

Dissertação de Mestrado

O modelo do potencial simples como
critério para avaliação da qualidade de
cargas atômicas

Autor: Roberto Luiz Andrade Haiduke

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns

Março

1999

Banca examinadora

- Prof. Dr. Roy Edward Bruns (Presidente);
- Prof. Dr. Albérico B. F. da Silva (Membro externo);
- Prof. Dr. Yuki Takahata (Membro interno);
- Prof. Dr. Adalberto B. M. S. Bassi (Suplente interno);
- Prof. Dr. Pedro A. M. Vazquez (Suplente interno);
- Prof. Dr. Antonio C. Borin (Suplente externo).

Resumo

Título: O modelo do potencial simples como critério para avaliação da qualidade de cargas atômicas.

Autor: Roberto Luiz Andrade Haiduke.

Orientador: Prof. Dr. Roy Edward Bruns.

Palavras-chave: carga, raio-X, infravermelho.

A qualidade das cargas de Mulliken, Bader, CHELPG e GAPT tanto como das derivadas médias do momento dipolar obtidas de medidas de intensidades fundamentais do infravermelho em fase gasosa é determinada usando o modelo potencial simples originalmente proposto por Siegbahn. Mais de trinta moléculas contendo átomos de carbono em diferentes estados de hibridização (sp^3 , sp^2 e sp) foram estudadas. As cargas atômicas foram calculadas com funções de onda 6-311++G(3d,3p) e métodos ab initio MP2 e funcional de densidade B3LYP para incluir correlação eletrônica. A importância da relaxação da densidade de carga na ionização foi estudada pelo cálculo de energias de relaxação no nível HF/6-311++G(3df,3p). A análise do critério do modelo potencial simples mostra que as cargas GAPT e as derivadas médias do momento de dipolo são capazes de descrever o potencial eletrostático nas proximidades do núcleo de carbono de maneira mais adequada que os demais modelos de carga. O modelo do potencial simples é também usado para mostrar que a regra da soma das energias de ionização do orbital 1s do carbono pode ser expressa em termos das cargas GAPT ou derivadas médias do momento de dipolo.

Abstract

Title: The model of the simple potential as approach for evaluation of the quality of atomic charges.

Author: Roberto Luiz Andrade Haiduke.

Thesis advisor: Prof. Dr. Roy Edward Bruns.

Key words: charge, X-ray, infrared.

The quality of Mulliken, Bader, CHELPG and GAPT charges as well as dipole moment derivatives obtained from experimentally measured infrared fundamental gas phase intensities is determined using the simple potential model originally proposed by Siegbahn. More than thirty carbon containing molecules with sp^3 , sp^2 and sp hybridization states were studied. The atomic charges were calculated with 6-311++G(3d,3p) wave functions at the ab initio MP2 and density functional B3LYP levels to include electronic correlation effects. The importance of charge density relaxation on ionization was studied by calculating relaxation energies at the HF/6-311++G(3df,3p) level. Analysis of the simple potential model criterion shows that the GAPT charges and mean dipole moment derivatives are capable of describing the electrostatic potentials in the vicinities of the carbon nuclei more adequately than the other charges. The simple potential model is also used to show that a sum rule relating carbon 1s ionization energies can be expressed in terms of GAPT charges or mean dipole derivatives.

Curriculum vitae

Dados Pessoais

Nome: Roberto Luiz Andrade Haiduke
Sexo: Masculino
Filiação: Aloize Haiduke e Alfredina de Andrade Haiduke
Nascimento: 07/06/1974
Local: Curitiba
Nacionalidade: Brasileiro

Graduação (1993-1996)

Licenciatura e Bacharelado em Química
Universidade Federal do Paraná
Curitiba - PR

Iniciação Científica

Título: Síntese de Anticolinesterásicos
Universidade Federal do Paraná
Orientador: Dr^o Paulo I. B. Carneiro
Período: 03/1994-07/1995

Estágios

Instituto de Tecnologia do Paraná – Curitiba - PR
Área: Divisão de Química Inorgânica
Período: 10/1992-03/1994

Companhia Paranaense de Energia – Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento – Curitiba – PR
Área: Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho
Período: Durante 1996

Atividades Docentes

Colégio Estadual Professor Francisco Zardo – Curitiba – PR
Período: 02/1995-12/1995
Atividades: Professor de segundo grau de físico-química, química geral e orgânica

Universidade Estadual de Campinas – Campinas – SP
Período: 1^o semestre de 1998
Atividades: Auxiliar nas aulas de físico-química experimental

Participação em Eventos

16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química
Período: 25 a 29 de maio de 1993
Local: Caxambu – MG

3^{as} Jornadas de Investigacion para Investigadores Jovenes y/o en Formacion
Período: 27 a 29 de setembro de 1995
Local: Salto (Uruguai) e Concórdia (Argentina)

V Semel – Seminário de Materiais no Setor Elétrico
Período: 18 a 21 de agosto de 1996
Local: Curitiba – PR

IX SBQT – Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Período: 16 a 19 de novembro de 1997
Local: Caxambu – MG

Trabalhos Apresentados em Congressos

Título: Síntese de anticolinesterásicos
3^{as} Jornadas de Investigacion para Investigadores Jovenes y/o en Formacion

Título: Utilização da técnica de reflectância total atenuada (ATR) aplicada na caracterização de materiais poliméricos
V Semel – Seminário de Materiais no Setor Elétrico

Título: Cargas atômicas e energias de ionização de elétrons 1s dos átomos de carbono em fluoroetilenos
IX SBQT – Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Publicações Técnicas e Científicas

Título: Determinação potenciométrica de flúor, como íon fluoreto, no hexafluorossilicato de sódio
Arquivos de Biologia e Tecnologia – Volume 37 – nº 2 – Tecpar
Publicado em colaboração com Éder José dos Santos

Título: A simple potential model criterion for the quality of atomic charges
Submetido para publicação em 1998 no J. Phys. Chem. A
Em colaboração com Roy E. Bruns, Paulo H. Guadagnini e Anselmo E. de Oliveira

Aos meus pais, Aloize e Alfredina, e meus irmãos, Paulo e Alessandro.

“The most incomprehensible
thing about the universe is
that it is comprehensible.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Ao Prof. Roy E. Bruns que, como orientador e amigo, muito contribuiu para minha formação profissional e humana.

Aos meus colegas de grupo, Anselmo E. de Oliveira, Paulo H. Guadagnini e Idelazil C. Talhavini, pelo companheirismo e participação.

Aos Prof. Rogério Custódio (UNICAMP) e Munir S. Skaf (UNICAMP) pelos cursos ministrados e disponibilidade para discussões acerca de assuntos relacionados com minha dissertação.

Ao Prof. Claudio A. Tonegutti (UFPR) pelo incentivo para minha pós-graduação na UNICAMP.

A todos os amigos que encontrei durante estes dois anos.

Ao CNPq (8 meses) e FAPESP (1 ano e 4 meses) pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

Ao CENAPAD-SP pela utilização de seu ambiente computacional.

Índice

Assunto	Página
1 Introdução	1
2 Objetivos	5
3 Metodologia	6
3.1 Espectroscopia de raios-X e o modelo de Siegbahn	6
3.2 Energias de Koopmans e o método Hartree-Fock	10
3.3 Modelos de carga pontuais	11
3.4 Tensores polares e medidas de infravermelho	16
3.5 Regra da soma das energias de ionização de elétrons de camadas internas	19
4 Cálculos	20
4.1 Métodos de cálculo	21
4.2 Funções de base	24
4.3 Geometrias moleculares	25
5 Resultados e discussão	26
5.1 Cargas atômicas	26
5.2 O potencial dos átomos vizinhos	33
5.3 A importância da energia de relaxação	39
5.4 Análise comparativa dos modelos de carga	44
5.5 Energias de Koopmans e o modelo de Siegbahn	50
5.6 Diferentes modelos para diferentes estados de hibridização	54
5.7 Regra da soma	59
6 Conclusões	64
7 Estudos futuros	66

1 Introdução

A química durante sua história sempre procurou maneiras de explicar qualitativa e quantitativamente os fenômenos da natureza através de modelos. Assim, no decorrer destes estudos, a simplicidade foi e continua sendo uma das características mais desejadas dos modelos. Neste contexto, os modelos de cargas pontuais desempenham um papel de suma importância na representação da distribuição de cargas de sistemas moleculares. Estes procuram resumir toda a informação referente aos núcleos e à nuvem eletrônica molecular através de quantidades definidas como cargas atômicas, as quais são centradas nos núcleos.

Apesar deste ser um tratamento aproximado, ele permite uma análise rápida e bastante simples de diversos problemas comuns em química. Entre eles pode-se citar os seguintes:¹⁻⁴

- 1) Estudos de efeitos de substituintes na previsão de grandezas como acidez e basicidade de compostos orgânicos;
- 2) Previsão de fatores determinantes de reações químicas como entalpias de formação, energias de ativação e interação com sítios ativos;
- 3) Estudos de correlação entre estrutura química e atividade biológica;
- 4) Aplicação em métodos de simulação, permitindo a definição de potenciais intermoleculares em dinâmica molecular e Monte Carlo;
- 5) Racionalização de características importantes em estudos biológicos como a energia de formação de ligações de hidrogênio;
- 6) Estudos de correlações entre cargas e eletronegatividades;
- 7) Reprodução dos momentos multipolares moleculares.

Com base nisto, o avanço na compreensão dos modelos de carga e o uso de critérios de qualidade adquire um caráter amplo para a química, uma vez que

¹ Bobadova-Parvanova, P.; Galabov, B., *J. Phys. Chem. A* (1998), **102**, 1815.

² Laurencelle, N.; Pacey, P.D., *J. Am. Chem. Soc.* (1993), **115**, 625.

³ Wiberg, K.B., *J. Chem. Educ.* (1996), **11**, 1089.

⁴ Guadagnini, P.H.; Bruns, R. E., *Quím. Nova* (1996), **19**, 148.

os diversos modelos geralmente não concordam em termos quantitativos e algumas vezes nem mesmo qualitativos.

Por outro lado, uma quantidade que também é vista como relacionada com a distribuição de cargas da molécula e conseqüentemente com as cargas atômicas é a energia de ionização de elétrons de camadas internas. Estes elétrons são principalmente de natureza atômica e assim estão relacionados com este átomo e sua carga em particular.

Desta forma os primeiros trabalhos que procuravam relacionar cargas com energias de ionização de camadas internas ($E_{\text{core,A}}$) eram baseados num modelo muito simplificado, o qual não considerava a contribuição do potencial eletrostático devido aos demais átomos da molécula:

$$E_{\text{core,A}} = kq_A + E_{0,A} \quad \text{Equação 1}$$

onde q_A é a carga do átomo A que está sendo ionizado e $E_{0,A}$ e k são constantes.

Neste modelo as cargas atômicas eram determinados de forma a representarem os dados de energias de ionização da melhor maneira possível através de técnicas de regressão. Assim, isto pode ser efetuado com o auxílio de uma função simples que, no caso da Equação 1 é do tipo linear,^{5,6} mas também podia conter termos de maior ordem.⁷ Esta abordagem ficou conhecida como modelo de cargas efetivas.

Modelos simplificados como os da Equação 1 surgiram em conseqüência da dificuldade encontrada na avaliação do potencial dos átomos vizinhos pois, partindo-se apenas dos dados de energias de ionização, era muito difícil avaliar a contribuição das cargas dos demais átomos da molécula. Havia também a noção de que este deveria ser um termo de menor importância e poderia ser desprezado, especialmente no estudo de moléculas com estruturas eletrônicas similares.

⁵ Larsson, R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1981), **24**, 37.

⁶ Folkesson, B.; Larsson, R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1981), **26**, 157.

⁷ Sundberg, P.; Anderson, C.; Folkesson, B ; Larsson, R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988), **46**, 85.

Em alguns casos também utilizou-se o conceito de cargas de Mulliken neste tipo de tratamento simplificado.^{8,9} Quando aplicada aos fluorometanos, esta abordagem revelou uma relação não-linear entre as cargas e as energias de ionização.¹⁰

Outra tentativa com o objetivo de relacionar cargas com energias de ionização ocorreu com a utilização das cargas de Sanderson.^{11,12} Com estas cargas, o modelo também não incluiu explicitamente o potencial dos átomos vizinhos, uma vez que este de alguma forma está implícito no formalismo utilizado por Sanderson.

Siegbahn e colaboradores sugeriram que a energia de ionização de elétrons de camadas moleculares internas, pertencentes principalmente a um átomo em particular, depende não somente da sua carga mas também da carga dos demais átomos da molécula. Assim:

$$E_{\text{core,A}} = kq_A + V + E_{0,A} \quad \text{Equação 2}$$

onde V representa o potencial eletrostático dos átomos da molécula sobre o núcleo do átomo A . Para avaliar este potencial as cargas de todos os átomos na molécula precisam ser conhecidas. Este modelo, às vezes chamado modelo potencial simples, pode ser deduzido a partir de considerações de eletrostática clássica ou de mecânica quântica, enquanto os modelos baseados na Equação 1 são meramente modelos estatísticos.

O modelo potencial simples é uma aproximação porque, entre outras coisas, não considera a relaxação da nuvem eletrônica molecular, que ocorre durante a ionização. A mudança de energia neste processo é chamada de energia de relaxação, E_{relax} , e:

⁸ Sundberg, P.; Larsson, R.; Folkesson, B., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1988), **46**, 19.

⁹ Sleigh, C.; Pijpers, A.P.; Jasper, A.; Coussens, B. Meier, R.J., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1996), **77**, 41.

¹⁰ Meier, R.J.; Pijpers, A.P., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1990), **50**, 129.

