

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARGAS ATÔMICAS E ENERGIAS DE ELÉTRONS INTERNOS**

PAULO H. GUADAGNINI

ORIENTADOR: PROF. DR. ROY E. BRUNS

TESE DE DOUTORADO

MAIO DE 2000

Este exemplar corresponde à redação final da tese aprovada pela seguinte Banca Examinadora:

- **Roy Edward Bruns (orientador IQ-UNICAMP)**
- **Ira Mark Brinn (IQ-UFRJ)**
- **Antônio Carlos Borin (IQ-USP)**
- **Pedro Antônio Muniz Vazquez (IQ-UNICAMP)**
- **Rogério Custodio (IQ-UNICAMP)**

# Resumo

- Título:** Cargas Atômicas e Energias de Elétrons Internos  
**Orientador:** Prof. Dr. Roy Edward Bruns  
**Palavras-Chave:** Cargas Atômicas, Intensidades Vibracionais no Infravermelho, Energias de Elétrons Internos  
**Instituição:** Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, CP 6154, Campinas, SP, Brasil

Neste trabalho, foram estudadas relações entre deslocamentos químicos relativos a energias experimentais de elétrons internos e cargas atômicas pontuais derivadas de dados experimentais de bandas vibracionais no infravermelho, através da aplicação do modelo de potencial de Siegbahn e col.. Correlações lineares significativas foram observadas entre os deslocamentos químicos para elétrons 1s de átomos de carbono e as derivadas dipolares médias experimentais para tais átomos. Esses resultados reforçam a validade conceitual de interpretação de derivadas dipolares médias como cargas atômicas. Modelos estatisticamente distintos foram obtidos para átomos de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , a partir do tratamento de dados experimentais de 34 moléculas com grande diversidade de características estruturais. A existência de distintos modelos foi interpretada como resultado de diferenças nas posições esperadas dos elétrons de valência para átomos de carbono de diferentes hibridizações. As energias de relaxação, associadas aos processos de fotoionização, foram calculadas através do método  $\Delta$ SCF, utilizando funções de onda HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p). A inclusão de ajustes para energias de relaxação incrementa a qualidade das regressões lineares, tornando possível explicar pequenos desvios do modelo de Siegbahn. As cargas de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPT para os halometanos foram calculadas utilizando funções de onda MP2/6-311++G(3d,3p). Os resultados obtidos indicam que, dentre as escalas de cargas testadas, somente as cargas GAPT satisfazem ao modelo de Siegbahn, independentemente da categoria das moléculas. Este trabalho propõe a utilização do modelo de Siegbahn como um critério de qualidade de cargas atômicas em reproduzir o potencial eletrostático para regiões próximas ao núcleo.

# Abstract

**Title:** Atomic Charges and Core Electron Energies  
**Author:** Paulo Henrique Guadagnini  
**Thesis advisor:** Prof. Dr. Roy Edward Bruns  
**Keywords:** Atomic Charges, Core Electron Energies, Infrared Intensities  
**Institution:** Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, CP 6154, Campinas, SP, Brasil

Relationships between experimental ESCA chemical shifts and mean dipole moment derivatives obtained from experimental infrared intensities are investigated using the simple potential model proposed by Siegbahn and col.. Carbon 1s electron chemical shifts and experimental mean dipole moment derivatives are shown to be linearly correlated. These results emphasize the conceptual validity of identifying the carbon mean dipole moment derivatives as atomic charges. Statistically separated models for  $sp^3$ ,  $sp^2$ , and  $sp$  hybridized carbon atoms were obtained from a set of structurally different molecules. Such results have been interpreted as differences in expected positions of valence electrons for different hybridized carbon atoms. Relaxation energies related to fotoionization processes were obtained from HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) wave functions using  $\Delta$ SCF calculations. Relaxation energy adjustments improve simple potential model fits permitting the explanation of small deviations in this model. Mulliken, CHELPG, Bader and GAPT halomethanes carbon atomic charges were calculated from MP2/6-311++G(3d,3p) wave functions. For the halomethanes only the GAPT charges present a linear relationship for the simple potential model independent of the type of molecule included in the regression. This work proposes the use of the simple potential model as a criterion for atomic charge quality in reproducing electrostatic potentials for regions near carbon nuclei.

# Currículo Resumido do Autor

- Graduação: Bacharel em Química, Instituto de Química - UNICAMP, 1992.
- Pós-Graduação: Mestrado em Físico-Química, Instituto de Química - UNICAMP, 1994.
- Produção Científica:
  - *Electronegativity Models for the Infrared Vibrational Intensities of the Halomethanes*, Guadagnini, P.H.; Bruns, R.E. *J. Am. Chem. Soc.* (1995), **117**, 4144.
  - *Infrared Vibrational Intensities and Polar Tensors of the Fluorochloromethanes*, Martins, H. P. F.; Oliveira, J. B. L. de; Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem.* (1995), **99**, 11357.
  - *Cargas Atômicas em Moléculas*, Guadagnini, P.H.; Bruns, R.E.; de Souza, A.A. *Quím. Nova* (1996), **19(2)**, 148.
  - *Carbon 1s Electron Ionization Energies and Infrared Intensities of the Chlorofluoromethanes*, Bruns, R. E.; Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H. *J. Braz. Chem. Soc.* (1996), **6**, 497.
  - *Core Electron Energies, Infrared Intensities, and Atomic Charges*, Guadagnini, P.H.; Oliveira, A.E.; Bruns, R.E.; Neto, B.B. *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 4224.
  - *Multivariate Statistical Investigation of the Effects of Wave Function Modifications on the Calculated Vibrational Frequencies and Intensities of CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>*, Bruns, R. E.; Guadagnini, P. H.; Scarminio, I. S.; Neto, B. B. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1997), **394**, 197.
  - *Infrared Vibrational Intensities, Polar Tensors, and Core Electron Energies of the Group IV Hydrides and the Fluorosilanes*, Oliveira, A.E.; Guadagnini, P.H.; Custodio, R.; Bruns, R.E. *J. Phys. Chem. A* (1998), **102**, 4615.
  - *Infrared Vibrational Intensities and Polar Tensors of CF<sub>3</sub>Br and CF<sub>3</sub>I*, Martins F, A.P.; Guadagnini, P.H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1999), **464**, 171.
  - *A Simple Potential Model Criterion for the Quality of Atomic Charges*, Oliveira, A.E.; Guadagnini, P.H.; Haiduke, R.; Bruns, R.E. *J. Phys. Chem. A* (1999), **103**, 4918.
  - *The Correlation of Proton Affinities with Atomic Charges and Electronegativities for the Group 14 to 17 Hydrides*, de Souza, H.F.; Guadagnini, P.H.; Custodio, R.; Goddard, J.D. *J. Comp. Chem.*, aceito para publicação.

# Agradecimentos

- Ao orientador deste trabalho Prof. Dr. Roy E. Bruns;
- Ao órgão financiador CNPq (Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento) pela bolsa de estudos concedida;
- A FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo auxílio financeiro concedido ao nosso laboratório;
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas por proporcionar o pessoal e infra-estrutura necessários;
- A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Currículo Resumido do Autor</b>	<b>v</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>1 Introdução e Objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2 Metodologia</b>	<b>6</b>
2.1 Distribuição de Cargas e Cargas Atômicas . . . . .	6
2.1.1 A Análise Populacional de Mulliken . . . . .	8
2.1.2 Cargas Atômicas Derivadas do Potencial Eletrostático . . . . .	10
2.1.3 Partição da Densidade Eletrônica e Cargas de Bader . . . . .	12
2.2 Intensidades Vibracionais e Tensores Polares . . . . .	15
2.2.1 Propriedades do Tensor Polar . . . . .	18
2.2.2 Os Invariantes Tensoriais . . . . .	18
2.2.3 Cálculo de Tensores Polares Experimentais . . . . .	20
2.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X . . . . .	21
2.3.1 Energias Eletrônicas Totais . . . . .	21

---

2.3.2	Energias de Ligação de Elétrons . . . . .	21
2.3.3	Deslocamentos Químicos e o Modelo de Siegbahn . . . . .	23
2.3.4	O Método $\Delta$ SCF e Energias de Relaxação . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Energias de Elétrons Internos e Intensidades Vibracionais</b>	<b>28</b>
3.1	Cargas Atômicas Experimentais e o Modelo de Siegbahn . . . . .	28
3.2	Interpretação dos Coeficientes Angulares no Modelo de Siegbahn . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Estudos <i>Ab Initio</i> de Energias <math>\Delta</math>SCF e Energias de Relaxação</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>A Energia de Relaxação</b>	<b>46</b>
5.1	O Modelo de Siegbahn com Ajuste para Energias de Relaxação . . . . .	46
5.2	Interpretação das Energias de Relaxação Relativas . . . . .	51
5.3	Uma Aplicação: A regra da Soma de Intensidades . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Uma Avaliação da Qualidade de Cargas Atômicas</b>	<b>59</b>
6.1	Interpretação das Derivadas Dipolares Médias como Cargas Atômicas . . . . .	59
6.2	Escalas de Cargas e o Modelo de Siegbahn . . . . .	60
6.3	Critérios de Qualidade de Cargas Atômicas . . . . .	68
<b>7</b>	<b>Discussões Finais e Perspectivas Futuras</b>	<b>71</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>74</b>

# Lista de Tabelas

3.1	Derivadas dipolares médias experimentais para os átomos de carbono, $\bar{p}_C$ , energias de elétrons 1s experimentais para carbonos com hibridização $sp^n$ , $E_{exp}$ , e potenciais devido aos átomos vizinhos, $V_C$ . . . . .	38
3.2	Resultados de ajustes de mínimos quadrados para o modelo de potencial de Siegbahn apresentados nas figuras 3.1-3.3, $(E_{exp} - V) = a + k\bar{p}_C$ . Os valores entre parênteses referem-se aos resultados para as linhas apresentadas nas figuras 5.2-5.4, segundo a equação $(E_{exp} - V - E_R) = a + k\bar{p}_C$ . . . . .	39
3.3	Derivadas dipolares médias experimentais, $\bar{p}_F$ , para átomos de flúor, energias de elétrons 1s experimentais, $E_{exp}$ , para átomos de flúor $sp^3$ e potenciais devido aos átomos vizinhos, $V_F$ . . . . .	39
5.1	Energias de elétrons internos absolutas, $E_{\Delta SCF}$ , energias de relaxação absolutas, $E_R$ , e relativas, $\Delta E_R$ , para moléculas com hibridização $sp^n$ , calculadas através do método $\Delta SCF$ . Também são apresentados os valores de energias de elétrons 1s experimentais, $E_{exp}$ , e desvios absolutos $\Delta =  E_{\Delta SCF} - E_{exp} $ . . . . .	58
6.1	Derivadas dipolares médias experimentais e cargas atômicas calculadas teoricamente utilizando-se MP2/6-311G++(3d,3p)//MP2/6-311G++(3d,3p). . . . .	63
6.2	Derivadas dipolares médias e energias de elétrons internos experimentais. Resultados de cálculos <i>ab initio</i> HF/6-31G(d,p) de cargas de Mulliken, cargas GAPT e energias de relaxação. . . . .	65

# Lista de Figuras

1.1	Correlações entre as eletronegatividades médias dos substituintes nos halo- metanos, $\bar{E}_\alpha$ , <i>versus</i> (a) derivadas dipolares médias, $\bar{p}_C$ , e (b) deslocamentos químicos XPS correspondentes aos átomos centrais, $\Delta E$ . . . . .	3
3.1	Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de carbono $sp^3$ , ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais, $\bar{p}_C$ . . . . .	31
3.2	Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de carbono $sp^2$ , ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais, $\bar{p}_C$ . . . . .	32
3.3	Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de carbono $sp$ , ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais, $\bar{p}_C$ . As moléculas CO, CS <sub>2</sub> , OCS e CO <sub>2</sub> não foram consideradas no cálculo da linha de regressão apresentada. . . . .	33
3.4	Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de flúor, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais, $\bar{p}_F$ . . . . .	34
3.5	Coeficientes angulares das linhas de regressão apresentadas nas figuras 3.1-3.3, em função dos inversos dos raios covalentes médios para átomos de carbono. . . . .	36
4.1	Energia de ionização para processos adiabáticos e verticais para uma molécula diatômica hipotética. A curvas (a) e (b) correspondem aos estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente. . . . .	42
4.2	Energias de ionização calculadas pelo método $\Delta$ SCF, em função das energias de elétrons 1s experimentais, para átomos de carbono. . . . .	45
5.1	Deslocamentos químicos experimentais, relativos ao metano, em função das derivadas dipolares médias experimentais, $\bar{p}_C$ . . . . .	50
5.2	Deslocamentos químicos experimentais em função das derivadas dipolares médias experimentais, para átomos de carbono $sp^3$ . . . . .	51

5.3	Deslocamentos químicos experimentais em função das derivadas dipolares médias experimentais, para átomos de carbono $sp^2$ . . . . .	52
5.4	Deslocamentos químicos experimentais em função das derivadas dipolares médias experimentais, para átomos de carbono $sp$ . A linha de regressão não inclui as moléculas de $CO_2$ , $OCS$ e $CS_2$ . . . . .	53
5.5	Coefficientes angulares das linhas de regressão apresentadas nas figuras 5.2-5.4, em função dos inversos dos raios covalentes médios para átomos de carbono (ref. 150). . . . .	54
6.1	Correlação entre cargas atômicas calculadas teoricamente segundo diferentes escalas e energias de ionização experimentais, ajustadas com potenciais de átomos vizinhos e energias de relaxação. . . . .	64
6.2	Energias de elétrons $1s$ experimentais, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos e energias de relaxação, em função das cargas GAPT HF/6-31G(d,p), para átomos de carbono. . . . .	66
6.3	Energias de elétrons $1s$ experimentais, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos e energias de relaxação, em função das cargas de Mulliken HF/6-31G(d,p), para átomos de carbono. . . . .	67

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

Historicamente, os pesquisadores têm procurado interpretar sistemas complexos utilizando modelos conceitualmente simples. Para a definição desses modelos, em geral, utiliza-se a técnica de redução de dados moleculares a parâmetros atômicos. Eletro-negatividades, cargas atômicas pontuais e tensores polares atômicos são exemplos de propriedades em que esse procedimento é aplicado com sucesso. O presente trabalho trata do estudo de tais propriedades e de modelos simplificados que racionalizam correlações entre elas.

A distribuição de carga eletrônica em moléculas é uma propriedade observável, a qual possui estreita relação com diversos conceitos químicos importantes, como reatividade, interações intra e intermoleculares, similaridade molecular, topologia molecular, etc. O estudo da distribuição de carga eletrônica é um tema atual na química teórica. Contudo, a sua interpretação direta não é trivial, uma vez que trata-se de uma função local, ou seja, que assume valores diferentes para cada ponto no espaço tridimensional. Com o objetivo de obter-se modelos que permitam uma interpretação química mais simplificada, foram propostos métodos para particionar a densidade eletrônica total entre os átomos constituintes de uma molécula.<sup>1</sup> Esses métodos resultam em um conjunto de cargas atômicas, centradas nos átomos, com a finalidade de reproduzir o comportamento da densidade eletrônica total. Apesar de sua natureza arbitrária e simplificada, as cargas atômicas são parâmetros importantes na química, sendo largamente utilizadas em uma grande variedade de problemas atuais. Grande parte da popularidade das cargas atômicas deve-se à sua utilidade na previsão e racionalização de tendências e propriedades químicas. As cargas atômicas permitem, também, a definição de potenciais de interação intra e intermoleculares, indispensáveis em simulações computacionais altamente intensivas, em que a aplicação dos métodos de química quântica são ainda proibitivos.

As cargas atômicas são relacionadas qualitativamente com a maioria das propriedades químicas tradicionais, como eletronegatividades, efeitos indutivos, ionicidade de ligações, raios atômicos, momentos de dipolo molecular, acidez, reatividade, entre outras. Entretanto, existem algumas propriedades determinadas experimentalmente que mostram correlações quantitativas com cargas atômicas. Dentre essas propriedades, destacam-se os deslocamentos químicos em RMN,<sup>2-4</sup> deslocamentos químicos em espectroscopia fotoeletrônica de raios X<sup>5</sup> e intensidades das bandas do espectro vibracional no infravermelho.<sup>6</sup>

Diferentes escalas de cargas atômicas foram propostas através da formulação de modelos teóricos,<sup>7</sup> as quais possibilitam uma descrição satisfatória de uma propriedade ou conjunto de propriedades específicas. Entretanto, pouca atenção tem sido dada às escalas de cargas atômicas definidas através do uso de dados obtidos experimentalmente, denominadas de *cargas atômicas experimentais*. No presente trabalho, serão abordados os métodos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia vibracional no infravermelho, como fonte de cargas atômicas experimentais. Estudos das propriedades obtidas a partir desses métodos, tais como deslocamentos químicos em XPS e derivadas dipolares médias, são de grande relevância devido à possibilidade de se elucidar detalhes da distribuição de cargas em moléculas utilizando-se modelos simplificados e parâmetros atômicos.

A espectroscopia vibracional no infravermelho fornece parâmetros atômicos, conhecidos como derivadas dipolares médias,  $\bar{p}_\alpha$ , que são estreitamente relacionados com as cargas atômicas. Esses parâmetros podem ser obtidos a partir dos dados experimentais de intensidades das bandas do espectro infravermelho. Para as moléculas de halometanos, estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa mostraram que as derivadas dipolares médias são diretamente correlacionadas com parâmetros de eletronegatividades atômicas.<sup>8-10</sup> Recentemente, nosso grupo de pesquisa verificou excelentes relações lineares entre cargas atômicas derivadas de intensidades vibracionais e a eletronegatividade média dos substituintes dos átomos de carbono para uma série de halometanos.<sup>10</sup> Esse modelo linear encontra-se representado na figura 1.1(a), em que  $\bar{E}_\alpha$  é a eletronegatividade média dos substituintes na escala de Mulliken-Jaffé, e  $\bar{p}_C$  a derivada dipolar média experimental para os átomos de carbono centrais. Uma outra fonte importante de cargas atômicas é a espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Essa técnica fornece uma medida direta da energia de elétrons de camadas internas. Os deslocamentos químicos relativos a essas energias, provocados por mudanças nos átomos substituintes, são reconhecidamente correlacionados com a distribuição de cargas na molécula. Em estudos realizados por Thomas<sup>11</sup> no início da década de 1970, foram estabelecidas correlações lineares entre as energias dos elétrons internos para os átomos de carbono nos halometanos e as eletronegatividades dos átomos subs-

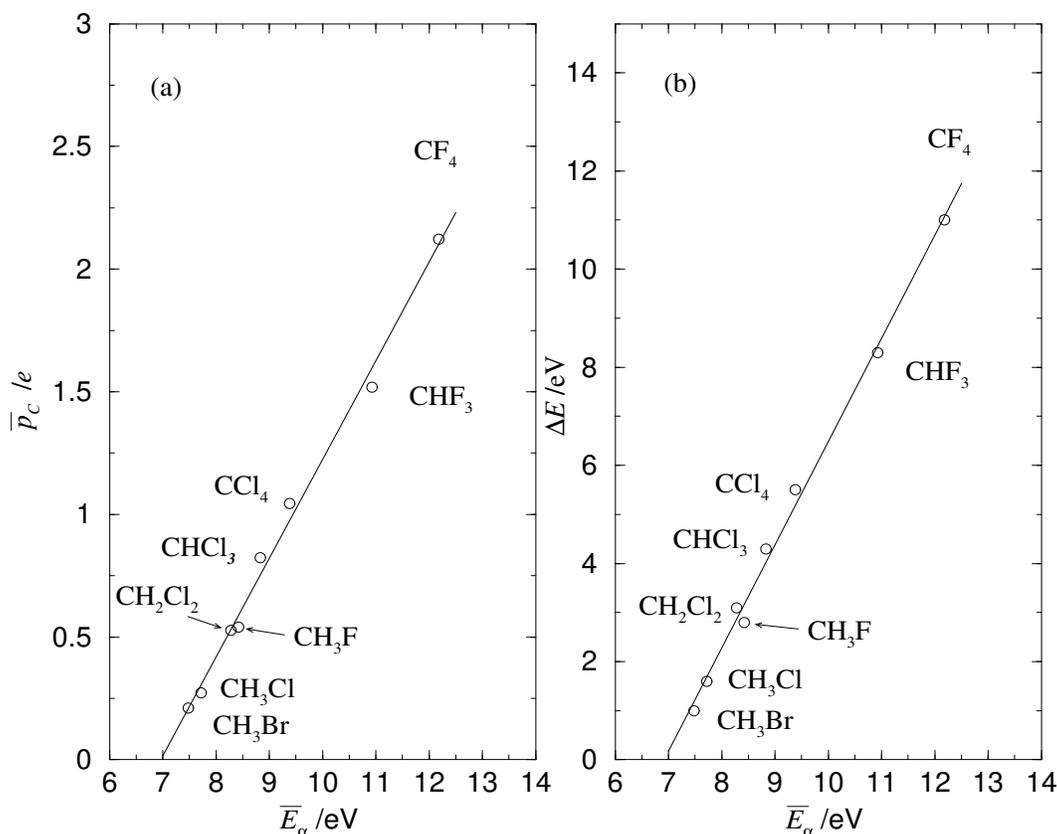


Figura 1.1: Correlações entre as eletronegatividades médias dos substituintes nos halometanos,  $\bar{E}_\alpha$ , versus (a) derivadas dipolares médias,  $\bar{p}_C$ , e (b) deslocamentos químicos XPS correspondentes aos átomos centrais,  $\Delta E$ .

tituintes. Uma representação gráfica dessa correlação é mostrada na figura 1.1(b), em que  $\Delta E$  refere-se à energia do elétron 1s para os átomos de carbono, tomando-se como referência a molécula de  $CH_4$ . Esses resultados preliminares foram a motivação para a realização do presente trabalho. Como pode ser observado nessas figuras, existe uma similaridade expressiva entre as duas correlações, o que sugere uma possível correlação, também linear, entre as derivadas dipolares médias e deslocamentos químicos, ambos determinados experimentalmente.

As correlações entre deslocamentos químicos e cargas atômicas usualmente envolvem cálculos de cargas através de algum modelo teórico. De modo diferenciado, no presente trabalho, efetuamos o estudo da correlação de duas propriedades *experimentais*, as quais são medidas através de técnicas distintas e em posições extremas do espectro eletromagnético. Apesar da grande diferença entre os métodos experimentais utilizados para a determinação dessas duas propriedades, nosso estudo confirmou que elas têm correlações bem definidas, fornecendo informações similares sobre a dis-

tribuição de densidade eletrônica molecular.

A partir dessas considerações, definimos como objetivo geral do presente trabalho, estabelecer um modelo físico que permita interpretar as correlações entre energias de elétrons internos experimentais e cargas atômicas derivadas de dados experimentais de intensidades vibracionais no infravermelho.

Para os estudos propostos, utilizamos um grupo de 34 moléculas, dentre as quais citamos halometanos,  $H_2CO$ ,  $F_2CO$ ,  $Cl_2CO$ , anéis de três membros, compostos acetilênicos, entre outras moléculas orgânicas, as quais têm valores experimentais conhecidos de intensidades vibracionais e de energias de elétrons  $1s$  para os átomos de carbono. Para viabilizar esse estudo, efetuamos um levantamento de todos os tensores polares experimentais disponíveis na literatura. Para a interpretação das correlações, utilizamos um modelo eletrostático clássico, o modelo de potencial de Siegbahn.<sup>5</sup>

Para o estudo do efeito da reorganização da densidade eletrônica durante o processo de fotoionização, foram estimadas as energias de relaxação associadas a este processo através de cálculos de orbitais moleculares para a molécula neutra e ionizada. Nesses estudos, estabelecemos a importância da energia de relaxação nas correlações energia×carga, avaliando quais informações químicas úteis podem ser extraídas deste parâmetro.

Com o objetivo de avaliar a qualidade de escalas de cargas atômicas em reproduzir o potencial eletrostático para regiões próximas do núcleo atômico, utilizando o modelo de potencial de Siegbahn, foram estudadas correlações entre energias de elétrons internos e cargas atômicas calculadas segundo os métodos de Mulliken, Bader, CHELPG e GAPT.

Como objetivos específicos deste trabalho, estabelecemos:

1. Construir um banco de dados com os tensores polares atômicos experimentais disponíveis na literatura.
2. Testar e racionalizar as correlações entre a energia dos elétrons internos experimentais,  $E_{exp}$ , e a derivada dipolar média experimental,  $\bar{p}_c$ , para o grupo de moléculas selecionado, utilizando o modelo de potencial de Siegbahn.
3. Efetuar cálculos *ab initio* de energias de ionização (método  $\Delta SCF$ ) para o grupo de moléculas selecionado, avaliando sua capacidade em reproduzir os dados experimentais.
4. Quantificar a energia de relaxação devido à reorganização da densidade eletrônica durante o processo de fotoionização obtida a partir dos resultados de

energias  $\Delta\text{SCF}$ , e verificar como sua inclusão afeta as correlações no modelo de potencial de Siegbahn.

5. Estudar as correlações existentes entre as energias dos elétrons internos experimentais, e as cargas atômicas definidas segundo as escalas de cargas mais comumente utilizadas (CHELPG, GAPT, Bader e Mulliken), para um conjunto de 12 halometanos, efetuando uma avaliação crítica de cada um destes métodos.

No Capítulo 2 é apresentada a metodologia utilizada. Os resultados referentes aos itens 1 e 2 acima são apresentados no Capítulo 3. Os resultados referentes aos itens 3, 4 e 5 são apresentados nos Capítulos 4, 5 e 6, respectivamente. As discussões finais e perspectivas são apresentadas no Capítulo 7.

## Capítulo 2

# Metodologia

### 2.1 Distribuição de Cargas e Cargas Atômicas

A função de onda obtida de cálculos de orbitais moleculares não pode ser interpretada fisicamente. Ao contrário, a densidade de carga ou distribuição de densidade eletrônica em uma molécula, representada por  $\rho(\vec{r})$ , possui interpretação física clara. Essa é uma propriedade classificada como local, isto é, definida para cada ponto do espaço especificado pelo vetor posição  $\vec{r}$ , podendo ser calculada, segundo a teoria dos orbitais moleculares,<sup>12</sup>

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.1)$$

em que  $\psi_i$  representa o  $i$ -ésimo orbital molecular duplamente ocupado em um sistema contendo  $n$  elétrons.

A densidade eletrônica é uma função matemática que fornece informação sobre a distribuição probabilística eletrônica contida na função de onda molecular. Essa propriedade pode ser medida experimentalmente através da técnica de difração de raios X.<sup>13</sup> Cálculos teóricos da densidade eletrônica são de grande utilidade, sendo que sua determinação experimental precisa é, geralmente, difícil e limitada a cristais. A densidade eletrônica é um dos fatores importantes que influenciam nas propriedades físicas e químicas de uma molécula, encontrando aplicações em estudos de reatividade química,<sup>14,15</sup> interações intermoleculares,<sup>16</sup> similaridade molecular,<sup>17-19</sup> etc. A importância da densidade de carga na química foi consolidada pela formulação da teoria do funcional de densidade, proposta por Hohenberg e Kohn na década de 1960.<sup>20,21</sup> Segundo esse formalismo, a densidade eletrônica é a variável fundamental

a qual determina a função de onda, e portanto, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental de um sistema atômico ou molecular.

