1,66
metilimina	1,50	2,89	1,49	1,25	-0,25
acetonitrila	3,97	4,75	0,78	2,63	-1,34
pirrol	1,84	2,26	0,42	1,81	-0,03
piridina	2,15	3,34	1,19	1,97	-0,17
anilina	1,49	1,94	0,45	1,48	-0,01
ácido clausídrico	2,99	3,28	0,29	2,51	-0,48
ozônio	0,53	1,00	0,47	1,18	0,65
água	1,85	3,09	1,24	1,78	-0,07
monóxido de carbono	0,11	0,84	0,73	0,19	0,08
metanal	2,34	4,28	1,94	2,16	-0,18
ácido metanóico	1,52	2,22	0,70	1,49	-0,03
ceteno	1,43	2,50	1,07	1,04	-0,39
epoxi-etano	1,88	4,31	2,43	1,92	0,04
etanal	2,69	4,67	1,98	2,38	-0,31
metanoato de metila	1,77	2,60	0,83	1,63	-0,14
ácido etanóico	1,75	2,37	0,62	1,68	-0,07
metanol	1,69	3,58	1,89	1,48	-0,21
etanol	1,70	3,60	1,90	1,40	-0,30
propanona	2,90	5,00	2,10	2,51	-0,39
metoxi-metano	1,30	3,63	2,33	1,26	-0,04
furano	0,66	1,27	0,61	0,42	-0,42
fenol	1,40	2,42	1,02	1,67	0,27
óxido nitroso	0,17	0,07	-0,10	0,76	0,59
trans-ácido nitroso	1,86	2,98	1,12	2,27	0,41
ácido nítrico	2,16	2,77	0,61	2,78	0,62
formamida	3,71	5,93	2,22	3,09	-0,62
ácido fluorídrico	1,83	2,84	1,01	1,99	0,16
fluoro-metano	1,82	3,70	1,88	1,76	-0,06
difluoro-metano	1,96	3,90	1,94	2,21	0,25
trifluoro-metano	1,64	3,12	1,48	2,23	0,59
fluoro-etino	0,75	1,67	0,92	1,57	0,82
fluoro-eteno	1,43	2,64	1,21	1,70	0,27
1,1-difluoro-eteno	1,37	2,69	1,32	2,03	0,66
trifluoro-eteno	1,30	2,83	1,53	1,82	0,52
fluoro-etano	1,96	3,63	1,67	1,87	-0,09
1,1-difluoro-etano	2,30	3,86	1,56	2,50	0,20
1,1,1-trifluoro-etano	2,35	3,65	1,30	2,87	0,52
fluoro-benzeno	1,66	2,48	0,82	1,96	0,30
difluoreto de oxigênio	0,30	0,40	0,10	0,33	0,03
difluoreto de carbonila	0,95	1,53	0,58	0,81	-0,14
ácido hipofluoroso	2,23	2,72	0,49	1,81	-0,42

fluoreto de metanoíla	2,02	3,55	1,53	2,50	0,48
fluoreto de etanoíla	2,96	4,02	1,06	2,96	0,00
hipofluorito de trifluoro-metil	0,33	0,57	0,24	0,09	-0,24
hexafluoro-propanona	0,65	0,90	0,25	0,66	0,01
cis-difluoro-diazina	0,16	1,66	1,50	0,02	-0,14
trifluoro-amina	0,24	1,47	1,23	0,20	-0,04
cianeto de flúor	1,68	1,35	-0,33	0,89	-0,79
trifluoro-acetonitrila	1,26	0,10	-1,16	0,35	-0,91
fluoreto de nitrosila	1,81	1,84	0,03	0,60	-1,21
Desvio médio absoluto			1,07		0,35

TABELA IV.2 : Momentos de dipolo calculados com os métodos semi-empíricos HAM/3 e MNDO (debye).

Momentos dipolares experimentais da ref. 158, exceto para o diazometano(ref. 159);ácido nitroso(ref. 160);trifluoro-eteno(ref. 161);difluoreto de carbonila,hexafluoro propanona e cis-difluorodiazina(ref. 162);ácido hipofluoroso(ref. 163);hipofluorito de trifluoro-metil(ref. 164) e trifluoro-acetonitrila(ref. 165).

Momentos dipolares do MNDO das ref. 34 e 35.

comparados. Podemos notar que o desvio médio absoluto do HAM/3 é cerca de três a cinco vezes maior que no CNDO/2 e MNDO, e de duas a cinco vezes maior que os desvios médios nos resultados *ab initio*.

A distribuição de carga e os momentos dipolares calculados pelo HAM/3 indicam que suas autofunções são mais polarizadas que as autofunções do CNDO/2 e MNDO. Como consequência, no modelo de cálculo de momento dipolar utilizado, as duas contribuições ao momento dipolar são maiores no HAM/3 que nos outros métodos semi-empíricos resultando em momentos dipolares calculados muito levados. No entanto as grandes cargas atômicas obtidas nos cálculos *ab initio* demonstram não ser incompatíveis com momentos dipolares calculados em boa concordância com os resultados experimentais. Este fato abre a possibilidade de que a superestimação dos momentos dipolares não se deva a uma deficiência do método HAM/3 mas de uma inadequação do método de cálculo desta propriedade.