¹¹ Sastri, M., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1997), **85**, 167.

$$-E_{\text{core},A} = kq_A + V + E_{0,A} + E_{\text{relax}} \quad \text{Equação 3}$$

Várias perguntas naturalmente surgem em tentativas de determinar modelos relacionando energias de ionização e cargas atômicas. Modelos de cargas pontuais podem prever com precisão energias de ionização de elétrons de camadas internas? Que procedimento deve ser usado para calcular estas cargas? Estas cargas podem ser determinadas experimentalmente? Quais são as importâncias relativas das contribuições do potencial dos átomos vizinhos, V , e das energias de relaxação, E_{relax} , no modelo potencial simples? Qual é o significado físico da constante k que relaciona energias de ionização e cargas atômicas? Esta constante é característica do átomo sendo ionizado ou depende também de outros fatores?

¹² Sastri, M., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1997), **85**, 249.

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho podem ser resumidos nos seguintes itens:

- 1) Verificação da importância da grandeza da energia de relaxação, E_{relax} , para avaliar a conveniência de se usar o modelo do potencial simples de Siegbahn como critério da qualidade de cargas atômicas em moléculas na fase gasosa;
- 2) Utilização de funções de onda mais sofisticadas do que aquelas empregadas em trabalhos anteriores para calcular valores de cargas de Mulliken, Bader, CHELPG e GAPT. Posteriormente, estas quantidades serão testadas como estimativas de cargas atômicas usando o modelo do potencial simples corrigido pela energia de relaxação;
- 3) Teste da conveniência em usar a teoria funcional de densidade para determinar cargas de moléculas e sua comparação com outros métodos de inclusão de correlação eletrônica como teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem;
- 4) Estudo da regra da soma entre energias de ionização de elétrons de camadas internas através do utilização do formalismo de cargas pontuais.

3 Metodologia

3.1 Espectroscopia de raios-X e o modelo de Siegbahn

A técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) se baseia no efeito fotoelétrico e fornece muitas informações sobre níveis energéticos estando, desta maneira, profundamente ligada à estrutura eletrônica e distribuição de cargas na molécula. Dentro desta ótica, uma grande atenção vem sendo dedicada ao estudo dos deslocamentos químicos observados em espectros de XPS referentes à elétrons de camadas moleculares internas, as quais são predominantemente de característica atômica. De forma qualitativa, estes deslocamentos estavam relacionados com a noção química de cargas atômicas em sistemas moleculares.

Assim, com o intuito de explicar teoricamente de forma satisfatória a origem e a grandeza destes deslocamentos químicos, Siegbahn e colaboradores¹³ propuseram um modelo potencial simples. Este modelo, que relaciona energias de ionização de elétrons de camadas internas do átomo A numa molécula determinada, $E_{\text{core, A}}$, com cargas atômicas q_A e q_B pode ser escrito como:

$$E_{\text{core, A}} = kq_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + E_{0, A} \quad \text{Equação 4}$$

onde R_{AB} representa a distância entre os átomos A e B, $E_{0, A}$ a energia de ionização do átomo A quando este apresenta carga atômica igual a zero e k é uma constante. A somatória representa o potencial eletrostático devido aos demais átomos da molécula e inclui todos estes, exceto aquele que sofre o processo de ionização.

¹³ Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; 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).

Entretanto o modelo de potencial simples apresenta algumas simplificações e considerações que podem afetar e reduzir suas aplicações. Uma das mais questionadas foi a não consideração de efeitos de relaxação eletrônica que ocorrem normalmente durante o processo de ionização. Entretanto esta aproximação pode ser superada facilmente, uma vez que obtenha-se as energias de relaxação de todas as moléculas sob estudo.

A energia de relaxação é derivada do processo no qual os elétrons restantes da molécula são atraídos para a lacuna criada durante a ionização. Esta reorganização na distribuição de carga tem como consequência uma redução na energia do estado final do sistema. Teoricamente, o seu cálculo pode ser efetuado através da aplicação do método do Δ SCF.¹⁴⁻¹⁶

O método do Δ SCF vem sendo amplamente utilizado na obtenção de valores para as energias de ionização, principalmente de elétrons de camadas internas¹⁷. Este método exige que seja realizado o cálculo da energia total tanto na molécula neutra como no cátion resultante, conforme:

$$E_{\Delta\text{SCF}} = E_{\text{cátion}} - E_{\text{neutra}} \quad \text{Equação 5}$$

Assim a energia de relaxação (E_{relax}) seria dada pela Equação 6, onde E_{Koop} representa a energia obtida pelo teorema de Koopmans. Pode-se salientar que, para esta finalidade, tanto a energia de Koopmans quanto a do Δ SCF devem ser obtidas com o mesmo nível de cálculo.

$$E_{\text{relax}} = E_{\Delta\text{SCF}} - E_{\text{Koop}} \quad \text{Equação 6}$$

Assim, o modelo de Siegbahn corrigido de forma a incluir os efeitos de relaxação é representado pela seguinte equação:

¹⁴ Bagus, P.S., *Phys. Ver.* (1965), **139**, A619.

¹⁵ Bagus, P.S.; Coolbaugh, D.; Kowalczyk, S. P.; Pacchioni, G.; Parmigiani, F., *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* (1990), **51**, 69.

¹⁶ Boman, M.; Ågren, H.A.; Stafström, S., *J. Phys. Chem.* (1995), **99**, 16597.

$$E_{\text{core,A}} = kq_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + E_{0,A} + E_{\text{relax}} \quad \text{Equação 7}$$

onde E_{relax} representa a energia de relaxação da molécula.

Finalmente, a constante k pode ser interpretada como o valor da integral de repulsão de Coulomb entre o elétron da camada interna que está sendo ionizado e um elétron da camada de valência do mesmo átomo¹³.

Por outro lado recentemente observou-se, com a utilização de equipamentos de maior capacidade de resolução, que as bandas de XPS apresentam estrutura vibracional.¹⁸⁻²² Esta estrutura é devida ao fato do cátion poder ser formado em estados vibracionais excitados o que, nos espectros tradicionais, aparece como um alargamento assimétrico em direção a maiores valores de energia. Assim surgem duas possibilidades na definição de energias de ionização, ou seja, pode-se falar em valores verticais e adiabáticos.

Desta maneira muitos resultados experimentais disponíveis na literatura foram obtidos considerando-se o valor da ionização vertical, ou seja, o centro de massa da banda alargada vibracionalmente. O valor adiabático por sua vez é referente à ionização e formação do cátion em seu estado vibracional de menor energia. A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo da diferença entre os valores verticais e adiabáticos.

Entretanto a diferença quantitativa entre os valores verticais e adiabáticos não é tão expressiva e em alguns casos é praticamente inexistente. A Tabela 1 ilustra uma série de exemplos destas quantidades.

¹⁷ Rossi, A.R.; Davidson, E.R.; *J. Phys. Chem.* (1992), **96**, 10682.

¹⁸ Ghosh, Pradip K.; *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York (1983).

¹⁹ Osborne, S.J.; Sundin, A. Ausmees; Svensson, S.; Saethre, L.J.; Svaeren, O.; Sorensen, S.L.; Végh, J.; Karvonen, J.; Aksela, S.; Kikas, A.; *J. Chem. Phys.* (1997), **106(5)**, 1661.

²⁰ Medhurst, L.J.; Heimann, P.A.; Siggel, M.R.F.; Shirley, D.A.; Chen, C.T.; Ma, Y.; Modesti, S.; Sette, F.; *Chemical Physics Letters* (1992), **193(6)**, 493.

²¹ Saethre, L.J.; Svaeren, O.; Svensson, S.; Osborne, S.; Thomas, T.D.; Jauhiainen, J.; Aksela, S., *Phys. Rev. A* (1997), **55(4)**, 2748.

²² Neeb, M.; Kempgens, B.; Kivimäki, A.; Köppe, H.M.; Maier, K.; Hergenbahn, U.; Piancastelli, M.N.; Rüdél, A.; Bradshaw, A.M., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (1998), **88-91**, 19.

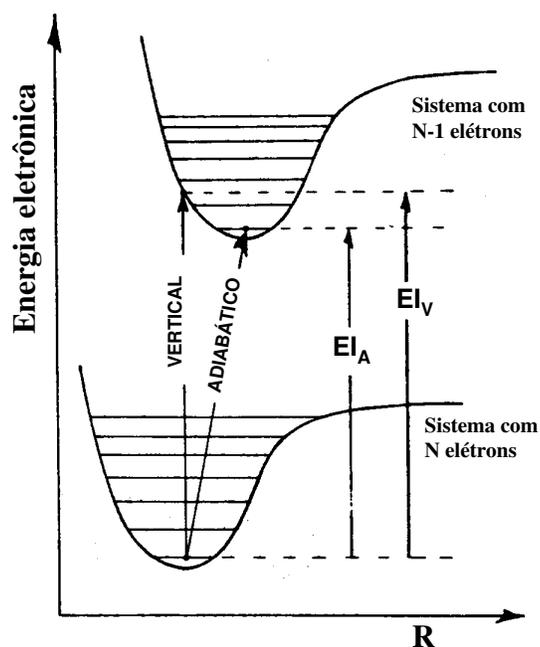


Figura 1: Diagrama mostrando as energias de ionização para os processos verticais e adiabáticos.

Tabela 1: Valores experimentais de energias de ionização verticais e adiabáticos para o orbital 1s do carbono em diversas moléculas.

Molécula	Vertical (eV)	Adiabático (eV)	Diferença (eV)	Referência
CH ₄	290,91	290,71	0,20	21
CH ₂ CH ₂	290,82	290,75	0,07	21
CH ₃ CHC [*] H ₂	290,25	290,18	0,07	21
CH ₃ C [*] HCH ₂	290,73	290,69	0,04	21
C [*] H ₃ CHCH ₂	290,81	290,67	0,14	21
(CH ₃) ₂ CHC [*] H ₂	289,83	289,76	0,07	21
(CH ₃) ₂ C [*] HCH ₂	290,65	290,65	0,00	21
(C [*] H ₃) ₂ CHCH ₂	290,69	290,54	0,15	21
CH ₃ CH ₃	290,74	290,42	0,32	19,23
CF ₄	301,85	301,85	0,00	22,23
CO ₂	297,75	297,65	0,10	23

²³ Jolly, W.L.; Bomben, K.D.; Eyermann, C.J.; *At. Data Nucl. Data Tables* (1984), **31**, 433.

3.2 Energias de Koopmans e o método Hartree-Fock

As energias de ionização (EI) também podem ser estimadas através de cálculos baseados em química quântica. Assim, numa primeira aproximação esta deveria ser igual à energia de Koopmans²⁴, ou seja, o negativo da energia orbital obtida num cálculo no nível Hartree-Fock (ϵ) num sistema com N elétrons (Equação 8). O teorema de Koopmans é baseado na aproximação de “orbitais congelados”, ou seja, assume que os spins orbitais no estado com (N±1) elétrons são idênticos ao estado com N elétrons original.

$$EI \approx -\epsilon \quad \text{Equação 8}$$

Entretanto o processo de ionização ocorre simultaneamente com a acomodação dos elétrons, a qual é responsável pelo termo relativo a energia de relaxação (E_{relax}). Também existe uma diferença na energia de correlação eletrônica (ΔE_{corr}) e relativística (ΔE_{relat}) entre a molécula neutra e o cátion formado, as quais não são consideradas pelo teorema de Koopmans.²⁵ Assim uma representação mais precisa da energia de ionização de uma molécula seria dada por:¹⁷

$$EI = -\epsilon + E_{\text{relax}} + \Delta E_{\text{corr}} + \Delta E_{\text{relat}} \quad \text{Equação 9}$$

Geralmente a grandeza dos termos em relação à energia de ionização diminui da esquerda para a direita, ou seja, o termo relativo à energia de Koopmans é o de maior importância na determinação da energia de ionização.

²⁴ Koopmans, T., *Physica* (1933), **1**, 104.

²⁵ Wittel, K.; Mcglynn, S.P., *Chem. Rev.* (1977), **77**(5), 745.

3.3 Modelos de carga pontuais

Os modelos de carga tentam representar de maneira simplificada a informação que normalmente pode ser obtida através da análise da distribuição de densidade eletrônica de uma molécula, análise a qual torna-se extremamente complicada dependendo do sistema sob estudo. Entretanto estas cargas não são observáveis, ou seja, não podem ser obtidas diretamente da função de onda, pois não existem operadores próprios para representar esta propriedade. Assim surgiram diversos modelos teóricos de cargas atômicas e não parece existir um consenso no meio científico sobre qual destes seria o mais adequado, uma vez que algumas propriedades podem ser bem representadas por um tipo de carga específico, enquanto que outras não.

Alguns modelos muito utilizados para obtenção de cargas atômicas têm sido os de cargas de Mulliken, CHELPG e Bader. Recentemente foi sugerido que as cargas atômicas podem ser determinadas através de medidas de intensidades do espectro de infravermelho. Estas medidas permitem a obtenção dos tensores polares e assim das derivadas médias do momento dipolar.

As cargas de Mulliken^{26,27} podem ser obtidas através dos coeficientes de combinação linear das funções de base na função de onda molecular obtida num cálculo Hartree-Fock. Assim um orbital molecular (Ψ_k) derivado da combinação linear de L funções de base ou orbitais atômicos (χ_j) é representado por:

$$\Psi_k = \sum_{j=1}^L (C_{jk} \chi_j) \quad \text{Equação 10}$$

onde C_{jk} representa os elementos da matriz de coeficientes da combinação.

²⁶ Mulliken, R.S., *J. Chem. Phys.* (1955), **23**, 1833.