Em geral, estudos de distribuições de carga utilizam diagramas de contorno em um plano determinado da molécula, e/ou superfícies de isovalores de densidade eletrônica, os quais permitem a obtenção de informações úteis a respeito da estrutura eletrônica molecular. Entretanto, é desejável trabalhar com parâmetros que representem a densidade eletrônica de maneira mais simplificada e concisa.<sup>1</sup> Para simplificar a representação da densidade eletrônica, definiu-se o conceito de populações eletrônicas atômicas, conhecidas também como cargas atômicas pontuais.<sup>1</sup> O conceito de cargas pontuais centradas em átomos envolve a aproximação de que as cargas atômicas representam termos monopulares de uma expansão multipolar da densidade de carga molecular.<sup>22, 23</sup> Conseqüentemente, as cargas atômicas fornecem a representação mais simples possível da distribuição de carga total na molécula. Ao contrário da densidade eletrônica, as cargas atômicas não podem ser calculadas teoricamente sem arbitrariedades, pois estas não são valores esperados da função de onda, isto é, não são observáveis físicos. Deste modo, todos os métodos para cálculo teórico de cargas atômicas são invariavelmente arbitrários, resultando, em geral, em uma grande variação nos valores absolutos destas cargas atômicas. Apesar de sua natureza arbitrária, as cargas atômicas são parte integrante do *pensamento químico*, encontrando aplicações em diversos estudos, como por exemplo:

- Previsão e racionalização da reatividade química em processos em que o fator eletrostático é importante;<sup>24</sup>
- Estudos de efeitos de substituintes;<sup>25</sup>
- Avaliação de interações intra e intermoleculares em métodos de mecânica molecular, dinâmica molecular e simulações de Monte Carlo;<sup>26-28</sup>
- Análises conformacionais;<sup>29</sup>
- Estudos de correlações entre estrutura molecular e atividade biológica;<sup>30, 31</sup>
- Previsão de propriedades como  $pK_A$  de ácidos, intensidades de bandas no espectro infravermelho, afinidades eletrônicas, afinidades protônicas, etc.

Nas duas últimas décadas ocorreram avanços significativos na formulação de métodos para o cálculo teórico de cargas atômicas, culminando em muitas dezenas de trabalhos apresentados na literatura. Apresentamos a seguir os fundamentos das metodologias de cálculo de cargas atômicas mais utilizadas. Para uma revisão das escalas de cargas teóricas, vide referência 7.

### 2.1.1 A Análise Populacional de Mulliken

A análise populacional de Mulliken é, seguramente, o método mais tradicional e de uso mais difundido entre os químicos. Derivado por Mulliken,<sup>32,33</sup> esse método baseia-se na teoria dos orbitais moleculares, em que um conjunto de orbitais moleculares,  $\{\psi_k\}$ , é definido por uma combinação linear de  $K$  orbitais atômicos duplamente ocupados,  $\{\chi_j\}$ ,<sup>34</sup>

$$\psi_k = \sum_{j=1}^K (C_{jk}\chi_j), \quad (2.2)$$

cujos coeficientes,  $C_{jk}$ , são determinados pelo método de Hartree-Fock.

A densidade eletrônica associada ao  $k$ -ésimo orbital molecular é expressa em termos de orbitais atômicos segundo,

$$\rho_k(\vec{r}) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K P_{ij}\chi_i\chi_j, \quad (2.3)$$

em que  $P_{ij} = 2 \sum_l^K C_{il}C_{jl}$  são elementos da matriz densidade. A integração da equação 2.3 resulta em,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K P_{ij}S_{ij} = n \quad (2.4)$$

em que  $S_{ij} = \int \chi_i\chi_j d\vec{r}$  é chamada de integral de recobrimento e  $n$  é o número total de elétrons do sistema. Considerando que os orbitais atômicos são normalizados, ou seja  $S_{ii} = \int |\chi_i|^2 d\vec{r} = 1$ , então, a população eletrônica total,  $n$ , na equação 2.4 pode ser separada em contribuições associadas a cada orbital atômico  $\chi_i$ , chamadas populações orbital,  $\eta_i$ ,

$$\eta_i = P_{ii} = 2 \sum_{j=1}^K (C_{ij})^2, \quad (2.5)$$

e, em uma população de recobrimento,  $\Lambda_{ij}$ ,

$$\Lambda_{ij} = 2P_{ij}S_{ij} = 4 \sum_{m=1}^K (C_{im}C_{jm}) S_{ij} \text{ para } i \neq j. \quad (2.6)$$

entre os orbitais atômicos  $\chi_i$  e  $\chi_j$ , associada à região da ligação entre os átomos cujas funções  $\chi_i$  e  $\chi_j$  são centradas.

Em um estágio seguinte da análise populacional de Mulliken, a população eletrônica atribuída às regiões de ligação (equação 2.6) são divididas entre os átomos individuais. A população bruta,  $p_i$ , no orbital atômico  $\chi_i$  é definida como,

$$p_i = \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Lambda_{ij}, \quad (2.7)$$

em que a população de recobrimento contribui com metade de seu valor para a população bruta de um dado orbital atômico. A soma de todas as populações brutas para todos os orbitais atômicos de uma molécula é igual ao número total de elétrons,  $n$ , da molécula, ou seja  $\sum_i^K p_i = n$ . Dessa forma, a população bruta para o átomo  $A$ ,  $\mathcal{P}_A$ , e sua respectiva carga líquida,  $q_A$ , podem ser calculadas pelas equações abaixo, em que  $Z_A$  é a carga do núcleo de  $A$ ,

$$\mathcal{P}_A = \sum_{i \in A}^K p_i \quad (2.8)$$

e,

$$q_A = Z_A - \mathcal{P}_A. \quad (2.9)$$

A análise populacional de Mulliken deve sua grande popularidade, em parte, à intensiva aplicação dos métodos que empregam a teoria dos orbitais moleculares e, conseqüentemente, à facilidade com que pode ser calculada. Além disso, todas as variáveis necessárias para efetuar a análise populacional são obtidas diretamente, não sendo necessário nenhum custo computacional adicional. Contudo, deve ser salientado que esse método possui limitações importantes e sua utilização foi bastante criticada.<sup>35,36</sup> A principal fonte de problemas e arbitrariedades é a divisão das populações de recobrimento em contribuições atômicas. O fator arbitrário  $\frac{1}{2}$  na equação 2.7 implica em que a população eletrônica de ligação é dividida igualmente entre cada um dos dois átomos que compõem esta ligação. Considerando uma ligação química entre dois átomos de diferentes eletronegatividades, tal partição equitativa dos elétrons certamente não reflete a realidade. Uma das possíveis conseqüências dessa falha é a incapacidade da reprodução do momento de dipolo molecular calculado através da função de onda SCF (*Self Consistent Field*) utilizando as cargas de Mulliken  $q_A$ , segundo  $\vec{p} = \sum_A^N q_A \vec{r}_A$ , em que  $\vec{r}_A$  é o vetor posição para o átomo  $A$ . Outro problema da análise populacional de Mulliken é a elevada dependência do conjunto de base empregado no cálculo.<sup>35,36</sup> Isso é conseqüência das cargas atômicas, nesse

método, serem calculadas através da projeção matemática da densidade eletrônica sobre o conjunto de base. Embora em alguns casos a análise populacional de Mulliken forneça resultados satisfatórios, na maioria dos casos ela fornece resultados que caracterizam mais os detalhes do conjunto de base do que a estrutura eletrônica da molécula. Com o objetivo de minimizar essa limitação, diversos pesquisadores propuseram modificações no método original, utilizando, em geral, um procedimento mais complexo de partição da densidade eletrônica. Dentre esses métodos, pode-se destacar o proposto por Löwdin,<sup>37</sup> Davidson,<sup>38</sup> Politzer e Harris,<sup>39</sup> Huzinaga,<sup>40</sup> Weinhold e Reed,<sup>41,42</sup> entre outros. Entretanto, a maioria dessas modificações no método de Mulliken não teve boa aceitação, possivelmente por implicar em um procedimento de cálculo mais complexo.

### 2.1.2 Cargas Atômicas Derivadas do Potencial Eletrostático

Uma metodologia alternativa utiliza o potencial eletrostático molecular para a definição de cargas atômicas. Essas cargas, chamadas de derivadas do potencial, são calculadas de modo a reproduzir o potencial eletrostático calculado quânticamente para um conjunto de pontos pré-definidos além da superfície de van der Waals da molécula.<sup>43</sup>

O potencial eletrostático molecular quântico para um ponto  $p$  na posição  $\vec{r}_p$ ,  $V_p^q(\vec{r})$ , em torno de uma molécula composta de  $n$  elétrons e  $N$  átomos, é definido como a força eletrostática que age sobre uma carga positiva unitária neste ponto,

$$V_p^q(\vec{r}) = \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_p - \vec{R}_A|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}_p - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.10)$$

em que  $Z_A$  é a carga do núcleo  $A$  localizado na posição  $\vec{R}_A$  e  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica total definida na equação 2.1. O primeiro termo na equação 2.10 corresponde à contribuição dos núcleos para o potencial eletrostático total, em que a lei de Coulomb é utilizada para calcular o potencial de repulsão entre as cargas pontuais  $Z_A$  e a carga unitária em  $\vec{r}_p$ . O segundo termo dessa equação corresponde ao potencial de atração eletrostática envolvendo a distribuição de cargas eletrônicas em todo o espaço e a carga unitária positiva em  $\vec{r}_p$ . Uma vez que a função de onda do sistema é calculada através de métodos *ab initio* ou semi-empíricos, o potencial eletrostático pode ser avaliado através da equação 2.10. O potencial eletrostático molecular pode, também, ser aproximado através do uso de um conjunto de cargas atômicas pontuais

segundo a lei de Coulomb,

$$V_p^C = \sum_{A=1}^N \frac{q_A}{|\vec{r}_p - \vec{R}_A|}. \quad (2.11)$$

As cargas atômicas na equação 2.11 são definidas de maneira que  $V_p^C$  reproduza  $V_p^q$  calculado segundo a equação 2.10. O método de ajuste de mínimos quadrados é utilizado de modo a minimizar a soma,

$$\Delta = \sum_{p=1}^{N_p} (V_p^q - V_p^C)^2 \quad (2.12)$$

em que  $N_p$  é o número de pontos utilizados no cálculo do potencial eletrostático. Através da manipulação das equações acima, pode-se calcular as cargas derivadas do potencial. Para estimar a qualidade do ajuste, utiliza-se o desvio médio quadrático,  $RMS$ , definido como  $RMS = \sqrt{(\Delta/N_p)}$ .

É necessário estabelecer a localização e o número de pontos que serão utilizados no cálculo do potencial eletrostático, e posterior ajuste ao modelo de cargas pontuais. Usualmente, seleciona-se pontos situados em um conjunto de camadas além da superfície de van der Waals da molécula. Foram efetuados estudos com o objetivo de determinar o menor número de pontos necessários para proporcionar uma qualidade de ajuste aceitável, os quais resultaram em valores ótimos para o número de camadas, para a distância da camada mais interna e superfície molecular, e também para a separação dos pontos na malha. O uso de 1 ponto por  $\text{\AA}^2$  em 4 camadas situadas a distâncias de 1,4, 1,6, 1,8 e 2,0 vezes o raio de van der Waals é usualmente suficiente. Diversos pesquisadores implementaram essa metodologia utilizando diferentes métodos para escolha de pontos.<sup>44,45</sup> O método CHELP (*Charges from Electrostatic Potential*), proposto por Chirlian e Francl,<sup>46</sup> tornou-se popular. Com a utilização de uma malha regular de pontos normalmente é observada uma variação das cargas atômicas com a rotação da molécula, a qual é logicamente indesejada e representa um problema sério em análises conformacionais. Esse problema é minimizado através de algoritmos mais sofisticados de escolha da distribuição de pontos, como o método CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential-Grid Based*), proposto por Breneman e Wiberg.<sup>29</sup>

As cargas derivadas do potencial obviamente são dependentes do potencial eletrostático molecular calculado quântomecanicamente através da equação 2.10. É necessária uma escolha adequada do método de cálculo da função de onda, de modo que esse potencial seja obtido com elevada exatidão e com um custo computacio-

nal aceitável. Com relação ao conjunto de base, o potencial eletrostático quântico e as cargas derivadas do potencial geralmente não apresentam grande dependência, mostrando uma convergência com conjuntos de base do tipo 6-31G(d,p).<sup>47</sup> As cargas derivadas do potencial apresentam a vantagem de, em geral, serem fisicamente mais satisfatórias que as cargas de Mulliken.<sup>48</sup> Como consequência do seu método de cálculo, as cargas derivadas do potencial reproduzem adequadamente o potencial eletrostático molecular, o que é relevante em estudos cujas interações eletrostáticas entre moléculas são significativas.<sup>49</sup> Em geral, o método CHELPG permite a reprodução satisfatória do momento dipolar calculado através de cálculos de orbitais moleculares, ao contrário das cargas de Mulliken.

Uma deficiência do método CHELPG, apontada por Wiberg e Rablen,<sup>35</sup> é a falta de sensibilidade da carga do átomo ao tipo de substituinte ligado a este átomo, contradizendo a tendência esperada considerando-se as eletronegatividades atômicas. Quando a densidade eletrônica ao redor de um átomo encontra-se polarizada significativamente, o método de cálculo de cargas derivadas do potencial pode resultar em uma qualidade de ajuste insatisfatória. Nesses casos, é necessária a adição de sítios de carga não centrados em átomos para possibilitar uma reprodução adequada do potencial eletrostático molecular.<sup>49</sup>

### 2.1.3 Partição da Densidade Eletrônica e Cargas de Bader

Motivado pela necessidade de compreender a química de sistemas moleculares em termos de subsistemas atômicos, Bader<sup>50,51</sup> desenvolveu uma metodologia conhecida como *Átomos em Moléculas*. Nessa teoria, os *átomos* de uma molécula são definidos de maneira que a mecânica quântica pode ser aplicada consistentemente para estes subsistemas. O método de partição do sistema molecular em subsistemas atômicos baseia-se nas propriedades topológicas da densidade eletrônica total,  $\rho$ , sendo estas descritas pelas propriedades do vetor gradiente da densidade eletrônica,  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ . A condição quântica que define um subsistema atômico em uma molécula é estabelecida como,

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (2.13)$$

em que  $\vec{n}$  é um vetor unitário normal à superfície de partição e  $\vec{r}$  é um ponto que pertence a esta superfície. Em outras palavras, a equação 2.13 estabelece que a superfície que delimita um subsistema atômico possui em todos os seus pontos o vetor  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$  com componente nula ao longo desta superfície, as quais são co-

nhecidas como superfícies de fluxo zero. Duas observações importantes a respeito do comportamento da função  $\rho(\vec{r})$  em diferentes regiões do espaço, são: (a)  $\rho(\vec{r})$  apresenta máximos locais unicamente nas coordenadas nucleares, e (b) sua magnitude torna-se menor à medida que se afasta dos núcleos em qualquer direção. Um núcleo comporta-se, portanto, como um atrator no campo vetorial de  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ . A região do espaço tridimensional contendo um núcleo e delimitada pela superfície de fluxo zero, definida segundo a equação 2.13, é chamado *átomo*. A teoria de Bader permite a descrição de estrutura molecular através da caracterização de pontos críticos na densidade eletrônica, isto é, pontos onde  $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = 0$ .<sup>52</sup> Essa teoria foi, também, aplicada ao estudo de reatividade química, utilizando-se o laplaciano da densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho(\vec{r})$ ,<sup>53</sup> e na definição de similaridade molecular.<sup>19</sup>

Um conjunto de cargas atômicas pode, então, ser definido através da integração da densidade eletrônica total na região do espaço atribuída ao átomo  $A$ ,  $\Omega_A$ ,

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.14)$$

As cargas atômicas calculadas segundo a equação 2.14 dependem unicamente da densidade eletrônica total. As cargas de Bader podem ser calculadas utilizando-se a densidade eletrônica obtida a partir de qualquer método, como por exemplo, a teoria do funcional de densidade.

Uma característica importante do método de Bader é que os átomos, neste método, não são necessariamente esfericamente simétricos, isto é, a posição dos centróides de carga não necessariamente coincidem com as coordenadas nucleares. Isso é mais razoável fisicamente, uma vez que, em geral, a densidade eletrônica em uma molécula é consideravelmente anisotrópica ao redor de um átomo, e portanto, não pode ser representada adequadamente através de um conjunto de cargas atômicas. O método de Bader permite o cálculo de dipolos atômicos segundo,

$$\vec{\mu}_A = - \int_{\Omega_A} \rho(\vec{r}) (\vec{r} - \vec{R}_A) d^3\vec{r}, \quad (2.15)$$

em que  $\vec{R}_A$  é a coordenada do núcleo  $A$ . Quando são consideradas somente as cargas atômicas calculadas através da equação 2.14, não é possível, em geral, obter-se uma representação satisfatória do momento dipolar e potencial eletrostático molecular.<sup>35</sup> Contudo, quando termos de dipolo atômico (equação 2.15) são incluídos no cálculo dessas propriedades, uma representação satisfatória das mesmas é alcançada. Por

exemplo, no caso do momento de dipolo molecular

$$\vec{p} = \sum_A q_A \vec{R}_A + \sum_A \vec{\mu}_A, \quad (2.16)$$

em que  $q_A$  é a carga atômica definida na equação 2.14 e  $\vec{\mu}_A$  é o dipolo do átomo  $A$  definido na equação 2.15. Isso representa uma vantagem importante do método de Bader em relação a outros métodos que consideram os átomos esfericamente simétricos, como o método de cargas derivadas do potencial. Além disso, em geral, a determinação das cargas e dipolos atômicos, segundo o método de Bader, tem pouca dependência do conjunto de base.<sup>35</sup> Uma desvantagem importante do método de Bader é que, além do cálculo da densidade eletrônica total, é necessário efetuar a integração numérica na equação 2.14, sendo este um processo computacional altamente intensivo e que pode limitar a aplicabilidade do método. Existem alguns casos em que o método de Bader não é aplicável. Esses casos incluem sistemas em que a topologia da densidade eletrônica causa dificuldades computacionais para a determinação das superfícies de fluxo zero,<sup>54</sup> e sistemas que não apresentam correspondência um para um entre o número de atratores e o número de núcleos.<sup>55, 56</sup>

As cargas atômicas podem, também, ser obtidas através da correlação com algumas propriedades medidas experimentalmente. Nas seções 2.2 e 2.3, serão discutidos dois métodos de obtenção de cargas por meio de medidas experimentais, os quais serão abordados ao longo deste trabalho.

## 2.2 Intensidades Vibracionais e Tensores Polares

A absorvância integrada, ou intensidade  $A_i$ , relativa à banda vibracional fundamental  $i$  de uma substância em fase gasosa, é obtida experimentalmente através da lei de Beer-Lambert<sup>57</sup>

$$A_i = \frac{1}{Cl} \int_{\text{banda } i} \ln \frac{I_0}{I} d\nu, \quad (2.17)$$

em que  $l$  é o comprimento do caminho que a radiação percorre no meio absorvente,  $C$  é a concentração molar da substância absorvente,  $\nu$  é o número de onda da radiação absorvida,  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $I$  é a intensidade da radiação transmitida através da amostra.

Supondo que a vibração molecular é harmônica, e a função do momento dipolar,  $\vec{p}$ , com respeito a geometria molecular, é linear para distorções pequenas em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade vibracional fundamental é proporcional ao quadrado da derivada do momento dipolar com respeito a coordenada normal relativa a este modo normal,  $Q_i$ ,<sup>58</sup>

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left( \frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)_{eq}^2, \quad (2.18)$$

em que  $N_A$  e  $c$  são o número de Avogadro e a velocidade da luz, respectivamente.

A interpretação de intensidades vibracionais, utilizando os parâmetros moleculares  $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ , possui os seguintes inconvenientes:

1. A definição da coordenada normal  $Q_i$ , é dependente do tipo de molécula, dificultando a análise comparativa dos valores de  $\partial \vec{p} / \partial Q_i$  de diferentes moléculas.
2. Os valores de  $Q_i$  e  $\partial \vec{p} / \partial Q_i$  são dependentes de substituições isotópicas.

Para contornar os inconvenientes acima e reduzir os dados de intensidades vibracionais no infravermelho a parâmetros atômicos, Biarge e col.<sup>59</sup> propuseram o formalismo dos tensores polares atômicos, TPA. Esse formalismo, posteriormente reformulado por Person e Newton,<sup>60,61</sup> fornece derivadas do momento dipolar molecular, em relação aos deslocamentos vibracionais de cada átomo. Nesse formalismo, cada átomo da molécula estudada é descrito por um tensor polar atômico  $\mathbf{P}_X^\alpha$ , definido em termos das derivadas das componentes cartesianas do momento de dipolo molecular, com

respeito às coordenadas cartesianas do átomo  $\alpha$ ,

$$\mathbf{P}_X^\alpha = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_y / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{pmatrix}, \quad (2.19)$$

em que  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  são as componentes cartesianas do momento dipolar total. O conhecimento do tensor polar do átomo  $\alpha$  permite o cálculo da variação no momento dipolar molecular total como consequência de um pequeno deslocamento do átomo  $\alpha$  em relação a sua posição de equilíbrio,  $\vec{r}_\alpha$ ,

$$\Delta \vec{p} = \sum_{\alpha=1}^n \mathbf{P}_X^\alpha \vec{r}_\alpha. \quad (2.20)$$

Por exemplo, a primeira coluna do tensor polar atômico  $\mathbf{P}_X^\alpha$  fornece a mudança no momento dipolar total da molécula quando o átomo  $\alpha$  é deslocado da sua posição de equilíbrio  $x_\alpha$  para  $x_\alpha + dx_\alpha$ .

O tensor polar molecular,  $\mathbf{P}_X$ , é a justaposição dos tensores polares atômicos,<sup>60</sup>

$$\mathbf{P}_X = \left\{ \mathbf{P}_X^{(1)} \mathbf{P}_X^{(2)} \cdots \mathbf{P}_X^{(N)} \right\} \quad (2.21)$$

em que  $N$  é o número de átomos na molécula.

As coordenadas normais são relacionadas às  $3N - 6$  coordenadas de simetria  $S_i$  por,

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L}^{-1} \mathbf{S}, \quad (2.22)$$

em que  $\mathbf{S}$  e  $\mathbf{Q}$  são as matrizes colunas contendo as  $3N - 6$  coordenadas de simetria e coordenadas normais, respectivamente.  $\mathbf{L}$  é a matriz de transformação  $(3N - 6) \times (3N - 6)$ . O tensor polar em relação às coordenadas de simetria pode, então, ser obtido através da expressão,

$$\mathbf{P}_S = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1}. \quad (2.23)$$

As coordenadas de simetria podem ser convertidas para as  $3N - 6$  coordenadas internas,  $\mathbf{R}$ , utilizando-se a matriz de transformação  $\mathbf{U}$ ,

$$\mathbf{R} = \mathbf{U}^t \mathbf{S}. \quad (2.24)$$

O tensor polar em termos de coordenadas internas pode ser obtido segundo,

$$\mathbf{P}_R = \mathbf{P}_S \mathbf{U} = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U}. \quad (2.25)$$

Para que seja possível efetuar a transformação das coordenadas internas (fixas na molécula) para as  $3N$  coordenadas cartesianas (fixas no espaço), deve-se levar em consideração explicitamente as chamadas *condições de Eckart* referentes aos movimentos de translação e rotação da molécula,<sup>6</sup>

$$\frac{\mathbf{R}}{\boldsymbol{\rho}} = \frac{\mathbf{B}}{\boldsymbol{\beta}} \mathbf{X}, \quad (2.26)$$

em que  $\boldsymbol{\rho}$  é a matriz coluna das condições de Eckart,  $\mathbf{B}$  é a matriz de transformação  $(3N - 6) \times 3N$  definida por Wilson,<sup>62</sup> cujos elementos são  $B_{ij} = \partial R_i / \partial X_j$ ,  $\mathbf{X}$  é a matriz de  $3 \times 3N$  coordenadas cartesianas e  $\boldsymbol{\beta}$  é a matriz que relaciona  $\boldsymbol{\rho}$  a  $\mathbf{X}$  segundo  $\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{\beta} \mathbf{X}$ . Através das considerações acima, o tensor polar em termos de coordenadas cartesianas atômicas,  $\mathbf{P}_X$ , pode ser calculado através da expressão,<sup>60</sup>

$$\mathbf{P}_X = \mathbf{P}_Q \mathbf{L}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{B} + \mathbf{P}_\rho \boldsymbol{\beta}, \quad (2.27)$$

em que  $\mathbf{P}_\rho$  é o tensor polar de rotação mais translação, cujos elementos, para uma molécula neutra, são proporcionais a  $\vec{p} / \sqrt{I}$ , em que  $I$  é o momento de inércia da molécula. O primeiro termo na equação 2.27 fornece o tensor polar vibracional em coordenadas cartesianas fixas na molécula. O segundo termo,  $\mathbf{P}_\rho \boldsymbol{\beta}$ , fornece as contribuições rotacionais para os elementos do tensor polar. Os elementos do tensor polar contidos em  $\mathbf{P}_X$  são obtidos através da geometria molecular (matrizes  $\mathbf{B}$  e  $\boldsymbol{\beta}$ ), simetria (matriz  $\mathbf{U}$ ), frequências vibracionais e massas (matriz  $\mathbf{L}^{-1}$ ), e o momento de dipolo permanente,  $\vec{p}$ .

### 2.2.1 Propriedades do Tensor Polar

Os tensores polares atômicos (TPA) possuem propriedades características que são usualmente utilizadas na sua determinação a partir dos dados experimentais de intensidades vibracionais:

1. A soma dos tensores polares atômicos de todos os átomos em uma molécula neutra deve resultar em um tensor nulo,

$$\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{P}_X^{\alpha} = 0. \quad (2.28)$$

Desse modo, é suficiente conhecer somente  $N - 1$  tensores polares em uma molécula contendo  $N$  átomos.

2. Os TPA refletem a simetria molecular, de modo que, se dois átomos A e B podem ser convertidos um no outro através de uma operação de simetria, seus tensores polares serão relacionados por,

$$\mathbf{P}_X^B = \mathbf{T} \mathbf{P}_X^A \mathbf{T}^t, \quad (2.29)$$

em que  $\mathbf{T}$  é uma matriz de transformação que depende da operação de simetria realizada e  $\mathbf{T}^t$  denota a transposta da matriz  $\mathbf{T}$ . Por exemplo, para a caracterização dos átomos na molécula de  $\text{CH}_3\text{F}$ , é necessário o conhecimento dos tensores polares dos átomos de C, F e somente de um dos átomos de H, uma vez que os outros dois tensores polares podem ser obtidos a partir da equação 2.29.

3. O TPA é invariante, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, à substituição isotópica dos átomos da molécula, uma vez que tanto o momento dipolar,  $\vec{p}$ , como as coordenadas cartesianas atômicas são invariantes a este tipo de substituição. Tal propriedade é extremamente importante na determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar na equação 2.18, uma vez que esta implica que os TPA de moléculas isotopicamente relacionadas devem ser iguais entre si, dentro do erro experimental.