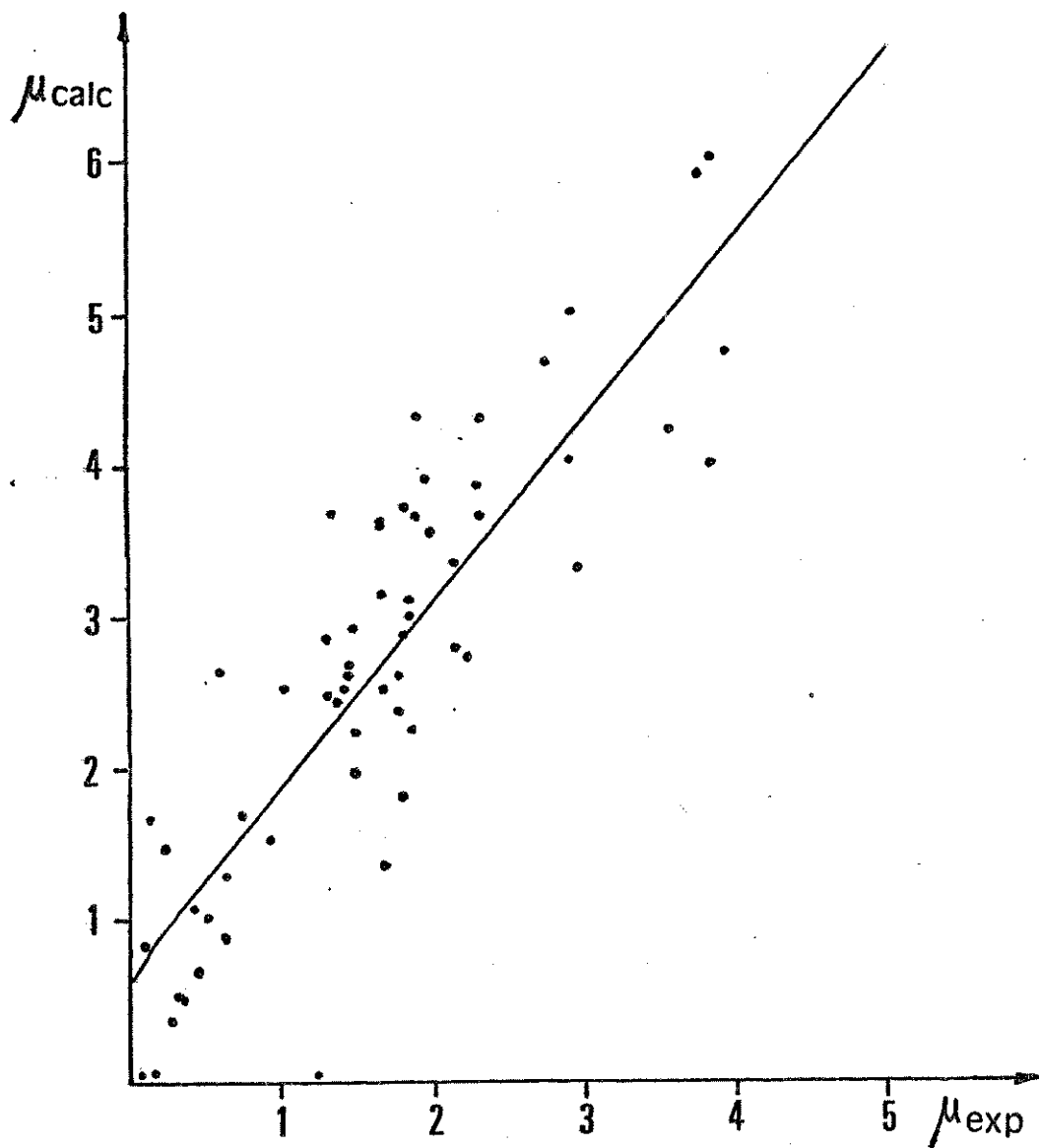


FIGURA IV.1 , Momentos de dipolo calculados com o método HAM/3(D).

MOLÉCULA	EXP	CNDO/2	MNDO	HAM/3	STO-3G	3-21G	4-31G	6-31G*	6-31G**
HF	1,83	1,85	1,99	2,84	1,25	2,17	2,29	1,97	1,96
H ₂ O	1,85	2,10	1,78	3,09	1,71	2,39	2,48	2,20	2,16
NH ₃	1,45	1,97	1,76	2,59	1,87	1,75	1,41	1,92	1,86
HCN	2,99	2,48	2,51	3,28	2,45	3,04	3,21	3,21	3,21
CH ₃ F	1,82	1,66	1,76	3,70	1,15	2,34	2,63	1,99	1,98
CH ₃ OH	1,69	1,94	1,48	3,58	1,48	2,15	2,36	1,87	1,84
CH ₃ NH ₂	1,33	1,86	1,48	2,44	1,62	1,44	1,25	1,62	1,58
CH ₃ CN	3,97	3,05	2,63	4,75	3,10	3,88	4,09	4,04	4,07
HCHO	2,34	1,98	2,16	4,28	1,54	2,66	3,02	2,67	2,66
HCOOH	1,52	0,87	1,49	2,22	0,63	1,40	1,60	1,60	1,61
CHF ₃	1,64	1,66	2,23	3,12	1,13	2,12	2,33	1,87	---
Desvio médio absoluto		0,38	0,23	1,22	0,54	0,30	0,41	0,23	0,21

TABELA IV.3 : Momentos de dipolo calculados por métodos ab initio e semi-empíricos(debye).

Momentos dipolares do CNDO/2 da referência 1, MNDO das referências 34 e 35, ab initio referência 156 e experimentais vide Tabela IV.2.

4.5 Conclusões

A distribuição de carga sobre os átomos calculada com as autofunções do método HAM/3 apresenta concordância qualitativa com cálculos *ab initio* próximos ao limite Hartree-Fock e cargas experimentais derivadas de determinação de intensidades absolutas no infravermelho. As cargas atômicas calculadas pelo HAM/3 são geralmente menores que as obtidas em cálculos *ab initio* com bases extendidas, mas maiores que as dos métodos CNDO/2 e MNDO.

Por outro lado momentos dipolares calculados pelo HAM/3 apresentam uma clara tendência de superestimar os valores experimentais. Os desvios médios observados são várias vezes maiores que nos demais métodos sem-empíricos.

Estes fatos indicam que as autofunções do HAM/3 são mais polarizadas que as autofunções do CNDO/2 e MNDO. Como consequência desta característica resultam as maiores cargas atômicas em relação ao CNDO/2 e MNDO, bem como as contribuições excessivamente grandes ao momento dipolar responsáveis pela superestimação desta propriedade.

CONCLUSÃO

Avaliando o comportamento do método HAM/3 no conjunto de propriedades moleculares estudadas podemos verificar que o desempenho do método é dependente do processo de parametrização. Isto se evidencia claramente no fato dos cálculos de potenciais de ionização e eletroafinidades, propriedades para as quais o método HAM/3 apresenta melhor desempenho, são justamente as propriedades utilizadas na sua parametrização. No caso de eletroafinidades os piores resultados do HAM/3 no estudo de moléculas com eletroafinidades positivas com relação as de eletroafinidades negativas pode ser reflexo da utilização de somente moléculas do segundo tipo na parametrização.

A completa incorporação da energia de correlação é um condição indispensável ao cálculo teórico de entalpias de formação. O método HAM/3 mostrou-se capaz de incorporar uma grande fração da energia de correlação a sua expressão de energia, mas ainda em uma escala insuficiente para a sua utilização no cálculo de entalpias de formação. Mais que uma deficiência do modelo teórico este fato está relacionado a não inclusão desta propriedade na parametrização do método. Como a energia de correlação não pode ser parametrizada adequadamente a partir de propriedades como eletroafinidades e potenciais de ionização parece ser absolutamente necessário a utilização desta propriedade no processo de parametrização.

No caso das propriedades dependentes da matriz de densidade existe uma contradição entre distribuições de carga em boa concordância com os resultados *ab initio* do método Hartree-Fock e uma grande

superestimação dos momentos dipolares. Esta contradição parece decorrer de uma inadequação do esquema de cálculo do momento dipolar.

O desempenho apresentado pelo método HAM/3 no cálculo das propriedades moleculares estudadas limita aos cálculos de potenciais de ionização e eletroafinidades os casos em que sua utilização é vantajosa sobre os demais métodos semi-empíricos existentes.