²⁷ Mulliken, R.S., *J. Chem. Phys.* (1962), **36**, 3428.

A densidade de carga, significando a probabilidade de encontrar um elétron em várias regiões do espaço, pode ser expressa em termos das funções de base como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k |\Psi_k(\vec{r})|^2 = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L P_{ij} \chi_i(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) \quad \text{Equação 11}$$

onde $P_{ij} = 2 \sum_k^{N/2} C_{ik} C_{jk}$ são elementos da matriz de densidade e N é o número total de elétrons do sistema. A matriz densidade envolve somente orbitais moleculares ocupados.

Integrando a Equação 11 obtém-se o número total de elétrons do sistema:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L P_{ij} S_{ij} = N \quad \text{Equação 12}$$

onde $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\vec{r}$ é a integral de recobrimento e então, considerando-se orbitais atômicos normalizados, $S_{ii}=1$.

A análise de Mulliken procura separar a população eletrônica em dois tipos, ou seja, uma população exclusiva pertencente a cada átomo da molécula e uma população de ligação entre átomos. A população associada a cada orbital atômico $\chi_j(p_j)$ e portanto ao átomo no qual esta função está centrada é dada por:

$$p_j = P_{jj} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} (C_{jk})^2 \quad \text{Equação 13}$$

A população de recobrimento (p_{i-j}) entre os orbitais atômicos i e j é associada à região de ligação dos átomos i e j:

$$-p_{i-j} = 2P_{ij}S_{ij} = 4 \sum_{k=1}^{N/2} (C_{ik}C_{jk})S_{ij} \quad \text{para } i \neq j \quad \text{Equação 14}$$

Então a população de ligação (p_{i-j}) é dividida igualmente entre estes átomos que fazem parte da ligação considerada, independentemente da diferença de eletronegatividade destes. Desta maneira a população bruta (N_j) no orbital atômico χ_j é dada por:

$$N_j = p_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^L p_{j-i} \quad \text{Equação 15}$$

Assim a carga eletrônica bruta (Q_A) e líquida (q_A) para o átomo A são dadas por:

$$Q_A = \sum_{j \in A} N_j \quad \text{Equação 16}$$

$$q_A = Z_A - N_A \quad \text{Equação 17}$$

onde Z_A é sua carga nuclear.

Como esta definição de cargas é exclusivamente baseada na função de onda molecular, torna-se aparente o problema da dependência deste tipo de análise em relação ao conjunto de funções de base utilizado no cálculo.^{28,29} Isto significa que as cargas de Mulliken não convergem para um valor definitivo em relação ao avanço na sofisticação do nível de cálculo empregado.

Outro modelo de cargas amplamente tratado na literatura é o de cargas de CHELPG.³⁰ Esta definição de cargas visa reproduzir, através do formalismo de cargas pontuais centradas nos M núcleos, o potencial eletrostático calculado

²⁸ Wiberg, K.B.; Rablen, P.R., *J. Comp. Chem.* (1993), **14**, 1504.

²⁹ Grier, D.D.; Streitwieser, A., *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 3556.

³⁰ Breneman, C.M.; Wiberg, K.B., *J. Comput. Chem.* (1990), **11**, 361.

quantomecanicamente (V_q) numa grade de pontos (\vec{r}_p) ao redor da molécula conforme:

$$V_q(\vec{r}_p) = \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{|\vec{r}_p - \vec{R}_i|} - \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}_p - \vec{r}|} d\vec{r} \quad \text{Equação 18}$$

onde Z_i é a carga do i -ésimo núcleo localizado em \vec{R}_i e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica total da Equação 11.

O potencial eletrostático para cargas pontuais é dado segundo a lei de Coulomb (V_C) por:

$$V_C(\vec{r}_p) = \sum_{i=1}^M \frac{q_i}{|\vec{r}_p - \vec{r}_i|} \quad \text{Equação 19}$$

Então o método de ajuste de mínimos quadrados é aplicado na minimização da seguinte soma:

$$\Delta = \sum_{i=1}^S [V_q(\vec{r}_p) - V_C(\vec{r}_p)]^2 \quad \text{Equação 20}$$

onde S é o número de pontos utilizado.

Devido à suas características este modelo de carga é muito aplicado na representação do momento de dipolo do sistema. Entretanto, quando a densidade eletrônica ao redor de um núcleo encontra-se polarizada significativamente, o método de cálculo de cargas derivada do potencial pode resultar em uma qualidade de ajuste insatisfatória. Nestes casos é necessário a adição de sítios de carga não centrados no núcleo para haver uma reprodução adequada do potencial eletrostático molecular.³¹

³¹ Williams, D.E., *J. Comp. Chem.* (1994), **15**, 719.

Bader,^{32,33} por outro lado, procurou uma maneira de definir os limites de cada átomo dentro de uma molécula. Para isto foi utilizado o conceito da superfície de fluxo zero, a qual é obtida pela análise do gradiente de densidade eletrônica. Assim, esta superfície seria estipulada como sendo aquela na qual nenhuma dos vetores de gradiente de densidade ($\bar{\nabla}\rho(\bar{r})$) se cruzaria. Matematicamente:

$$\bar{\nabla}\rho(\bar{r}) \cdot \bar{n}(\bar{r}) = 0 \quad \text{Equação 21}$$

onde $\bar{n}(\bar{r})$ é um vetor unitário normal à superfície de particionamento.

De posse desta informação, a densidade eletrônica dentro desta superfície é integrada e a carga do átomo a qual ela pertence pode ser calculada facilmente. Entretanto, o modelo de cargas de Bader não pode ser aplicado à todas as moléculas. Estes casos incluem sistemas onde a topologia da densidade eletrônica gera dificuldades na determinação da superfície de fluxo zero³⁴ ou que não apresentam uma correspondência entre número de atratores e números de núcleos.^{35,36}

O modelo de cargas GAPT³⁷ é baseado no cálculo mecânico-quântico das derivadas de momentos dipolares, ou seja, do tensor polar atômico. O tensor polar atômico é uma matriz que ilustra a variação das componentes do momento de dipolo em relação ao deslocamento deste átomo no sistema cartesiano de coordenadas. A grande vantagem deste tipo de cargas é o fato destas poderem ser determinadas experimentalmente a partir de medidas de intensidade do espectro de infravermelho.^{38,39}

³² Bader, R.F.W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford (1990).

³³ Bader, R.F.W., *Acc. Chem. Res.* (1985), **18**, 9.

³⁴ Mixon, S.T.; Cioslowski, J., *J. Am. Chem. Soc.* (1991), **113**, 6760.

³⁵ Cioslowski, J., *J. Quatum Chem.* (1990), **37**, 291.

³⁶ Bader, R.F.W.; Tal, Y.; Anderson, S.G.; Nguyen-Dang, T.T., *Isr. J. Chem.* (1980), **19**, 8.

³⁷ Cioslowski, J., *J. Am. Chem. Soc.* (1989), **111**, 8333.

³⁸ Person, W.B.; Newton, J.H., *J. Chem. Phys.* (1974), **61**, 1040.

³⁹ Person, W.B.; Newton, J.H., *J. Chem. Phys.* (1975), **64**, 3036.

3.4 Tensores polares e medidas de infravermelho

Todas as moléculas encontram-se vibrando acerca de sua posição de equilíbrio, mesmo na temperatura do zero absoluto. Entretanto estas moléculas podem absorver radiação eletromagnética na região do infravermelho com energia adequada, de maneira a sofrerem uma transição vibracional. Neste caso, a intensidade da i -ésima banda vibracional fundamental, A_i , seria dada por:

$$A_i = \frac{1}{100C\ell} \int \ln \frac{I_0}{I} dv \quad \text{Equação 22}$$

onde ℓ é o comprimento do caminho ótico percorrido pela radiação, C a concentração da substância absorvente, I_0 a intensidade da radiação incidente e I a intensidade da radiação transmitida.⁴⁰

Supondo que a vibração é harmônica e a função do momento dipolar, \vec{p} , com respeito à geometria molecular é linear para distorções pequenas em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade, A_i , está relacionada com a derivada do momento dipolar com respeito à i -ésima coordenada normal, Q_i , por:

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad \text{Equação 23}$$

sendo N_A e c respectivamente o número de Avogrado e a velocidade da luz.⁴¹ As derivadas do momento de dipolo podem ser convertidas para coordenadas cartesianas atômicas usando-se a expressão:^{42,43}

⁴⁰ King, W.T., *In Vibrational Intensities in Infrared e Raman Spectroscopy-Studies in Physical and Theoretical Chemistry 20*, Person, W.B.; Zerby, G., Eds.; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam (1982).

⁴¹ Overend, J. *In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, (1963).

⁴² Person, W. B.; Newton, J. H. *J. Chem. Phys.* (1974), **61**, 1040.

$$-P_x = P_Q L^{-1} U B + P_\rho \beta \quad \text{Equação 24}$$

onde P_Q é uma matriz $3 \times 3N-6$ contendo os elementos $\partial \bar{p} / \partial Q_i$, os quais relacionam-se às intensidades associadas aos modos normais, e L^{-1} , U and B são matrizes de transformação bem conhecidas usadas na análise de coordenadas normais.⁴⁴ O produto $P_\rho \beta$ representa a contribuição rotacional aos elementos do tensor polar. Os elementos do tensor polar contidos em P_x são obtidos usando a geometria molecular (matrizes B e β), simetria (matriz U), frequências vibracionais, massas atômicas (matriz de coordenadas normais L^{-1}) e valores do momento de dipolo permanente, tanto quanto medidas experimentais de intensidades.

O tensor polar molecular, P_x , é a justaposição de tensores polares atômicos (APT):

$$P_x = \{P_x^{(1)} P_x^{(2)} \dots P_x^{(M)}\} \quad \text{Equação 25}$$

onde M é o número de átomos na molécula.

Cada APT contém as derivadas do momento de dipolo molecular com respeito às coordenadas cartesianas atômicas.

$$P_x^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_\alpha & \partial p_x / \partial y_\alpha & \partial p_x / \partial z_\alpha \\ \partial p_y / \partial x_\alpha & \partial p_y / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \\ \partial p_z / \partial x_\alpha & \partial p_z / \partial y_\alpha & \partial p_z / \partial z_\alpha \end{pmatrix} \quad \text{Equação 26}$$

A derivada média do momento de dipolo do átomo α , \bar{p}_α , é simplesmente um terço do traço de sua matriz de tensor polar.⁴⁵

⁴³ Biarge, J. F.; Herranz, J.; Morcillo, J. *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* (1961), **A57**, 81.

⁴⁴ Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations*; McGraw-Hill: New York, (1955).

⁴⁵ Newton, J. H.; Person, W. B. *J. Chem. Phys.* (1976), **64**, 3036.

$$\bar{p}_\alpha = 1/3(\partial p_x / \partial x_\alpha + \partial p_y / \partial y_\alpha + \partial p_z / \partial z_\alpha) \quad \text{Equação 27}$$

Os fatores eletrônicos mais importantes na determinação dos valores dos elementos do tensor polar são as contribuições da carga estática (carga obtida na geometria de equilíbrio da molécula sob estudo), fluxo de carga (variação da carga atômica durante a vibração molecular) e sobreposição (contribuições de natureza quântica). Infelizmente estas contribuições não podem ser medidas experimentalmente, mas apenas calculadas a partir da função de onda usada na determinação da derivada média. Esperaria-se que apenas moléculas cujas contribuições da carga estática fossem dominantes poderiam ser bem representadas pelo modelo do potencial simples, como é o caso dos fluorometanos. Entretanto tem sido observado que moléculas com ligações menos polares como os cloro e fluoroclorometanos, onde as outras contribuições são importantes, também podem ser tratadas com sucesso pelo mesmo modelo de derivadas dipolares médias⁴⁶.

Do ponto de vista de estudos espectroscópicos, uma vez obtidas as cargas atômicas de uma molécula, pode-se estimar então a soma das intensidades fundamentais das suas bandas no espectro infravermelho. Este fato torna-se de suma importância uma vez que dados de energias de ionização das camadas internas são bem mais abundantes na literatura do que dados completos de intensidade de espectros de infravermelho⁴⁷.

⁴⁶ Guadagnini, P.H.; Bruns, R.E., *J. Am. Chem. Soc.* (1995), **117**, 4144.

⁴⁷ Guadagnini, P.H.; Oliveira, A.E.; Neto, B.B.; Bruns, R.E., *J. Am. Chem. Soc.* (1997), **119**, 4224.

3.5 Regra da soma das energias de ionização de elétrons de camadas internas

Também vem sendo estudada pelo nosso grupo de pesquisa uma regra de soma entre as energias de ionização destes elétrons de camadas internas, em especial elétrons 1s do carbono. Esta regra pode ser resumida na equação,

$$E(CX_nA_m)_{1s,C} - E(CX_nB_m)_{1s,C} - [E(CY_nA_m)_{1s,C} - E(CY_nB_m)_{1s,C}] = 0,0 \quad \text{Equação 28}$$

onde as moléculas representadas são compostas de carbono e dos átomos genéricos A, B, X e Y.

A regra da soma das energias de ionização, expressa pela Equação 28, foi aplicada pela primeira vez em relação às derivadas de momentos de dipolo⁴⁸⁻⁵⁰ e derivadas médias do momento dipolar^{51,52} obtidas a partir de medidas experimentais de intensidades de bandas vibracionais observadas na região do infravermelho. De acordo com estas observações:

$$\bar{p}_C(CX_nA_m) - \bar{p}_C(CX_nB_m) - [\bar{p}_C(CY_nA_m) - \bar{p}_C(CY_nB_m)] = 0,0 \quad \text{Equação 29}$$

Podemos derivar a mesma equação substituindo as derivadas médias experimentais do momento dipolar na Equação 4 e posteriormente substituindo esta na Equação 28.