### 2.2.2 Os Invariantes Tensoriais

Devido à dependência orientacional dos tensores polares atômicos, não é possível, em geral, a comparação direta de um TPA de um átomo em uma molécula e es-

te mesmo átomo em outra molécula. Além disso, os tensores polares para átomos quimicamente equivalentes são diferentes, como mostra a equação 2.29. Torna-se, portanto, conveniente definir parâmetros que não são alterados por transformações de similaridade, ou seja, os invariantes para átomos quimicamente equivalentes são iguais. Esses parâmetros são conhecidos como invariantes tensoriais, dentre os quais os mais importantes são:<sup>6</sup>

1. Derivada dipolar média do átomo  $\alpha$ ,  $\bar{p}_\alpha$ , definida como a média dos elementos diagonais do tensor polar,

$$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{3} \text{Tr} (P_X^\alpha) = \frac{1}{3} (\partial p_x / \partial x_\alpha + \partial p_y / \partial y_\alpha + \partial p_z / \partial z_\alpha) . \quad (2.30)$$

2. Carga efetiva,  $\chi_\alpha$ , definida como,

$$\chi_\alpha = \sqrt{\frac{1}{3} \text{Tr} \left( (P_X^\alpha)^t P_X^\alpha \right)} \quad (2.31)$$

3. Anisotropia, a qual pode ser calculada utilizando uma equação análoga àquela para o cálculo da anisotropia molecular em estudos de espectroscopia Raman ,

$$\beta_\alpha^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{(P_{xx} - P_{yy})^2 + (P_{yy} - P_{xx})^2 + (P_{zz} - P_{xx})^2 + 3(P_{xy}^2 + P_{yz}^2 + P_{xz}^2 + P_{zx}^2 + P_{yx}^2 + P_{zy}^2)}{3} \right], \quad (2.32)$$

em que  $P_{xz}$ , por exemplo, refere-se a  $\partial p_x / \partial z_\alpha$ . Esse invariante mede o afastamento do tensor polar atômico de uma matriz diagonal constante.

Os três invariantes são relacionadas através da expressão:

$$\chi_\alpha^2 = \bar{p}_\alpha^2 + \frac{2}{9} \beta_\alpha^2. \quad (2.33)$$

King<sup>6</sup> observou que a carga efetiva,  $\chi_\alpha$ , é um parâmetro que correlaciona-se com propriedades de ligações químicas. Uma dificuldade no sentido de interpretar as cargas efetivas como cargas atômicas é que, geralmente, a soma das cargas efetivas não é nula, para uma molécula neutra. Recentemente, Cioslowski<sup>63</sup> propôs a teoria do tensor polar atômico generalizado *GAPT* (*Generalized Atomic Polar Tensor*). Segundo sua proposição, a derivada dipolar média,  $\bar{p}_\alpha$ , é identificada como a carga atômica pontual do átomo  $\alpha$ . Ao contrário das cargas efetivas, a soma de  $\bar{p}_\alpha$  para todos os átomos em uma molécula neutra é zero. O parâmetro  $\bar{p}_\alpha$  pode ser obtido a partir de dados experimentais de bandas do espectro infravermelho, através das equações

2.18-2.30, ou calculados, teoricamente, a partir da teoria dos orbitais moleculares. Segundo essa interpretação, a espectroscopia vibracional no infravermelho mostra-se como uma fonte de cargas atômicas derivadas de dados experimentais.

### 2.2.3 Cálculo de Tensores Polares Experimentais

Os tensores polares experimentais são calculados a partir dos dados experimentais de intensidades vibracionais no infravermelho, utilizando o seguinte procedimento:

1. Obtém-se o espectro infravermelho experimental da molécula em questão na fase gasosa, determinando-se todos os valores experimentais de  $A_i$  para as bandas fundamentais ativas. Os principais problemas nesta etapa são:
  - (a) sobreposição de bandas;
  - (b) impossibilidade de manter determinadas substâncias na fase gasosa, e
  - (c) falta de monocromaticidade da radiação eletromagnética utilizada para a medida.
2. Calcula-se o módulo de  $\partial \vec{p} / \partial Q_i$ , através da equação 2.18, para cada modo normal.
3. Calcula-se um conjunto de tensores polares em termos de coordenadas cartesianas, considerando as diferentes combinações de sinais das derivadas do momento dipolar através da equação 2.27. Para isso, utilizam-se os dados experimentais de geometrias, frequências vibracionais, massas moleculares e momentos de dipolo molecular.
4. Determina-se, dentre o conjunto dos possíveis tensores polares, o tensor polar experimental. Utiliza-se, para isso, o critério de invariância isotópica e/ou de comparação, através da análise de componentes principais, com tensores polares calculados teoricamente.<sup>64</sup>

Deve-se salientar que a aplicação prática do procedimento descrito acima não é trivial. Por exemplo, só recentemente o tensor polar da molécula de  $\text{CCl}_4$  foi determinado, apesar dos dados de intensidades vibracionais já estarem disponíveis há muitos anos.

## 2.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

### 2.3.1 Energias Eletrônicas Totais

A energia eletrônica total de um sistema pode ser calculada segundo,

$$E_t = \langle \psi | H | \psi \rangle = E_t^{HF} + E_{corr} + E_{rel}, \quad (2.34)$$

em que  $E_t^{HF}$  é a energia total Hartree-Fock não relativística,  $E_{corr}$  é a energia de correlação elétron-elétron e  $E_{rel}$  é a energia relativística. Para um sistema contendo  $K$  camadas fechadas e  $2K$  elétrons, a energia total Hartree-Fock é expressa como,

$$E_t^{HF} = 2 \sum_{i=1}^K \varepsilon_i^{HF} - \sum_{i,j}^K (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.35)$$

em que  $\varepsilon_i^{HF}$  é a energia Hartree-Fock do orbital  $i$ , e  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  são as integrais de Coulomb e de troca, respectivamente.<sup>12</sup>

Devido à impossibilidade de resolver as equações de Hartree-Fock exatamente para moléculas, os orbitais moleculares,  $\psi_i$ , são expandidos em termos de um conjunto limitado de  $L$  funções analíticas  $\{\phi\}$  (equação 2.2),

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^L C_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (2.36)$$

em que as funções  $\phi_{\mu}$  são, em geral, do tipo gaussianas (com a forma  $e^{-\xi r^2}$ ,  $\xi > 0$ ) e  $C_{\mu i}$  são os coeficientes da combinação linear. O conjunto de funções  $\{\phi\}$  é conhecido como conjunto de base e tais cálculos são comumente conhecidos como *cálculos de orbitais moleculares ab initio*.

### 2.3.2 Energias de Ligação de Elétrons

A energia de ligação de um elétron,  $E_l$ , é definida como a menor energia necessária para liberar completamente um elétron de um sistema. Como uma implicação da conservação de energia, tem-se que

$$E_l = E_t^f - E_t^i, \quad (2.37)$$

em que  $E_t^f$  e  $E_t^i$  são as energias eletrônicas para os estados final (ionizado) e inicial, respectivamente. Combinando as equações 2.34 e 2.37, tem-se

$$E_l = E_l^{HF} + \Delta E_{corr} + \Delta E_{rel}, \quad (2.38)$$

em que  $E_l^{HF}$  é a energia de ligação Hartree-Fock, definida como a diferença entre as energias Hartree-Fock dos estados final e inicial,  $E_l^{HF} = E_t^{HF,f} - E_t^{HF,i}$ ,  $\Delta E_{corr}$  é a diferença de energia de correlação, e  $\Delta E_{rel}$  é a diferença de energia relativística.

Segundo o teorema de Koopmans,<sup>65</sup> a energia de ligação de um elétron é igual ao negativo da energia Hartree-Fock do orbital que este elétron ocupa,

$$E_l^{Koop} = -\varepsilon_i^{HF}. \quad (2.39)$$

O teorema de Koopmans presupõe a chamada aproximação de *orbitais congelados*, a qual considera que os orbitais no estado final do sistema são idênticos aos orbitais do estado inicial. Evidentemente, os orbitais do sistema no estado final irão relaxar no sentido de eliminar a lacuna formada pela remoção do elétron. Esse processo implica em uma energia de reorganização, conhecida também como energia de relaxação,  $E_{relax}$ , a qual o sistema no estado final ganha quando os orbitais ocupados remanescentes relaxam a um mínimo de energia. Define-se a energia de relaxação como a diferença entre a energia de ligação Hartree-Fock e a energia de ligação de Koopmans,

$$E_{relax} = E_l^{HF} - E_l^{Koop} = E_l^{HF} + \varepsilon_i^{HF}. \quad (2.40)$$

Combinando as equações 2.38 e 2.40 obtém-se,

$$E_l = -\varepsilon_i^{HF} + E_{relax} + \Delta E_{corr} + \Delta E_{rel}. \quad (2.41)$$

A importância relativa dos termos na equação 2.41 diminui da esquerda para a direita. Para o caso de elétrons de orbitais internos, a contribuição da energia de relaxação, em geral, não pode ser desconsiderada. Os dois últimos termos apresentados na equação 2.41 possuem pequena magnitude relativa, e são comumente desconsiderados.

Cálculos *ab initio* para a energia de ligação de elétrons 1s no átomo de oxigênio da molécula de água mostraram as seguintes magnitudes para os termos da equação 2.41 (em unidades de eV):<sup>66</sup>

$E_l$ (exp.)	$E_l$	$-\varepsilon_{1s}^{HF}$	$E_{relax}$	$\Delta E_{corr}$	$\Delta E_{rel}$
540,2±0,2	540,0	559,5	-20,4	0,5	0,4

Os dados apresentados acima reforçam a importância relativa dos termos da equação 2.41, em que a soma de  $\Delta E_{corr} + \Delta E_{rel}$  representa menos de 0,2% da energia de ligação,  $E_l$ .

### 2.3.3 Deslocamentos Químicos e o Modelo de Potencial de Siegbahn

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) baseia-se no efeito fotoelétrico racionalizado por Einstein, fornecendo uma medida experimental da energia dos elétrons internos.<sup>5</sup> A técnica XPS é uma ferramenta experimental poderosa que foi utilizada inicialmente em análise química. Entretanto, como os elétrons de orbitais internos não participam ativamente de ligações químicas, seu estudo foi desconsiderado por um longo período de tempo. Atualmente, sabe-se que esses elétrons são afetados pela distribuição eletrônica de valência, fazendo com que as bandas do espectro fotoeletrônico de raios X de elétrons internos de um determinado elemento varie de acordo com o ambiente químico que este elemento encontra-se na molécula.<sup>5</sup> Esse fenômeno é chamado deslocamento químico, e refere-se à diferença das energias de ligação de elétrons internos da molécula em questão e outra molécula de referência. Isso torna a espectroscopia XPS uma técnica extremamente poderosa no estudo de transferência de carga e estrutura eletrônica de moléculas.

A partir da equação 2.41, o deslocamento químico para um orbital  $i$  relativo a um nível de referência, torna-se

$$\Delta E_l = -\Delta \varepsilon_i^{HF} + \Delta E_{relax} + \Delta(\Delta E_{corr}) + \Delta(\Delta E_{rel}). \quad (2.42)$$

Para o caso específico de ionização de elétrons internos, é possível introduzir um conjunto de aproximações, discutidas abaixo, permitindo a interpretação dos deslocamentos químicos a partir de modelos simples.

Levando em conta as considerações anteriores de que  $\Delta E_{corr}$  e  $\Delta E_{rel}$  são pequenos, então seguramente pode-se desconsiderar os dois últimos termos na equação 2.42, pois estes possuirão magnitudes ainda menores. Considerando essa aproximação, então os deslocamentos químicos dependem de um fator que é uma propriedade do estado fundamental do sistema,  $\Delta \varepsilon_i^{HF}$ , e de outro fator, mais complexo, relacionado à dinâmica do processo de fotoionização,  $\Delta E_{relax}$ .

Para um sistema de camada fechada, a energia Hartree-Fock do orbital  $i$  é calcu-

lada segundo,

$$\varepsilon_i^{HF} = \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right| i \right\rangle + \sum_{B=1}^N \left\langle i \left| \frac{-Z_B}{r_{B1}} \right| i \right\rangle + \sum_{j=1}^K (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.43)$$

em que  $Z_B$  é a carga nuclear do átomo  $B$ . O primeiro termo na equação 2.43 é a energia cinética média de um único elétron, rotulado como elétron 1, que ocupa o orbital  $i$ ,  $\psi_i(\vec{r}_1)$ . O segundo termo envolve a atração entre o elétron 1 ocupante do orbital  $i$  e os  $N$  núcleos do sistema. O terceiro termo corresponde à repulsão elétron-elétron para todos os  $K$  orbitais ocupados.

Sendo  $i$  um orbital interno centrado no núcleo  $A$ , então a equação 2.43 pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^{HF} = & \left\langle i \left| \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z_A}{r_{A1}} \right| i \right\rangle + \sum_{j \in \{\text{int } A\}} (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{j \notin \{\text{int } A\}} K_{ij} \\ & + \sum_{j \in \{\text{val}\}} 2J_{ij} + \sum_{j \in \{\text{int } B\}} 2J_{ij} + \sum_{B \neq A} \left\langle i \left| \frac{-Z_B}{r_{B1}} \right| i \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.44)$$

em que, por exemplo,  $j \in \{\text{int } A\}$  indica que o  $j$ -ésimo orbital pertence ao conjunto de orbitais internos do átomo  $A$ , e  $j \in \{\text{val}\}$  indica que  $j$  é um orbital de valência centrado em qualquer átomo. O primeiro termo na equação 2.44 é identificado como a soma das integrais de energia cinética e de atração núcleo-elétron, envolvendo o orbital interno  $i$  do núcleo  $A$ . Evidências apontadas por Watson,<sup>67</sup> Bagus<sup>68</sup> e Gelius<sup>66,69</sup> indicam que esse termo é pequeno e invariante com respeito ao tipo de elétron interno e à vizinhança do átomo  $A$ . Essa invariância nos orbitais internos implica em que o primeiro termo na equação 2.44 permanece constante perante a modificações nos orbitais de valência, o que permite desconsiderá-lo quando o interesse é o valor de  $\Delta\varepsilon_i^{HF}$ . Gelius<sup>69</sup> propôs o uso da taxa de invariabilidade desse termo como um critério que permite definir *elétron interno*. Dentre as integrais de troca presentes na equação 2.44, as únicas que apresentam uma magnitude significativa são as que envolvem orbitais internos do mesmo átomo, o que permite desconsiderar o terceiro termo na equação 2.44. As integrais de troca que possuem magnitudes significativas (segundo termo), bem como as integrais de Coulomb envolvendo somente orbitais internos (quinto termo), são invariantes a modificações na região de valência,<sup>66</sup> ou seja, também podem ser desprezadas para o cálculo de diferenças de energias orbitais,  $\Delta\varepsilon_i^{HF}$ . Portanto, a variação de energia de um orbital interno pode ser estimada segundo,

$$\Delta\varepsilon_i^{HF} = \Delta \left( \sum_{j \in \{\text{val}\}} 2J_{ij} - \sum_{B \neq A} \left\langle i \left| \frac{Z_B}{r_{B1}} \right| i \right\rangle \right). \quad (2.45)$$

Os elétrons internos dos átomos da molécula diferentes do átomo onde encontra-se o elétron interno em questão, exercem um efeito de blindagem sobre as respectivas cargas nucleares, de modo que pode-se considerar estes elétrons como se estivessem colapsados nos respectivos núcleos. Considerando essa aproximação, a equação 2.45 pode ser escrita em termos de cargas pontuais,

$$\Delta\varepsilon_i^{HF} = \Delta \left( \sum_{j \in \{\text{val}\}} 2J_{ij} - \sum_{B \neq A} \frac{Z_B^*}{R_{AB}} \right), \quad (2.46)$$

em que  $Z_B^*$  é a carga efetiva reduzida do átomo  $B$ , calculada como a diferença entre a carga nuclear do átomo  $B$  e o número de elétrons internos.

Introduzindo a aproximação de que não existe sobreposição entre as densidades eletrônicas do orbital interno do átomo  $A$  e dos orbitais de valência dos outros átomos da molécula (aproximação CNDO - *Complete Neglect of Differential Overlap*), as integrais de Coulomb na equação 2.46 podem ser simplificadas, resultando em

$$\Delta\varepsilon_i^{HF} = \Delta \left( P_A k + \sum_{B \neq A} \frac{1}{R_{AB}} - \sum_{B \neq A} \frac{Z_B^*}{R_{AB}} \right), \quad (2.47)$$

em que  $P_A$  é a população eletrônica total de valência sobre o centro  $A$ , definida como  $P_A = \sum_j \sum_{\mu \in \{\text{val}A\}} C_{\mu j}^2$ , em que  $k \equiv J_{i\mu}$  é a integral de repulsão de Coulomb envolvendo um orbital interno,  $i$ , e outro de valência,  $\mu$ , ambos centrados no átomo  $A$ ,

$$k = \left\langle i\mu \left| \frac{1}{r_{i\mu}} \right| i\mu \right\rangle. \quad (2.48)$$

Combinando as equações 2.42 e 2.47, e substituindo  $P_A$  pelas cargas atômicas,  $q_A = Z_A^* - P_A$ , obtém-se

$$\Delta E_l \simeq kq_A + \Delta V_A + b + \Delta E_{relax}, \quad (2.49)$$

em que  $b$  é uma constante definida pelo sistema de referência e  $V_A$  é o potencial eletrostático molecular definido como,

$$V_A = \sum_{A \neq B} \frac{q_B}{R_{AB}}. \quad (2.50)$$

A equação 2.49 é conhecida como *modelo de potencial*, e foi originalmente derivada de considerações puramente eletrostáticas por Siegbahn e col.<sup>5</sup> Na sua forma original, esse modelo não incluía o termo referente à variação de energia de relaxação,

$$\Delta E_l = kq_A + V_A + b'. \quad (2.51)$$

O modelo de potencial de Siegbahn, na forma da equação 2.51, tem a vantagem de ser um modelo extremamente simples e permitir a obtenção de cargas atômicas, a partir de dados experimentais de energias de ligação de elétrons internos. Jolly,<sup>70</sup> e mais recentemente Sleigh e col.,<sup>71</sup> aplicaram com sucesso o modelo de potencial 2.51 para cálculo de cargas atômicas, utilizando um grupo de moléculas para calibração.

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X de elétrons internos é uma técnica que envolve escalas de tempo pequena quando comparada a outras, como a ressonância magnética nuclear, permitindo obter-se uma amostra instantânea da distribuição de carga eletrônica na molécula.

### 2.3.4 O Método $\Delta$ SCF e Energias de Relaxação

Bagus<sup>68</sup> propôs o método conhecido como  $\Delta$ SCF que permite o cálculo teórico das energias de ligação de elétrons internos. A energia resultante é obtida através da diferença das energias eletrônicas totais dos estados final e inicial (equação 2.37). Esse método implica em cálculos de energias eletrônicas totais para a molécula neutra e ionizada, independentemente. Desde que seja utilizado um conjunto de base adequadamente flexível e extenso, com inclusão de energias de correlação eletrônica, as energias de ionização obtidas segundo esse procedimento podem ser precisas dentro do erro experimental, o que tornou o método bastante utilizado.<sup>72,73</sup>

Durante o tempo necessário para ocorrer a ionização fotoeletrônica, ocorre a relaxação eletrônica. Esse processo envolve a atração dos elétrons restantes para a lacuna deixada pelo elétron que foi ionizado, causando um rearranjo na distribuição de carga eletrônica durante a fotoionização. Uma consequência da relaxação eletrônica é um abaixamento na energia do estado final do sistema, afetando a energia de ionização do elétron.

A energia de relaxação, é, por definição, a diferença entre as energias de ligação

Hartree-Fock e de Koopmans (equação 2.40). Nessa definição, a energia de relaxação é uma quantidade negativa.

As energias de relaxação podem ser determinadas experimentalmente, através da medida da distribuição de energias de fotoelétrons.<sup>5</sup> Contudo, essas medidas são disponíveis com elevada precisão somente para poucos casos. Torna-se, então, importante estimar as energias de relaxação através de cálculos teóricos. A aplicação da equação 2.40 permite o cálculo de energias de relaxação absolutas com excelente concordância com os dados experimentais.<sup>68</sup> Esse procedimento para o cálculo de energias de relaxação foi utilizado, no presente trabalho, para efetuar estudos de correlações entre energias de elétrons internos e distribuições de cargas através da equação 2.49.

## Capítulo 3

# Energias de Elétrons Internos e Intensidades Vibracionais

### 3.1 Cargas Atômicas Experimentais e o Modelo de Siegbahn

Devido à ambigüidade inerente ao processo de atribuição de densidades eletrônicas a átomos individuais, continuamente são reportados na literatura novos métodos teóricos para o cálculo de cargas atômicas. Felizmente, resultados de estudos indicam que todas as escalas teóricas de cargas refletem um fator predominante em comum, ou seja, que as diferentes escalas teóricas de cargas atômicas estão correlacionadas entre si, em maior ou menor grau. Meister<sup>74</sup> efetuou um estudo de correlações entre 24 diferentes escalas teóricas de cargas atômicas, usando análise de componentes principais. Os resultados reportados por esse autor mostraram que mais de 90% de sua variância total pode ser descrita por um único fator. Outros estudos, que utilizaram métodos de cálculos de cargas baseados em parâmetros empíricos, também produziram valores de cargas atômicas altamente correlacionadas.<sup>75, 76</sup> Por outro lado, pouca atenção tem sido dada ao estudo de correlações entre escalas de cargas atômicas definidas utilizando-se dados experimentais.

Medidas espectroscópicas são uma fonte importante de cargas atômicas derivadas de dados experimentais. A espectroscopia fotoeletrônica de raios X fornece uma medida direta da energia dos elétrons internos.<sup>5, 77-81</sup> Deslocamentos dessas energias, provocados por mudanças nos átomos vizinhos, podem ser relacionados, quantitativamente, às cargas atômicas através do modelo de potencial de Siegbahn (equação 2.51). As relações entre energias de elétrons internos experimentais e cargas atômi-

cas, calculadas a partir de procedimentos teóricos, foram estudadas para um conjunto de moléculas, incluindo halometanos, silanos e germanos.<sup>70</sup> Contudo, nesses estudos, não foram utilizadas cargas atômicas derivadas de dados experimentais no modelo de Siegbahn. No presente trabalho, utilizamos derivadas dipolares médias experimentais como fonte de cargas atômicas a partir de dados experimentais. Os dados experimentais, no presente caso, são os tensores polares obtidos a partir dos dados experimentais de intensidades de bandas vibracionais fundamentais, segundo o procedimento descrito na seção 2.2.3. Diversos estudos mostraram que dados oriundos de intensidades vibracionais, obtidos em fase gasosa, são estreitamente relacionados à distribuição de cargas.<sup>6,82-86</sup> Nesses estudos, são utilizadas variações do momento de dipolo com a geometria molecular, determinadas a partir das intensidades vibracionais. Estudos de sistemas em fase sólida e em superfícies também demonstraram a utilidade desse parâmetro em obter-se informações relevantes sobre a distribuição de cargas em ligações químicas.<sup>87-90</sup>

No presente trabalho, efetuamos uma compilação de todos os dados experimentais de derivadas dipolares médias, disponíveis na literatura, até a presente data. Esses dados estão listados na tabela 3.1, juntamente com os valores experimentais de energias de elétrons 1s para os átomos de carbono,  $E_{exp}$  (as referências aos trabalhos originais constam na tabela 3.1). O erro experimental nos valores de  $E_{exp}$  são reportados como sendo, no máximo,  $\pm 0,1$  eV. Assumimos que todos os valores de  $E_{exp}$  possuem um erro experimental igual a esse valor máximo. Para os valores de derivadas dipolares médias, os erros individuais, quando disponíveis, são indicados na tabela 3.1. Esses erros foram propagados a partir dos erros experimentais, estimados nos dados de intensidades das bandas vibracionais fundamentais. Em alguns casos, foi utilizado o critério de invariância isotópica para estimar as incertezas nos valores de  $\bar{p}_C$ . Na tabela 3.1, os valores das incertezas em  $\bar{p}_C$  não levam em conta incertezas nas coordenadas normais, devido à dificuldade em estimar estas últimas. Erros nas geometrias moleculares e momentos de dipolo podem ser desprezíveis, e também não foram computados na propagação de incertezas dos valores de  $\bar{p}_C$ .

No modelo de potencial de Siegbahn (equação 2.51), o primeiro termo pode ser interpretado como a contribuição para a energia do orbital interno do átomo  $A$  devido a sua própria carga. O segundo termo fornece a contribuição da energia do elétron interno devido ao potencial eletrostático resultante dos outros átomos constituintes da molécula. Conhecidas a geometria molecular e as cargas atômicas, então a contribuição  $V_C$  para a energia do elétron interno pode ser calculada. Na tabela 3.1, são listados os valores dessa contribuição, os quais foram calculados utilizando-se os valores experimentais de derivadas dipolares médias como cargas atômicas. Nessa tabela também são listadas as geometrias moleculares experimentais, reportadas na

referência 128.

Usualmente, emprega-se valores de cargas atômicas obtidas segundo procedimentos teóricos, em especial obtidas de cálculos de orbitais moleculares, juntamente com valores experimentais de energias de elétrons internos para efetuar um ajuste de mínimos quadrados através da equação 2.51. No presente estudo, foram utilizados valores de derivadas dipolares médias obtidas de tensores polares experimentais para efetuar tal ajuste. Deve-se ressaltar, portanto, que se está relacionando duas propriedades experimentais, cujas definições não dependem de nenhum modelo teórico específico.

As energias de elétrons 1s para os átomos de carbono nas moléculas listadas na tabela 3.1, encontram-se no intervalo de 290 eV a 302 eV. Os potenciais devido aos átomos vizinhos,  $V_C$ , são usualmente negativos e possuem valores absolutos que correspondem a menos de 10% das energias de ligação experimentais. Somente em poucos casos essa contribuição é positiva, o que ocorre quando o átomo de carbono em questão possui como vizinho mais próximo um outro átomo de carbono com elevada carga positiva.

Para maior clareza, optou-se por separar as moléculas estudadas em três diferentes categorias, cada uma contendo átomos de carbonos com hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . As figuras 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam as correlações entre derivadas dipolares médias experimentais e energias de elétrons 1s experimentais, ajustadas com o termo  $V_C$ .

Na figura 3.1, encontra-se uma grande variedade de moléculas, como halometanos, anéis de três membros e compostos acetilênicos. Apesar dessa variedade de ambientes moleculares, as energias de elétrons 1s para os átomos de carbono apresentam excelente correlação linear com as derivadas dipolares médias experimentais para estes átomos. A linha correspondente à regressão de mínimos quadrados reproduz, para a maioria dos pontos, os dados de  $\bar{p}_C$  dentro do erro experimental. A regressão linear obtida resulta em um coeficiente de correlação  $r = 0,996$  e em uma estimativa de desvio padrão dos valores estimados pelo modelo, em relação aos dados tratados,  $SD = 0,94$  eV.

No caso das moléculas com hibridização  $sp^2$ , também é observada uma excelente correlação linear com as derivadas dipolares médias experimentais, apesar do menor número de moléculas envolvidas (figura 3.2). A linha corresponde à regressão de mínimos quadrados resulta em  $r = 0,994$  e  $SD = 1,39$  eV. Apesar dos dados experimentais de energias de elétrons internos serem abundantes na literatura, o número de moléculas com dados experimentais de tensores polares é restrito, o que limita a inclusão de um maior número de moléculas com carbonos  $sp^2$  na regressão.