APÊNDICE

Neste apêndice é apresentada a transformação da expressão da energia total molecular da teoria de Hartree-Fock que origina o modelo HAM e o modo pelo qual este modelo é convertido no método semi-empírico HAM/3. Este desenvolvimento está baseado na dedução apresentada por Asbrink e Lindholm nas referências 15 e 17.

Transformação da expressão de energia Hartree-Fock.

A expressão da energia total molecular na teoria de Hartree-Fock, utilizando-se a representação dos orbitais moleculares por uma combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), é [1]:

$$E = -1/2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\zeta \quad \text{Ap.1}$$

$$- \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \sum_B Z_B r_B^{-1} d\zeta \quad \text{Ap.2}$$

$$+ 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2 (\mu\nu|\lambda\sigma)] \quad \text{Ap.3}$$

$$+ \sum_{A>B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad \text{Ap.4}$$

onde $P_{\mu\nu}$ são os elementos da matriz densidade, ϕ_{μ} são os orbitais atômicos, Z_A a carga nuclear do átomo A e R_{AB} a distância internuclear entre os átomos A e B.

No modelo HAM esta expressão é transformada por meio da aproximação de Mulliken[14] e da propriedade de indempotência das matrizes densidade.

Aplicando-se a aproximação de Mulliken na integral presente no termo de energia cinética (equação Ap.1), considerando-se μ em A e ν em B, tem-se:

$$\int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\zeta = 1/2 S_{\mu\nu} [\int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\mu} d\zeta + \int \phi_{\nu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\zeta] + \beta_{\text{cin}}^{\mu\nu}(\mu, \nu, R_{AB}) \quad \text{Ap.5}$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a integral de recobrimento entre os orbitais atômicos μ e ν , e $\beta_{\text{cin}}^{\mu\nu}$ é uma função desconhecida dependente de μ , ν e da distância internuclear R_{AB} . Utilizando-se esta transformação na equação Ap.1 tem-se:

$$(\text{Ap.1}) = -1/2 \sum_{\mu} N_{\mu} \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\mu} d\zeta - 1/2 \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \beta_{\text{cin}}^{\mu\nu} \quad \text{Ap.6}$$

onde N_{μ} é a densidade eletrônica no orbital atômico μ .

Utilizando-se a mesma aproximação para o termo de atração núcleo-elétron (equação Ap.2) obtém-se os seguintes termos:

$$\int \phi_{\mu_A}^* \phi_{\nu_B} Z_A r_A^{-1} d\zeta = 1/2 S_{\mu_A \nu_B} [\int \phi_{\mu_A}^2 Z_A r_A^{-1} d\zeta + \int \phi_{\nu_B}^2 Z_A r_A^{-1} d\zeta + Z_A \beta_{\text{en}}(\mu, \nu, R_{AB})] \quad \text{Ap.7}$$

para o caso em que um dos orbitais atômicos pertença ao átomo A, e

$$\int \phi_{\mu_A}^* \phi_{\nu_B} Z_B r_B^{-1} d\zeta = 1/2 S_{\mu_A \nu_B} [\int \phi_{\mu_A}^2 Z_B r_B^{-1} d\zeta + \int \phi_{\nu_B}^2 Z_B r_B^{-1} d\zeta + Z_B \beta_{\text{enn}}(\mu, \nu, R_{AB}, R_{AC}, R_{BC})] \quad \text{Ap.8}$$

para o caso em que nenhum dos orbitais pertença ao átomo C. Substituindo estas relações na equação Ap.2, e após um rearranjo conveniente dos termos, obtém-se a igualdade:

$$(Ap.2) = - \sum_{\mu} N_{\mu A} Z_A \int \phi_{\mu} r_A^{-1} d\zeta \quad Ap.9$$

$$- \sum_{\mu} N_{\mu A} \sum_{B \neq A} Z_B V_{AB} \quad Ap.10$$

$$- \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} [Z_A^{\beta_{en}} + \sum_{C \neq A} Z_C^{\beta_{enn}}] \quad Ap.11$$

onde V_{AB} representa a atração de uma carga positiva em B e um elétron em A.

A transformação da equação Ap.3, que representa a repulsão intereletrônica, é mais complicada e envolve a adição de dois novos termos formalmente nulos.

O primeiro termo é derivado da definição de densidade eletrônica em μ , N_{μ} :

$$N_{\mu} N_{\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} S_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma} S_{\nu\sigma} \quad Ap.12$$

após a troca dos índices ν e λ no último termo, pode-se obter a seguinte relação:

$$0 = 1/2 \sum_{\mu\nu} N_{\mu} N_{\nu} (\mu\mu|\nu\nu) - 1/2 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad Ap.13$$

O segundo termo é derivado da propriedade de idempotencia das matrizes densidade:

$$2 P_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} P_{\sigma\nu} \quad \text{Ap.14}$$

que, utilizada na definição de densidade eletrônica em , resulta em:

$$2 N_{\mu} = 2 \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\nu} = \sum_{\nu\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} P_{\sigma\nu} S_{\nu\mu} \quad \text{Ap.15}$$

após a troca dos índices ν e λ no último termo, resulta finalmente na expressão:

$$0 = 1/2 \sum_{\mu} N_{\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + 1/4 \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\sigma\lambda} S_{\lambda\mu} S_{\nu\sigma} (\mu\mu|\mu\mu) \quad \text{Ap.16}$$

Somando-se as equações Ap.13 e Ap.16 a equação Ap.3, e reorganizando-as convenientemente, tem-se:

$$(\text{Ap.3}) = 1/2 \sum_{\mu\nu} N_{\mu} N_{\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad \text{Ap.17}$$

$$- 1/2 \sum_{\mu} N_{\mu} (\mu\mu|\mu\mu) \quad \text{Ap.18}$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [1/2 (\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/4 (\mu\sigma|\lambda\nu) + 1/4 S_{\sigma\mu} S_{\nu\lambda} (\mu\mu|\mu\mu) - 1/2 S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda)] \quad \text{Ap.19}$$

Como a maior parte da energia de correlação é devida ao desprezo da repulsão entre elétrons com spin opostos considera-se geral-

mente que a energia de correlação é aditiva em pares. Esta suposição é a base do método de correlação de pares[16]. Por este método a energia de correlação pode ser representada pela equação:

$$E_{\text{corr}} = 1/2 \sum_A \left[\sum_{\mu}^A N_{\mu} (N_{\mu} - 1) \epsilon_{\mu\mu}^{\text{corr}} + \sum_{\mu \neq \nu}^A \sum_{\nu}^A N_{\mu} N_{\nu} \epsilon_{\nu\mu}^{\text{corr}} \right] \quad \text{Ap.20}$$

Considerando esta forma para a energia de correlação é possível incorporá-la as equações Ap.18 e Ap.19. Empregando a seguinte notação:

$$\gamma_{\mu\nu} = (\nu\nu|\mu\mu) + \epsilon_{\mu\nu}^{\text{corr}} \quad \text{Ap.21}$$

com μ e ν em A, e fazendo-se a aproximação que todas as repulsões eletrônicas entre A e B são iguais, tem-se:

$$\gamma_{AB} = (\nu\nu|\mu\mu) \quad \text{Ap.22}$$

onde μ pertence a A e ν a B.