⁴⁸ Bruns, R.E.; Nair, R.K., *J. Chem. Phys.* (1973), **58**, 1849.

⁴⁹ Bruns, R.E., *J. Chem. Phys.* (1973), **58**, 1855.

⁵⁰ Bruns, R.E.; Bassi, A.B.M.S., *J. Chem. Phys.* (1975), **79**, 1880.

⁵¹ Bruns, R.E.; Bassi, A.B.M.S., *J. Chem. Phys.* (1975), **62**, 3235.

4 Cálculos

A Tabela 2 ilustra as moléculas abordadas neste trabalho, classificadas pela hibridização de cada átomo de carbono presente. Todos os cálculos foram desenvolvidos em estações de trabalho RISC 6000 e DEC ALPHA utilizando os softwares Gaussian 94⁵³ e Gamess⁵⁴.

Tabela 2: Moléculas tratadas neste projeto.

Hibridização	Moléculas		
sp³	CH ₄	CHCl ₃	C ₃ H ₆
	CH ₃ F	CCl ₄	CF ₃ CF ₃
	CH ₂ F ₂	CF ₃ Cl	C [*] H ₃ CN
	CHF ₃	CF ₂ Cl ₂	C [*] H ₃ CCH
	CF ₄	CFCl ₃	C [*] H ₃ CCCH ₃
	CH ₃ Cl	CH ₃ CH ₃	
	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₄ O	
	sp²	CH ₂ CH ₂	COH ₂
C [*] H ₂ CF ₂		COF ₂	
CH ₂ C [*] F ₂		COCl ₂	
sp	CO	HCN	CH ₃ C [*] CH
	CO ₂	HCCH	CH ₃ CC [*] H
	CS ₂	NCCN	CH ₃ C [*] CCH ₃
	OCS	CH ₃ C [*] N	

⁵² Bruns, R.E., *J. Chem. Phys.* (1976), **64**, 3084.

⁵³ Frish, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.G.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Keith, T.A.; Petersson, G.A.; Montgomery, J.A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M.A.; Zakrzewski, V.G.; Ortiz, J.V.; Foresman, J.B.; Peng, C.Y.; Ayala, P.Y.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Replogle, E.S.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Binkley, J.S.; Defrees, D.J.; Baker, J.; Stewart, J.P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J.A. (1995), *Gaussian 94 (Revision D.2)*, Gaussian, Inc., Pittsburg PA.

4.1 Métodos de cálculo

Os cálculos foram efetuados com três métodos diferentes: Hartree-Fock (HF), funcional de densidade do tipo B3LYP e teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2). Os dois últimos permitem avaliar a contribuição da correlação eletrônica nas propriedades estudadas, o que representa um avanço significativo em relação ao nível HF.

A energia de correlação eletrônica (E_{corr}) é definida como sendo a diferença entre a energia exata não-relativística do estado fundamental do sistema com a aproximação de Born-Oppenheimer (ε_0) e a energia do limite Hartree-Fock (E_0) conforme a equação:

$$E_{\text{corr}} = \varepsilon_0 - E_0 \quad \text{Equação 30}$$

Este limite é atingido quando o tamanho da função de base utilizada num cálculo HF tende ao infinito.^{55,56} A energia de correlação então é devida ao fato que o movimento dos elétrons com spins opostos não é correlacionado na aproximação de Hartree-Fock.

No nível Hartree-Fock, a função de onda do sistema geralmente é representada por um determinante de Slater. Este determinante é uma forma satisfazer o requisito de anti-simetria em relação à permutação dos elétrons necessário à uma função de onda multieletrônica. A Equação 31 apresenta uma representação simples do determinante de Slater para um sistema com $2n$ elétrons.

⁵⁴ Schmidt, M.W.; Baldrige, K.K.; Batz, 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.

⁵⁵ Szabo, A.; Ostlund, N.S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill: New York (1989).

⁵⁶ Levine, I.N., *Quantum Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall: New Jersey (1991).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(2n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{2n}(1) & \varphi_{2n}(2) & \cdots & \varphi_{2n}(2n) \end{vmatrix} \quad \text{Equação 31}$$

onde $\varphi_j(k)$ representa o spin-orbital j sendo ocupado pelo elétron k .

Já o funcional de densidade é um dos métodos modernos que apresenta o menor custo computacional na avaliação de efeitos de correlação eletrônica. Isto ocorre porque é necessária a inclusão de um único determinante de Slater para a obtenção da densidade eletrônica do sistema (Equação 32), simplificando o cálculo consideravelmente quando comparado a outros métodos disponíveis para avaliação da correlação tais como MP2 e de interação de configurações (CI). Justamente por sua inegável vantagem em termos de tempo de CPU torna-se importante sua comparação frente aos demais métodos em termos de qualidade na previsão de resultados experimentais.^{56,57}

$$\rho = |\Psi|^2 = \sum_{i=1}^{2n} |\Psi_i|^2 \quad \text{Equação 32}$$

Desta forma, nos métodos funcionais, o conceito da função de onda é substituído pelo da densidade eletrônica. Assim os termos de energia do sistema são todos expressos como funcionais da densidade, inclusive o termo de correlação eletrônica. O problema destes métodos é que não são conhecidas as representações exatas para alguns destes funcionais, sendo utilizadas então aproximações.

Por outro lado, com o fim de avaliar a correlação eletrônica, o método MP2 procura de alguma forma incluir no cálculo a contribuição de estados excitados do sistema sob estudo através de seus determinantes de Slater. Entretanto o MP2 acaba truncado o número de estados excitados incluídos no cálculo visto que,

⁵⁷Morgon, N.H.; Custódio, R., *Quím. Nova* (1995), **18**, 44.

para que um método baseado em teoria de perturbação fosse exato em termos de efeitos de correlação, este deveria considerar um número infinito de estados.

No método MP2 os efeitos de correlação são tratados como uma perturbação ao sistema. Isto justifica-se pois geralmente a energia de correlação representa somente uma pequena fração da energia total de moléculas e átomos. Por outro lado, o sistema não-perturbado é representado pela aproximação Hartree-Fock. Assim:

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}} + E_0^{(2)} \quad \text{Equação 33}$$

onde E_{MP2} , E_{HF} e $E_0^{(2)}$ representam respectivamente a energia obtida pelo método MP2, Hartree-Fock e a correção de segunda ordem à energia.^{55,56}

4.2 Funções de base

Considerando-se as funções de base, optou-se por utilizar funções gaussianas de Pople do tipo 6-311++G(3d,3p) e 6-311++G(3df,3p). Estas funções são do tipo single-zeta para os orbitais internos (1s para Li-Ne; 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z para Na-Ar) e triple-zeta para os orbitais das camadas de valência (1s para H; 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z para Li-Ne) de cada átomo envolvido. Então, nestas funções, cada orbital atômico interno é representado por uma combinação linear de seis funções do tipo gaussianas, enquanto cada orbital de valência é representado por três diferentes funções de base, sendo duas delas compostas por apenas uma gaussiana e a terceira por uma combinação linear de três gaussianas.⁵⁶

Funções de base obtidas como combinação linear são ditas contraídas. A contração tem como objetivo a redução do número de coeficientes de combinação variacionais a serem determinados, reduzindo assim o custo computacional com mínimas perdas na precisão dos resultados.

Este conjunto de funções de base também inclui funções difusas e de polarização em todos os átomos presentes. As funções difusas são funções com pequenos expoentes, ou seja, são funções amplas. Estas funções difusas são muito importantes na representação de ânions, uma vez que a nuvem eletrônica destes expande-se consideravelmente em relação ao sistema neutro. Por outro lado, as funções de polarização são funções com um número quântico l , referente ao momento angular, maior que o de qualquer orbital ocupado no átomo livre em seu estado fundamental. Sua inclusão procura levar em consideração distorções na nuvem eletrônica que ocorrem na formação da molécula em comparação ao ambiente atômico. Por exemplo, para o átomo de carbono uma função de base convencional incluiria apenas funções do tipo s e p e as funções de polarização corresponderiam a funções do tipo d, f, g, etc.^{56,58}

⁵⁸ Morgon, N.; Custódio, R., *Comunicação pessoal*.

4.3 Geometrias moleculares

Normalmente existem duas possibilidades de geometrias a serem utilizadas num cálculo qualquer de mecânica quântica: experimental ou de equilíbrio teórico. A geometria de equilíbrio é aquela obtida através da minimização da energia eletrônica e de repulsão internuclear do sistema molecular sob estudo quando da variação das coordenadas atômicas. A este processo de procura da geometria de equilíbrio dá-se o nome de otimização. Observa-se geralmente que, quanto mais avançado o nível de cálculo empregado, maior a concordância alcançada entre os valores de geometrias de equilíbrio e experimentais.^{55,56}

Em todos os cálculos realizados neste trabalho foram utilizadas geometrias de equilíbrio teórico. Para a obtenção das energias de relaxação adiabáticas procedeu-se com a otimização da geometria tanto do sistema neutro como do cátion com o nível HF/6-311++G(3df,3p).

5 Resultados e discussão

5.1 Cargas atômicas

Para a obtenção de cargas atômicas foi realizada uma comparação entre dois métodos distintos de cálculo: MP2 e B3LYP com funções de base do tipo 6-311++G(3d,3p). Com este objetivo foram calculadas cargas GAPT em ambos os níveis, visto que estas cargas são as únicas que podem ser comparadas diretamente com valores experimentais. Selecionou-se então um número reduzido de moléculas para abordar a questão somente de forma exploratória. Estes resultados são apresentados na Tabela 3. A Figura 2 ilustra graficamente a capacidade dos níveis de cálculo empregados no cálculo das cargas GAPT para o carbono em fornecer valores comparáveis com suas equivalentes experimentais, as derivadas médias do momento de dipolo.

Aparentemente, observando-se a Figura 2, ambos os níveis de teoria empregados no cálculo de cargas atômicas são igualmente capazes de representar as derivadas médias experimentais do momento de dipolo de maneira satisfatória, visto que os pontos se distribuem ao longo da reta de ajuste exato. Para avaliar de forma quantitativa a qualidade dos níveis de cálculo empregados utilizou-se o erro padrão (E_P) conforme a equação:

$$E_P = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(x_{\text{calc},i} - x_{\text{exp},i})^2}{N}} \quad \text{Equação 34}$$

onde $x_{\text{calc},i}$ e $x_{\text{exp},i}$ são respectivamente o valor calculado e experimental para a medida i e N o número total de medidas.

Assim, analisando-se o erro padrão em relação aos valores experimentais das derivadas médias do momento de dipolo (Tabela 3) para todos os átomos presentes, o método MP2 ($E_P=0,063$) leva uma pequena vantagem em relação ao

funcional de densidade B3LYP ($E_p=0,075$). Os erros padrões nestes valores entretanto não são suficientes para julgar a qualidade dos métodos de cálculo pois uma avaliação estatística mais rigorosa deveria levar também em conta o erro presente nos valores das derivadas médias experimentais do momento de dipolo. De qualquer forma, optou-se por utilizar apenas as cargas calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p) durante todo o trabalho posterior.

As cargas atômicas, calculadas para o carbono segundo os modelos de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPT com o nível MP2/6-311++G(3d,3p), podem ser encontradas na Tabela 4. Nesta tabela também estão presentes as derivadas médias experimentais do momento de dipolo ($\bar{\mu}$).

Com estes dados, pode-se tentar utilizar tão somente as cargas atômicas na interpretação das energias de ionização experimentais do elétron 1s do carbono nas diferentes moléculas deste trabalho (Tabela 8), de forma análoga à Equação 1. As Figura 3, Figura 4 e Figura 5 ilustram esta alternativa e a Tabela 5 contém os parâmetros de um modelo linear adaptado a cada caso.

Como pode-se observar por estes resultados, a carga do átomo ao qual pertence o elétron que está sendo ionizado é um fator muito importante para a interpretação das energias de ionização. Note-se os altos coeficientes de correlação (r) obtidos com as cargas GAPT e Bader (maiores que 0,9) em moléculas contendo carbono em hibridização sp^3 e sp^2 . Entretanto, para as moléculas onde o carbono apresenta hibridização do tipo sp , nenhum dos formalismos de carga consegue representar de maneira satisfatória o processo de ionização com este modelo tão simplificado.

Aqui já torna-se evidente uma desvantagem das cargas de Bader, uma vez que este formalismo de carga não pode ser aplicado à todas as moléculas do estudo. No caso mais grave, dos 7 átomos de carbono com hibridização sp^2 , apenas 4 puderam ter sua carga calculada com o programa Gaussian 94.