Na figura 3.3, são plotados os dados para os átomos de carbono com hibridi-

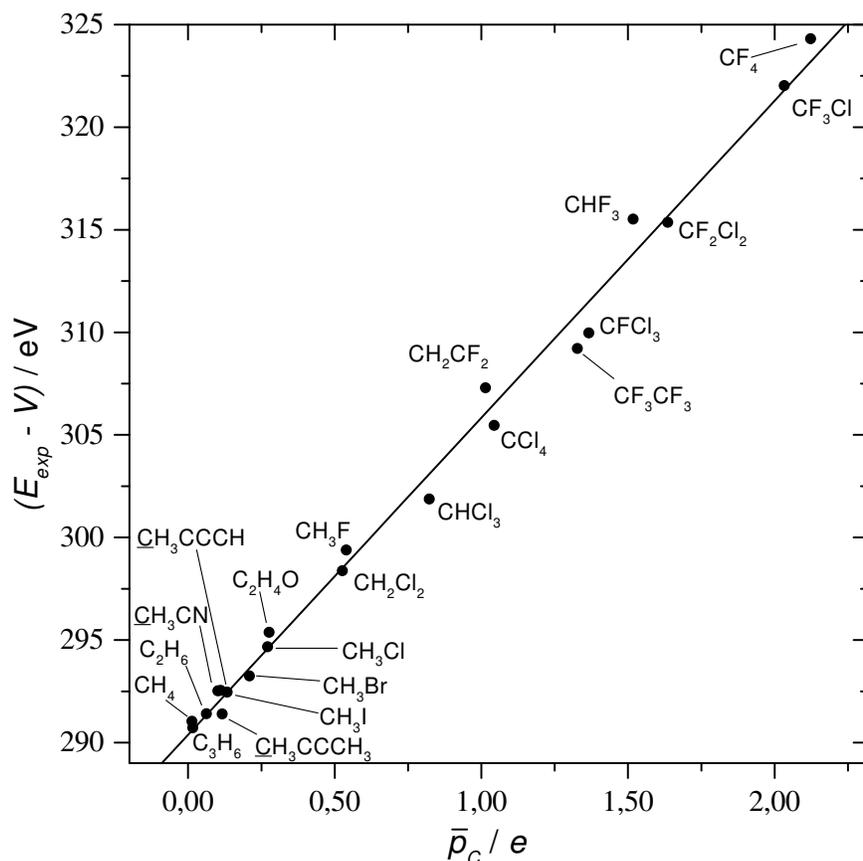


Figura 3.1: Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de carbono  $sp^3$ , ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_C$ .

zação  $sp$ . Observa-se, também, nesse gráfico, uma excelente correlação linear quando exclui-se da regressão as moléculas de CO, CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub>. Espera-se que essas moléculas apresentem desvio da regressão, uma vez que os seus átomos de carbono encontram-se em ambientes químicos significativamente diferentes daqueles para carbonos acetilênicos e cianogênicos. A regressão linear resulta em  $r = 0,987$  e  $SD = 0,69$  eV, quando exclui-se da mesma as moléculas de CO, CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub>.

As correlações entre derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_C$ , e energias de elétrons internos experimentais, não ajustadas com o termo  $V_C$ , também resultam em regressões lineares significativas. Essas regressões possuem, contudo, qualidades estatísticas inferiores aquelas obtidas com a aplicação do modelo de potencial de Siegbahn.<sup>129</sup>

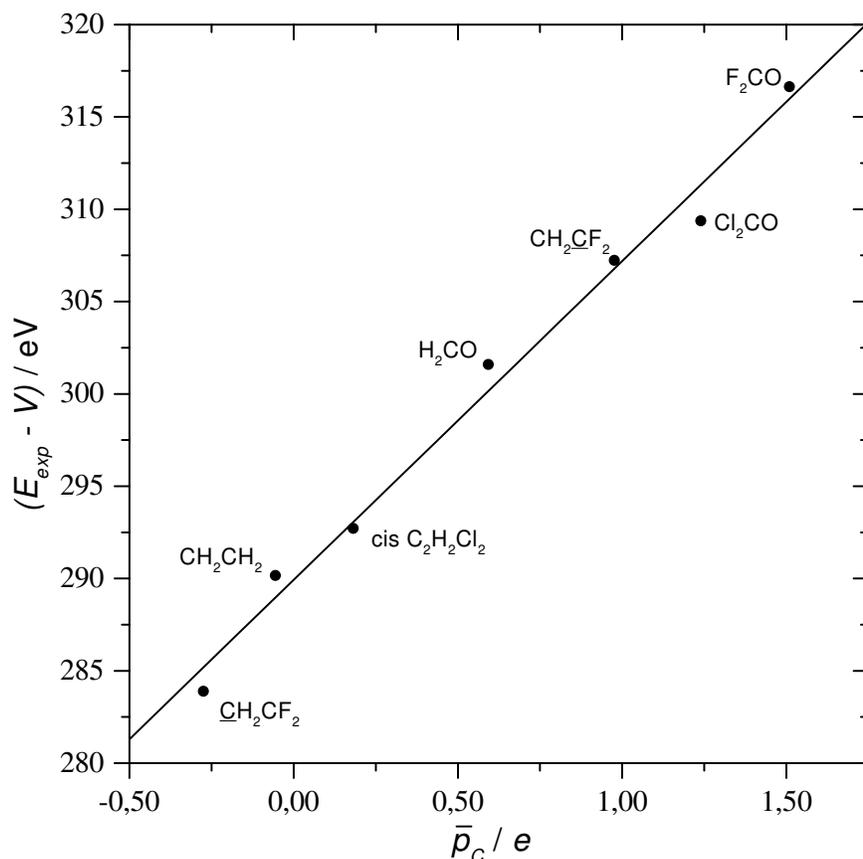


Figura 3.2: Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de carbono  $sp^2$ , ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_C$ .

A tabela 3.2 apresenta os dados estatísticos completos para as linhas de regressão mostradas nas figuras 3.1-3.3.

Com o objetivo de verificar se as correlações observadas para os átomos de carbono também são válidas para os átomos terminais, foi efetuado um estudo com o átomo de flúor. Esse elemento foi escolhido, inicialmente, pela existência de um grande número de moléculas fluoradas que possuem dados experimentais de tensores polares. A tabela 3.3 contém os dados de energias de elétrons 1s experimentais para os átomos de flúor e suas derivadas dipolares médias experimentais. Os potenciais eletrostáticos nos átomos de flúor,  $V_F$ , são grandes e positivos, como consequência das cargas dos átomos vizinhos. Esse comportamento encontra-se de acordo com a elevada eletronegatividade dos átomos de flúor, que induz cargas positivas, geralmente de

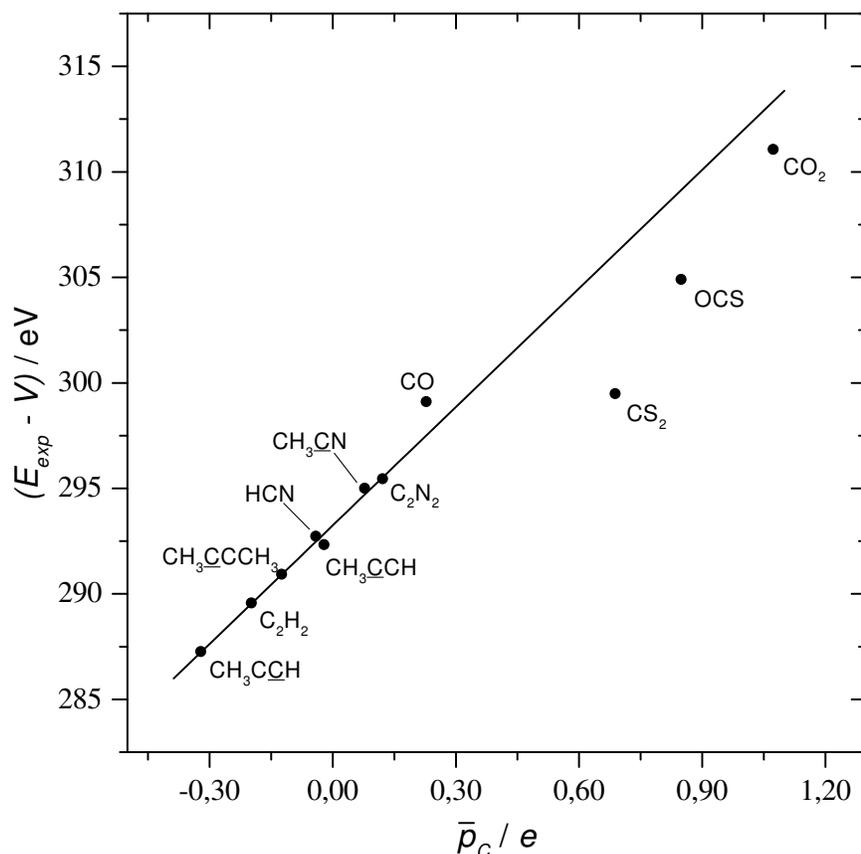


Figura 3.3: Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de carbono sp, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_C$ . As moléculas CO, CS<sub>2</sub>, OCS e CO<sub>2</sub> não foram consideradas no cálculo da linha de regressão apresentada.

grande magnitude, nos átomos vizinhos mais próximos.

Na figura 3.4, encontra-se representada a correlação entre  $\bar{p}_F$  e energias de elétrons internos ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos,  $E_{exp} - V$ . A faixa de variação das energias de ionização ajustadas, dentre todas as moléculas estudadas, é menor que 6 eV. Portanto, esse valor é muito inferior àquele para a faixa de variação observada no caso dos átomos de carbono, como pode ser visto na tabela 3.1. Isso é consistente com a observação de que as derivadas dipolares médias para os átomos de flúor variam pouco com alterações de ambientes moleculares. Esse comportamento pode ser racionalizado através da comparação entre as eletronegatividades e capacidades de carga dos átomos de C e F. A capacidade de carga foi definida por Politzer e

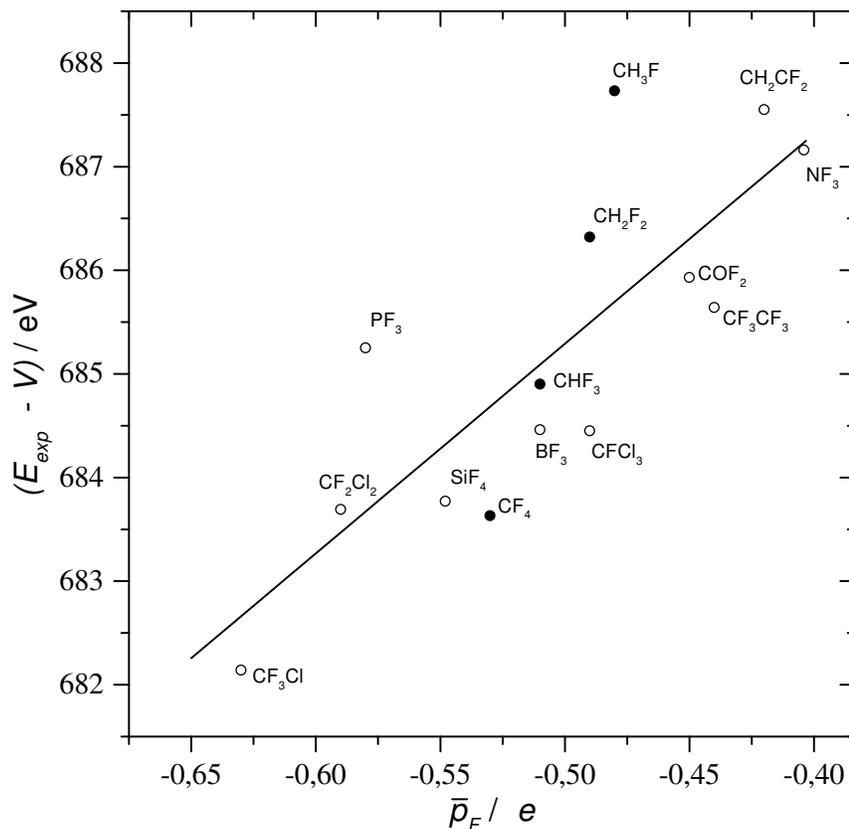


Figura 3.4: Energias de elétrons 1s experimentais, para os átomos de flúor, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos, em função das derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_F$ .

col.<sup>131</sup> como a habilidade de um átomo em absorver ou fornecer carga eletrônica. A eletronegatividade,  $\chi$ , e a capacidade de carga,  $\kappa$ , podem ser obtidas a partir dos valores experimentais de energias de ionização,  $I$ , e afinidades eletrônicas,  $A$ , segundo,

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (3.1)$$

e,

$$\kappa = I - A. \quad (3.2)$$

Os valores de  $\chi$  e  $\kappa$  para os átomos de carbono, cloro e flúor, reportados por Politzer e col.,<sup>131</sup> são listados abaixo.

	$\chi/\text{eV}$	$\kappa/\text{eV}$
C	6,26	0,100
Cl	8,29	0,107
F	10,41	0,0713

Esses resultados mostram que o átomo de flúor possui pequena capacidade de carga e alta eletronegatividade, ou seja, o átomo de flúor sofre um efeito de rápida saturação de carga. Como consequência, as cargas atômicas desses átomos sofrem pouca variação de molécula para molécula. Um comportamento oposto é observado para o átomo de carbono, o qual não atinge uma saturação de carga com sucessivas substituições por átomos de flúor altamente eletronegativos, fazendo com que as cargas atômicas dos átomos de carbono sejam muito mais sensíveis a alterações de ambientes químicos.

O elevada dispersão dos pontos em torno da linha de regressão, apresentada na figura 3.4, não fornece uma evidência convincente de que existe uma relação linear entre  $\bar{p}_F$  e  $E_{exp} - V_F$ . Por outro lado, parece existir uma relação linear para a série de fluorometanos (pontos cheios na figura 3.4). Deve-se salientar, entretanto, que a faixa de variação nos valores de  $\bar{p}_F$  (0,23 eV) é cerca de uma ordem de magnitude inferior à faixa de variação de  $\bar{p}_C$ , que é de 2,40 eV.

## 3.2 Interpretação dos Coeficientes Angulares no Modelo de Siegbahn

Observa-se que as equações de reta, para cada categoria de átomo de carbono, diferem, basicamente, no coeficiente angular, seguindo a ordem:  $sp > sp^2 > sp^3$ . Em estudos anteriores, que utilizaram cargas atômicas calculadas através de métodos semi-empíricos e *ab initio*, essa diferenciação estatística entre os átomos de carbono de diferentes hibridizações não foi encontrada.<sup>5, 77, 92, 138-143</sup> Outros pesquisadores, que utilizaram a escala de cargas de Mulliken, sequer encontraram correlações lineares entre as cargas atômicas para os átomos de carbono e  $E_{exp} - V$ , sugerindo

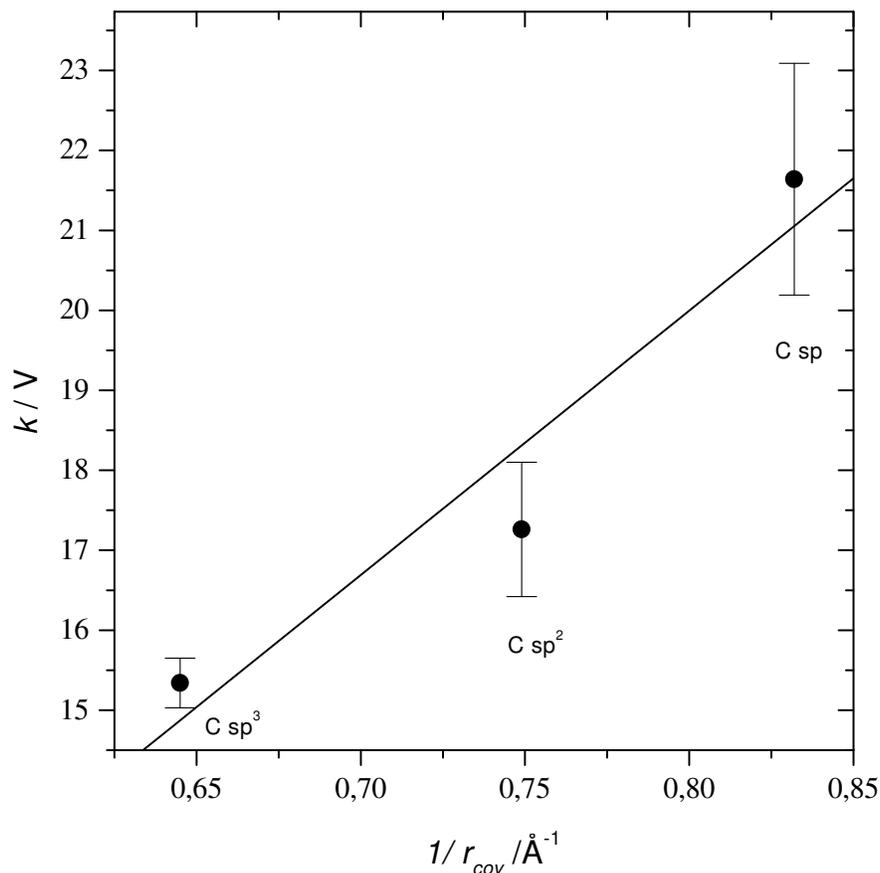


Figura 3.5: Coeficientes angulares das linhas de regressão apresentadas nas figuras 3.1-3.3, em função dos inversos dos raios covalentes médios para átomos de carbono.

modelos não lineares, mais complexos.<sup>138</sup> Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, com o uso da derivada dipolar média, é evidente que esses modelos são desnecessários.

A tendência nos valores dos coeficientes angulares pode ser explicada, considerando que o termo  $k$  na equação 2.51 pode ser identificado como a integral de repulsão de Coulomb entre um elétron de valência e um elétron interno do átomo  $A$ , segundo a equação 2.48. Reescrevendo essa equação, em termos de funções de onda eletrônica,

$$k = \int |\psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_\mu(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.3)$$

em que pode ser identificada a repulsão de Coulomb clássica, entre as nuvens de carga do elétron interno,  $|\psi_i(\vec{r}_1)|^2$ , e do elétron de valência,  $|\psi_\mu(\vec{r}_2)|^2$ . Nessa equação,  $\frac{1}{r_{12}}$  é o inverso da distância entre um elétron interno e outro de valência. Espera-se, portanto, que exista uma relação direta entre o parâmetro  $k$  e o comprimento das ligações químicas (tamanho do átomo). Espera-se, então, uma relação crescente entre os valores de  $1/r_{cov}$  e os coeficientes  $k$  das regressões, em que  $r_{cov}$  é o raio covalente médio para o átomo que sofre a fotoionização (equação 2.48). Essa relação pode ser confirmada na figura 3.5, em que observa-se uma ordem crescente nos valores de raios covalentes médios experimentais<sup>130</sup> para moléculas contendo átomos de carbono sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, respectivamente. Essa tendência foi confirmada, também, para as energias de ionização de elétrons 2p e 3p de átomos de silício e germânio.<sup>144</sup>

As incertezas associadas aos valores de  $k$ ,  $s_k$ , confirmam a diferenciação estatística dos modelos para átomos de carbono sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> e sp, como pode ser observado abaixo.

	$k/V$	$s_k /V$
C sp <sup>3</sup>	15,34	±0,31
C sp <sup>2</sup>	17,26	±0,84
C sp	21,64	±1,45

O parâmetro estatístico  $s_k$  é definido como,

$$s_k = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2 - k \sum_i [(x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2]}{(\mathcal{N} - 2) \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (3.4)$$

em que  $\mathcal{N}$  é o número total de observações (número de átomos de carbono utilizados nas regressões),  $x_i$  e  $y_i$  são os dados referentes às abcissas e ordenadas, respectivamente, utilizados nas regressões, e  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  referem-se aos respectivos valores médios de abcissas e ordenadas.

Na figura 3.5, a tendência observada para os valores de  $k$  pode ser racionalizada através da maior penetrabilidade dos orbitais do tipo p: em um orbital híbrido, quanto maior a contribuição p, maior deverá ser a distância média de um elétron neste orbital e um elétron de valência, reduzindo a repulsão eletrostática entre estes elétrons, o que, por sua vez, reduz o valor de  $k$ .

Tabela 3.1: Derivadas dipolares médias experimentais para os átomos de carbono,  $\bar{p}_C$ , energias de elétrons 1s experimentais para carbonos com hibridização  $sp^n$ ,  $E_{exp}$ , e potenciais devido aos átomos vizinhos,  $V_C$ .

Molécula	$n$	$\bar{p}_C/e$	Ref.	$E_{exp}/eV$	Ref.	$V_C/eV^{(a)}$
CH <sub>4</sub>	3	0,014	91	290,90	92	-0,13
CH <sub>3</sub> F	3	0,540±0,012	93	293,60	11	-5,78
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3	1,015±0,026	94	296,36	95	-10,93
CHF <sub>3</sub>	3	1,518±0,018	96,97	299,10	11	-16,41
CF <sub>4</sub>	3	2,123	8	301,85	92	-22,45
CH <sub>3</sub> Cl	3	0,272±0,012	98	292,48	92	-2,19
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	0,527±0,010	99	293,90	11	-4,47
CHCl <sub>3</sub>	3	0,823±0,007	64	295,10	11	-6,77
CCl <sub>4</sub>	3	1,044	100	296,39	100	-9,07
CFCl <sub>3</sub>	3	1,367±0,035	101	297,54	102	-12,42
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	1,636±0,024	101	298,93	102	-16,43
CF <sub>3</sub> Cl	3	2,033±0,036	101	300,31	102	-21,71
CH <sub>3</sub> Br	3	0,210±0,009	98	292,12	92	-1,12
CH <sub>3</sub> I	3	0,134±0,003	98	291,43	103	-1,02
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3	0,063	104	290,74	92	-0,66
CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	3	1,328	105	299,72	106	-9,49
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3	0,017	91	290,60	107	-0,12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3	0,277	108	292,50	107	-2,87
<u>C</u> H <sub>3</sub> CN	3	0,102	109	293,10	110	0,58
<u>C</u> H <sub>3</sub> CCH	3	0,112	111	291,77	112	-0,77
<u>C</u> H <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>	3	0,117	111	291,30	112	-1,36
H <sub>2</sub> CO	2	0,593	113	294,47	114	-7,11
F <sub>2</sub> CO	2	1,51±0,03	115	299,64	116	-16,99
Cl <sub>2</sub> CO	2	1,24±0,09	115	296,75	116	-12,61
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2	-0,055	113	290,70	117	0,55
<u>C</u> H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	2	-0,274±0,057	118	291,33	119	7,45
CH <sub>2</sub> <u>C</u> F <sub>2</sub>	2	0,977±0,043	118	296,10	119	-11,12
cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	0,182±0,005	120	292,31	121	-0,40
HCN	1	-0,041	122	293,50	123	0,77
CH <sub>3</sub> <u>C</u> N	1	0,078	109	293,20	110	-1,80
CH <sub>3</sub> <u>C</u> CH	1	-0,021	111	291,07	112	-1,26
CH <sub>3</sub> C <u>C</u> H	1	-0,321	111	290,40	112	3,14
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1	0,122	122	294,50	124	-0,95
CH <sub>3</sub> <u>C</u> CCCH <sub>3</sub>	1	-0,124	111	290,03	112	0,38
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1	-0,198	122	291,14	112	1,58
CO	1	0,228	125	296,19	103	-2,91
CS <sub>2</sub>	1	0,688	126	293,10	127	-6,38
CO <sub>2</sub>	1	1,073	126	297,75	123	-13,31
OCS	1	0,849	126	295,20	127	-9,70

(a) Calculado utilizando os valores de  $\bar{p}_C$  e geometrias moleculares experimentais constantes da ref. 128.

Tabela 3.2: Resultados de ajustes de mínimos quadrados para o modelo de potencial de Siegbahn apresentados nas figuras 3.1-3.3,  $(E_{exp} - V) = a + k\bar{p}_C$ . Os valores entre parênteses referem-se aos resultados para as linhas apresentadas nas figuras 5.2-5.4, segundo a equação  $(E_{exp} - V - E_R) = a + k\bar{p}_C$ .

	$a^{(a)}$	$k^{(b)}$	$r^{(c)}$	$SD^{(d)}$	$r_{cov}/\text{Å}^{(e)}$
C $sp^3$	290,56±0,33 (304,24±0,20)	15,34±0,31 (15,02±0,20)	0,997 (0,999)	0,94 (0,59)	1,551
C $sp^2$	289,93±0,73 (303,75±0,60)	17,26±0,84 (16,39±0,70)	0,994 (0,996)	1,39 (1,15)	1,335
C $sp$	293,37±0,27 (305,94±0,11)	21,64±1,45 (17,42±0,57)	0,987 (0,997)	0,69 (0,27)	1,202

- (a) Coeficientes lineares das regressões.  
(b) Coeficientes angulares das regressões lineares.  
(c) Coeficientes de correlação das regressões lineares.  
(d) Desvio padrão dos valores estimados pelo método em relação aos dados tratados.  
(e) Raios covalentes médios obtidos da ref.130.

Tabela 3.3: Derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_F$ , para átomos de flúor, energias de elétrons 1s experimentais,  $E_{exp}$ , para átomos de flúor  $sp^3$  e potenciais devido aos átomos vizinhos,  $V_F$ .

Molécula	$\bar{p}_F/e$	Ref.	$E_{exp}/eV$	Ref.	$V_F/eV$	$(E_{exp} - V)/eV$
CH <sub>3</sub> F	-0,48	93	692,92	102	5,19	687,73
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-0,49	94	693,65	102	7,33	686,32
CHF <sub>3</sub>	-0,51	96, 97	694,62	102	9,72	684,90
CF <sub>4</sub>	-0,53	8	695,77	102	12,14	683,63
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0,59	101	694,68	102	10,99	683,69
CFCl <sub>3</sub>	-0,49	101	694,33	102	9,88	684,45
CF <sub>3</sub> Cl	-0,63	101	695,04	102	12,90	682,14
F <sub>2</sub> CO	-0,45	115	695,43	103	9,50	685,93
CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	-0,42	118	694,44	102	6,89	687,55
CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	-0,44	105	695,33	102	9,69	685,64
BF <sub>3</sub>	-0,51	132	694,80	133	10,34	684,46
NF <sub>3</sub>	-0,40	134	694,45	119	7,29	687,16
PF <sub>3</sub>	-0,58	134	694,20	135	8,95	685,25
SiF <sub>4</sub>	-0,55	136	694,70	137	10,93	683,77

## Capítulo 4

# Estudos *Ab Initio* de Energias $\Delta$ SCF e Energias de Relaxação

Quando é efetuada a medida experimental da energia de ionização de um elétron interno, o cátion formado pode encontrar-se em um estado vibracionalmente excitado. Em geral, o processo de ionização é muito mais rápido do que as vibrações moleculares, de modo que as transições eletrônicas seguem o princípio de Franck-Condon. Esse princípio estabelece que a distância internuclear é constante durante uma transição eletrônica. Podem ocorrer, então, dois casos, ilustrados na figura 4.1:

1. As transições ocorrem entre o estado vibracional fundamental da molécula neutra e o estado vibracional fundamental do cátion. A energia resultante é chamada *energia de ionização adiabática*,  $E_{Ad}$ . Para que esse tipo de transição seja mais provável, a geometria do cátion formado (estado excitado) deve ser muito parecida com a geometria da molécula neutra (estado fundamental).
2. As transições ocorrem entre o estado vibracional fundamental da molécula neutra e estados vibracionais excitados do cátion. A energia envolvida nesse processo é chamada *energia de ionização vertical*,  $E_{ver}$ . Esse tipo de transição predomina quando a geometria do cátion é consideravelmente diferente da geometria da molécula neutra.