Considerando-se a introdução da energia de correlação a equação Ap.3 toma a forma:

$$(\text{Ap.3}) = 1/2 \sum_A \sum_{\mu}^A N_{\mu} [(N_{\mu} - 1) \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^A N_{\nu} \gamma_{\nu\mu}] \quad \text{Ap.23}$$

$$+ 1/2 \sum_A \sum_{\mu}^A \sum_B \sum_{\nu}^B \frac{N_{\mu}}{N_{\mu}} N_{\nu} \gamma \quad \text{Ap.24}$$

+ Ap.19

Finalmente, após um novo rearranjo das equações, a expressão da energia total Hartree-Fock pode ser reescrita como:

$$E = - \sum_A \sum_{\mu}^A N_{\mu} [1/2 \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\mu} d\zeta \quad \text{Ap.25}$$

$$+ Z_A \int \phi_{\mu}^2 r_A^{-1} d\zeta - 1/2 (N_{\mu}-1) \gamma_{\mu\mu} - 1/2 \sum_{v \neq \mu}^A N_v \gamma_{v\mu}] \quad \text{Ap.26}$$

$$+ \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} [1/2 \beta_{\text{cin}}^{\mu\nu} + Z_A \beta_{\text{en}} + \sum_C Z_C \beta_{\text{enn}}] \quad \text{Ap.27}$$

$$+ \sum_{A>B} (Z_A - \sum_{\mu}^A N_{\mu}) (Z_B - \sum_{\nu}^B N_{\nu}) \gamma_{AB} \quad \text{Ap.28}$$

$$+ \sum_{A \neq B} [1/2 Z_A Z_B (R_{AB} - \gamma_{AB}) - Z_A \sum_{\nu}^B N_{\nu} (V_{AB} - \gamma_{AB})] \quad \text{Ap.29}$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [1/2 (\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/4 (\mu\sigma|\lambda\nu) + 1/4 S_{\sigma\mu} S_{\nu\lambda} (\mu\mu|\mu\mu) - 1/2 S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda)] \quad \text{Ap.19}$$

Esta expressão de energia, que representa a fusão dos termos da transformação da energia de Hartree-Fock através da aproximação de Mulliken com a energia de correlação, é a base do modelo HAM. Nesta expressão alguns termos derivados da transformação da equação Ap.2 para dois orbitais atômicos pertencentes a um mesmo átomo foram desprezados. As consequências deste procedimento serão discutidas posteriormente.

Expressão de energia para moléculas e parametrização do método HAM/3.

Estabelecidas as bases do modelo HAM, podemos agora apresentar a maneira pela qual este modelo é convertido no método semi-empírico HAM/3 e descrever os parâmetros utilizados neste método.

A energia total de uma molécula no modelo HAM é dada pelas equações Ap.25 a Ap.29 e Ap.19. os dois primeiros termos, que representam a energia de um centro na molécula, podem ser modificados introduzindo-se o conceito de blindagem s_μ . Assim:

$$Z_A \int \phi_\mu^2 r_A^{-1} d\zeta - 1/2 (N_\mu - 1) \gamma_{\mu\mu} - 1/2 \sum_{v \neq \mu} N_v \gamma_{\mu v} = (Z_A - s_\mu) \int \phi_\mu^2 r_A^{-1} d\zeta \quad \text{Ap.30}$$

ou

$$2 s_\mu \int \phi_\mu^2 r_A^{-1} d\zeta = (N_\mu - 1) \gamma_{\mu\mu} + \sum_{v \neq \mu}^A N_v \gamma_{\mu v} \quad \text{Ap.31}$$

resultando em:

$$(\text{Ap.25}) + (\text{Ap.26}) = - \sum_{\mu} N_{\mu} \int \phi_{\mu} \cdot [1/2 \nabla^2 + (Z_A - s_{\mu})/r_A] \phi_{\mu} d\zeta \quad \text{Ap.32}$$

-Pode ser demonstrado que os orbitais ϕ_μ , presentes na integral da equação Ap.32, são autofunções da equação:

$$[1/2 \nabla^2 + (Z_A - s_{\mu})/r_A] \phi_{\mu} = E \phi_{\mu} \quad \text{Ap.33}$$

que é a equação de Schroedinger de um átomo hidrogenóide de carga nuclear $Z_A - s_\mu$. Então o orbital ϕ_μ é uma autofunção hidrogenóide com expoente:

$$\xi_\mu = (Z_A - s_\mu) / n_\mu \quad \text{Ap.34}$$

onde n_μ é o número quântico principal. Os autovalores destas autofunções são:

$$E = -1/2 \xi_\mu^2 \quad \text{Ap.35}$$

que substituídos na equação Ap.32 resultam em:

$$(\text{Ap.32}) = -1/2 \sum_\mu N_\mu \xi_\mu^2 \quad \text{Ap.36}$$

Podemos agora discutir como a blindagem s_μ é tratada no método HAM/3. Utilizando-se o conceito de eficiência de blindagem $\sigma_{\mu\nu}$ ou de constante de blindagem, na denominação empregada por Slater[7-8], temos que:

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\gamma_{\mu\nu}}{2 \int \phi_\mu^2 r_A^{-1} d\zeta} = \frac{(v\nu | \mu\mu) + \epsilon_{\nu\mu}}{2 \int \phi_\mu^2 r_A^{-1} d\zeta} \quad \text{Ap.37}$$

Podemos mostrar, a partir da equação Ap.31, que:

$$s_\mu = (N_\mu - 1) \sigma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^A N_\nu \sigma_{\nu\mu} \quad \text{Ap.38}$$

Esta é a expressão empregada no método HAM/3 para a determinação da blindagem[4].

O cálculo da blindagem s exige que sejam conhecidas as eficiências de blindagem $\sigma_{\mu\nu}$. A avaliação das eficiências de blindagem deve ter como base a equação Ap.37. O denominador desta equação, para um orbital hidrogenóico, é igual a $2\xi_{\mu}/n_{\mu}$, onde ξ_{μ} é o expoente do orbital do elétron blindado. O primeiro termo do numerador, a integral $(\nu\nu | \mu\mu)$, pode ser calculada para orbitais hidrogenóides[166]. O seu valor é praticamente constante o que permite que a sua aproximação por uma constante denominada $a_{\nu\mu}$. O segundo termo do numerador, $\epsilon_{\text{corr}}^{\mu\nu}$, foi tabulado para diversos átomos[167-8] e seu comportamento pode ser aproximadamente descrito pela expressão:

$$\epsilon_{\nu\mu}^{\text{corr}} = -(b_{\mu\nu} + c_{\mu\nu}Z_A)/\xi_{\mu} \quad \text{Ap.39}$$

onde b e c são constantes e ξ_{μ} o expoente do orbital do elétron blindado. Portanto uma expressão adequada para o cálculo aproximado da eficiência de blindagem é:

$$\sigma_{\nu\mu} = a_{\nu\mu} - (b_{\nu\mu} + c_{\nu\mu}Z_A)\xi_{\mu} \quad \text{Ap.40}$$

Idêntica a expressão empírica utilizada na parametrização do HAM/3.