Tabela 3: Cargas GAPT (e) obtidas através dos métodos B3LYP e MP2 utilizando função de base 6-311++G(3d,3p) e suas derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Moléculas		B3LYP	MP2
	$\bar{\rho}_C^a$	q_C	q_C
CH ₄	0,014	0,007	-0,005
CF ₄	2,123	2,039	2,040
CCl ₄	1,044	1,301	1,194
C [*] H ₃ CN	0,102	0,093	0,108
C [*] H ₃ CCH	0,112	0,120	0,125
CH ₂ CH ₂	-0,055	-0,066	-0,069
C [*] H ₂ CF ₂	-0,274	-0,335	-0,323
CH ₂ C [*] F ₂	0,977	1,167	1,143
CO	0,228	0,238	0,136
HCCH	-0,198	-0,214	-0,209
CH ₃ C [*] N	0,078	0,122	0,025
CH ₃ C [*] CH	-0,021	0,005	-0,043
CH ₃ CC [*] H	-0,321	-0,358	-0,313
	$\bar{\rho}_H^a$	q_H	q_H
CH ₄	-0,003	-0,002	0,001
CH ₃ CN	0,035	0,038	0,035
CH ₃ [*] CCH	0,010	0,006	0,007
CH ₃ CCH [*]	0,122	0,215	0,208
CH ₂ CH ₂	0,022	0,033	0,034
CH ₂ CF ₂	0,072	0,093	0,093
HCCH	0,198	0,214	0,209
	$\bar{\rho}_X^{a,b}$	q_X^b	q_X^b
CF ₄ [*]	-0,531	-0,510	-0,510
CCl ₄ [*]	-0,261	-0,325	-0,298
CH ₃ CN [*]	-0,283	-0,327	-0,239
CH ₂ CF ₂ [*]	-0,423	-0,509	-0,503
CO [*]	-0,228	-0,238	-0,136
Erro padrão		0,075	0,063

a) Todos os valores das derivadas médias experimentais do momento dipolar foram obtidas da referência 47, exceto para o CCl₄, o qual se encontra na referência 59.

b) X representa átomos de F, Cl, N e O.

⁵⁹ Oliveira, A.E.; Bruns, R.E., *Spectrochim. Acta Part A.*, submetido para publicação.

Tabela 4: Carga atômica do carbono (e) segundo os modelos de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPT obtidas com o nível de cálculo MP2/6-311++G(3d,3p) e suas derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Moléculas	q _{Mul}	q _{Bader}	q _{CHELPG}	q _{GAPT}	$\bar{\rho}$
CH ₄	-0,245	0,081	-0,380	-0,005	0,014
CH ₃ F	0,448	0,639	0,154	0,546	0,540
CH ₂ F ₂	1,018	1,221	0,375	1,088	1,015
CHF ₃	1,507	1,844	0,549	1,581	1,518
CF ₄	2,091	2,511	0,724	2,040	2,123
CH ₃ Cl	-0,333	0,186	-0,179	0,271	0,272
CH ₂ Cl ₂	-0,458	0,268	-0,171	0,578	0,527
CHCl ₃	-0,273	0,335	-0,247	0,891	0,823
CCl ₄	1,278	0,395	-0,404	1,194	1,044
CF ₃ Cl	1,412	a	0,305	1,860	2,033
CF ₂ Cl ₂	0,787	a	0,014	1,666	1,636
CFCl ₃	0,428	0,896	-0,168	1,441	1,367
CH ₃ CH ₃	-0,189	0,102	0,001	0,079	0,063
C ₂ H ₄ O	0,312	0,425	-0,110	0,265	0,277
C ₃ H ₆	-0,054	0,014	-0,220	0,003	0,017
CF ₃ CF ₃	b	b	b	b	1,328
C [*] H ₃ CN	0,090	0,147	-0,245	0,108	0,102
C [*] H ₃ CCH	-0,061	0,145	-0,025	0,125	0,112
C [*] H ₃ CCCH ₃	b	b	b	b	0,117
CH ₂ CH ₂	-0,044	0,009	-0,251	-0,069	-0,055
C [*] H ₂ CF ₂	-0,419	a	-0,655	-0,323	-0,274
CH ₂ C [*] F ₂	1,422	a	0,555	1,143	0,977
COH ₂	0,487	1,048	0,452	0,596	0,593
COF ₂	1,408	2,327	0,881	1,606	1,51
COCl ₂	0,435	1,262	0,431	1,363	1,24
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,088	a	-0,078	0,169	0,182
CO	0,219	1,101	-0,016	0,136	0,228
CO ₂	0,892	2,137	0,731	1,075	1,073
CS ₂	0,040	-1,096	-0,036	0,668	0,688
OCS	0,260	0,524	0,292	0,873	0,849
HCN	0,401	0,799	0,188	-0,097	-0,041
HCCH	-0,086	-0,120	-0,221	-0,209	-0,198
NCCN	0,691	0,836	0,332	0,109	0,122
CH ₃ C [*] N	0,312	0,748	0,402	0,025	0,078
CH ₃ C [*] CH	-0,419	-0,159	0,051	-0,043	-0,021
CH ₃ CC [*] H	0,184	-0,139	-0,413	-0,313	-0,321
CH ₃ C [*] CCH ₃	b	b	b	b	-0,124

a) Valores não obtidos devido a problemas inerentes ao método;

b) Problemas de convergência ou de espaço em disco;

c) Todos os valores das derivadas médias experimentais do momento dipolar foram obtidas da referência 47, exceto para o CCl₄, o qual se encontra na referência 59.

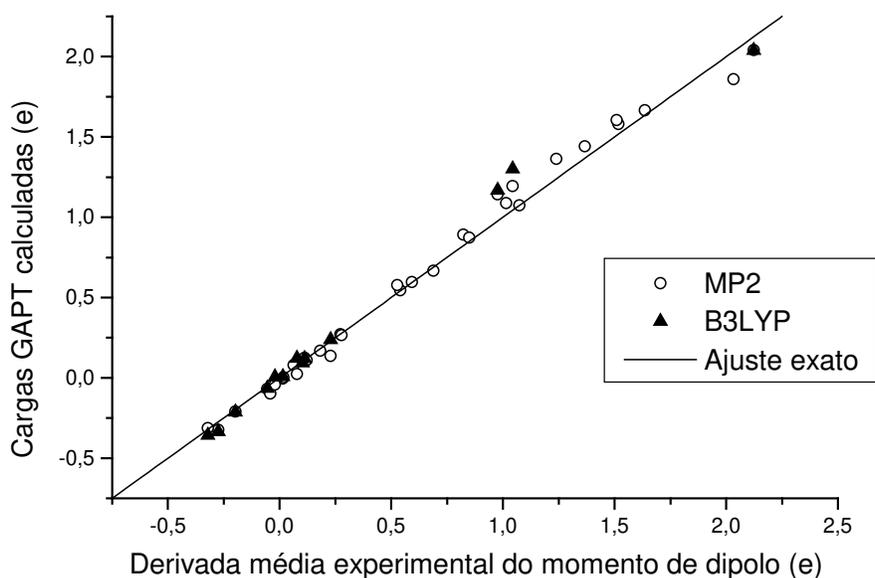


Figura 2: Cargas GAPT obtidas para o carbono com MP2/6-311++G(3d,3p) e B3LYP/6-311++G(3d,3p) versus suas derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

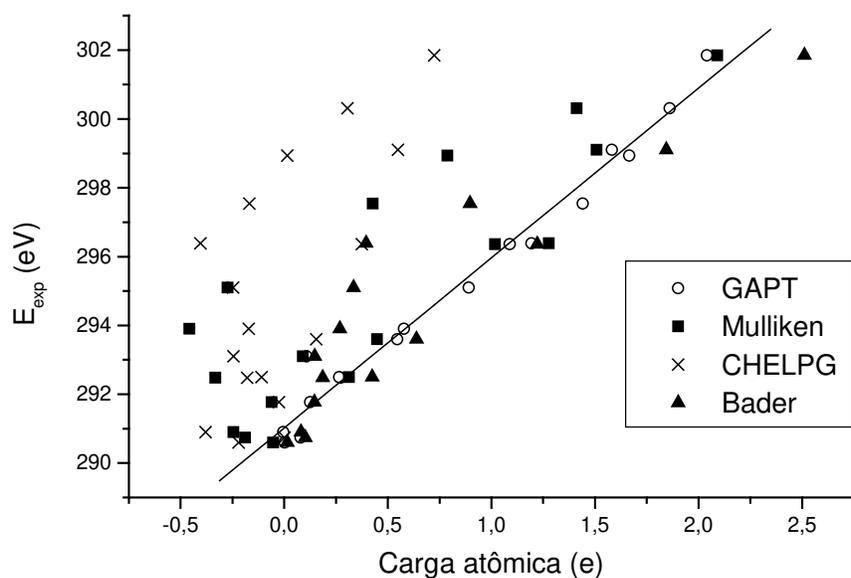


Figura 3: Energias de ionização experimentais para o orbital 1s do carbono em estado de hibridização sp^3 versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

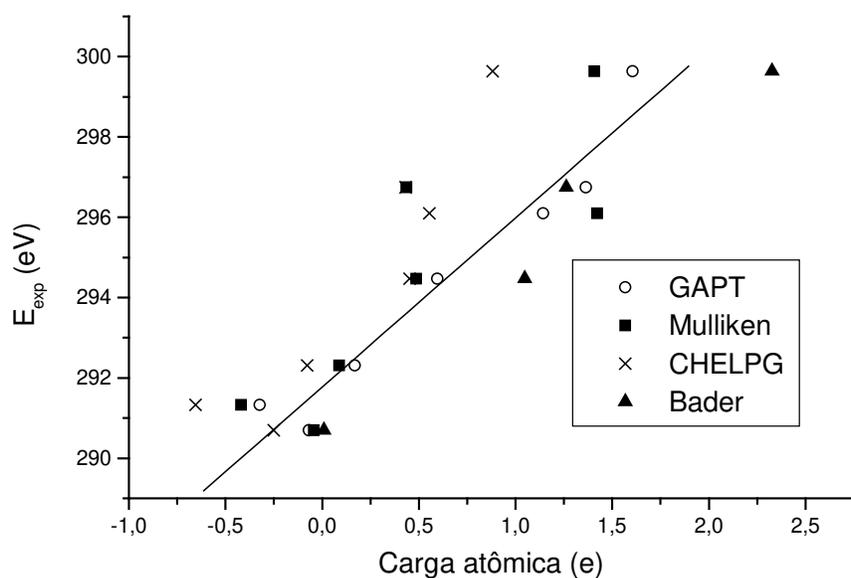


Figura 4: Energias de ionização experimentais para o orbital 1s do carbono em estado de hibridização sp^2 versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

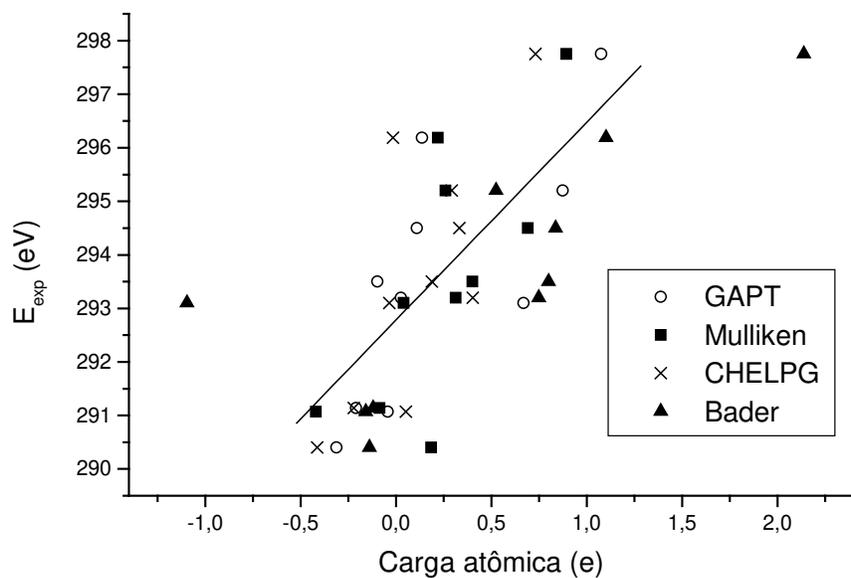


Figura 5: Energias de ionização experimentais para o orbital 1s do carbono em estado de hibridização sp versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

Tabela 5: Parâmetros do modelo linear obtidos por correlação de dados de energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono com cargas atômicas de Mulliken, Bader, CHELPG e GAPT.

Hibridização	Dados analisados	Modelos de carga	Nº de dados	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear (eV)	Coefficiente angular (V)
sp³	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono versus carga	GAPT	17	0,9885	291,02	4,93
		Bader	15	0,9110 ^a	291,85	4,15
		CHELPG	17	0,6634	295,02	7,31
		Mulliken	17	0,8565	293,20	3,97
sp²	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono versus carga	GAPT	7	0,9715	291,77	4,22
		Bader	4	0,9848 ^a	290,85	3,91
		CHELPG	7	0,9216	293,40	5,60
		Mulliken	7	0,8635	292,55	3,98
sp	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono versus carga	GAPT	10	0,7456	292,78	3,70
		Bader	10	0,7735	292,65	2,07
		CHELPG	10	0,7581	292,89	5,44
		Mulliken	10	0,7319	292,44	4,66

a) Devido à dificuldades computacionais, as cargas de Bader para algumas das moléculas utilizadas não puderam ser calculadas. Assim o valor do coeficiente de correlação para estas cargas não pode ser comparado diretamente com os coeficientes obtidos para as demais cargas.

5.2 O potencial dos átomos vizinhos

O modelo de Siegbahn considera a influência do potencial dos átomos vizinhos na determinação das energias de ionização de elétrons de camada interna conforme mostrado na Equação 4. Deve-se então verificar sua importância quantitativa no modelo potencial simples em relação à interpretação das energias de ionização de elétrons de camadas internas.

A Tabela 6 apresenta o valor do potencial dos átomos vizinhos calculados para o carbono segundo os diversos modelos de carga utilizados e geometrias teóricas. Estes valores são referentes ao nível de cálculo MP2/6-311++G(3d,3p). Também são apresentados os dados obtidos com as derivadas médias do momento de dipolo e as geometrias experimentais.

As Figura 6, Figura 7 e Figura 8 ilustram a aplicação da Equação 4, descendo as energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono (Tabela 8) com a ajuda das cargas atômicas e do potencial eletrostático referente aos átomos vizinhos. A Tabela 7 contém os parâmetros de um modelo linear adaptado a cada caso.