Uma vez que a formação de uma lacuna na camada interna não afeta consideravelmente as ligações químicas, a geometria do cátion formado após a fotoionização geralmente é muito similar a da molécula neutra, como é o caso do sistema mostrado na figura 4.1. Conseqüentemente, as transições observadas experimentalmente envolvem predominantemente os níveis vibracionais fundamentais. Desse modo, os valores

de energias de ionização adiabáticas e verticais são muito similares para o caso de ionização de elétrons internos.

Quando o equipamento experimental possui resolução suficiente para distinguir a estrutura vibracional, pode-se obter a energia de ionização adiabática tomando-se o pico correspondente a menor energia (não necessariamente o pico de maior intensidade). Entretanto, usualmente, os dados experimentais de energias de elétrons internos são expressos em termos de energias de ionização verticais, que são obtidas tomando-se a energia do pico localizado no centro de massa da banda alargada vibracionalmente.

Para a avaliação das energias  $\Delta$ SCF foram efetuados cálculos independentes para a molécula neutra (estado inicial) e cátion (estado final), efetuando-se, para ambos, a otimização total da geometria molecular. Com base nas considerações acima, as energias calculadas segundo esse procedimento podem ser classificadas como energias de ionização adiabáticas. Obviamente, seria desejável a disponibilidade de resultados de energias verticais, calculadas teoricamente, para que se pudesse compará-las diretamente com os dados experimentais (verticais). Entretanto, o cálculo das energias verticais, pelo método  $\Delta$ SCF, apresentou dificuldades computacionais. Mais especificamente, a matriz densidade, para o cátion, não apresentava convergência durante o procedimento SCF (Campo Auto-consistente), ou o procedimento SCF convergia gerando uma função de onda nitidamente errônea. Esse problema não se manifestou quando a geometria do cátion encontrava-se próxima de sua geometria de equilíbrio. Desse modo, as geometrias moleculares iniciais para os cátions foram alteradas manualmente para próximo da provável geometria de equilíbrio dos mesmos. Outro detalhe computacional importante é que a função de onda inicial, utilizada no cálculo do cátion com uma lacuna na camada interna, deve possuir uma configuração eletrônica correta. Em geral, isso não é possível com funções de ondas iniciais geradas pelo método de Huckel, que é o método padrão utilizado no programa para cálculo de estrutura eletrônica GAMESS-US. Desse modo, utilizou-se como funções de onda iniciais no cálculo dos cátions, aquelas calculadas anteriormente para a molécula neutra correspondente. Para moléculas que possuem átomos de carbono simetricamente equivalentes, como por exemplo  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ , tornou-se necessário desabilitar o aproveitamento de simetria nos algoritmos utilizados no programa GAMESS. Isso foi necessário para que fosse possível efetuar o cálculo, considerando a distinção entre o carbono com a lacuna dos outros átomos de carbono geometricamente equivalentes.

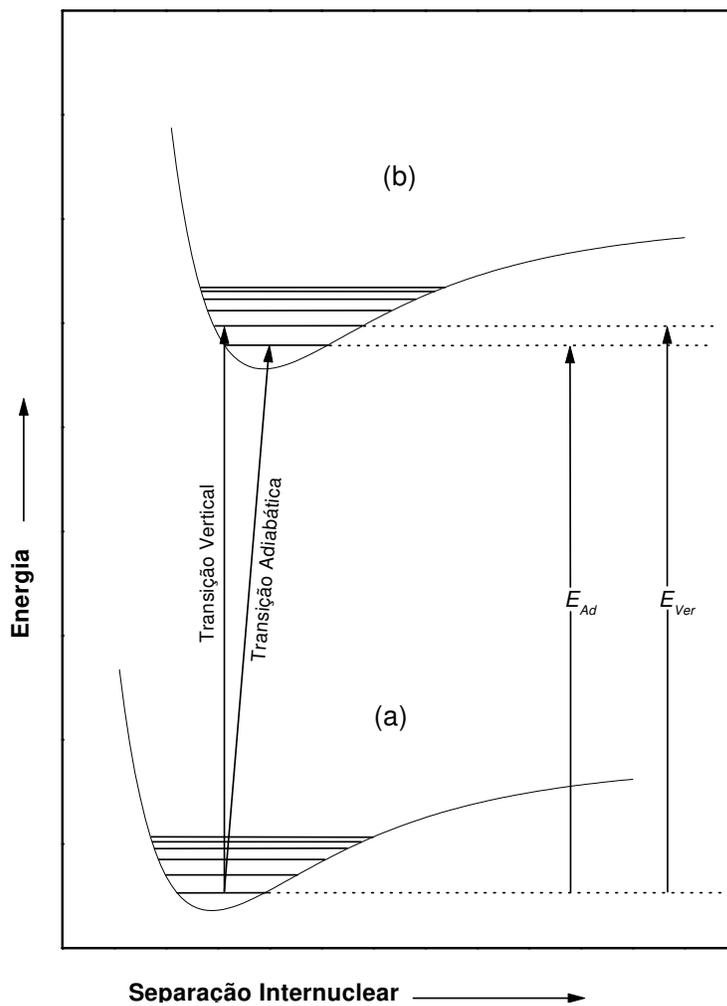


Figura 4.1: Energia de ionização para processos adiabáticos e verticais para uma molécula diatômica hipotética. As curvas (a) e (b) correspondem aos estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente.

A comparação entre energias adiabáticas calculadas através do método  $\Delta$ SCF e energias verticais determinadas experimentalmente é possível devido a pequena diferença numérica entre elas. Saethre e col.<sup>145</sup> reportaram valores experimentais de energias de ionização verticais e adiabáticas para um conjunto de 8 hidrocarbonetos. Esses resultados mostraram que a diferença entre energias adiabáticas e verticais são, em média, 0,09 eV, ou seja, da ordem do erro experimental.

Os cálculos de orbitais moleculares *ab initio* foram efetuados em um microcomputador Pentium II 266 MHz, e em uma estação DEC AlphaServer 1000A. Para os cálculos de derivadas dipolares médias (cargas GAPT), cargas atômicas de Mulliken, Bader e CHELPG, foi utilizado o programa Gaussian 92.<sup>146</sup> Para o cálculo de energias eletrônicas e otimizações de geometrias foi utilizado o programa GAMESS-US.<sup>147</sup> Deve-se ressaltar que o programa Gaussian 92 não permite o cálculo de energia de um sistema com uma lacuna em uma camada interna, como é necessário no método  $\Delta$ SCF.

A tabela 5.1 contém os valores experimentais de energias de elétrons internos,  $E_{exp}$ , e os valores calculados através do método  $\Delta$ SCF,  $E_{\Delta SCF}$ , bem como as correspondentes energias de relaxação calculadas,  $E_R$ . Todos os cálculos foram efetuados ao nível Hartree-Fock utilizando o conjunto de base 6-31G(d,p). As geometrias moleculares utilizadas foram aquelas determinadas por otimização de geometria ao nível Hartree-Fock, também utilizando o conjunto de base 6-31G(d,p). Na tabela 5.1 são mostrados, também, os valores de  $E_{\Delta SCF}$  e  $E_R$  calculados por Haiduke,<sup>129</sup> utilizando o conjunto de base 6-311++G(3df,3p). Esses cálculos, entretanto, são disponíveis somente para um subconjunto do conjunto total de moléculas listadas na tabela 5.1.

A tabela 5.1 também apresenta as diferenças absolutas entre as energias de ionização experimentais e calculadas pelo método  $\Delta$ SCF, representada por  $\Delta$ . Os valores de  $\Delta$  indicam que o método  $\Delta$ SCF superestima os valores de energias de elétrons internos em 1,46 eV, em média, para o conjunto de base 6-31G(d,p). O desvio médio, em relação aos valores experimentais, é 1,46 eV para esse conjunto de base. Esse desvio médio é definido como o valor médio de  $\Delta$ , ou seja,  $|E_{exp} - E_{\Delta SCF}|/N_m$ , em que  $N_m$  é o número de moléculas que possui dados de  $E_{\Delta SCF}$  disponíveis. Os maiores desvios são encontrados nas moléculas diatômicas e triatômicas (2 a 3 eV). Para essa categoria de moléculas, seria necessário um conjunto de base mais extenso e flexível, de modo a reproduzir as energias de elétrons internos mais precisamente. Os resultados dos cálculos com o conjunto de base 6-311++G(3df,3p) estão em muito melhor acordo com os dados experimentais, com um desvio médio de 0,52 eV, ou seja, cerca de um terço do desvio médio para os resultados calculados com o conjunto de base 6-31G(d,p). Esse comportamento pode ser visualizado claramente na figura 4.2, em

que os resultados calculados com os dois conjuntos de base são correlacionados com os valores experimentais. Nessa figura, as moléculas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OCS}$  e  $\text{CS}_2$  destacam-se claramente, mostrando um grande desvio da linha que representa a concordância exata com os valores experimentais. Os valores de energias  $\Delta$ SCF para essas moléculas, calculadas com o conjunto de base 6-311++G(3df,3p), estão em melhor concordância com os valores experimentais do que os valores obtidos com o conjunto de base 6-31G(d,p), contudo ainda elevados (de 1,2 a 1,6 eV) e significativamente diferentes do desvio médio para o grupo de moléculas estudadas (0,52 eV).

Apesar da grande influência do conjunto de base nos valores calculados de energias  $\Delta$ SCF absolutas, observa-se que as energias relativas (deslocamentos químicos) praticamente não são influenciadas. Isso pode ser verificado na figura 4.2, em que os padrões lineares dos resultados relativos aos conjuntos de base 6-31G(d,p) e 6-311++G(3df,3p) são paralelos entre si. Os resultados de energias de relaxação relativas ao metano,  $\Delta E_R$ , para os dois conjuntos de base apresentados na tabela 5.1 são praticamente iguais, com as maiores diferenças em torno de 0,1 eV. Conclui-se, portanto, que a utilização de um conjunto de base mais extenso e flexível não deve incrementar a qualidade das regressões lineares, quando a correção para relaxação eletrônica é considerada no modelo de potencial de Siegbahn. Por essa razão, na próxima seção são apresentados os resultados desse modelo relativos à correção para relaxação eletrônica utilizando o conjunto de base 6-31G(d,p), que é computacionalmente menos custoso.

Na última coluna da tabela 5.1 são listados os valores de energias de relaxação relativas para os fluorometanos,  $\Delta E_R$ , calculadas por Meier,<sup>139</sup> utilizando o conjunto de base DZP. Verifica-se que existe uma concordância significativa entre os resultados obtidos no presente trabalho e os resultados apresentados na literatura.

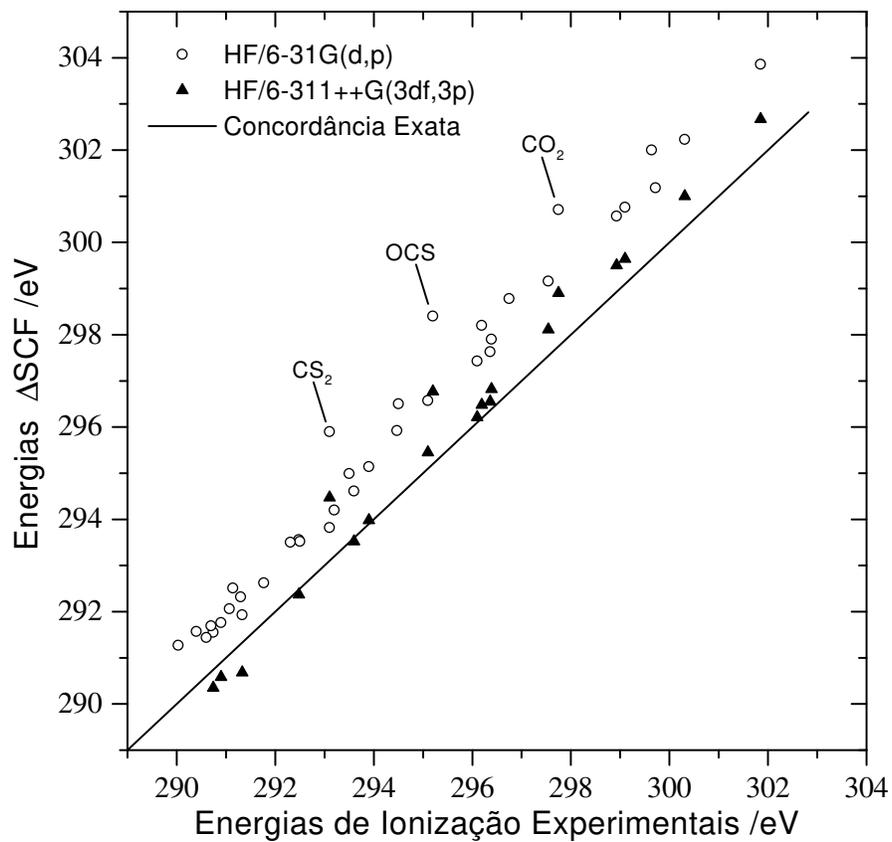


Figura 4.2: Energias de ionização calculadas pelo método  $\Delta$ SCF, em função das energias de elétrons 1s experimentais, para átomos de carbono.

## Capítulo 5

# A Energia de Relaxação

### 5.1 O Modelo de Siegbahn com Ajuste para Energias de Relaxação

A derivação do modelo de potencial de Siegbahn (equação 2.51) faz uso de duas considerações básicas:

1. A estrutura eletrônica molecular pode ser aproximada por um conjunto de cargas atômicas, centradas nos átomos;
2. A energia de relaxação é constante para o conjunto de moléculas estudadas.

Os resultados obtidos na seção 3.1 indicaram que a consideração 1 é válida, quando utilizam-se as derivadas dipolares médias como cargas atômicas. Nesta seção, avaliamos detalhadamente a consideração 2, utilizando os resultados dos cálculos *ab initio* de energias de relaxação, apresentados no capítulo 4.

A energia de relaxação,  $E_R$ , para um determinado átomo, em um sistema molecular, possui duas contribuições,

$$E_R = E_{contr} + E_{fluxo}, \quad (5.1)$$

em que  $E_{contr}$  é uma contribuição atômica para a energia de relaxação total, devido à contração da densidade eletrônica, próximo da região do elétron interno. Essa contração deve-se ao aumento da atração núcleo-elétron após a fotoionização.  $E_{fluxo}$  é uma contribuição extra-atômica, devido à reorganização da densidade eletrônica ao longo da molécula, que depende de vários detalhes da estrutura da molécula, como tamanho, geometria e polarizabilidade. Snyder<sup>148</sup> mostrou que, em geral,

- i. O valor da contribuição atômica,  $E_{contr}$ , é aproximadamente constante de uma molécula para outra, e similar ao valor da energia de relaxação para o átomo isolado;
- ii. A contribuição molecular para a energia de relaxação,  $E_{fluxo}$ , é pequena relativamente à energia de relaxação total, ou seja  $E_R \gg E_{fluxo}$ .

Se as considerações acima são válidas, então  $E_R \simeq E_{contr}$ , e como  $\Delta E_{contr} \simeq 0$ , tem-se que  $\Delta E_R \simeq 0$ . Essas aproximações permitem interpretar o modelo linear entre  $E_{exp} - V$  e  $\bar{p}_C$  sem a necessidade da inclusão do termo  $\Delta E_R$  (equação 2.51), apesar da magnitude de  $E_R$  ser muito superior a dos deslocamentos químicos propriamente ditos. Essa abordagem foi considerada na seção 3.1, resultando nas boas correlações discutidas. Apesar do aparente sucesso dessas aproximações, algumas moléculas apresentam desvios elevados das linhas de regressão nas figuras 3.1-3.3. Com o objetivo de justificar tais desvios, foi efetuado um estudo para avaliar a importância da consideração da energia de relaxação nas correlações entre  $E_{exp} - V$  e  $\bar{p}_C$ . A validade da aproximação  $\Delta E_{contr} \simeq 0$  possui pouca dependência do tipo de molécula em estudo, enquanto que a validade para a aproximação  $E_R \gg E_{fluxo}$  é menos geral, mostrando ser mais dependente do tipo de molécula.<sup>148</sup>

Na tabela 5.1 encontram-se os valores de energias de relaxação absolutas,  $E_R$ , e relativas ao metano,  $\Delta E_R$ , calculadas utilizando as funções de base 6-31G(d,p) e 6-311++G(3df,3p). Tomando-se a coluna referente aos dados de  $E_R$  calculados com o conjunto de base 6-31G(d,p), observa-se que, para os fluorometanos, os valores de  $E_R$  variam de 11,90 para o  $CF_4$  até 14,96 para o  $CCl_4$ . Essa faixa de variação de energia, igual a 3,06 eV, é muito maior do que o erro experimental de energias de ionização, que é de  $\pm 0,1$  eV. Por outro lado, entre os átomos de carbono de grupos  $-CH_3$ , essa faixa de variação é muito menor (0,7 eV). Como  $\Delta E_R$  possui uma magnitude significativa para algumas moléculas, sua inclusão no modelo de potencial de Siegbahn pode ser importante, como um esforço adicional para a interpretação dos dados. Uma vez que pretende-se estudar a aplicação desse modelo para permitir a diferenciação de categorias de átomos de carbono ( $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ ), torna-se relevante o teste do mesmo com correção para energias de relaxação (equação 2.49).

Na figura 5.1 são correlacionados os dados de derivadas dipolares médias experimentais para os halometanos em relação aos valores de deslocamentos químicos, relativos ao metano, com e sem a correção para energias de relaxação. Essa figura possibilita visualizar, claramente, a melhoria na correlação linear, quando há inclusão da energia de relaxação. Observa-se, também, nessa figura, que a intersecção da reta em 0,02 eV é próxima de zero, como é esperado.

A figura 5.2 mostra a correlação entre as derivadas dipolares médias experimentais e deslocamentos químicos, para carbonos  $sp^3$ , com correção para energias de relaxação, calculadas com o conjunto de base 6-31G(d,p). A linha de regressão obtida é ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 15,02\bar{p}_C - 0,06$ ,  $r = 0,999$  e  $SD = 0,59$  eV), em que  $r$  é o coeficiente de correlação e  $SD$  é o desvio padrão dos valores estimados pelo modelo em relação aos dados tratados. Essa regressão apresenta resultados muito similares àquela obtida para os clorofluorometanos,<sup>149</sup> ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 15,19\bar{p}_C - 0,02$ ,  $r = 0,999$  e  $SD = 0,54$  eV). A linha de regressão da figura 5.2, apresenta uma melhoria em relação à linha de regressão correspondente aos dados não ajustados com o termo  $\Delta E_R$ , ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 15,34\bar{p}_C - 0,47$   $r = 0,997$  e  $SD = 0,94$ ). Observa-se que a equação de regressão para os dados não ajustados apresenta um intercepto de -0,47 eV, o qual é muito superior ao valor do erro experimental ( $\pm 0,1$  eV). Entretanto, a equação de regressão para o modelo com correção para energias de relaxação mostra um intercepto de 0,06 eV, muito próximo de zero, como espera-se de um modelo preciso.

A figura 5.3 apresenta a correlação entre as derivadas dipolares médias experimentais para carbonos  $sp^2$ , com os deslocamentos químicos experimentais ajustados para energias de relaxação, calculadas com o conjunto de base 6-31G(d,p). Novamente nesse caso, a regressão linear dos dados ajustados, ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 16,39\bar{p}_C - 0,43$ ,  $r = 0,996$  e  $SD = 1,15$ ), é superior à regressão linear para os dados não ajustados ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 17,26\bar{p}_C - 1,10$ ,  $r = 0,994$  e  $SD = 1,39$ ). Observa-se que, apesar de ambos os modelos apresentarem qualidades estatísticas similares, os valores de inclinação e intercepto são altamente sensíveis à inclusão de correção de energias de relaxação no modelo de potencial de Siegbahn.

As correções para energias de relaxação tornam-se especialmente importantes quando tratam-se das moléculas com átomos de carbono  $sp$ . Como observa-se na tabela 5.1, algumas moléculas apresentam energia de relaxação relativa,  $\Delta E_R$ , da ordem de 1 eV (em módulo), como é o caso do HCN, HCCH, NCCN,  $CH_3CN$ ,  $CH_3CCH$  e  $CH_3CCCH_3$ . Entretanto, outras moléculas apresentam valores muito mais elevados de  $\Delta E_R$ , como é o caso do CO e  $CO_2$ , por exemplo. A figura 5.4 apresenta a correlação entre os dados experimentais de  $\bar{p}_C$  para carbonos  $sp$ , e os deslocamentos químicos experimentais ajustados para energias de relaxação. A grande contribuição do termo  $\Delta E_R$ , no caso da molécula de CO, resulta na aproximação deste ponto à linha de regressão, o qual encontra-se muito afastado desta sem a correção para energia de relaxação (figura 3.3). Os dados estatísticos da regressão linear com correção para energias de relaxação ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 14,69\bar{p}_C + 1,48$ ,  $r = 0,993$  e  $SD = 0,85$ ) são significativamente superiores àqueles da regressão calculada sem correção para energias de relaxação ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 15,29\bar{p}_C + 1,74$ ,  $r = 0,969$

e  $SD = 1,87$ ).

Analogamente ao caso discutido na seção 3.1, para as moléculas com carbono sp (figura 3.3), a distribuição de pontos na figura 5.4 sugere a possível existência de dois modelos, um para as moléculas de CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub>, e outro englobando as outras moléculas contendo átomos de carbono sp. O modelo para as moléculas de HCN, HCCH, NCCN, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CCH e CH<sub>3</sub>CCCH<sub>3</sub> apresenta a linha de regressão ( $\Delta E - \Delta V - \Delta E_R = 17,42\bar{p}_C + 1,73$ ,  $r = 0,997$  e  $SD = 0,27$ ). Observa-se que a inclinação dessa reta é muito maior do que aquela obtida da regressão com a inclusão das moléculas de CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub>. Além disso, esse valor é compatível com a tendência crescente  $sp^3 < sp^2 < sp$ , permitindo a diferenciação estatística de modelos para átomos de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Essa diferenciação não é obtida no caso do modelo que engloba as moléculas de CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub>. É importante ressaltar que os coeficientes de correlação dos modelos com e sem as moléculas de CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub> não devem ser comparados diretamente, uma vez que os graus de liberdade não são os mesmos nos dois casos. A tabela 3.2 mostra os resultados de todas as regressões lineares efetuadas.

A figura 5.5 mostra a correlação entre os coeficientes angulares obtidos das regressões sem a inclusão de CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub> (valores de  $k$ ), e o inverso dos raios covalentes médios<sup>150</sup> para cada tipo de átomo de carbono. Os valores de  $k$  na figura 5.5 foram obtidos a partir das linhas de regressão calculadas com os dados de  $E_{exp} - V_C - E_R$  e  $\bar{p}_C$  experimentais. Foram também incluídos nessa figura, os dados de  $k$  para os átomos de Ge  $sp^3$  e Si  $sp^3$ . Observa-se claramente a tendência esperada nos valores de  $k$ , a qual sugere que a interpretação deste parâmetro como a integral de Coulomb continua válida após a inclusão da correção para energia de relaxação no modelo de Siegbahn. É interessante notar que é possível discriminar claramente os pontos referentes aos átomos de Ge  $sp^3$  e Si  $sp^3$ , apesar da pequena diferença nos valores de seus raios covalentes médios. A incerteza associada ao valor de  $k$ , definida na equação 3.4, para cada tipo de átomo de carbono, é:

	$k / V$	$s_k / V$
C $sp^3$	15,02	$\pm 0,20$
C $sp^2$	16,39	$\pm 0,70$
C $sp$	17,42	$\pm 0,57$

Os dados acima mostram que os diferentes modelos são estatisticamente distintos. Entretanto, essa diferenciação dos modelos não é tão nítida quanto aquela discutida na seção 3.2, em que não foram utilizadas as correções para energias de relaxação.

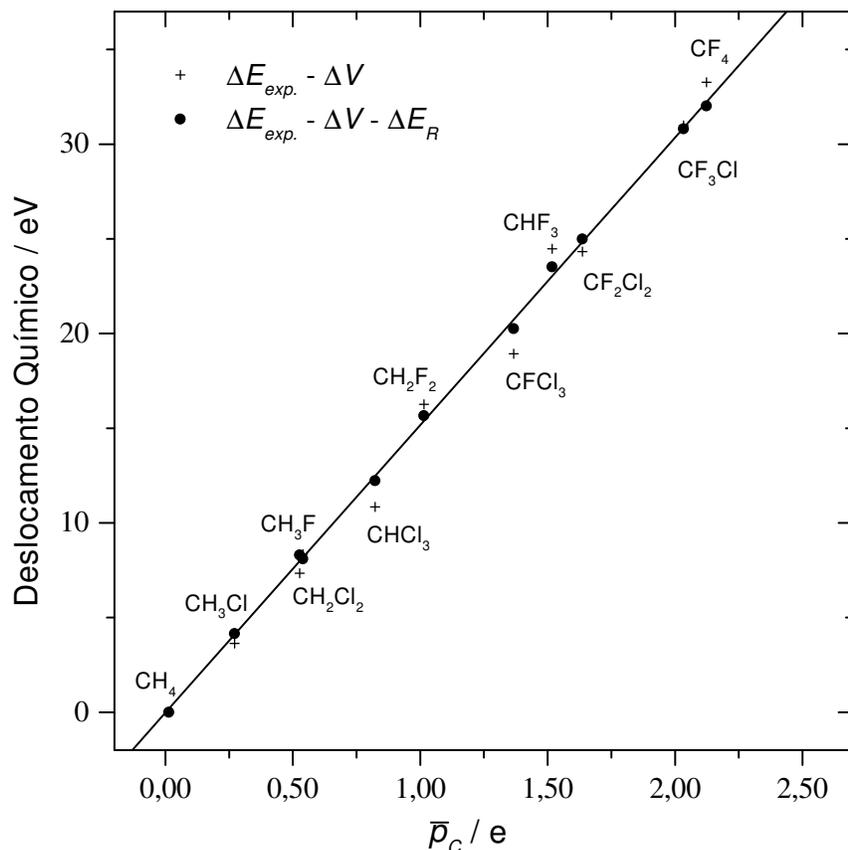


Figura 5.1: Deslocamentos químicos experimentais, relativos ao metano, em função das derivadas dipolares médias experimentais,  $\bar{p}_C$ .

Infelizmente, não é possível decidir como modelar as moléculas com carbono sp baseando-se nos dados apresentados acima. Os dados não ajustados com o termo  $\Delta E_R$  sugerem fortemente a existência de dois modelos, enquanto que os dados ajustados com o termo  $\Delta E_R$  indicam uma possibilidade de interpretação considerando-se um único modelo para todas as moléculas. Apesar da grande quantidade de dados experimentais de energias de ionização, os dados experimentais de intensidades vibracionais são disponíveis para poucas moléculas, o que limita o estudo das correlações. Uma possível solução para esse problema seria efetuar-se cálculos de orbitais moleculares de modo a estimar os valores de  $\bar{p}_C$  para um conjunto de moléculas que não possuam dados experimentais disponíveis de derivadas dipolares médias.