No método HAM/3 as constantes a, b e c foram parametrizadas a partir de dados de espectroscopia atômica de 311 configurações dos átomos da série do hidrogênio ao neônio. O erro médio na energia calculada destas configurações, utilizando-se o conjunto final de parâmetros, foi de 0,16 eV[4].

Os termos de energia de um centro na teoria de correlação de pares constituem a principal contribuição a energia de correlação. Sinuglu e Pamuk[16] mostraram que estas contribuições representam cerca de 88% da energia de correlação no eteno e aproximadamente 81% no naftaleno e benzeno. Segundo o método anteriormente descrito esta parcela da energia de correlação seria considerada através das eficiências de blindagem.

O termo de energia representado pela equação Ap.27 é proporcional a $P_{\mu\nu}$, portanto relacionado com a ligação química. O somatório de funções pode ser substituído por uma única função de μ, ν e R . Esta simplificação implica na desconsideração do termo de três centros na equação Ap.27. Desta forma:

$$(Ap.27) = - \sum P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} \quad Ap.41$$

A forma da função contudo permanece desconhecida. Estudos *ab initio* da aproximação de Mulliken[169] indicam que esta aproximação é pouco satisfatória para a energia cinética mas razoável para a energia potencial. Desta forma a contribuição da energia cinética é a predominante na equação Ap.27.

No método HAM/3 este termo tem a forma:

$$(Ap.27) = -1/2 P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} (\xi_{\mu}^2 + \xi_{\nu}^2) (f_{\mu\nu} - 1) \quad Ap.42$$

onde $f_{\mu\nu}$ é um parâmetro molecular. A inclusão de $S_{\mu\nu}$ como um parâmetro da função $\beta_{\mu\nu}$, que posteriormente mostrou-se equivocada, foi considerado pelos autores como o fator responsável pela dificuldade na parametrização deste termo[171].

A equação Ap.28, que descreve a repulsão elétron-elétron, pode ser escrita na forma:

$$(Ap.28) = \sum_{A>B} Q_A Q_B \gamma_{AB} \quad Ap.43$$

Conforme a equação Ap.21, $\gamma_{\mu\nu}$ é a soma da integral $(\mu\mu|\nu\nu)$ e da energia de correlação de dois centros. Devido as evidências que o termo de energia de correlação é significativo, esta função é representada no método HAM/3 pela fórmula empírica de Ohno-Klopman:

$$\gamma_{AB} = -14,399 [R_{AB}^2 - (\rho_A + \rho_B)^2]^{1/2} \quad (eV) \quad Ap.44$$

onde a distância internuclear é medida em angstroms e os valores de determinados no MINDO/1[170].

A equação Ap.29 é a soma da repulsão internuclear e da atração núcleo-elétron. Neste termo a função V também é parametrizada empiricamente através da expressão:

$$(V_{AB} - \gamma_{AB}) = \gamma_{AB} \cdot a \cdot \exp(-b \cdot R_{AB}) \quad Ap.45$$

onde a e b são parâmetros dependentes do átomo.

Por fim, o último termo (equação Ap.19) da expressão de energia do modelo HAM não é considerada no método HAM/3. Conforme Asbrink e Lindholm[15,17], este termo é geralmente pequeno mas pode ser significativo em alguns casos.

Outra característica que deve ser enfatizada diz respeito a desconsideração, no método HAM/3, das interações monopolo-dipolo. Isto

decorre do fato de terem sido negligenciados na transformação da equação Ap.2 os termos envolvendo orbitais pertencentes a um mesmo átomo. Estes termos são importantes em moléculas que contem pares isolados.

Autovalores no modelo HAM : Potenciais de ionização e eletroafinidades.

Conforme o desenvolvimento apresentado na primeira parte deste apêndice, a energia total do modelo HAM e da teoria de Hartree-Fock são idênticos por se diferenciarem somente por dois termos formalmente nulos. Podemos então escrever a expressão de energia do modelo HAM como:

$$E^{\text{HAM}} = E^{\text{HF}} + \text{Ap.13} + \text{Ap.16} \quad \text{Ap.46}$$

Davidson[171] demonstrou que um hamiltoniano particionado de diferentes maneiras tem diferentes autovalores, ainda que a energia total seja idêntica.

Pode ser demonstrado[15] que os elementos da matriz de Fock F do modelo HAM, obtidos através da equação Ap.46 pela relação

$F_{\mu\nu} = \delta E / \delta P_{\mu\nu}$, tem a forma:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^{\text{HF}} - 1/4 S_{\mu\nu} [(\mu\mu|\mu\mu) + (\nu\nu|\nu\nu)] + 1/8 \sum_{\lambda\sigma} S_{\nu\lambda} P_{\lambda\sigma} S_{\sigma\mu} [(\mu\mu|\mu\mu) + (\nu\nu|\nu\nu) + (\lambda\lambda|\lambda\lambda) + (\sigma\sigma|\sigma\sigma)] \quad \text{Ap.47}$$

onde $F_{\mu\nu}^{HF}$ é o elemento da matriz de Fock na teoria de Hartree-Fock. Considerando a propriedade de ortonormalidade dos orbitais canônico de Hartree-Fock, pode-se obter a expressão para os autovalores do modelo HAM:

$$F_{\mu\mu} = \epsilon_{\mu} = \epsilon_{\mu}^{HF} - 1/2 (\mu\mu|\mu\mu) + 1/2 P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) \quad \text{Ap.48}$$

Utilizando-se o índice i para orbitais ocupados e a para orbitais desocupados obtém-se, a partir da equação Ap.48, que:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^{HF} + 1/2 (i i | i i) = \epsilon_i^{HF} + 1/2 J_{ii} \quad \text{Ap.49}$$

$$\epsilon_a = \epsilon_a^{HF} - 1/2 (a a | a a) = \epsilon_a^{HF} - 1/2 J_{aa} \quad \text{Ap.50}$$