Pode-se notar que a inclusão do potencial dos átomos vizinhos proporciona um grande avanço na descrição das energias de ionização dos elétrons de camadas internas. O coeficiente de correlação sofre um aumento significativo em todos os casos considerados em relação àqueles da Tabela 5 (todos são maiores que 0,89). Devido ao desprezo do potencial dos átomos vizinhos torna-se também evidente o motivo da aparição de modelos como o da Equação 1 com termos dependentes da carga de segunda ordem ou superiores, ou seja, modelos não-lineares.

Deve-se notar também a grande diferença (~ 10 V) entre os coeficientes angulares das Tabela 5 e Tabela 7 referentes aos mesmos modelos de carga e hibridização do carbono. Isto sugere que o potencial dos átomos vizinhos apresenta uma dependência da carga do átomo de carbono, ao qual pertence o elétron que está sendo ionizado.

Tabela 6: Potenciais dos átomos vizinhos sobre o carbono (eV) segundo os modelos de carga de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPT obtidos com MP2/6-311++G(3d,3p) e com as derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Moléculas	V_{Mul}	V_{Bader}	V_{CHELPG}	V_{GAPT}	$V_{\bar{p}}$
CH ₄	3,25	-1,07	5,05	0,07	-0,13
CH ₃ F	-4,30	-6,60	-1,28	-5,57	-5,78
CH ₂ F ₂	-10,66	-12,74	-3,70	-11,54	-10,93
CHF ₃	-16,16	-19,66	-5,74	-16,93	-16,41
CF ₄	-22,77	-27,34	-7,88	-22,22	-22,45
CH ₃ Cl	4,91	-1,16	3,23	-2,19	-2,19
CH ₂ Cl ₂	5,98	-1,55	3,16	-4,84	-4,47
CHCl ₃	3,75	-2,24	3,27	-7,52	-6,77
CCl ₄	-10,44	-3,23	3,30	-9,80	
CF ₃ Cl	-15,04	a	-3,26	-19,53	-21,71
CF ₂ Cl ₂	-8,26	a	-0,31	-16,45	-16,43
CFCl ₃	-4,20	-8,86	1,36	-13,12	-12,42
CH ₃ CH ₃	1,98	-1,06	-0,01	-0,83	-0,66
C ₂ H ₄ O	-3,19	-4,33	1,08	-2,70	-2,87
C ₃ H ₆	0,39	-0,10	1,58	-0,02	-0,12
CF ₃ CF ₃	b	b	b	b	-9,49
C [*] H ₃ CN	2,96	3,34	5,63	0,35	0,58
C [*] H ₃ CCH	-0,19	-1,33	1,03	-1,00	-0,77
C [*] H ₃ CCCH ₃	b	b	b	b	-1,36
CH ₂ CH ₂	0,41	-0,09	2,35	0,65	0,55
C [*] H ₂ CF ₂	10,11	a	10,08	8,77	7,45
CH ₂ C [*] F ₂	-15,90	a	-7,90	-13,18	-11,12
COH ₂	-5,74	-12,45	-5,40	-7,19	-7,11
COF ₂	-16,02	-26,83	-10,20	-18,28	-16,99
COCl ₂	-5,16	-14,44	-4,72	-13,71	-12,61
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,20	a	1,10	-0,18	-0,40
CO	-2,79	-13,94	0,21	-1,72	-2,91
CO ₂	-10,99	-26,32	-9,00	-13,23	-13,31
CS ₂	-0,37	10,11	0,33	-6,16	-6,38
OCS	-3,74	-8,00	-3,33	-9,88	-9,70
HCN	-4,73	-9,65	-2,11	1,50	0,77
HCCH	0,69	0,97	1,78	1,68	1,58
NCCN	-5,15	-6,23	-2,48	-0,81	-0,95
CH ₃ C [*] N	-5,52	-10,18	-6,12	-1,15	-1,80
CH ₃ C [*] CH	3,55	0,77	-2,63	-1,01	-1,26
CH ₃ CC [*] H	-3,03	0,59	4,51	3,09	3,14
CH ₃ C [*] CCH ₃	b	b	b	b	0,38

a) Valores não obtidos devido a problemas inerentes ao método;

b) Problemas de convergência ou de espaço em disco;

c) Todos os valores das derivadas médias experimentais do momento dipolar foram obtidas da referência 47, exceto para o CCl₄, o qual se encontra na referência 59.

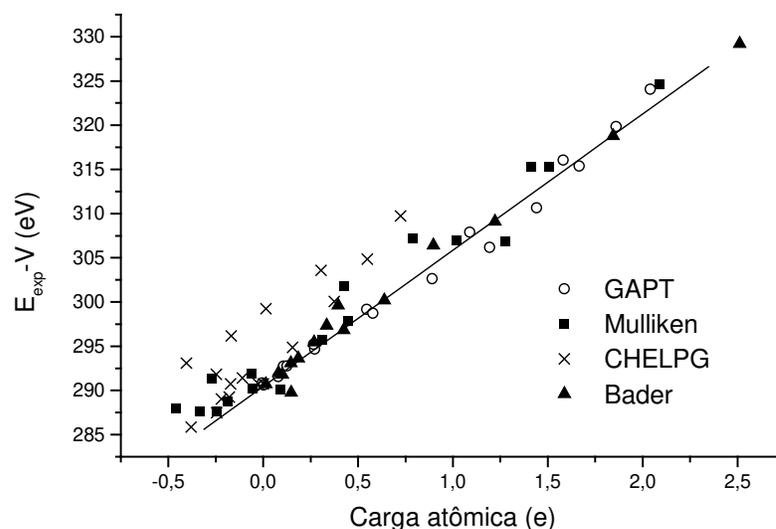


Figura 6: Energias de ionização experimentais para o orbital 1s do carbono em estado de hibridização sp^3 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

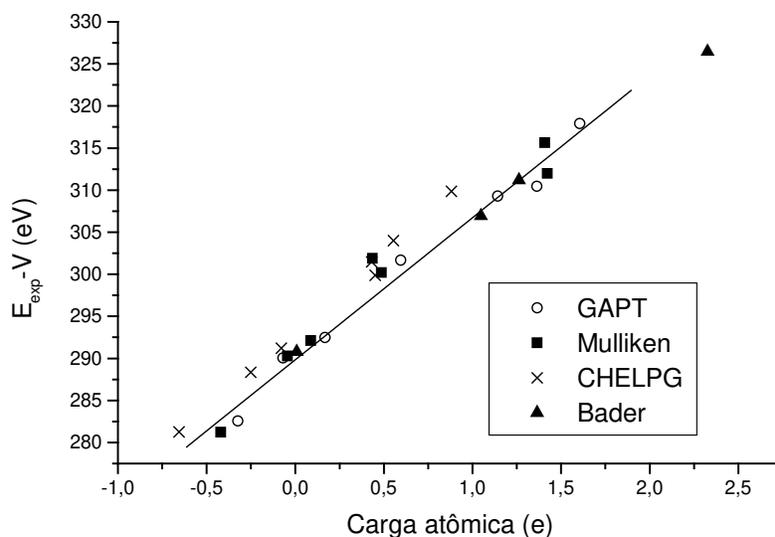


Figura 7: Energias de ionização experimentais para o orbital 1s do carbono em estado de hibridização sp^2 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

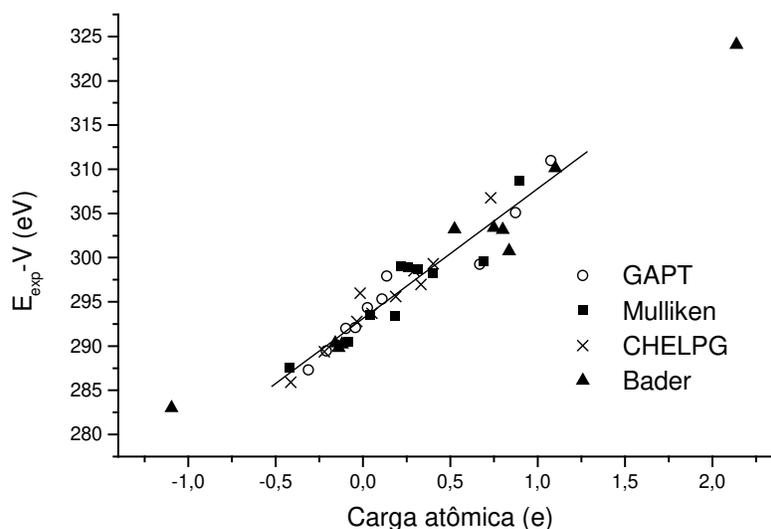


Figura 8: Energias de ionização experimentais para o orbital 1s do carbono em estado de hibridização sp corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

Tabela 7: Parâmetros do modelo linear obtidos por correlação de dados de energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos com cargas atômicas de Mulliken, Bader, CHELPG, GAPT e as derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Hibridização	Dados analisados	Modelos de carga	Nº de dados	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear (eV)	Coefficiente angular (V)
sp^3	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	GAPT	17	0,9941	290,43	15,42
		Bader	15	0,9929 ^a	290,79	15,41
		CHELPG	17	0,8919	294,66	18,56
		Mulliken	17	0,9814	292,46	14,87
		\bar{p}_C	19	0,9961	290,55	15,32
sp^2	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	GAPT	7	0,9923	289,80	16,90
		Bader	4	0,9993 ^a	290,92	15,43
		CHELPG	7	0,9970	293,03	18,59
		Mulliken	7	0,9826	290,85	17,03
		\bar{p}_C	7	0,9941	289,93	17,26
sp	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	GAPT	10	0,9683	293,11	14,69
		Bader	10	0,9782	293,65	13,26
		CHELPG	10	0,9731	293,28	16,84
		Mulliken	10	0,9343	293,11	14,86
		\bar{p}_C	11	0,9694	292,83	15,19

a) Devido à dificuldades computacionais, as cargas de Bader para algumas das moléculas utilizadas não puderam ser calculadas. Assim o valor do coeficiente de correlação para estas cargas não pode ser comparado diretamente com os coeficientes obtidos para as demais cargas.

Com o objetivo de investigar-se uma possível relação entre os valores do potencial eletrostático dos átomos vizinhos e a carga do carbono foram montadas as Figura 9, Figura 10 e Figura 11.

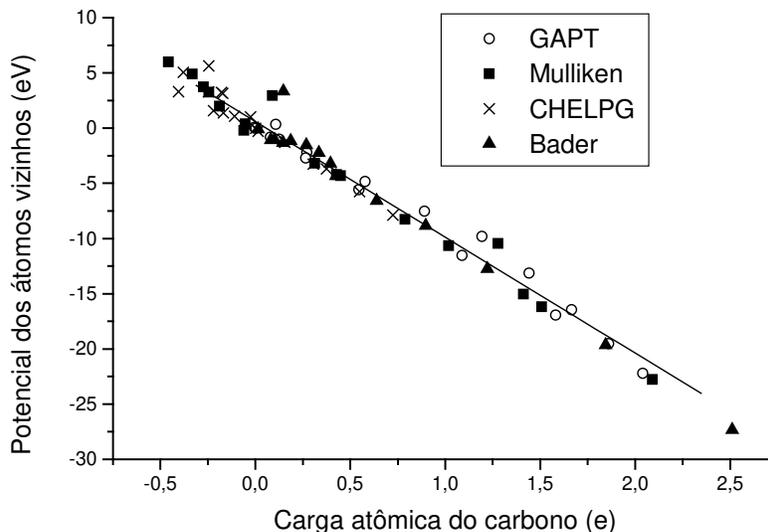


Figura 9: Relação entre o potencial dos átomos vizinhos e a carga do carbono no estado de hibridização sp^3 . A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAP.

Como pode-se observar nestas figuras, existe uma relação linear entre as cargas do carbono e o potencial dos átomos vizinhos. Esta relação pode ser explicada uma vez que as moléculas aqui tratadas são relativamente pequenas e, desta forma, as cargas dos átomos vizinhos são extremamente dependentes da carga do carbono. Isto ocorre porque estes modelos de carga apresentam a seguinte propriedade:

$$\sum_{i=1}^M q_i = q_T \quad \text{Equação 35}$$

onde q_T e q_i são respectivamente a carga total da molécula e de cada um dos M átomos que a compõe.