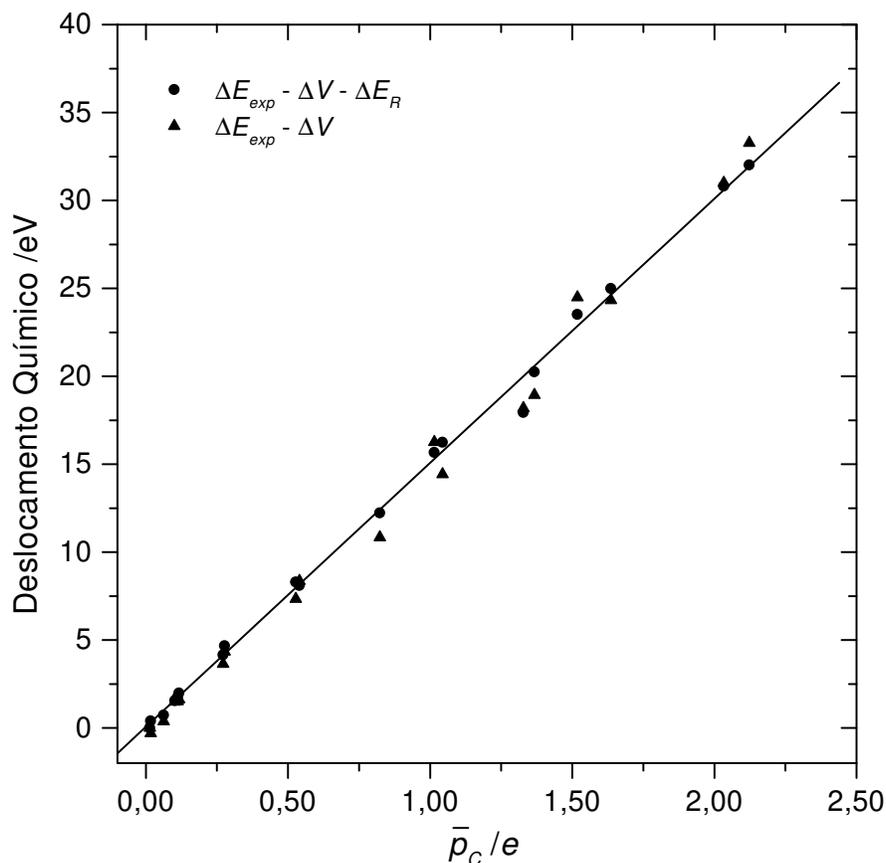


Figura 5.2: Deslocamentos químicos experimentais em função das derivadas dipolares médias experimentais, para átomos de carbono  $sp^3$ .

## 5.2 Interpretação das Energias de Relaxação Relativas

Na série de halometanos, o carbono do  $CF_4$  é o que possui o menor valor de energia de relaxação, ocorrendo um leve aumento deste valor quando ocorre substituição dos átomos de F por átomos de H. Os valores absolutos das energias de relaxação calculados mostram um aumento significativo, quando os átomos de H são substituídos por átomos de Cl nos clorometanos. O menor valor de  $E_R$  encontrado na tabela 5.1, correspondente à molécula de CO, é cerca de 2 eV menor do que aquele para o carbono na molécula de  $CH_4$ . Esse pequeno valor de energia de relaxação explica o desvio da curva de regressão na figura 3.3, para o ponto correspondente à molécula de CO.

Observando a tabela 5.1, verifica-se que o átomo de carbono na molécula de

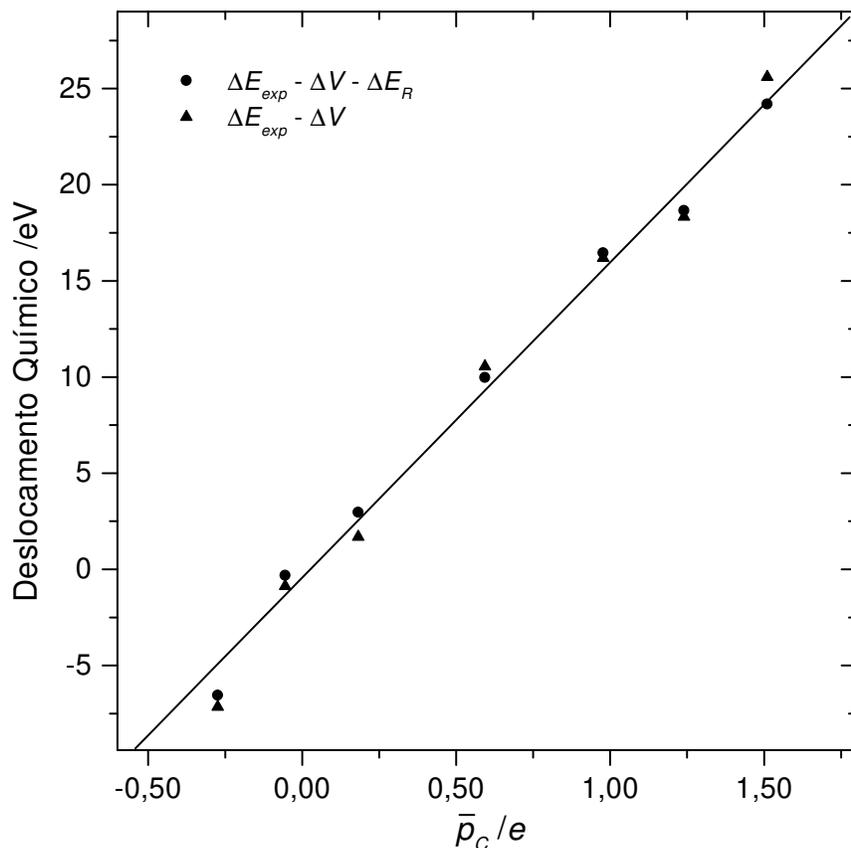


Figura 5.3: Deslocamentos químicos experimentais em função das derivadas dipolares médias experimentais, para átomos de carbono  $sp^2$ .

$COCl_2$  possui um valor de energia de relaxação elevado, o que explica porque o ponto correspondente a esta molécula permanece abaixo da curva de regressão na figura 3.2. Esse mesmo efeito explica os desvios para outras moléculas, como  $CCl_4$  e  $CS_2$ . Portanto, a inclusão da correção para energia de relaxação no modelo de potencial de Siegbahn deve incrementar a qualidade das correlações lineares apresentadas nas figuras 3.1-3.3, como foi confirmado pelos resultados já apresentados.

O comportamento acima descrito das energias de relaxação pode ser racionalizado em termos da variação da polarizabilidade dos átomos, e/ou grupos de átomos, que estão ligados ao átomo de carbono central. Ou seja, a energia de relaxação está diretamente relacionada com a facilidade com que a distribuição de carga eletrônica na molécula é deformada para eliminar a lacuna formada na fotoionização. Um grupo cuja nuvem eletrônica seja facilmente polarizável, permitirá uma relaxação

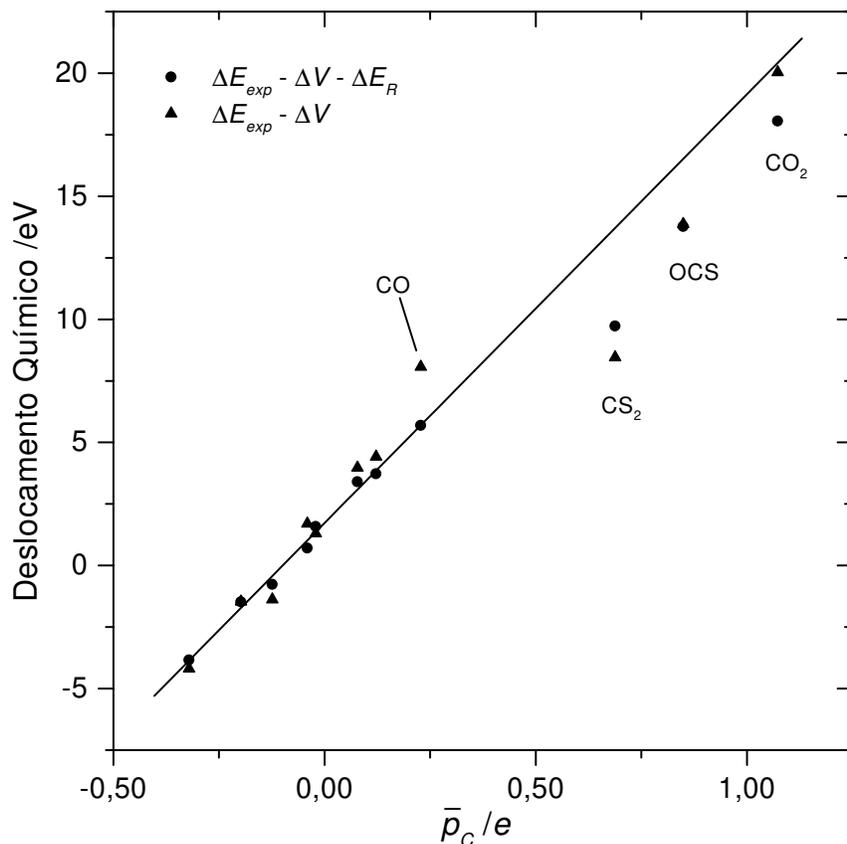


Figura 5.4: Deslocamentos químicos experimentais em função das derivadas dipolares médias experimentais, para átomos de carbono sp. A linha de regressão não inclui as moléculas de CO<sub>2</sub>, OCS e CS<sub>2</sub>.

mais efetiva da distribuição eletrônica na molécula, e portanto, favorecerá o aumento (em módulo) da energia de relaxação.<sup>151</sup> O átomo de Cl é uma exemplo desse tipo de grupo. Ao contrário, o átomo de flúor, muito mais duro, contribui para reduzir (em módulo) a energia de relaxação do átomo central. O número de grupos ligados ao átomo central também influencia na energia de relaxação. A molécula de CO é um exemplo em que a energia de relaxação é reduzida devido a presença de um único átomo de oxigênio disponível para auxiliar na reorganização da densidade eletrônica. Observa-se que os maiores valores absolutos de  $E_R$  ocorrem quando a molécula, em estudo, apresenta grupos de átomos com alta polarizabilidade, vizinhos ao átomo a ser ionizado.

Uma vez que as pequenas variações das energias de relaxação são dominadas

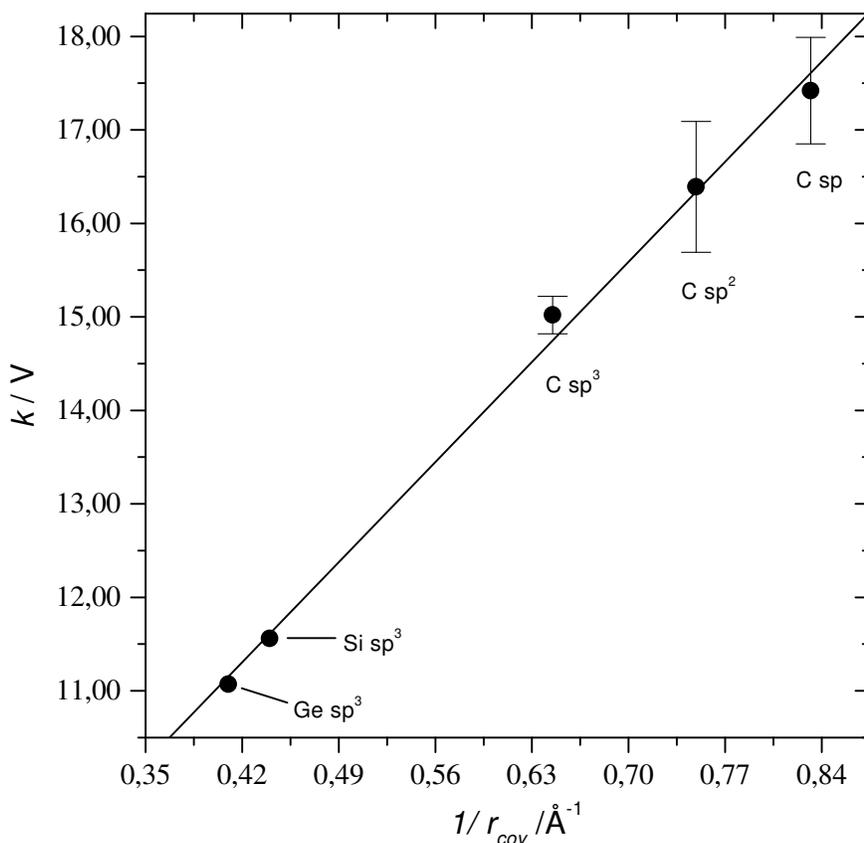


Figura 5.5: Coeficientes angulares das linhas de regressão apresentadas nas figuras 5.2-5.4, em função dos inversos dos raios covalentes médios para átomos de carbono (ref. 150).

pelo termo  $\Delta E_{fluxo}$ , o qual é dependente da estrutura molecular, então o estudo do parâmetro  $\Delta E_R$  torna-se uma fonte de novas informações sobre a estrutura eletrônica da molécula. Mais especificamente, o parâmetro  $\Delta E_R$  pode ser usado como uma medida conveniente da capacidade do sítio atômico em assimilar carga eletrônica, a qual é uma propriedade do estado final do sistema. Desse modo, a energia de ionização de elétrons internos de um átomo pode ser correlacionada diretamente com a distribuição de carga neste (propriedade do estado inicial), e também, com a facilidade deste átomo em aceitar carga eletrônica<sup>151</sup> (propriedade do estado final).

### 5.3 Uma Aplicação: A regra da Soma de Intensidades

Os modelos lineares entre as energias de ionização de elétrons 1s e derivadas dipolares médias podem ser utilizados para estimar os valores experimentais de somas de intensidades fundamentais no espectro infravermelho.<sup>152</sup> Esse tipo de estimativa é importante, pois as medidas experimentais de energias de elétrons internos são muito mais abundantes do que as medidas completas de intensidades vibracionais. Tal procedimento é facilmente aplicável para moléculas que possuem átomos simetricamente equivalentes, como por exemplo,  $\text{CCl}_4$  e  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , cujas derivadas dipolares médias dos átomos de carbono podem ser estimadas a partir dos valores de energias de elétrons 1s experimentais, e as derivadas dipolares médias dos outros átomos podem ser deduzidas através da relação que estabelece que a soma de todas as derivadas dipolares médias é nula, para uma molécula neutra.

A soma das intensidades das bandas vibracionais fundamentais pode ser calculada através da regra da soma G de Crawford,<sup>153</sup>

$$\sum_{i=1}^{3N-6} A_i + \Omega = \sum \frac{\chi_\alpha^2}{m_\alpha}, \quad (5.2)$$

em que  $\sum A_i$  representa a soma das intensidades das bandas vibracionais fundamentais,  $\chi_\alpha$  é a carga efetiva de King do átomo  $\alpha$  (equação 2.31),  $m_\alpha$  é a massa do átomo  $\alpha$  e  $\Omega$  é uma constante, calculada a partir da geometria molecular e momento de dipolo molecular.<sup>6</sup> Para as moléculas de  $\text{CCl}_4$  e  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ , por exemplo,  $\Omega = 0$ , uma vez que estas moléculas possuem momento de dipolo molecular nulo. O quadrado da carga efetiva relaciona-se com a derivada dipolar média através da equação 2.33. Uma aproximação que pode ser utilizada é desprezar a anisotropia na equação 2.33. Tal aproximação é aceitável uma vez que, em geral, a anisotropia é muito menor que a derivada dipolar média. Além disso, a anisotropia possui um peso muito inferior comparada à derivada dipolar média na equação 2.33. Substituindo os valores de  $\bar{p}_\alpha$  na equação da regra da soma, obtém-se uma estimativa da soma de intensidades experimentais,

$$\sum_{i=1}^{3N-6} A_i \cong \sum \frac{\bar{p}_\alpha^2}{m_\alpha}. \quad (5.3)$$

A soma de intensidades calculada, utilizando a equação acima, é sempre subestimada em relação ao seu valor experimental. Para a molécula de  $\text{CCl}_4$ , a anisotropia do átomo de carbono é zero. Considerando que o átomo de carbono, nessa molécula,

contribui em cerca de 80% para a soma de intensidades fundamentais, espera-se que o uso da equação 5.3 resulte em uma boa estimativa do valor real da soma de intensidades fundamentais.

Através da equação de regressão correspondente ao grupo de moléculas com hibridização  $sp^3$ , a seguir,

$$\Delta E_{1s} - \Delta V - \Delta E_R = 0,06 + 15,02\bar{p}_C, \quad (5.4)$$

pode-se estimar o valor de  $\bar{p}_C$  para a molécula de  $CCl_4$ . Uma vez que o cálculo dos potenciais nos átomos de carbono devido aos átomos vizinhos,  $V_C$ , depende dos valores de  $\bar{p}_\alpha$ , então, o valor de  $V_C$  para o  $CCl_4$  foi estimado através da extrapolação dos valores de  $V_C$  para as moléculas de  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$  e  $CHCl_3$  (tabela 3.1). Utilizando-se os dados de energia de ionização 1s experimental para o carbono da molécula de  $CCl_4$ , o valor estimado para  $\Delta V_C$ , bem como o valor da energia de relaxação calculada,  $\Delta E_R$ , juntamente com a equação 5.4, obtém-se um valor estimado de  $\bar{p}_C$  de 1,085 e (o valor experimental de  $\bar{p}_C$  é 1,044). As derivadas dipolares médias para os átomos de cloro são, portanto,  $\bar{p}_{Cl} = \bar{p}_C/4 = -0,271$ . Substituindo esses valores na equação 5.3 resulta em um valor estimado para a soma de intensidades de  $289 \text{ km mol}^{-1}$ . Tanabe e Saeki<sup>154</sup> mediram as intensidades vibracionais fundamentais da molécula de  $CCl_4$ , obtendo  $A_3 = 322,0 \text{ km mol}^{-1}$  e  $A_4 = 0,2 \text{ km mol}^{-1}$  ( $\sum A_i = 322,2 \text{ km mol}^{-1}$ ). O erro relativo do valor calculado em relação ao valor experimental é de 10%, o que pode ser considerado excelente para esse tipo de propriedade, que é difícil de ser medida com elevada precisão.<sup>57</sup> Como uma referência, o valor calculado da soma de intensidades fundamentais para o  $CCl_4$ , utilizando um bom nível de cálculo *ab initio*<sup>10</sup> (MP2/6-311++G(3d,3p)), é de  $405 \text{ km mol}^{-1}$ , ou seja, apresenta um erro relativo em relação ao valor experimental de 25%.

O método de cálculo de somas de intensidades é, também, aplicável para outras categorias de moléculas, como por exemplo, aquelas que contêm átomos de hidrogênio. A técnica XPS não é aplicável a átomos de hidrogênio. Entretanto, caso a molécula possua átomos de hidrogênio simetricamente equivalentes, é possível aplicar o procedimento exemplificado acima para estimar o valor da soma de intensidades fundamentais. Caso exista mais de um tipo de átomo de hidrogênio na molécula, ainda assim é possível estimar a soma de intensidades, se estes átomos de hidrogênio não estiverem em ambientes químicos muito diferentes (hidrogênios de hidrocarbonetos saturados, por exemplo). Se os parâmetros  $V$  e  $E_R$  não são disponíveis para a molécula em estudo, estes podem ser obtidos através de interpolação de valores de  $V$  e  $E_R$  para moléculas similares.

Em geral, a determinação experimental de intensidades vibracionais apresenta

diversos problemas técnicos e os valores experimentais possuem erros de difícil avaliação. Um dos principais problemas experimentais envolvidos é a sobreposição de bandas, que dificulta a determinação exata das intensidades de cada banda. O procedimento acima descrito, para previsão de somas de intensidades, mostra-se útil para avaliar a consistência de dados experimentais já disponíveis, e que venham a ser medidos no futuro.

Tabela 5.1: Energias de elétrons internas absolutas,  $E_{\Delta SCF}$ , energias de relaxação absolutas,  $E_R$ , e relativas,  $\Delta E_R$ , para moléculas com hibridização  $sp^n$ , calculadas através do método  $\Delta SCF$ . Também são apresentados os valores de energias de elétrons ls experimentais,  $E_{exp}$ , e desvios absolutos  $\Delta = |E_{\Delta SCF} - E_{exp}|$ .

Molécula	$n$	$E_{exp}$ /eV	$E_{\Delta SCF}$ /eV <sup>a</sup>	$E_{\Delta SCF}$ /eV <sup>b</sup>	$\Delta$ /eV <sup>c</sup>	$\Delta$ /eV <sup>d</sup>	$-E_R$ /eV <sup>e</sup>	$-E_R$ /eV <sup>b</sup>	$\Delta E_R$ /eV <sup>e</sup>	$\Delta E_R$ /eV <sup>f</sup>	$\Delta E_R$ /eV <sup>g</sup>
CH <sub>4</sub>	3	290,90	291,76	290,58	0,86	0,32	13,15	14,26			
CH <sub>3</sub> F	3	293,60	294,61	293,52	1,01	0,08	12,90	13,97	0,25	0,29	0,23
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	3	296,36	297,63	296,55	1,27	0,19	12,55	13,62	0,60	0,64	0,49
CHF <sub>3</sub>	3	299,10	300,76	299,64	1,66	0,54	12,19	13,25	0,96	1,01	0,73
CF <sub>4</sub>	3	301,85	303,86	302,67	2,01	0,82	11,90	12,92	1,25	1,34	0,93
CH <sub>3</sub> Cl	3	292,48	293,56	292,37	1,08	0,11	13,66	14,75	-0,51	-0,49	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	293,90	295,14	293,98	1,24	0,08	14,11	15,17	-0,96	-0,91	
CHCl <sub>3</sub>	3	295,10	296,57	295,45	1,47	0,35	14,53	15,56	-1,38	-1,30	
CCl <sub>4</sub>	3	296,39	297,90	296,82	1,51	0,43	14,96	15,95	-1,81	-1,69	
CFCI <sub>3</sub>	3	297,54	299,16	298,11	1,62	0,57	14,47	15,44	-1,32	-1,18	
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	298,93	300,57	299,50	1,64	0,57	13,81	14,78	-0,66	-0,52	
CF <sub>3</sub> Cl	3	300,31	302,23	301,00	1,92	0,69	12,97	13,95	0,18	0,31	
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	3	290,74	291,55		0,81		13,51	14,62	-0,36	-0,36	
CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	3	299,72	301,18		1,46		12,91		0,24		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3	290,60	291,44		0,84		13,85		-0,70		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	3	292,50	293,52		1,02		13,48		-0,33		
CH <sub>3</sub> CN	3	293,10	293,82		0,72		13,21		-0,06		
CH <sub>3</sub> CCH	3	291,77	292,62		0,85		13,40		-0,25		
CH <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>	3	291,30	292,32		1,02		13,50		-0,35		
H <sub>2</sub> CO	2	294,47	295,92		1,45		12,57		0,58		
F <sub>2</sub> CO	2	299,64	302,00		2,36		11,74		1,41		
Cl <sub>2</sub> CO	2	296,75	298,78		2,03		13,48		-0,33		
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2	290,70	291,69		0,99		13,72		-0,57		
CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	2	291,33	291,93	290,68	0,60	0,65	13,75	14,99	-0,60	-0,73	
CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	2	296,10	297,43	296,21	1,33	0,11	13,42	14,59	-0,27	-0,33	
cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	292,31	293,50		1,19		14,44		-1,29		
HCN	1	293,50	294,99		1,49		12,15		1,00		
CH <sub>3</sub> CN	1	293,20	294,20		1,00		12,58		0,57		
CH <sub>3</sub> CCH	1	291,07	292,06		0,99		13,43		-0,28		
CH <sub>3</sub> CCH	1	290,40	291,57		1,17		13,50		-0,35		
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1	294,50	296,50		2,00		12,45		0,70		
CH <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>	1	290,03	291,27		1,24		13,76		-0,61		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1	291,14	292,51		1,37		13,14		0,01		
CO	1	296,19	298,20	296,48	2,01	0,29	10,77	12,33	2,38	1,93	
CS <sub>2</sub>	1	293,10	295,90	294,47	2,80	1,37	14,42	15,59	-1,27	-1,33	
CO <sub>2</sub>	1	297,75	300,71	298,90	2,96	1,15	11,17	12,53	1,98	1,73	
OCS	1	295,20	298,40	296,77	3,20	1,57	13,05	14,22	0,10	0,04	

a) Energias de relaxação absolutas calculadas com HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p).

b) Energias de relaxação absolutas calculadas com HF/6-311++G(3df,3p)//HF/6-311++G(3df,3p) por Haiduke (ref. 129).

c)  $E_{\Delta SCF}$  calculada com HF/6-31G(d,p).

d)  $E_{\Delta SCF}$  calculada com HF/6-311++G(3df,3p).

e) Energias de relaxação relativas ao metano, calculadas com HF/6-31G(d,p).

f) Energias de relaxação relativas ao metano, calculadas com HF/6-311++G(3df,3p) por Haiduke (ref. 129)

g) Valores reportados por Meier (ref. 139).

## Capítulo 6

# Uma Avaliação da Qualidade de Cargas Atômicas

### 6.1 Interpretação das Derivadas Dipolares Médias como Cargas Atômicas

A derivada dipolar média pode ser interpretada como constituída de três contribuições:

1. Movimento de cargas estáticas em relação as suas posições de equilíbrio (centradas nos núcleos);
2. Transferências de carga durante vibrações moleculares; e,
3. Contribuições quânticas oriundas de elementos não-diagonais do tensor polar.

Essa interpretação baseia-se no modelo conhecido como CCFO (*Charge-Charge Flux-Overlap*).<sup>155, 156</sup> Segundo esse modelo, o tensor polar pode ser particionado,

$$\mathbf{P}_x^\alpha = q_\alpha \mathbf{E} + \sum_{A=1}^n \begin{pmatrix} x_A \partial q_A / \partial x_\alpha & x_A \partial q_A / \partial y_\alpha & x_A \partial q_A / \partial z_\alpha \\ y_A \partial q_A / \partial x_\alpha & y_A \partial q_A / \partial y_\alpha & y_A \partial q_A / \partial z_\alpha \\ z_A \partial q_A / \partial x_\alpha & z_A \partial q_A / \partial y_\alpha & z_A \partial q_A / \partial z_\alpha \end{pmatrix} + \mathbf{P}_{x(\text{overlap})}^\alpha, \quad (6.1)$$

em que  $q_\alpha$  é a carga de Mulliken do átomo  $\alpha$ ,  $\mathbf{E}$  é uma matriz identidade  $3 \times 3$  e  $\mathbf{P}_{x(\text{overlap})}^\alpha$  é uma contribuição quântica, cuja definição pode ser encontrada na referência 156. Os três termos na equação 6.1 podem ser identificados, respectivamente, com as contribuições enumeradas acima.