Através da aproximação de orbitais atômicos congelados as seguintes relações seriam obtidas para os potenciais de ionização e eletroafinidades[172]:

$$PI_i = -\epsilon_i^{HF} = -\epsilon_i + 1/2 J_{ii} \quad \text{Ap.51}$$

$$EA_a = -\epsilon_a^{HF} = -\epsilon_a - 1/2 J_{aa} \quad \text{Ap.52}$$

Fica evidenciado por estas relações que o teorema de Koopman não pode ser utilizado para o cálculo destas propriedades devido a características dos autovalores do modelo HAM. Entretanto, se definirmos um estado de transição onde 0,5 elétron é retirado de i ou adicionado à a, os potenciais de ionização ou eletroafinidade podem ser obtidos diretamente:

$$PI_i = - {}^t\epsilon_i \quad \text{Ap.53}$$

$$EA_a = - {}^t\epsilon_a \quad \text{Ap.54}$$

Computacionalmente este procedimento necessita de um cálculo autoconsistente para cada potencial de ionização ou eletroafinidade. Se considerarmos um outro estado de transição, definido pela retirada de uma densidade de carga equivalente a $0,5/M$ dos M orbitais de valência obteremos a seguinte relação para os potenciais de ionização:

$$PI_i = - {}^td\epsilon_i + 1/2M \sum_j (J_{ii} - J_{ij}) + 1/4M \sum_{j \neq i} K_{ij} \quad \text{Ap.55}$$

Como $J_{ii} \approx J_{ij}$ e K_{ij} é pequeno os autovalores deste estado de transição são uma boa aproximação dos potenciais de ionização da molécula. Este procedimento, denominado de ionização difusa, permite a obtenção de todos potenciais de ionização em um único cálculo autoconsistente. Estudos numéricos deste procedimento, realizados por Chon [173], indicam que o erro introduzido é da ordem de 0,3 eV.

Um procedimento semelhante pode ser utilizado para o cálculo de eletroafinidades, definindo-se um estado de transição onde uma densidade de carga de $0,5/M$ elétron é adicionada sobre os orbitais de valência. Neste caso temos:

$$EA_a = - {}^td\epsilon_a - 1/2M \sum_j (J_{aa} - J_{aj}) - 1/4M \sum_{j \neq a} K_{aj} \quad \text{Ap.56}$$

onde os mesmos argumentos utilizados para potenciais de ionização são aplicáveis.

Estes procedimentos são normalmente utilizados para o cálculo destas propriedades no programa HAM/3.

REFERÊNCIAS

- 1 J. A. Pople e D. L. Beveridge, "Approximate molecular orbital theory.", McGraw-Hill, Nova Iorque, 1970.
- 2 J. Del Bene e H. H. Jaffé, J. Chem. Phys., 48, 1807 (1968).
- 3 M. J. S. Dewar e W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4899 (1977).
- 4 L. Asbrink, E. Lindholm e C. Fridh, Chem. Phys. Lett., 52, 63 (1977).
- 5 L. Asbrink, E. Lindholm e C. Fridh, Chem. Phys. Lett., 52, 69 (1977).
- 6 L. Asbrink, E. Lindholm e C. Fridh, Chem. Phys. Lett., 52, 72 (1977).
- 7 J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930).
- 8 J. C. Slater, "Quantum theory of atomic structure", vol. 1, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1960.
- 9 C. Fridh, L. Asbrink e E. Lindholm, Chem. Phys. Lett., 15, 282 (1972).
- 10 L. Asbrink, C. Fridh e E. Lindholm, in : C. Sandorfy, P. Ausloos e M. B. Robin (eds.), "Chemical spectroscopy and photochemistry in the vacuum ultraviolet.", Reidel, Dordrech, 1974.
- 11 S. de Bruijn, Chem. Phys. Lett., 52, 76 (1977).
- 12 S. de Bruijn, Theor. Chim. Acta, 50, 313 (1979).
- 13 D. P. Chong, Theor. Chim. Acta., 51, 55 (1979).
- 14 R. S. Mulliken, J. Chim. Phys., 46, 497 (1949).
- 15 L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm, S. de Bruijn e D. P. Chong, Phys. Scrip., 22, 475 (1980).
- 16 O. Sinanoglu e H. O. Pamuk, J. Am. Chem. Soc., 95, 5435 (1973).
- 17 E. Lindholm e L. Asbrink, "Molecular orbital and their energies, studied by the semiempirical HAM method.", Springer-Verlag, Berlin, 1985.

- 18 L. Asbrink, C. Fridh e E. Lindholm, QCPE, 12, 393 (1980).
- 19 M. J. S. Dewar e R. C. Dougherty, "Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares en Química Orgánica", Reverté, Barcelona, 1980. pg. 67-8.
- 20 D. Cremer, J. Comp. Chem., 3, 165 (1982).
- 21 K. B. Wiberg, J. Comp. Chem., 5, 197 (1984).
- 22 M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy e J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985).
- 23 L. Asbrink, C. Fridh, E. Lindholm e G. Ahlgren, Chem. Phys., 33, 195 (1978).
- 24 G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules.", D. van Nostrand, Nova Iorque, 1945. pg. 501-30.
- 25 G. A. Segal, "Semiempirical methods of electronic structure calculation. Part B: Applications.", Plenum Press, Nova Iorque, 1977.
- 26 H. A. Bethe e E. E. Salpeter, "Quantum mechanics of one- and two-electron atoms.", Plenum/Rosetta, Nova Iorque, 1977. pg. 166-7
- 27 E. Clementi, J. Chem. Phys., 38, 2248 (1963).
- 28 H. Hartmann e E. Clementi, Phys. Rev. A, 133, 1295 (1964).
- 29 M. J. S. Dewar e G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc., 99, 1685 (1977).
- 30 B. Silvi, P. Labarbe e J. P. Perchard, Spectrochim. Acta, 29A, 263 (1973).
- 31 G. Garner e H. Wolff, Spectrochim. Acta, 29A, 129 (1973).
- 32 J. C. Evans e H. J. Bernstein, Can. J. Phys., 34, 1083 (1956).
- 33 I. Suzuki e T. Shimanouchi, J. Mol. Spectrosc., 46, 130 (1973).
- 34 M. J. S. Dewar e W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4907 (1977).
- 35 M. J. S. Dewar e H. S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc., 100, 58 (1978).