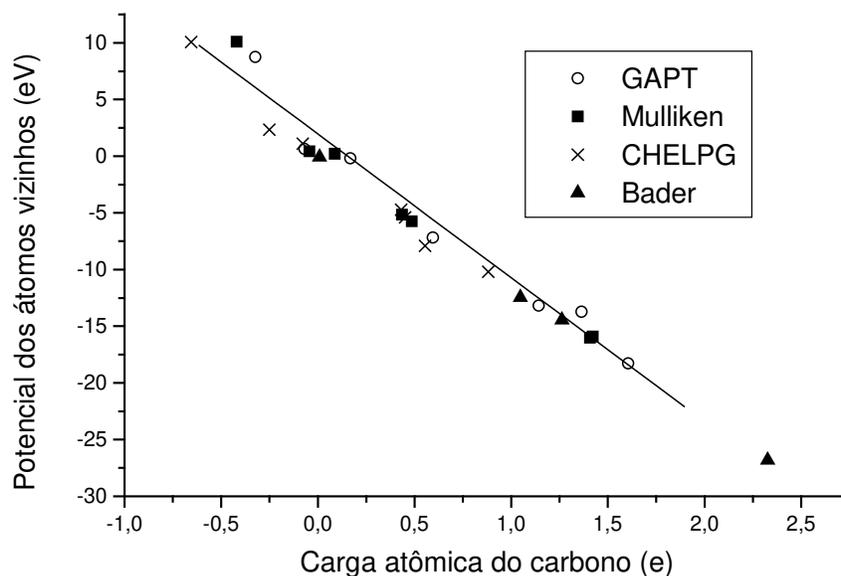


Figura 10: Relação entre o potencial dos átomos vizinhos e a carga do carbono no estado de hibridização sp^2 . A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

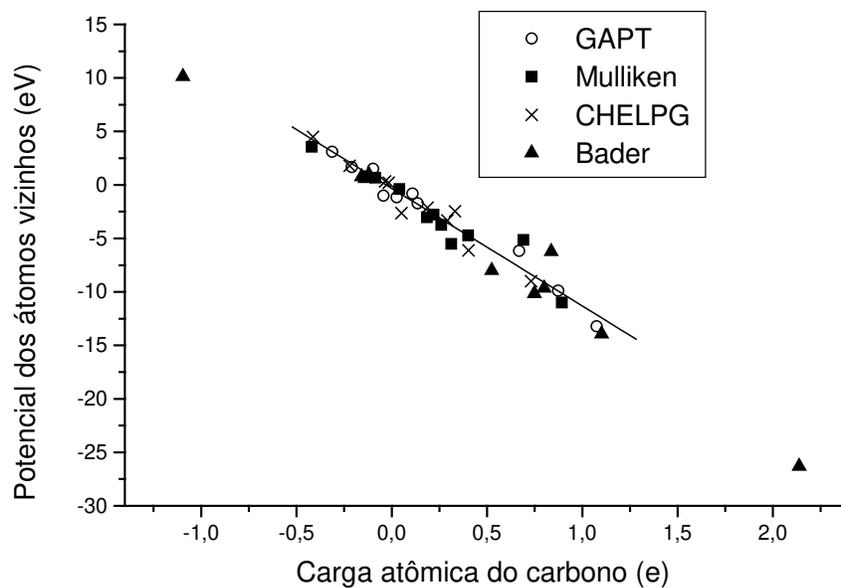


Figura 11: Relação entre o potencial dos átomos vizinhos e a carga do carbono no estado de hibridização sp . A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

5.3 A importância da energia de relaxação

O modelo de Siegbahn foi desenvolvido desprezando-se a reorganização dos elétrons no ambiente molecular durante o processo de ionização. Assim é de se esperar que a inclusão da energia de relaxação venha a desempenhar um papel importante na adequação dos dados experimentais de energias de ionização ao modelo.

Por muito tempo considerou-se que as energias de relaxação poderiam ser desprezadas, uma vez que acreditava-se que estas deveriam ser praticamente constantes. Como pode-se observar na Tabela 8, estes valores não são constantes e, nas moléculas estudadas, podem variar dentro de uma faixa de aproximadamente 4 eV.

Apesar de as energias de relaxação calculadas com HF/6-311++G(3df,3p) estarem em melhor concordância com os dados experimentais de energias de ionização em relação às HF/6-31G(d,p), os coeficientes angulares e de correlação linear referentes ao modelo do potencial simples obtidos com qualquer destes níveis de cálculo não irão diferir demasiadamente. Observe-se que as energias de relaxação relativas ao metano são praticamente constantes (veja as duas últimas colunas da Tabela 8), indicando que não há necessidade da utilização de um conjunto de funções de base mais amplo que 6-31G(d,p) para sua aplicação no modelo de Siegbahn.

A importância da energia de relaxação no modelo potencial simples pode ser analisada através da Figura 12. Esta figura apresenta uma comparação entre o modelo de Siegbahn aplicado às energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas e não corrigidas pelas energias de relaxação, obtidas com o nível HF/6-311++G(3df,3p), versus as derivadas médias do momento de dipolo para as primeiras 14 moléculas da Tabela 8.

A Tabela 9 mostra a alteração nos parâmetros do modelo linear ajustado para este gráfico com e sem as energias de relaxação. Observe-se que há um acréscimo do coeficiente de correlação para o átomo de carbono em hibridização

sp^3 quando da inclusão das energias de relaxação de 0,9958 para 0,9996, o que significa que estas energias propiciam um avanço na representação do modelo. Deve-se notar a variação nos coeficientes lineares destes dados de aproximadamente 15 eV que é da mesma ordem de grandeza que as energias de relaxação calculadas.

A Figura 13 ilustra a utilização das energias calculadas por meio do Δ SCF como estimativa das energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono. Note-se que neste gráfico os pontos referentes aos resultados obtidos em nível HF/6-31G(d,p) e HF/6-311++G(3df,3p) distribuem-se em duas retas paralelas. Isto pode ser explicado uma vez que as energias de relaxação relativas calculadas com estes dois níveis encontram-se em boa concordância.

O erro associado com os valores de energias de ionização obtidos por meio do método Δ SCF podem ser explicados principalmente pelos seguintes fatores:

- 1) Nos casos onde o alargamento vibracional das bandas de XPS é mais pronunciado existe um erro associado com os valores calculados pois estes são estimativas de processos adiabáticos, enquanto os dados experimentais são em sua maioria verticais;
- 2) Não consideração dos efeitos de correlação eletrônica e relativísticos;
- 3) A energia do estado vibracional fundamental do sistema neutro foi considerada como igual à energia vibracional fundamental do cátion.

Tabela 8: Energias de ionização experimentais, relaxação e Δ SCF (eV) de elétrons do orbital 1s do carbono em moléculas na fase gasosa.

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

a) Valores obtidos da referência 23;

b) Calculadas com HF/6-311++G(3df,3p);

c) Calculadas com HF/6-31G(d,p).⁶⁰

⁶⁰ Guadagnini, P.H., *Comunicação pessoal*.

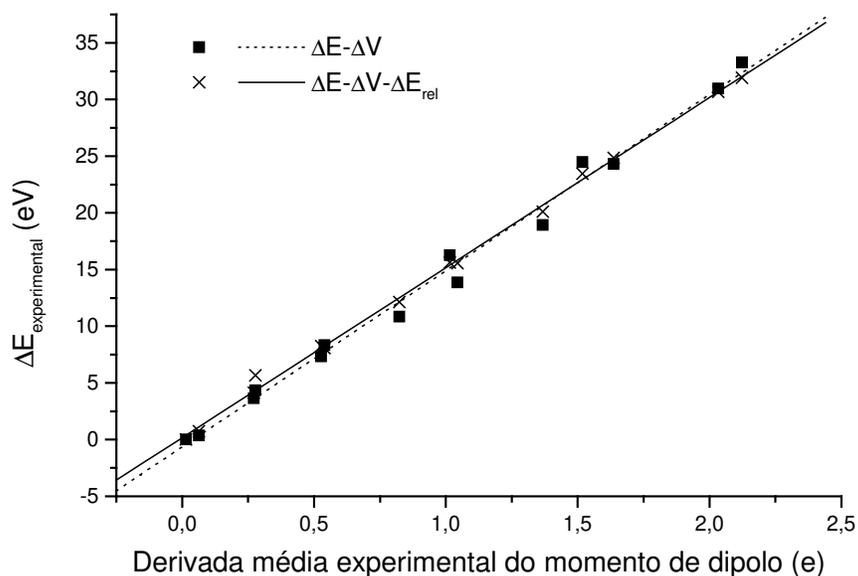


Figura 12: Energias de ionização do orbital 1s do carbono sp^3 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e incluindo ou não a correção das energias de relaxação obtidas com HF/6-311++G(3df,3p) versus as derivadas médias experimentais do momento de dipolo. Os valores da ordenada são relativos ao metano.

Tabela 9: Parâmetros do modelo linear obtidos por correlação de dados de energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação, obtidas com o nível HF/6-311++G(3df,3p), com derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Hibridização	Dados analisados	Nº de dados	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear (eV)	Coefficiente angular (V)
sp^3	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pela energia de relaxação versus carga	14	0,9996	305,29	15,11
	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	14	0,9958	290,39	15,54

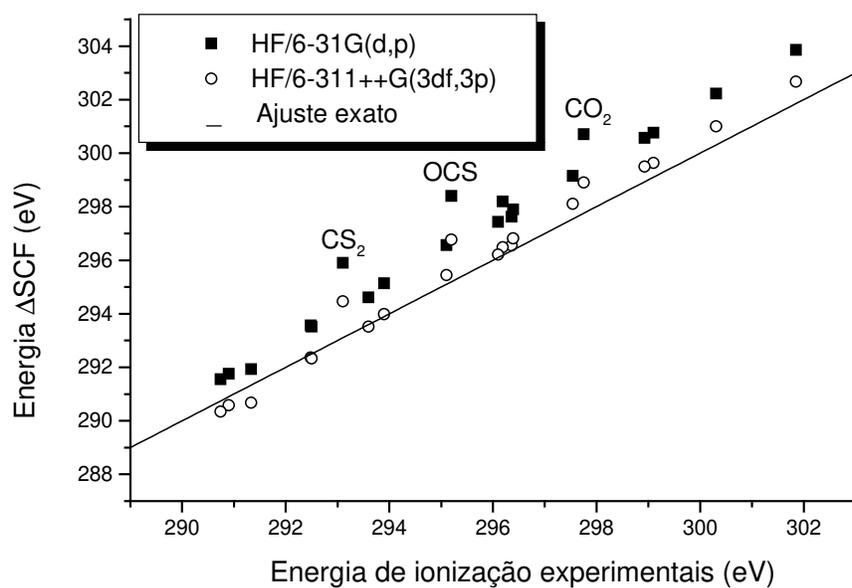


Figura 13: Energias de ionização para o orbital 1s do carbono calculadas por meio do método Δ SCF com HF/6-311++G(3df,3p) versus as energias de ionização experimentais.

5.4 Análise comparativa dos modelos de carga

Os diversos modelos de carga podem ser analisados com base no modelo de Siegbahn, Equação 7, conforme pode-se observar nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16. A Tabela 10 traz os parâmetros obtidos após regressão linear em cada situação.

Tomando-se como fator de comparação o coeficiente de correlação, as cargas GAPT seguem o modelo potencial simples de maneira mais adequada que os demais modelos de carga sob estudo. Isto aponta para a conclusão que as cargas GAPT são capazes de descrever o potencial eletrostático nas proximidades do núcleo de maneira mais eficiente que as demais cargas para os átomos de carbono em estados de hibridização sp^3 ($r=0,9990$), sp^2 ($r=0,9941$) e sp ($r=0,9931$) nas diferentes moléculas estudadas aqui.

Observe-se também que, para as cargas GAPT, o coeficiente de correlação aumenta conforme a complexidade do modelo utilizado em todos os casos considerados, ou seja, quando da utilização somente das cargas dos átomos ao qual pertence o elétron que está sendo ionizado, da inclusão do potencial dos átomos vizinhos e posteriormente da energia de relaxação. Isto nem sempre é observado para os demais modelos de carga nas três diferentes hibridizações do carbono, o que é mais uma indicação da superioridade do modelo GAPT na previsão e interpretação das energias de ionização de elétrons de camadas internas.

Com o objetivo de averiguar a principal diferença entre valores previstos por cada modelo de carga foram elaboradas a Figura 17 e Figura 18. Estas ilustram como os diversos modelos de carga se comportam em relação ao número de átomos de halogênios nos fluoro e clorometanos.

Quando observa-se os valores de carga obtidos para os fluorometanos, que possuem ligações C-F altamente polares, os modelos de Bader, GAPT e Mulliken apresentam comportamento muito parecido em relação ao número de átomos de

flúor presentes na molécula. As cargas de CHELPG, por outro lado, não são muito sensíveis ao efeito de substituição.

Já para os clorometanos, os quais apresentam ligações C-Cl não tão polares como C-F, o comportamento de cada modelo de carga é completamente diverso. Mesmo os modelos de GAPT e Bader, que são mais coerentes com a intuição química de um aumento progressivo na carga do carbono proporcional ao número de átomos de cloro, não concordam quantitativamente na previsão deste aumento.

Além disto as cargas GAPT e Bader neste caso são sempre positivas, como esperaríamos baseados em argumentos de eletronegatividade. Por outro lado, as cargas CHELPG para o carbono são todas negativas o que, com exceção do metano e do tetraclorometano, também é observado para o modelo de Mulliken. No caso do modelo de Mulliken isto talvez seja devido à problemas de dependência da função de base.

Assim tudo parece indicar que a principal diferença entre os modelos de carga está na avaliação de valores em moléculas que apresentam ligações pouco polares. Para estas o modelo de GAPT apresenta o melhor desempenho, conforme avaliado pelo modelo de Siegbahn.