Dependendo do tipo de molécula e da vibração molecular considerada, qualquer uma das três contribuições acima pode ser dominante. Para moléculas com ligações altamente polares, tais como os fluorometanos, a primeira contribuição freqüentemente é a mais importante, permitindo a interpretação das derivadas dipolares médias destes átomos como cargas atômicas na escala de Mulliken.<sup>10</sup> Para moléculas com ligações menos polares, como os clorometanos, as outras contribuições são dominantes. Entretanto, foram encontradas correlações lineares entre as derivadas dipolares médias e eletronegatividades atômicas para todas as moléculas de halometanos.<sup>8-10</sup> Essa evidência, bem como as excelentes correlações lineares apresentadas nas figuras 5.2-5.4, sugerem que as derivadas dipolares médias podem ser identificadas como cargas atômicas, contradizendo, aparentemente, a interpretação segundo o modelo CCFO. Deve ser salientado, entretanto, que o primeiro termo na equação 6.1 envolve cargas atômicas *na escala de Mulliken*. Considerando que todas as escalas de cargas são arbitrárias, não há motivo para se afirmar que as derivadas dipolares médias só podem ser interpretadas como cargas atômicas caso o primeiro termo na equação 6.1 seja predominante. Recentemente, Choi e col.<sup>157</sup> propuseram uma nova partição do tensor polar atômico baseando-se no modelo do tensor polar atômico generalizado definido por Cioslowski.<sup>63</sup> Nesse modelo, conhecido como GCCFO (*Generalized Charge Charge-flux Overlap*), o termo de carga é representado pelas cargas GAPT, reduzindo o problema de dependência do conjunto de base apresentado pela partição CCFO.

## 6.2 Escalas de Cargas e o Modelo de Siegbahn

Na seção 5.1, apresentamos resultados que confirmam que as cargas GAPT podem ser usadas com sucesso no modelo de Siegbahn. Na presente seção, determinaremos se outros modelos de carga comumente utilizados se ajustam ao modelo de Siegbahn do mesmo modo que as cargas GAPT.

Na tabela 6.1, apresentamos os valores de cargas atômicas para os átomos de carbono nos halometanos, obtidas a partir de cálculos ao nível *ab initio* MP2/6-311++G(3d,3p)//MP2/6-311++G(3d,3p). Nessa tabela, são apresentados dados de cargas atômicas calculadas segundo os métodos GAPT, Mulliken, Bader e CHELPG, bem como os valores de derivadas dipolares médias experimentais para os átomos de carbono, para comparação com os valores de cargas GAPT.

Os valores das cargas GAPT possuem um desvio médio quadrático de 0,082 *e* em relação aos valores de  $\bar{p}_C$  experimentais, indicando que o nível de cálculo utilizado é adequado para reproduzir os valores experimentais de  $\bar{p}_C$ . Como consequência,

espera-se que os valores de cargas GAPT calculadas tenham um comportamento similar aos valores de  $\bar{p}_C$ , quando utilizadas no modelo de Siegbahn. Isso pode ser confirmado na figura 6.1(a), em que os valores de cargas GAPT para os halometanos são correlacionados com os valores de energias de elétrons internos experimentais, ajustadas pelos potenciais dos átomos vizinhos e energias de relaxação (tabela 5.1).

A linha de regressão obtida ( $E - V - E_R = 15,39\bar{p}_C + 303,74$ ,  $r = 0,999$  e  $SD = 0,54$ ) é similar à linha de regressão obtida utilizando-se valores experimentais de  $\bar{p}_C$  ( $E - V - E_R = 15,19\bar{p}_C + 304,16$ ,  $r = 0,999$  e  $SD = 0,30$ ). Por outro lado, os dados de cargas de Mulliken, CHELPG e Bader não apresentam correlações lineares igualmente significativas, como pode ser verificado nas figuras 6.1(b), 6.1(c) e 6.1(d), respectivamente. A qualidade da regressão linear para as cargas GAPT é significativamente superior aquela para outras escalas de cargas, como pode ser verificado pelos coeficientes de correlação,  $r$  e desvios padrão,  $SD$ :

Escala	$r$	$SD / eV$
GAPT	0,999	0,54
Mulliken	0,873	4,68
CHELPG	0,862	3,45
Bader	0,988	1,87

Inspecionando os dados apresentados na tabela 6.1, observa-se que as cargas de Mulliken, para os átomos de carbono, apresentam uma tendência similar aquela das cargas GAPT, para os fluorometanos  $CH_2F_2$ ,  $CHF_3$  e  $CF_4$ . Para essas moléculas, as cargas de Mulliken e GAPT são concordantes dentro de  $0,1 e$ . As cargas de Mulliken, para os outros halometanos, apresentam desvios significativamente maiores das cargas GAPT. Esse comportamento pode ser explicado, considerando que as cargas de Mulliken são fisicamente mais aceitáveis para moléculas altamente polares. Tais moléculas, em geral, possuem ligações altamente polarizadas, de modo que a atribuição da carga para os átomos pertencentes a estas ligações pode ser acessada mais consistentemente através da equação 2.7. Desse modo, as cargas de Mulliken para os átomos de carbono nos fluorometanos se ajustam ao modelo de potencial de Siegbahn. Por outro lado, as moléculas de  $CH_4$  e  $CH_3F$ , menos polares, apresentam diferenças entre as cargas GAPT e Mulliken maiores que  $0,1 e$ . As cargas de Bader para os fluorometanos se ajustam ao modelo de potencial de Siegbahn. Entretanto, os valores absolutos dessas cargas são muito diferentes dos valores absolutos das cargas GAPT. Os valores de cargas CHELPG para os fluorometanos são significativamente diferentes dos valores de cargas calculadas segundo os métodos de Mulliken, Bader e CHELPG. Por exemplo, a carga CHELPG do carbono no  $CF_4$  é  $0,724 e$ . Todos os

outros métodos fornecem valores de carga superiores a 2  $e$  para o átomo de carbono no  $\text{CF}_4$ . Essa grande variação dos valores absolutos de cargas calculadas segundo diferentes métodos não é anormal, dada a arbitrariedade da partição da densidade de carga em sítios atômicos. Entretanto, as cargas CHELPG para os átomos de carbono nos fluorometanos não se ajustam satisfatoriamente ao modelo de potencial de Siegbahn, como pode ser verificado na figura 6.1(c).

Para os clorometanos, somente as cargas GAPT apresentam a correlação linear esperada pelo modelo de potencial de Siegbahn. As cargas CHELPG para os clorometanos não resultam em uma correlação linear, independentemente do tipo de molécula. As cargas de Bader para os clorometanos mostram uma correlação linear aproximada, contudo com um coeficiente angular muito diferente daquele para os fluorometanos. As cargas de Mulliken para os átomos de carbono nas moléculas de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CHCl}_3$  são, respectivamente, -0,333  $e$ , -0,458  $e$  e -0,273  $e$ . Essas cargas atômicas, bem como as cargas CHELPG, não estão de acordo com os argumentos de eletronegatividade, os quais sugerem que as cargas para os átomos de carbono devem ser positivas, e crescer segundo a ordem  $\text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3$ .

As cargas de Mulliken para os átomos de carbono em fluorometanos apresentam elevado desvio da correlação linear que seria esperada pelo modelo de potencial de Siegbahn. Esse desvio se agrava à medida que os átomos de flúor são substituídos por átomos de cloro, tornando a molécula menos polar (figura 6.1(b)). É difícil de aceitar como razoáveis as cargas CHELPG para os clorofluorometanos. A carga CHELPG do átomo de carbono, na molécula de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  é praticamente zero, e seu valor para a molécula de  $\text{CFCl}_3$  é -0,168  $e$ , o que é incompatível com os argumentos de eletronegatividade para cada uma destas moléculas. Problemas computacionais inerentes ao método de Bader impossibilitaram o estudo das cargas de Bader para as moléculas de  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  e  $\text{CF}_3\text{Cl}$ . A carga de Bader para o carbono em  $\text{CFCl}_3$  mostra um desvio significativo do modelo de potencial de Siegbahn, conforme a figura 6.1(d).

Tabela 6.1: Derivadas dipolares médias experimentais e cargas atômicas calculadas teoricamente utilizando-se MP2/6-311G++(3d,3p)//MP2/6-311G++(3d,3p).

Molécula	$\bar{\mu}_C/e$	$q_{GAPT}/e$	$q_{Mull}/e$	$q_{Bader}/e$	$q_{CHELPG}/e$
CH <sub>4</sub>	0,014	-0,005	-0,245	0,081	-0,380
CH <sub>3</sub> F	0,540	0,546	0,448	0,639	0,154
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1,015	1,088	1,018	1,221	0,375
CHF <sub>3</sub>	1,518	1,581	1,507	1,844	0,549
CF <sub>4</sub>	2,123	2,040	2,091	2,511	0,724
CH <sub>3</sub> Cl	0,272	0,271	-0,333	0,186	-0,179
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,527	0,578	-0,458	0,268	-0,171
CHCl <sub>3</sub>	0,823	0,891	-0,273	0,335	-0,247
CCl <sub>4</sub>	1,044	1,194	1,278	0,395	-0,404
CF <sub>3</sub> Cl	2,033	1,860	1,412		0,305
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,636	1,666	0,787		0,014
CFCl <sub>3</sub>	1,367	1,441	0,428	0,896	-0,168

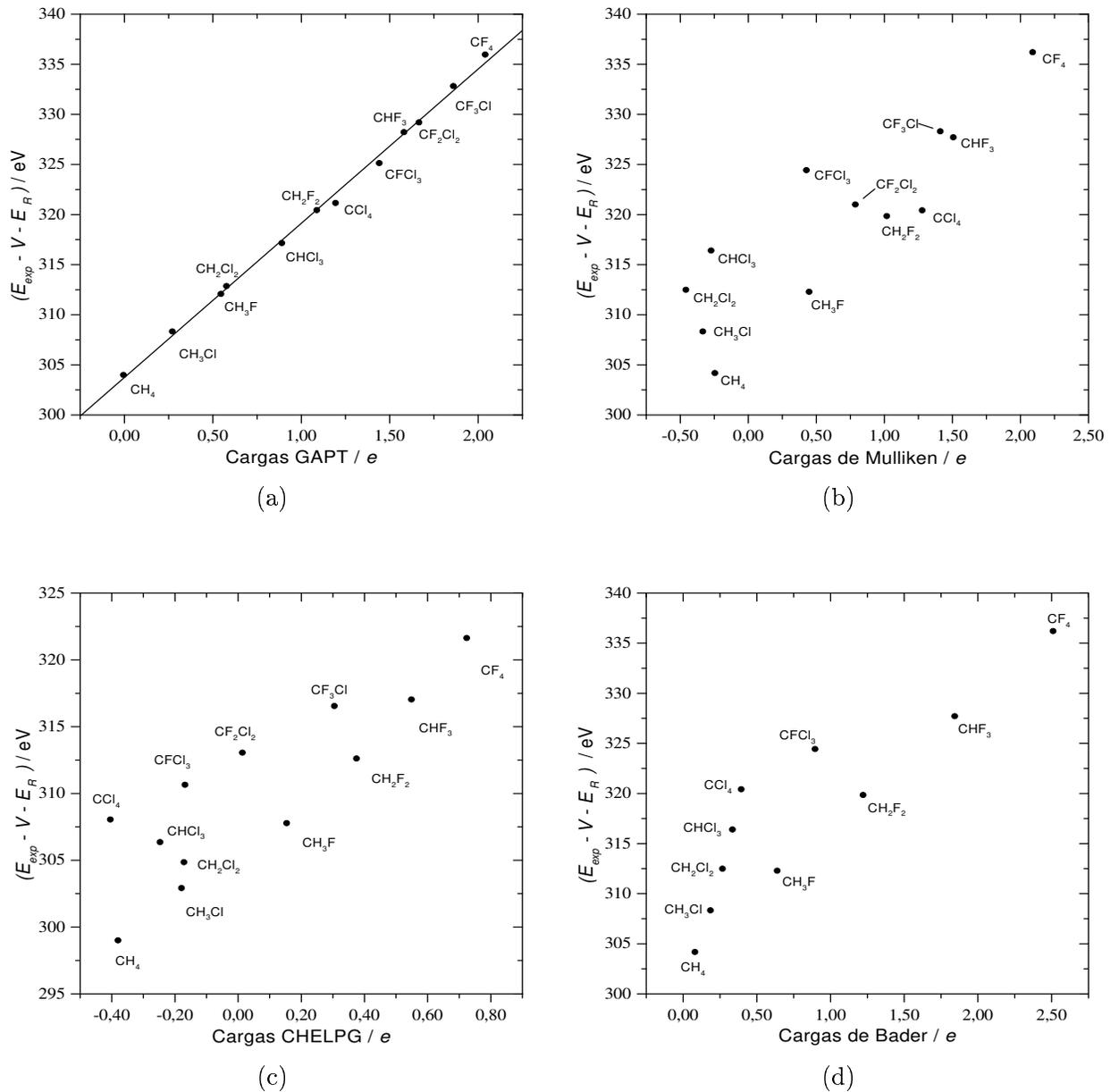


Figura 6.1: Correlação entre cargas atômicas calculadas teoricamente segundo diferentes escalas e energias de ionização experimentais, ajustadas com potenciais de átomos vizinhos e energias de relaxação.

Tabela 6.2: Derivadas dipolares médias e energias de elétrons internos experimentais. Resultados de cálculos *ab initio* HF/6-31G(d,p) de cargas de Mulliken, cargas GAPT e energias de relaxação.

Molécula	$\bar{P}_C/e$	$V_C/e$	$q_{GAPT}/e$	$V_C/e$	$q_{Mull}/e$	$V_C/e$	$-E_R/eV$	$E_{exp}/eV$
CH <sub>4</sub>	0,014	-0,13	0,073	-0,967	-0,473	5,673	13,15	290,90
CH <sub>3</sub> F	0,540	-5,78	0,708	-7,913	0,087	-0,033	12,90	293,60
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1,015	-10,93	1,290	-14,241	0,561	-5,520	12,55	296,36
CHF <sub>3</sub>	1,518	-16,41	1,780	-19,598	0,943	-10,058	12,19	299,10
CF <sub>4</sub>	2,123	-22,45	2,202	-24,360	1,313	-14,525	11,90	301,85
CH <sub>3</sub> Cl	0,272	-2,19	0,413	-3,612	-0,394	5,856	13,66	292,48
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,527	-4,47	0,752	-6,432	-0,359	5,162	14,11	293,90
CHCl <sub>3</sub>	0,823	-6,77	1,067	-8,999	-0,355	4,231	14,53	295,10
CCl <sub>4</sub>	1,044	-9,07	1,335	-10,877	-0,364	2,966	14,96	296,39
CFCl <sub>3</sub>	1,367	-12,42	1,664	-15,335	0,100	-1,604	14,47	297,54
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,636	-16,43	1,922	-19,231	0,530	-5,998	13,81	298,93
CF <sub>3</sub> Cl	2,033	-21,71	2,098	-22,281	0,922	-10,170	12,97	300,31
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,017	-0,12	0,050	-0,356	-0,261	1,862	13,85	290,60
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0,277	-2,87	0,369	-3,881	0,015	-0,323	13,48	292,50
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0,063	-0,66	0,145	-1,513	-0,335	3,501	13,51	290,74
CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1,328	-9,49	1,648	-12,752	1,021	-7,908	12,91	299,72
<u>C</u> H <sub>3</sub> CN	0,102	0,58	0,173	0,260	-0,371	7,475	13,21	293,10
<u>C</u> H <sub>3</sub> CCH	0,112	-0,77	0,204	0,204	-0,361	5,522	13,40	291,77
<u>C</u> H <sub>3</sub> CCCH <sub>3</sub>	0,117	-1,36	0,242	-2,933	-0,338	4,484	13,50	291,30
<u>C</u> H <sub>3</sub> <u>C</u> N	0,078	-1,80	0,136	-2,693	0,285	-5,699	12,58	293,20
CH <sub>3</sub> <u>C</u> CH	-0,021	-1,26	-0,032	-1,142	0,073	-3,867	13,43	291,07
CH <sub>3</sub> <u>C</u> CH	-0,321	3,14	-0,355	3,559	-0,413	4,284	13,50	290,40
CH <sub>3</sub> <u>C</u> CCH <sub>3</sub>	-0,124	0,38	-0,161	0,817	-0,103	-1,408	13,76	290,03
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-0,055	0,55	-0,045	0,416	-0,254	2,370	13,72	290,70
<u>C</u> H <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	-0,274	7,45	-0,386	10,129	-0,438	8,784	13,75	291,33
CH <sub>2</sub> <u>C</u> F <sub>2</sub>	0,977	-11,12	1,341	-15,522	0,765	-9,774	13,42	296,10
cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,182	-0,40	0,228	-0,329	-0,208	1,897	14,44	292,31
CH <sub>2</sub> O	0,593	-7,11	0,790	-9,719	0,245	-2,789	12,57	294,47
CF <sub>2</sub> O	1,51	-16,99	1,849	-21,627	1,031	-12,094	11,74	299,64
CCl <sub>2</sub> O	1,24	-12,61	1,615	-16,924	0,263	-3,684	13,48	296,75
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-0,198	1,58	-0,215	1,701	-0,233	1,845	13,14	291,14
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0,122	-0,95	0,229	-1,854	0,379	-3,067	12,45	294,50
CO	0,228	-2,91	0,361	-4,669	0,268	-3,469	10,77	296,19
CO <sub>2</sub>	1,073	-13,31	1,515	-19,083	0,893	-11,241	11,17	297,75
CS <sub>2</sub>	0,688	-6,38	1,313	-12,237	-0,025	0,232	14,42	293,10
HCN	-0,041	0,77	0,004	0,191	0,118	-1,256	12,15	293,50
OCS	0,849	-9,70	1,400	-15,954	0,433	-5,263	13,05	295,20

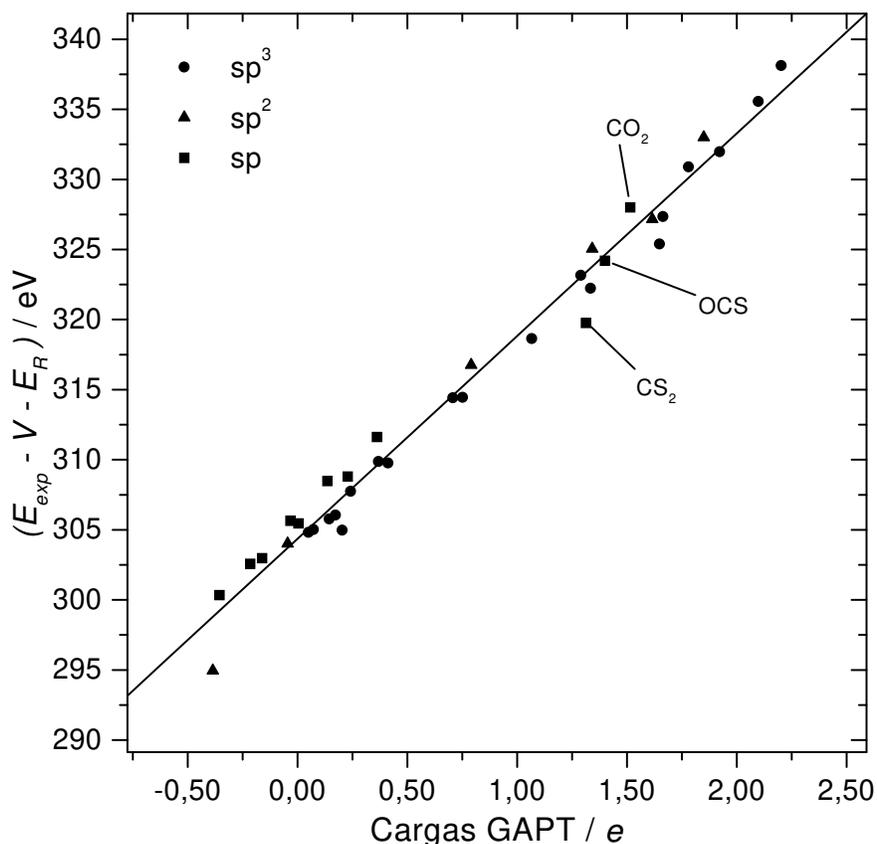


Figura 6.2: Energias de elétrons 1s experimentais, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos e energias de relaxação, em função das cargas GAPT HF/6-31G(d,p), para átomos de carbono.

Na tabela 6.2 são apresentados os valores de cargas GAPT e de Mulliken, calculados para todos os 37 tipos de átomos de carbono estudados no presente trabalho, utilizando-se funções de onda HF/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p). O desvio médio das cargas GAPT em relação aos valores experimentais de  $\bar{p}_C$  é de 0,18  $e$ . Apesar desse desvio ser consideravelmente superior aquele obtido com o conjunto de base 6-311++G(3d,3p) (0,07  $e$ ), o ajuste ao modelo de Siegbahn é excelente, como pode ser confirmado na figura 6.2. Nessa figura, a linha de regressão apresentada inclui todas as moléculas estudadas, resultando em um coeficiente de correlação de  $r = 0,991$  e desvio padrão  $SD = 1,54$  eV. A figura 6.3 mostra a correlação entre cargas de Mulliken e energias de elétrons 1s ajustadas pelos potenciais de átomos vizinhos e energias de relaxação. Essa figura sugere que as cargas de Mulliken apre-

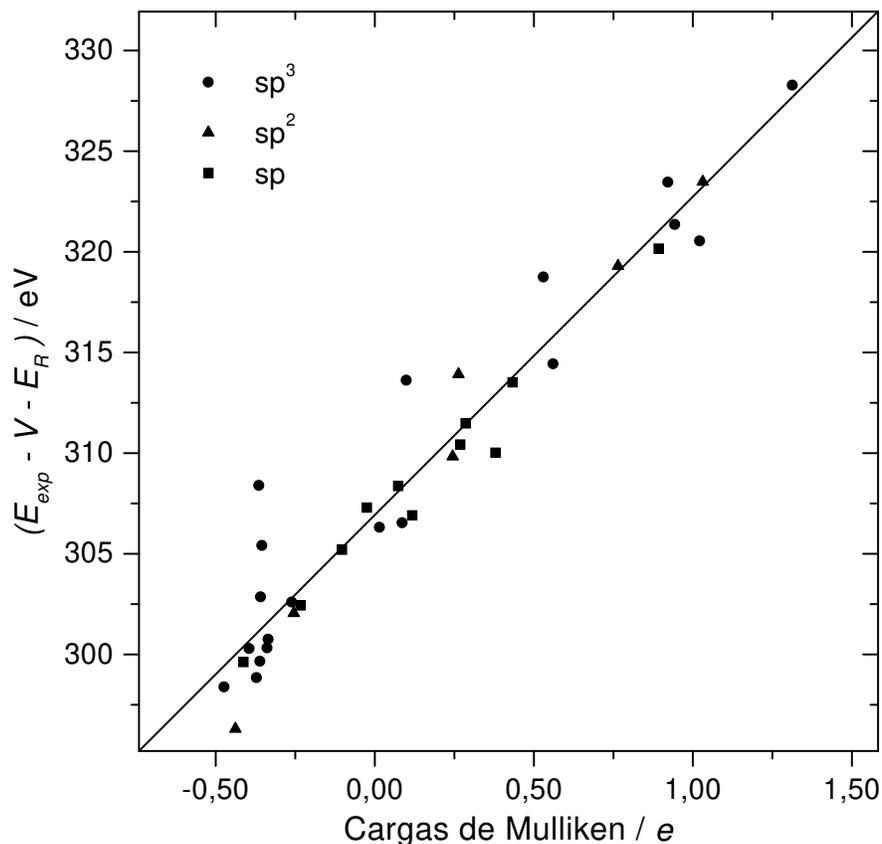


Figura 6.3: Energias de elétrons 1s experimentais, ajustadas pelo potencial dos átomos vizinhos e energias de relaxação, em função das cargas de Mulliken HF/6-31G(d,p), para átomos de carbono.

sentam um ajuste ao modelo muito menos satisfatório do que aquele para as cargas GAPT. A linha de regressão apresenta uma qualidade de ajuste significativamente inferior, com  $r = 0,964$  e  $SD = 2,27$  eV. Utilizando-se os dados de cargas atômicas apresentados na tabela 6.2, foram efetuadas regressões lineares independentes, para moléculas contendo átomos de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . No caso das cargas de Mulliken, não foram encontradas linhas de regressão estatisticamente independentes para cada tipo de átomo de carbono. No caso das cargas GAPT, calculadas com HF/6-31G(d,p), foram encontradas duas linhas de regressão estatisticamente distintas, uma contendo moléculas com átomos de carbono  $sp^3$ , e outra contendo moléculas com átomos de carbono  $sp^2$  e  $sp$ . A linha de regressão para as moléculas contendo átomos de carbono  $sp^3$  ( $E_{exp} - V - E_R = 14,90\bar{p}_C + 303,47$ ,  $r = 0,996$  e

$SD = 1,26$ ) é similar à linha de regressão obtida utilizando-se valores experimentais de  $\bar{p}_C$  ( $E_{exp} - V - E_R = 15,02\bar{p}_C + 304,24$ ,  $r = 0,999$  e  $SD = 0,59$ ). Haiduke<sup>129</sup> efetuou cálculos de cargas GAPT MP2/6-311++G(3d,3p), para todas as moléculas presentes na tabela 6.2. Os resultados obtidos mostraram a existência de modelos estatisticamente distintos para átomos de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , com linhas de regressão apresentando coeficientes angulares similares aos obtidos com o uso de dados experimentais de  $\bar{p}_C$ .<sup>158</sup>

### 6.3 Critérios de Qualidade de Cargas Atômicas

A comparação entre os valores absolutos de cargas atômicas, calculadas segundo diferentes métodos, não pode ser utilizada como critério para avaliar a qualidade destas cargas. Os seguintes critérios têm sido considerados para que um conjunto de cargas atômicas, calculadas teoricamente, sejam satisfatórias:

1. A soma das cargas de todos os átomos na molécula deve resultar na carga total da molécula;
2. As cargas atômicas devem refletir a simetria da molécula e devem ser invariantes com respeito à rotação e translação desta;
3. Devem ser consistentes com as diferenças de eletronegatividades dos átomos e possuir uma interpretação física compatível com a intuição química;
4. As cargas atômicas não devem apresentar elevada dependência do conjunto de base;
5. Devem convergir a um limite bem definido quando o conjunto de base tender à completeza;
6. Devem reproduzir satisfatoriamente propriedades altamente dependentes da distribuição de cargas, como o momento dipolar e o potencial eletrostático molecular;
7. O método de cálculo teórico de cargas não deve envolver um custo computacional excessivamente elevado.

Os resultados apresentados na seção 6.2, para os clorometanos, mostram que duas das escalas de cargas muito utilizadas atualmente (Mulliken e CHELPG) resultam em cargas incompatíveis com a diferença de eletronegatividade dos átomos. Essas escalas não satisfazem pelo menos a um dos critérios estabelecidos acima.

Apesar de amplamente difundido, o método de Mulliken para cálculo de cargas não é, em geral, recomendável. Isso deve-se às diversas limitações que esse método apresenta. Em geral, recomenda-se o uso das cargas derivadas do potencial (CHELPG) em substituição à análise populacional de Mulliken, uma vez que as primeiras apresentam-se, na maioria dos casos, fisicamente mais razoáveis e não implicam em um custo computacional substancialmente elevado.