- 36 J. D. Cox e G. Pilcher, "Thermochemistry of organic and organometallic compounds.", Academic Press, Londres, 1970.
- 37 P. v. R. Schleyer, J. E. Williams e K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., 92, 2377 (1970).
- 38 D. R. Stull, E. F. Westrum Jr. e G. C. Sinke, "The chemical thermodynamics of organic compounds.", Wiley, Nova Iorque, 1969.
- 39 D. J. Defrees e W. J. Hehre, J. Phys. Chem., 82, 391 (1978).
- 40 J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, Y. H. Hernon, K. Draxl e F. C. Field, NSRDS-NBS 26 (1969).
- 41 P. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, J. M. Baily e R. H. Schumm, Nat. Bur. Std., Tech. note 270-3 (1968).
- 42 J. A. Bell, J. Chem. Phys., 41, 2556 (1964).
- 43 D. R. Stull e H. Prophet, "JANAF thermochemical tables.", 2^a ed., NSRDS-NBS 37 (1971).
- 44 A. S. Rodgers, J. Chao, R. C. Wilhoit e B. J. Zwolinski, J. Phys. Chem. Ref. Data, 3, 117 (1974).
- 45 V. P. Kolesov e T. S. Papina, Zh. Fiz. Khim., 44, 1101 (1970).
- 46 M. W. Chase, J. L. Curnutt, H. Prophet, R. A. MacDonald e A. N. Syverud, J. Phys. Chem. Ref. Data, 4, 1 (1975).
- 47 A. S. Gordon, Int. J. Chem. Kinet., 4, 541 (1972).
- 48 H. C. Allen Jr. e E. K. Plyler, J. Chem. Phys., 26, 972 (1957).
- 49 L. S. Bartell e H. K. Higginbotham, J. Chem. Phys., 42, 851 (1965).
- 50 L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu e J. E. Young Jr., J. Chem. Phys., 42, 2683 (1965).
- 51 M. T. Christensen, D. R. Eaton, B. A. Green e H. W. Thompson, Proc. R. Soc., A238, 15 (1956).
- 52 D. R. Lide Jr., J. Chem. Phys., 33, 1514 (1960).

- 53 D. R. Lide Jr. e D. Christensen, *J. Chem. Phys.*, 35, 1374 (1961).
- 54 C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, 29, 864 (1958).
- 55 A. G. Maki e R. A. Toth, *J. Mol. Spectrosc.*, 17, 136 (1965).
- 56 D. R. Lide Jr., *J. Chem. Phys.*, 33, 1519 (1960).
- 57 A. Almenningen, I. M. Anfisen e A. Haaland, *Acta Chim. Scand.*, 24, 43 (1970).
- 58 A. R. H. Cole, G. M. Mohay e G. A. Osborne, *Spectrochim. Acta*, 23A, 909 (1967).
- 59 O. Bastiansen, F. N. Fritsch e K. Hedberg, *Acta Crystallogr.*, 17, 538 (1964).
- 60 S. Meiboom e L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 52, 3857 (1970).
- 61 W. J. Adams, H. J. Geise e L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5013 (1970).
- 62 D. Damiani, L. Ferretti e E. Gallinella, *Chem. Phys. Lett.*, 37, 265 (1976).
- 63 H. J. Geise, H. R. Buys e F. C. Mijlhoff, *J. Mol. Struct.*, 9, 447 (1971).
- 64 J. F. Chiang, C. H. Wilcox Jr. e S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 3149 (1968).
- 65 L. Langseth e B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, 34, 350 (1956).
- 66 W. A. Kreiner, H. D. Rudolph e B. T. Tan, *J. Mol. Spectrosc.*, 48, 86 (1973).
- 67 D. W. J. Cruickshank e R. A. Sparks, *Proc. R. Soc.*, A238, 270 (1970).
- 68 P. G. Wilkinson e N. B. Houk, *J. Chem. Phys.*, 24, 528 (1956).
- 69 W. S. Benedict e E. K. Plyler, *Can. J. Phys.*, 35, 1235 (1957).
- 70 D. R. Lide Jr., *J. Chem. Phys.*, 27, 343 (1957).
- 71 J. E. Wollrab e V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, 48, 5058 (1968).

- 72 J. E. Wollrab e V. W. Laurie, J. Chem. Phys., 51, 1580 (1969).
- 73 B. Bak, D. Christensen, L. Hansen e J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys., 24, 720 (1956).
- 74 D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Hog e N. W. Larsen, J. Mol. Struct. 23, 253 (1974).
- 75 G. O. Sorensen, L. Mahler e N. Rastrup-Andersen, J. Mol. Struct., 20, 119 (1974).
- 76 R. Pearson Jr. e F. J. Lovas, J. Chem. Phys., 66, 4149 (1977).
- 77 C. C. Costain e B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys., 30, 777 (1959).
- 78 J. K. Tyler e J. Sheridan, Trans. Faraday Soc., 59, 2661 (1963).
- 79 J. Casado, L. Nygaard e G. O. Sorgensen, J. Mol. Struct., 8, 211 (1971).
- 80 S. Tsunekawa, J. Phys. Soc. Jpn., 41, 2077 (1976).
- 81 M. Winnewisser e R. L. Cook, J. Chem. Phys., 41, 999 (1964).
- 82 C. B. Moore, J. Chem. Phys., 39, 1884 (1963).
- 83 R. Trambarulo, S. N. Ghosh, C. A. Burrus Jr. e W. Gordy, J. Chem. Phys., 21, 851 (1953).
- 84 R. L. Cook, F. C. De Lucia e P. Helminger, J. Mol. Spectrosc., 53, 62 (1974).
- 85 R. L. Redington, W. B. Olson e P. C. Cross, J. Chem. Phys., 36, 1311 (1962).
- 86 R. M. Lees e J. G. Baker, J. Chem. Phys., 48, 5299 (1968).
- 87 J. P. Culot, 4^o Austin Symposium on gas phase molecular structure, trabalho T8 (1972).
- 88 U. Blukis, P. H. Kasai e R. J. Myers, J. Chem. Phys., 38, 2753 (1963).
- 89 C. H. Hirose, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 1311 (1974).
- 90 B. Bak, D. Christensen, W. B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. R. Andersen e M. Schottlander, J. Mol. Spectrosc., 9, 124 (1962).

- 91 T. Pedersen, N. W. Larsen e L. Nygaard, *J. Mol. Struct.*, 4, 59 (1969).
- 92 F. J. Lovas e E. Tiemann, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3, 609 (1974).
- 93 C. P. Courtoy, *Can. J. Phys.*, 35, 608 (1957).
- 94 K. Takagi e T. Oka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 18, 1174 (1963).
- 95 T. Iijima e M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 2159 (1969).
- 96 A. P. Cox, L. F. Thomas e J. Sheridan, *Spectrochim. Acta*, 15, 542 (1959).
- 97 F. W. Birss, D. B. Braund, A. R. H. Cole, R. Engleman Jr., A. A. Green, S. M. Japar, R. Nanes, B. J. Orr, D. A. Ramsay e J. Szyskka, *Can. J. Phys.*, 55, 390 (1977).
- 98 R. Nelson e L. Pierce, *J. Mol. Spectrosc.*, 18, 344 (1965).
- 99 J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 13, 86 (1960).
- 100 J. Bellet, A. Deldalle, C. Samson, G. Steenbeckeliers e R. Wertheimer, *J. Mol. Struct.*, 9, 65 (1971).
- 101 J. L. Derissen, *J. Mol. Struct.*, 7, 67 (1971).
- 102 R. F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.*, 30, 1529 (1959).
- 103 D. W. Smith e K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, 25, 1282 (1956).
- 104 D. J. Finnigan, A. P. Cox, A. H. Brittain e J. G. Smith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 68, 548 (1972).
- 105 A. P. Cox e J. M. Riveros, *J. Chem. Phys.*, 42, 3106 (1965).
- 106 E. Hirota, R. Sugisaki, C. J. Nielsen e G. O. Sorensen, *J. Mol. Spectrosc.*, 49, 251 (1974).
- 107 A. P. Cox e S. Waring, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 68, 1060 (1972).
- 108 B. Rosen, "Spectroscopic data relative to diatomic molecules.", Pergamon Press, Nova Iorque, 1970.
- 109 J. L. Duncan, *J. Mol. Struct.*, 6, 447 (1970).