As cargas derivadas dos tensores polares atômicos (cargas GAPT) são uma boa alternativa para o cálculo de cargas, devido a estabilidade que apresentam em relação ao conjunto de base e, também, por serem prontamente obtidas como um "subproduto" de cálculos de frequências e intensidades vibracionais (análise vibracional). Nos casos em que realizam-se cálculos que não envolvem hessianas, as cargas GAPT tornam-se computacionalmente custosas, pois torna-se necessário efetuar uma análise vibracional. Entretanto, foram sugeridos métodos para reduzir essa limitação, permitindo o cálculo das cargas GAPT pelos códigos computacionais *ab initio* já existentes, sem a necessidade de efetuar-se a análise vibracional completa.<sup>159</sup> Além dessas vantagens, as cargas GAPT mostraram-se compatíveis com os critérios mínimos de qualidade estabelecidos acima, para todas as moléculas estudadas no presente trabalho.

Em geral, a avaliação da qualidade de cargas atômicas é feita através da capacidade do método em reproduzir momentos elétricos moleculares, em especial momentos de dipolo molecular.<sup>160-163</sup> Acreditamos não ser adequada a utilização de cargas atômicas pontuais na utilização desse critério, uma vez que, em geral, não é possível a reprodução do momento de dipolo molecular com precisão utilizando um conjunto de cargas atômicas pontuais.<sup>35</sup> O conceito de cargas atômicas pontuais centradas em átomos fornece a representação mais simples da distribuição de carga molecular, ou seja, em termos de monopolos atômicos os quais estão presentes no primeiro termo da expansão multipolar da densidade de carga molecular. Considerando a natureza anisotrópica da distribuição de cargas na maioria das moléculas, modelos que envolvem momentos de multipolos de maiores ordens, como momentos de dipolo atômico, podem reproduzir momentos elétricos moleculares com maior precisão.<sup>35</sup> Dentre as escalas de carga mais populares, somente a CHELPG reproduz o momento de dipolo molecular com exatidão aceitável.<sup>35</sup> De fato, somente as escalas de carga parametrizadas para reproduzir momentos de multipolos elétricos, como é o caso das cargas CHELPG, o fazem com maior precisão. Entretanto, as cargas CHELPG podem tornar-se "artificiais" quanto a argumentos de diferenças de eletronegatividades dos átomos, na tentativa de melhor satisfazer a equação 2.12. Isso foi observado no caso das moléculas de clorometanos e clorofluorometanos listadas na tabela 6.1.

É importante ressaltar que um conjunto de cargas atômicas pontuais centradas em átomos representa adequadamente a distribuição de carga molecular se esta for esfericamente simétrica. Quando a nuvem eletrônica ao redor de um átomo encontra-se polarizada e difusa, as cargas atômicas tornam-se aproximações mais pobres da densidade eletrônica total. Isso é evidenciado, por exemplo, nas moléculas de halo-metanos, cujas nuvens eletrônicas ao redor dos átomos de halogênios encontram-se altamente polarizadas.

Nas regiões próximas ao núcleo, a densidade eletrônica pode ser considerada esfericamente simétrica. O potencial eletrostático, nessas regiões, é também esfericamente simétrico. Desse modo, qualquer método de cálculo de cargas atômicas poderia, a princípio, reproduzir adequadamente o potencial eletrostático nessas regiões. A escala de cargas que se ajusta bem ao modelo de Siegbahn descreve adequadamente o potencial eletrostático e a densidade de carga próximos aos núcleos atômicos.

O presente trabalho propõe o uso do modelo de Siegbahn como um critério adicional para avaliar qualidade de cargas atômicas, uma vez que este modelo permite avaliar melhor o potencial eletrostático nas regiões próximas ao núcleo atômico. Segundo esse critério de qualidade, as cargas GAPT destacam-se claramente das outras escalas de cargas comumente utilizadas (Mulliken e CHELPG).

Para melhorar a reprodução de momentos de multipolos elétricos em sistemas com distribuições de carga não esféricas, seria necessário levar em conta termos de maiores ordens na expansão multipolar da densidade de carga. Entretanto, a aplicabilidade desse procedimento é limitada, especialmente porque a expansão, em geral, converge muito lentamente.<sup>164</sup> Desse modo, o conceito de cargas atômicas pontuais ainda é a melhor alternativa para descrever a distribuição de carga, em termos de modelos simplificados.

## Capítulo 7

# Discussões Finais e Perspectivas Futuras

Neste trabalho, mostramos a existência de relações lineares entre as energias de elétrons 1s experimentais para átomos de carbono e derivadas dipolares médias experimentais, as quais foram testadas para uma grande variedade de moléculas. Esses resultados implicam em que as derivadas dipolares médias experimentais podem ser interpretadas como cargas atômicas. Apesar da grande diferença entre os métodos experimentais utilizados para a determinação dessas duas propriedades, nosso estudo confirmou que elas são correlacionadas, fornecendo informações similares sobre a distribuição de densidade eletrônica molecular.

Vários estudos têm sido reportados na literatura, cujos resultados mostram que o modelo de Siegbahn é útil para correlacionar energia  $\times$  carga.<sup>5,77,92,138-143</sup> Na maioria dessas investigações, foram utilizadas cargas atômicas obtidas a partir de cálculos aproximados *ab initio* ou semi-empíricos, as quais resultaram em diferentes modelos para átomos de carbono com diferentes hibridizações, quando aplicadas ao modelo de Siegbahn.<sup>5,77,139,140</sup> A partir de correlações entre energias de elétrons internos e derivadas dipolares médias experimentais, utilizadas como cargas atômicas, mostramos, neste trabalho, a existência de modelos estatisticamente distintos para átomos de carbono  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ . Em geral, os erros nos dados experimentais de derivadas dipolares médias são de difícil avaliação, em especial pela dificuldade experimental na obtenção de medidas precisas de intensidades vibracionais.<sup>57</sup> Entretanto, é encorajador constatar que tais medidas experimentais, muitas das quais efetuadas a mais de trinta anos, são precisas o suficiente para proporcionar a discriminação de modelos para átomos de carbono com diferentes hibridizações.

A consideração de energias de relaxação no modelo de Siegbahn incrementou a

qualidade das regressões lineares, tornando possível explicar pequenos desvios deste modelo. As energias de relaxação relativas,  $\Delta E_R$ , apresentaram um padrão de variação dependente do número e polarizabilidade de grupos vizinhos ao átomo em estudo.

A partir da análise comparativa entre as escalas de cargas estudadas no presente trabalho (GAPT, Mulliken, CHELPG e Bader), observou-se que as cargas de Mulliken e CHELPG apresentaram resultados inconsistentes para algumas moléculas de halometanos pouco polares. Ao contrário, as cargas GAPT e de Bader não apresentaram tais limitações, resultando em cargas atômicas consistentes com a intuição química para todas as moléculas de halometanos. Dentre os modelos de cargas estudados neste trabalho, as derivadas dipolares médias experimentais e cargas GAPT foram as que melhor se ajustaram ao modelo de Siegbahn. Isso implica em que as cargas GAPT reproduzem adequadamente o potencial eletrostático nas regiões próximas ao núcleo atômico. Com base nesses resultados, propomos a utilização do modelo de Siegbahn como um critério de qualidade de cargas atômicas em reproduzir o potencial eletrostático para regiões próximas ao núcleo. Consideramos esse critério conceitualmente correto para avaliar qualidade de cargas atômicas.

Efetuamos uma compilação de praticamente todos os dados de tensores polares experimentais disponíveis na literatura. Infelizmente, o número de tensores polares experimentais é bastante restrito, o que limita testes mais completos dos modelos lineares estudados. Esperamos que o presente trabalho possa contribuir no sentido de estimular novas medidas experimentais de intensidades vibracionais.

O deslocamento químico em ressonância magnética nuclear (RMN) é uma propriedade experimental correlacionada à distribuição de cargas, sendo uma fonte experimental de cargas atômicas.<sup>2-4</sup> Um estudo futuro pode avaliar como derivadas dipolares médias são correlacionadas com esses deslocamentos químicos em RMN. Estudos anteriores mostraram a existência de uma relação formal entre o tensor de blindagem elétrico, obtido em medidas de RMN, e as intensidades vibracionais no infravermelho.<sup>165,166</sup> Por outro lado, Basch<sup>167</sup> mostrou que as energias de ionização de elétrons internos estão relacionadas com o tensor de blindagem em RMN. Considerando os resultados desses estudos, também pode-se especular a existência de uma relação formal entre o tensor de blindagem nuclear e as energias de elétrons internos. Propomos como estudos futuros estabelecer tal relação formal.

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu o domínio da técnica computacional para cálculo de variações de energias de relaxação,  $\Delta E_R$ . Esse parâmetro fornece uma informação química de extrema relevância para estudos de reatividade química. A reatividade de um sistema depende basicamente de dois fatores: (a) dis-

tribuição de cargas, e (b) facilidade de assimilação de carga (ou falta dela). Para a avaliação da distribuição de cargas, normalmente é utilizado um conjunto de cargas atômicas, calculadas segundo algum método teórico. O parâmetro  $\Delta E_R$  permite avaliar a capacidade do sistema em assimilar um excesso de carga positiva no sítio atômico em questão. Tal capacidade de assimilação de carga positiva correlaciona-se, por exemplo, com energias de formação de carbocátions, as quais são determinantes do padrão de reatividade de muitos sistemas. Alguns resultados promissores foram obtidos recentemente, utilizando essa metodologia.<sup>168</sup> Entretanto, segundo levantamento efetuado pelo autor, existem poucos trabalhos publicados até a presente data que exploram esse tipo de utilização para o parâmetro  $\Delta E_R$ . Desse modo, propomos como estudos futuros a aplicação das metodologias de cálculo de energias de elétrons internos e energias de relaxação na previsão e racionalização da reatividade química.

# Referências Bibliográficas

1. Hall, G. G., *Adv. Atomic Mol. Phys.* (1985), **20**, 41.
2. Abraham, R. J.; Hudson, B., *J. Comp. Chem.* (1985), **6**, 173.
3. Horsley, W. J.; Sternlicht, H., *J. Am. Chem. Soc.* (1968), **90**, 3738.
4. Mullan, J., *J. Comp. Chem.* (1991), **12**, 369.
5. Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Heden, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y., *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland: Amsterdam (1969).
6. King, W. T. In *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy - studies in physical and theoretical chemistry 20*, Person, W. B., Zerbi, G., Eds.; Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1982).
7. Guadagnini, P. H.; de Souza, A. A.; Bruns, R. E., *Quim. Nova* (1996), **19**, 148.
8. Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.* (1988), **89**, 1887.
9. Neto, B. B.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 1764.
10. Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* (1995), **117**, 4144.
11. Thomas, T. D., *J. Am. Chem. Soc.* (1970), **92**, 4184.
12. Szabo, A.; Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, first edition (1982).
13. Coppens, P., *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 7979.
14. Kraka, E.; Cremer, D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1992), **255**, 189.
15. Mendes, F.; Gazquez, J., *J. Am. Chem. Soc.* (1994), **116**, 9298.
16. Feil, D., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1992), **255**, 221.
17. Lee, C.; Smithline, S., *J. Phys. Chem.* (1994), **98**, 1135.
18. Cioslowski, J.; Nanayakkara, A., *J. Am. Chem. Soc.* (1993), **115**, 11213.
19. Bader, R. F. W.; Popelier, P. L. A.; Chang, C., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1992), **255**, 145.
20. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B* (1964), **136**, 864.
21. Morgon, N. H.; Custodio, R., *Quim. Nova* (1995), **18**, 44.
22. Jackson, J. D., *Eletrodinâmica Clássica*, Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1983), pg. 106.
23. Price, S. L., *Molecular Interactions - From van der Waals to Strongly Bound Complexes*, John Wiley & Sons (1994), Capítulo 9.

24. Náráy-Szabó, G.; Ferenczy, G. G., *Chem. Rev.* (1995), **95**, 829.
25. Wiberg, K. B.; Breneman, C. M., *J. Am. Chem. Soc.* (1990), **112**, 8765.
26. Cieplak, P.; Kollman, P., *J. Comp. Chem.* (1991), **12**, 1232.
27. Gao, J.; Luque, F. J.; Orozco, M., *J. Chem. Phys.* (1993), **98**, 2975.
28. Carlson, H. A.; Nguyen, T. B.; Orozco, M.; Jorgensen, W. L., *J. Comp. Chem.* (1993), **14**, 1240.
29. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B., *J. Comput. Chem.* (1990), **11**, 361.
30. Kireev, D. B.; Fetisov, V. I.; Zefirov, N. S., *J. Mol. Struct (THEOCHEM)* (1994), **304**, 143.
31. Dixon, S. L.; Jurs, P. C., *J. Comp. Chem.* (1992), **13**, 492.
32. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.* (1955), **23**, 1833.
33. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.* (1962), **36**, 3428.
34. Hehre, W. J.; Radom, L.; Shleyer, P. V. R.; Pople, J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons (1986), Pág. 25.
35. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R., *J. Comp. Chem.* (1993), **14**, 1504.
36. Grier, D. D.; Streitwieser, A., *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 3556.
37. Lowdin, P. O., *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 374.
38. Davidson, E. R., *J. Chem. Phys.* (1967), **46**, 3320.
39. Politzer, P.; Harris, R. R., *J. Am. Chem. Soc.* (1970), **92**, 6451.
40. Huzinaga, S.; Sakai, Y.; Miyoshi, E.; Narita, S., *J. Chem. Phys.* (1990), **93**, 3319.
41. Weinhold, F.; Reed, A. E.; Weinstock, B., *J. Chem. Phys.* (1985), **83**, 735.
42. Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chem. Rev.* (1988), **88**, 899.
43. Williams, D. E.; Yan, J. M., *Adv. At. Mol. Phys.* (1988), **23**, 87.
44. Momany, F. A., *J. Chem. Phys.* (1978), **82**, 592.
45. Cox, S. R.; Williams, D. E., *J. Comput. Chem.* (1981), **2**, 304.
46. Chirlian, L. E.; Francl, M. M., *J. Comput. Chem.* (1987), **8**, 894.
47. Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W. D.; Kollman, P. A., *J. Am. Chem. Soc.* (1993), **115**, 9620.
48. Singh, U. C.; Kollman, P. A., *J. Comput. Chem.* (1984), **5**, 129.
49. Williams, D. E., *J. Comp. Chem.* (1994), **15**, 719.
50. Bader, R. F. W., *Acc. Chem. Res.* (1985), **18**, 9.
51. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford (1990).
52. Bader, R. F. W.; Laidig, K. E., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1991), **234**, 75.
53. Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J.; Lau, C. D. H., *J. Am. Chem. Soc.* (1984), **106**, 1594.
54. Mixon, S. T.; Cioslowski, J., *J. Am. Chem. Soc.* (1991), **113**, 6760.
55. Cioslowski, J., *Int. J. Quantum Chem.* (1990), **37**, 291.

56. Bader, R. F. W.; Tal, Y.; Anderson, S. G.; Nguyen-Dang, T. T., *Isr. J. Chem.* (1980), (19), 8.
57. Overend, J. In *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M., Ed. ; Elsevier: Amsterdam (1963).
58. Barrow, G. M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, MacGraw-Hill (1962).
59. Biarge, J. F.; Herranz, J.; Morcillo, J., *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* (1961), **A57**, 81.
60. Person, W. B.; Newton, J. H., *J. Chem. Phys.* (1974), **61**, 1040.
61. Newton, J. H.; Person, W. B., *J. Chem. Phys.* (1976), **64**, 3036.
62. Wilson Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Spectra*, Dover Publications Inc., New York (1980).
63. Cioslowski, J., *J. Am. Chem. Soc.* (1989), **111**, 8333.
64. Suto, E.; Ferreira, M. M. C.; Bruns, R. E., *J. Comp. Chem.* (1991), **12**, 885.
65. Koopman, T., *Physica* (1933), **1**, 104.
66. Gelius, U., *Physika Scripta* (1974), **9**, 133.
67. Watson, R., *Phys. Rev.* (1960), **118**, 1036.
68. Bagus, P. S., *Phys. Rev.* (1965), **139**, A619.
69. Gelius, U.; Hedén, P. F.; Hedman, J.; Lindberg, B. J.; Manne, R.; Nordberg, R.; Nordling, C.; Siegbahn, K., *Physika Scripta* (1970), **2**, 70.
70. Jolly, W. L.; Perry, W. B., *Inorganic Chemistry* (1974), **13**, 2686.
71. Sleigh, C.; Pijpers, A. P.; Jaspers, A.; Coussens, B.; Meier, R. J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1996), **77**, 41.
72. Bagus, P. S.; Coolbaugh, D.; Kowalczyk, S. P.; Pacchioni, G.; Parmigiani, F., *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* (1990), **51**, 69.
73. Boman, M.; gren, H. A.; m, S. S., *J. Phys. Chem.* (1995), **99**, 16597.
74. Meister, J.; Schwarz, W. H. E., *J. Phys. Chem.* (1994), **98**, 8245.
75. Huheey, J. E., *J. Phys. Chem.* (1965), **69**, 3284.
76. Rappé, A. K.; Goodard III, W. A., *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 3358.
77. Jolly, W. L.; Perry, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* (1973), **95**, 5442.
78. Dolenko, G. N., *J. Mol. Struct.* (1993), **291**, 23.
79. Dolenko, G. N.; Voronkov, M. G.; Elin, V. P.; Yumatov, V. D., *J. Mol. Struct.* (1993), **295**, 113.
80. Gray, R. C.; Hercules, D. M., *J. Electron Spectrosc.* (1977), **12**, 37.
81. Zanatta, A. R.; Chambouleyron, I., *Sol. State Commun.* (1995), **95**, 207.
82. King, W. T.; Mast, G. B.; Blanchette, P. P., *J. Chem. Phys.* (1972), **56**, 4440.
83. Gussoni, M., *J. Mol. Struct.* (1984), **115**, 503.
84. Gussoni, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G., *Chem. Phys. Lett.* (1983), **95**, 483.
85. Gussoni, M.; Castiglioni, C.; Zerbi, G., *J. Phys. Chem.* (1984), **88**, 600.
86. Hyde, J. E.; Hornig, D. F., *J. Chem. Phys.* (1952), **57**, 647.

87. Nelin, C. J.; Bagus, P. S.; Philpott, M. R., *J. Chem. Phys.* (1987), **87**, 1987.
88. Bagus, P. S.; Pacchioni, G.; Philpott, M. R., *J. Chem. Phys.* (1989), **90**, 4287.
89. Bagus, P. S.; Illas, F., *Phys. Rev. B* (1990), **42**, 17.
90. Pacchioni, G.; Illas, F., *Chem. Phys.* (1995), **199**, 155.
91. Levin, I. W.; Pearce, R. A. R., *J. Chem. Phys.* (1978), **69**, 2196.
92. Perry, W. B.; Jolly, W. L., *Inorg. Chem.* (1974), **13**, 1211.
93. Suto, E.; Martins F<sup>o</sup>, H. P.; Bruns, R. E., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1993), **282**, 81.
94. Suto, E.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem.* (1991), **95**, 9716.
95. Thomas, T. D.; Shaw Jr., R. W., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1974), **5**, 1081.
96. Kim, K.; King, W. T., *J. Chem. Phys.* (1980), **73**, 5591.
97. Brown, D. I.; Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.* (1982), **76**, 821.
98. Martins F<sup>o</sup>, H. P.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem.* (1993), **97**, 4354.
99. F<sup>o</sup>, H. P. M.; Oliveira, J. B. L.; Bruns, R. E., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1995), **335**, 113.
100. Oliveira, A. E.; Bruns, R. E., *Spectrochim. Acta A* (1999), **55**, 2215.
101. Martins F<sup>o</sup>, H. P.; Oliveira, J. B. L.; Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem.* (1995), **99**, 11357.
102. Homes, S. A. (1974), Ph.D. thesis, Oregon State University, Corvallis, Oregon.
103. Jolly, W. L.; Bomben, K. D.; Eyermann, C. J., *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (1984), **31**, 433.
104. Bode, J. H. G.; Smit, W. M. A.; Visser, T.; Verkruijsse, H. D., *J. Chem. Phys.* (1980), **72**, 6560.
105. Ferreira, M. M. C.; Neto, B. B.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem.* (1989), **93**, 2957.
106. Brant, P.; Hashmall, J. A.; Carter, F. L.; DeMarco, R.; Fox, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* (1981), **103**, 329.
107. Stucky, G. D.; Matthews, D. A.; Hedman, J.; Klasson, M.; Nordling, C., *J. Am. Chem. Soc.* (1972), **94**, 8009.
108. Polavarapu, P. L.; Jr, B. A. H.; Schaad, L. J., *J. Mol. Spectrosc.* (1985), **109**, 22.
109. Koga, Y.; Kondo, S.; Saeki, S.; Person, W. B., *J. Phys. Chem.* (1984), **88**, 3152.
110. Barber, M.; Baybutt, P.; Conner, J. A.; Hillier, I. H.; Meredith, W. N. E.; Saunders, V. R., *Electron Spectroscopy*, North-Holland Publishing Co.: Amsterdam (1972), p. 753.
111. Jona, P.; Gussoni, M.; Zerbi, G., *J. Phys. Chem.* (1981), **85**, 2210.
112. Cavell, R. G., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1975), **6**, 281.
113. Castiglioni, C.; Gussoni, M.; Zerbi, G., *J. Chem. Phys.* (1985), **82**, 3534.
114. Carroll, T. X.; Thomas, T. D., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1977), **10**, 215.
115. Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.* (1976), **64**, 3084.

116. Jolly, W. L.; Schaaf, T. F., *J. Am. Chem. Soc.* (1976), **98**, 3178.
117. Thomas, T. D., *J. Chem. Phys.* (1970), **52**, 1373.
118. Kagel, R. O.; Powell, D. L.; Overend, J.; Ramos, M. N.; Bassi, A. M. S.; Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.* (1982), **77**, 1099.
119. Davis, D. W. (1973), Ph.D. thesis, University of California, Berkeley, Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-1900.
120. Hopper, M. J.; Overend, J.; Ramos, M. N.; Bassi, A. B. M. S.; Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.* (1983), **79**, 19.
121. Berndtsson, A.; Basilier, E.; Gelius, U.; Hedman, J.; Klasson, M.; Nilsson, R.; Nordling, C.; Svensson, S., *Phys. Scripta* (1975), **12**, 235.
122. Neto, B. B.; Ramos, M. N.; Bruns, R. E., *J. Chem. Phys.* (1986), **85**, 4515.
123. Davis, D. W.; Hollander, J. M.; Shirley, D. A.; Thomas, T. D., *J. Chem. Phys.* (1970), **52**, 3295.
124. Hitchcock, A. P.; Brion, C. E., *Chem. Phys.* (1979), **37**, 319.
125. Bruns, R. E.; Brown, R. E., *J. Chem. Phys.* (1978), **68**, 880.
126. Person, W. B.; Brown, K. G.; Steele, D.; Peters, D., *J. Phys. Chem.* (1981), **85**, 1998.
127. Allan, C. J.; Gelius, U.; Allison, D. A.; Johanson, G.; Siegbahn, H.; Siegbahn, K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1972), **1**, 131.
128. Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman, R. H.; Ramsay, D. A.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G., *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1979), **8**(3), 619.
129. Haiduke, R., *Tese de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas* (1999).
130. Sutton, L. E., *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society Burlington House, London (1965).
131. Politzer, P.; Huheey, J. E.; Murray, J. S.; Grodzicki, M., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* (1992), **259**, 99.
132. Bruns, R. E.; Bassi, A. B. M. S., *J. Chem. Phys.* (1976), **64**, 3053.
133. Allison, D. A.; Johansson, G.; Allan, C. J.; Gelius, U.; Siegbahn, H.; Allison, J.; Siegbahn, K., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1972), **1**, 269.
134. Bruns, R. E.; Bassi, A. B. M. S., *J. Chem. Phys.* (1978), **68**, 5448.
135. Cavell, R. G., *Inorg. Chem.* (1975), **14**, 2828.
136. Kim, K., *J. Phys. Chem.* (1984), **88**, 2394.
137. Avanzino, S. C.; Jolly, W. L.; Lazarus, M. S.; Perry, W. B.; Rietz, R. R.; Schaaf, T. F., *Inorg. Chem.* (1975), **14**, 1595.
138. Sundberg, P.; Larsson, R.; Folkesson, B., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988), **46**, 19.
139. Meier, R. J.; Pijpers, A. P., *J. Electron Spect. Relat. Phen.* (1990), **50**, 129.
140. Meier, R. J.; Pijpers, A. P., *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* (1989), **49**, c1.
141. Folkesson, B.; Larsson, R., *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* (1990), **50**, 251.
142. Larsson, R.; Folkesson, B.; Sadlej, J., *Spectrosc. Lett.* (1991), **24**, 671.

143. Larsson, R.; Sadlej, J., *Spectrosc. Lett.* (1995), **28**, 275.
144. Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A* (1998), (102), 4615.
145. Saethre, L. J.; Svaeren, O.; Svensson, S.; Osborne, S.; Thomas, T. D.; Jauhiainen, J.; Aksela, S., *Phys. Rev. A* (1997), **55**(4), 2748.
146. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J. B.; Johnson, B. G.; Schlegel, H. B.; Robb, M. A.; Repogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Ragharachari, K.; Binkley, J. S.; Gonsalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Pople, J. A. (1992), *Gaussian 92 Revision C*, Gaussian, Inc., Pittsburg PA.
147. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A., *J. Comput. Chem.* (1993), **14**, 1347.
148. Snyder, L. C., *J. Chem. Phys.* (1971), **55**, 95.
149. Guadagnini, P. H.; Oliveira, A. E.; Bruns, R. E.; Neto, B. B., *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 4224.
150. Sutton, L. E.; Phil, D. (editors), *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society Burlington House: London, London (1965).
151. Thomas, T. D.; Siggel, M. R. F.; Saethre, L. J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1990), (51), 417.
152. Bruns, R. E.; Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H., *J. Braz. Chem. Soc.* (1996), **7**(6), 497.
153. Crawford Jr., B. L., *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 977.
154. Tanabe, K.; Saeki, S., *Spectrochim. Acta* (1970), **26A**, 1469.
155. King, W. T.; Mast, G. B., *J. Phys. Chem.* (1976), **80**, 2521.
156. Ferreira, M. M. C., *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 3220.
157. Choi, C. H.; Kertesz, M., *Chem. Phys. Lett.* (1996), **263**, 697.
158. Oliveira, A. E.; Guadagnini, P. H.; Haiduke, R.; Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A* (1999), **103**, 4918.
159. Olsen, J.; Jorgensen, P., *J. Chem. Phys.* (1985), **82**, 3235.
160. Ti, J.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* (1998), **102**, 1820.
161. Gussoni, M.; Ramos, M. N.; Castiglioni, C.; Zerbi, G., *Chem. Phys. Letters* (1987), **142**, 515.
162. Gussoni, M.; Ramos, M. N.; Castiglioni, C.; Zerbi, G., *J. Mol. Struct* (1988), **174**, 47.
163. Ramos, M. N.; Castiglioni, C.; Gussoni, M.; Zerbi, G., *Chem. Phys. Letters* (1990), **170**, 335.
164. Saethre, L. J.; Siggel, M. R. F.; Thomas, T. D., *J. Am. Chem. Soc.* (1991), **113**, 5224.
165. Lazzeretti, P.; Zanasi, R., *Chem. Phys. Lett.* (1984), **112**, 103.
166. Lazzeretti, P.; Zanasi, R., *J. Chem. Phys.* (1985), **83**, 1218.
167. Basch, H., *Chem. Phys. Lett.* (1970), **5**, 337.
168. Saethre, L. J.; Thomas, T. D.; Svensson, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* (1997), **2**, 749.