- 110 E. Hirota e T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.*, 34, 222 (1970).
- 111 S. N. Ghosh, R. Trambarulo e W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 20, 605 (1952).
- 112 L. Nygaard, *Spectrochim. Acta*, 22, 1261 (1966).
- 113 N. Solimene e B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 22, 2042 (1954).
- 114 W. F. Edgell, G. B. Miller e J. W. Amy, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2391 (1974).
- 115 K. L. Gallaher, A. Yokozeki e S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, 78, 2389 (1974).
- 116 J. L. Carlos Jr., R. R. Karl Jr. e S. H. Bauer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 70, 177 (1974).
- 117 L. Nygaard, I. Bojesen, T. Pedersen e J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.*, 2, 209 (1968).
- 118 E. J. van Schaick, H. J. Geise, F. C. Mijlhoff e G. Renes, *J. Mol. Struct.*, 16, 389 (1973).
- 119 A. Almenningsen, O. Bastiansen, R. Seip e H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 18, 2115 (1964).
- 120 Y. Morino e S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.*, 19, 435 (1966).
- 121 E. F. Pearson e H. Kim, *J. Chem. Phys.*, 57, 4230 (1972).
- 122 J. H. Carpenter, *J. Mol. Spectrosc.*, 50, 182 (1974).
- 123 R. F. Miller e R. F. Curl Jr., *J. Chem. Phys.*, 34, 1847 (1961).
- 124 L. Pierce e L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.*, 31, 875 (1959).
- 125 F. P. Diodati e L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.*, 8, 395 (1971).
- 126 R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen e S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, 74, 1586 (1970).
- 127 M. Otake, C. Matsumura e Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.*, 28, 316 (1968).
- 128 M. M. Gilbert, G. Gundersen e K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, 56, 1691 (1972).

- 129 R. K. Bohn e S. H. Bauer, *Inorg. Chem.*, 6, 309(1967).
- 130 K. S. Buckton, A. C. Legon e D. J. Millen, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1975(1969).
- 131 V. Plato, W. D. Hartford e K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, 53, 3488(1970).
- 132 W. J. Orville-Thomas, "Internal rotation in molecules.", Wiley, Londres, 1974. pg. 385-424.
- 133 B. Pulman, "Quantum mechanics of molecular conformation.", Wiley. Londres, 1976. pg. 117-92.
- 134 D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker e C. R. Brundle, "Molecular photoelectron spectroscopy.", Wiley-Interscience, Londres, 1970.
- 135 T. Kopmans, *Physica*, 1, 104(1933).
- 136 D. P. Chong, F. G. Herring e D. McWilliams, *J. Chem. Phys.*, 61, 78 (1974).
- 137 L. S. Cederbaum e W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.*, 36, 205(1977).
- 138 D. P. Chong, *J. Mol. Sci.*, 2, 55(1982).
- 139 H. Basch, M. B. Robin, N. B. Kluebler, C. Baker e D. E. Turner, *J. Chem. Phys.*, 51, 52(1969).
- 140 A. W. Potts e D. G. Streets, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 70, 875(1974).
- 141 P. Bischof, E. Haselbach e E. Heilbronner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9, 953(1970).
- 142 M. J. S. Dewar e S. D. Worley, *J. Chem. Phys.*, 50, 654(1969).
- 143 G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner e S. P. Maier, *Helv. Chim. Acta*, 60, 2213(1977).
- 144 B. E. Mills e D. A. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5885(1977).
- 145 P. Bischoff, J. A. Hashmall, E. Heilbronner e H. Hormung, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1745(1969).

- 146 T. Yamazaki, S. Katsumata e K. Kimura, *J. Elec. Spec. Relat. Phen.*, 2, 335 (1973).
- 147 P. Sauvageau, J. Daucet, R. Gilbert e C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.*, 61, 391 (1974).
- 148 B. Beagley, M. O. Jones, N. Houldsworth, *J. Mol. Struct.*, 62, 105 (1980).
- 149 G. N. D. al-Ajday, B. Beagley e M. O. Jones, *J. Mol. Struct.*, 65, 271 (1980).
- 150 B. Beagley, M. O. Jones e P. Yavari, *J. Mol. Struct.*, 71, 203 (1981).
- 151 N. Heinrich, W. Koch e G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, 124, 20 (1986).
- 152 V. Kampars e O. Neillands, *Usp. Khim.*, 46, 945 (1977).
- 153 N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8127 (1977).
- 154 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1833 (1955).
- 155 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23, 1841 (1955).
- 156 S. Marriott e R. D. Topsom, *J. Mol. Struct.*, 89, 83 (1982).
- 157 M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi, *Chem. Phys. Lett.*, 95, 483 (1983).
- 158 A. L. McClellan, "Tables of experimental dipole moments.", W. H. Freeman, São Francisco, 1963.
- 159 R. D. Nelson Jr., D. R. Lide Jr. e A. A. Maryott, *NSRDS-NBS* 10 (1967).
- 160 A. P. Cox, A. H. Brittain e D. J. Finnigan, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2179 (1971).
- 161 A. Bhaumik, W. V. F. Brooks e S. C. Dass, *J. Mol. Struct.*, 16, 29 (1973).
- 162 A. L. McClellan, "Tables os experimental dipole moments.", vol. 11, W. H. Freeman, São Francisco, 1974.

- 163 S. L. Rock, E. F. Pearson, E. H. Appleman, C. L. Norris e W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, 59, 3940 (1973).
- 164 P. Buckley e J. P. Weber, *Can. J. Chem.*, 52, 942 (1974).
- 165 P. B. Foreman, K. R. Chien, J. R. Williams e S. G. Kukolich, *J. Mol. Spectrosc.*, 52, 251 (1974).
- 166 R. J. S. Crossley e C. A. Coulson, *Proc. Phys. Soc.*, 81, 211 (1963).
- 167 R. D. Brown e K. R. Roby, *Theor. Chim. Acta*, 16, 291 (1970).
- 168 H. O. Pamuk, *Theor. Chim. Acta*, 28, 85 (1972).
- 169 R. G. Jesaitis, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3849 (1971).
- 170 N. C. Baird e M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262 (1969).
- 171 E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 57, 1999 (1972).
- 172 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69 (1951).
- 173 D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.*, 73, 181 (1980).