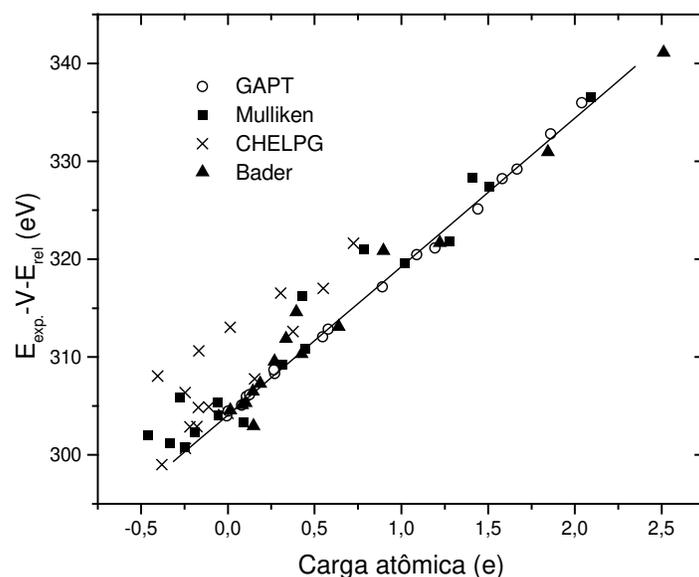


Figura 14: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono em hibridização sp^3 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação obtidas com HF/6-31G(d,p) versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

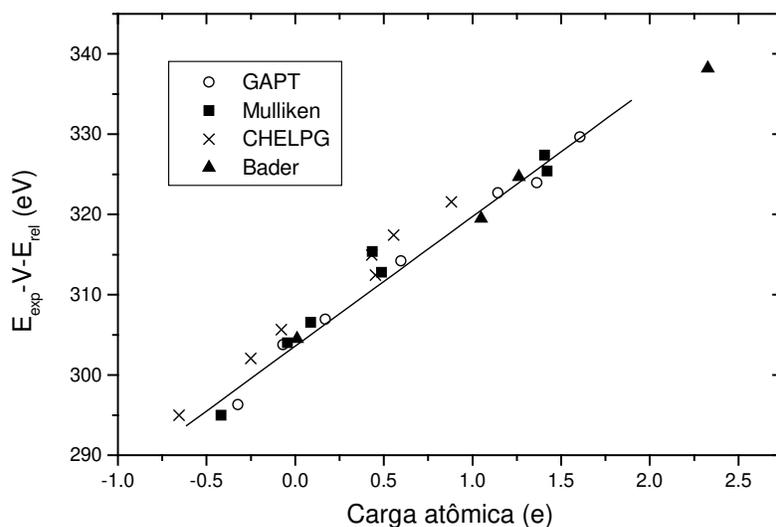


Figura 15: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono em hibridização sp^2 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação obtidas com HF/6-31G(d,p) versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

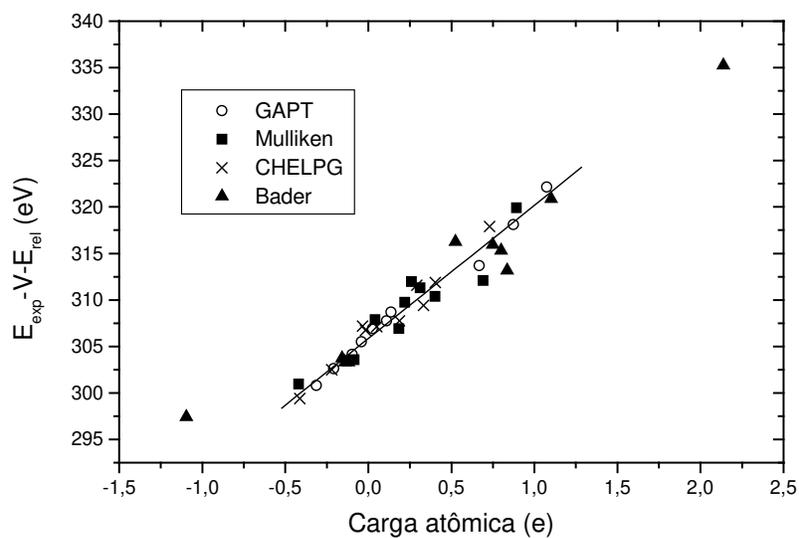


Figura 16: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono em hibridização sp corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação obtidas com HF/6-31G(d,p) versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

Tabela 10: Parâmetros do modelo linear obtidos por correlação de dados de energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação relaxação, obtidas com o nível HF/6-31G(d,p), com cargas atômicas de Mulliken, Bader, CHELPG, GAPT e derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Hibridização	Dados analisados	Modelos de carga	Nº de dados	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear (eV)	Coefficiente angular (V)
sp³	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pela energia de relaxação versus carga	GAPT	17	0,9990	304,09	15,16
		Bader	15	0,9840 ^a	304,73	14,64
		CHELPG	17	0,8443	308,10	16,46
		Mulliken	17	0,9778	306,15	14,34
		\bar{p}_C	19	0,9986	304,22	15,00
sp²	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pela energia de relaxação versus carga	GAPT	7	0,9941	303,59	16,14
		Bader	4	0,9974 ^a	304,74	14,62
		CHELPG	7	0,9938	306,56	17,40
		Mulliken	7	0,9830	304,54	16,22
		\bar{p}_C	7	0,9955	303,75	16,39
sp	Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pela energia de relaxação versus carga	GAPT	10	0,9931	305,85	14,34
		Bader	10	0,9741	306,84	12,13
		CHELPG	10	0,9789	306,17	15,18
		Mulliken	10	0,9389	306,21	13,11
		\bar{p}_C	11	0,9932	305,72	14,58

- a) Devido à dificuldades computacionais, as cargas de Bader para algumas das moléculas utilizadas não puderam ser calculadas. Assim o valor do coeficiente de correlação para estas cargas não pode ser comparado diretamente com os coeficientes obtidos para as demais cargas.

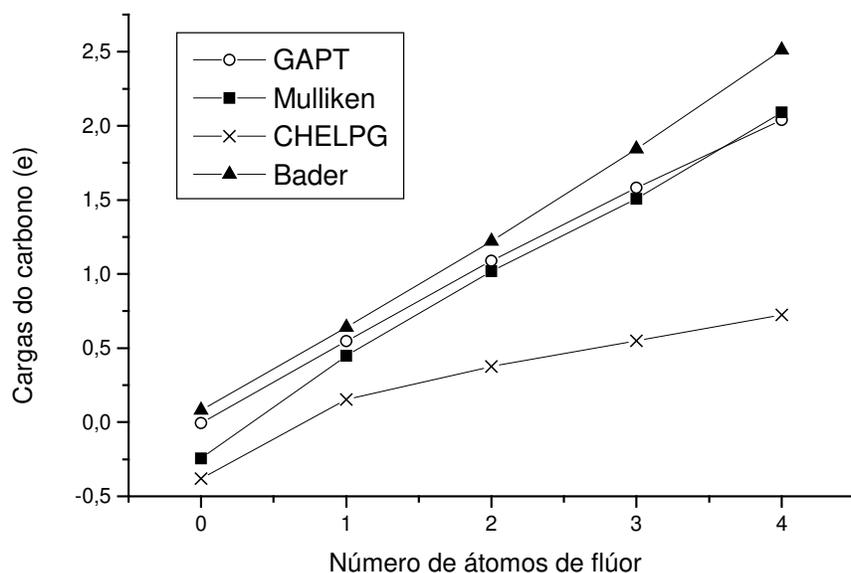


Figura 17: Carga do átomo de carbono em relação ao número de átomos de flúor nos fluorometanos segundo os modelos de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPT.

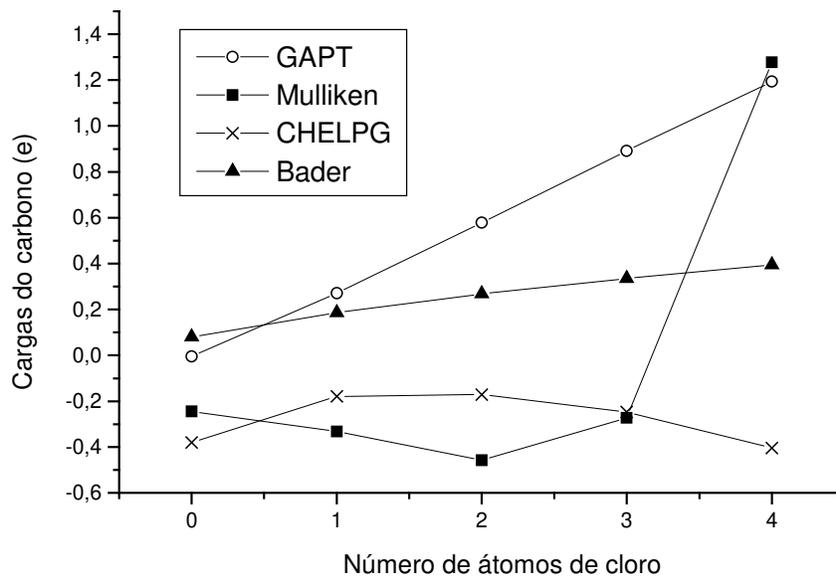


Figura 18: Carga do átomo de carbono em relação ao número de átomos de cloro nos clorometanos segundo os modelos de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPT.

5.5 Energias de Koopmans e o modelo de Siegbahn

Como o modelo de Siegbahn foi desenvolvido a partir das idéias da aproximação de Koopmans, pode-se verificar como os resultados são afetados quando se utilizam as energias de Koopmans em lugar das energias de ionização experimentais corrigidas pela relaxação. Os valores destas energias, obtidas após um cálculo de otimização de geometria com MP2/6-311++G(3d,3p), podem ser encontrados na Tabela 11. As Figura 19, Figura 20 e Figura 21 mostram a comparação dos diversos modelos de carga e a Tabela 12 traz os parâmetros obtidos para um modelo linear a partir destes gráficos.

É interessante notar que utilizando-se as energias de Koopmans, as quais são obtidas de maneira muito mais simples que as energias de relaxação, o comportamento observado continua o mesmo do referente às energias de ionização experimentais corrigidas pela relaxação, ou seja, as Figura 19, Figura 20 e Figura 21 são quase idênticas às Figura 14, Figura 15 e Figura 16. Os coeficientes de correlação e lineares também não sofrem grande alteração quando da utilização das energias de Koopmans conforme pode-se notar pelas Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 11: Energias de Koopmans referentes à ionização do elétron 1s do carbono.

Moléculas	E_{Koop} (eV)	Moléculas	E_{Koop} (eV)	Moléculas	E_{Koop} (eV)
CH ₄	304,87	CH ₃ CH ₃	305,02	CO	309,30
CH ₃ F	307,65	C ₂ H ₄ O	307,11	CO ₂	312,06
CH ₂ F ₂	310,46	C ₃ H ₆	305,35	CS ₂	310,36
CHF ₃	313,30	C ⁺ H ₃ CN	307,12	OCS	311,35
CF ₄	316,13	C ⁺ H ₃ CCH	306,15	HCN	307,43
CH ₃ Cl	307,17	CH ₂ CH ₂	305,61	HCCH	306,00
CH ₂ Cl ₂	309,22	C ⁺ H ₂ CF ₂	306,04	NCCN	309,19
CHCl ₃	311,08	CH ₂ C ⁺ F ₂	311,11	CH ₃ C ⁺ N	307,07
CCl ₄	312,83	COH ₂	308,68	CH ₃ C ⁺ CH	305,86
CF ₃ Cl	315,30	COF ₂	314,06	CH ₃ CC ⁺ H	305,39
CF ₂ Cl ₂	314,48	COCl ₂	312,34		
CFCl ₃	313,66	cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	307,95		

Tabela 12: Parâmetros do modelo linear obtidos por correlação de dados de energias de Koopmans do orbital 1s do carbono, obtidas a partir de otimização de geometria com o nível MP2/6-311++G(3d,3p), corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos com cargas atômicas de Mulliken, Bader, CHELPG, GAPT e derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Hibridização	Dados analisados	Modelos de carga	Nº de dados	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear (eV)	Coefficiente angular (V)
sp³	Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	GAPT	17	0,9987	304,90	15,83
		Bader	15	0,9828 ^a	305,65	15,24
		CHELPG	17	0,8373	309,46	17,53
		Mulliken	17	0,9752	307,26	14,87
		$\bar{\rho}_C$	19	0,9996	305,01	15,83
sp²	Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	GAPT	7	0,9945	304,74	16,89
		Bader	4	0,9971 ^a	305,88	15,28
		CHELPG	7	0,9940	307,99	18,39
		Mulliken	7	0,9799	305,86	16,86
		$\bar{\rho}_C$	7	0,9962	304,88	17,23
sp	Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	GAPT	10	0,9947	307,68	15,70
		Bader	10	0,9637	308,87	12,35
		CHELPG	10	0,9612	308,17	16,15
		Mulliken	10	0,9203	308,11	14,03
		$\bar{\rho}_C$	11	0,9939	307,59	14,70

a) Devido à dificuldades computacionais, as cargas de Bader para algumas das moléculas utilizadas não puderam ser calculadas. Assim o valor do coeficiente de correlação para estas cargas não pode ser comparado diretamente com os coeficientes obtidos para as demais cargas.

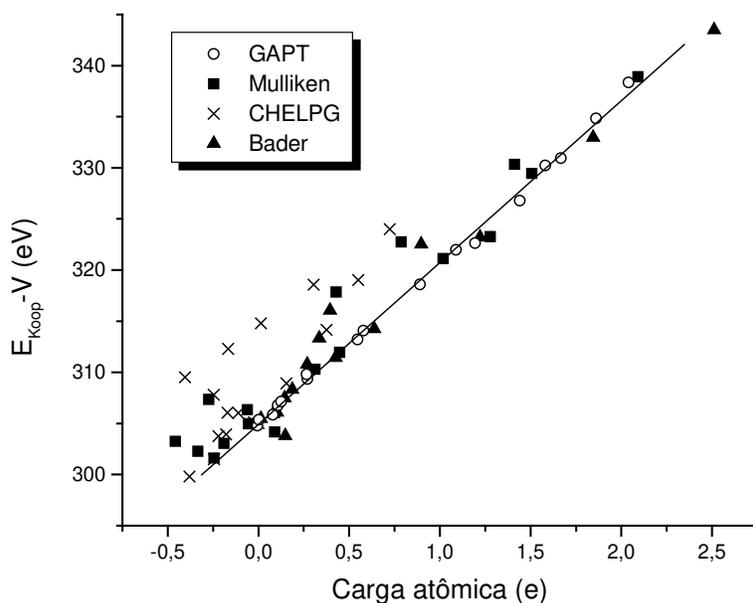


Figura 19: Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono em hibridização sp^3 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

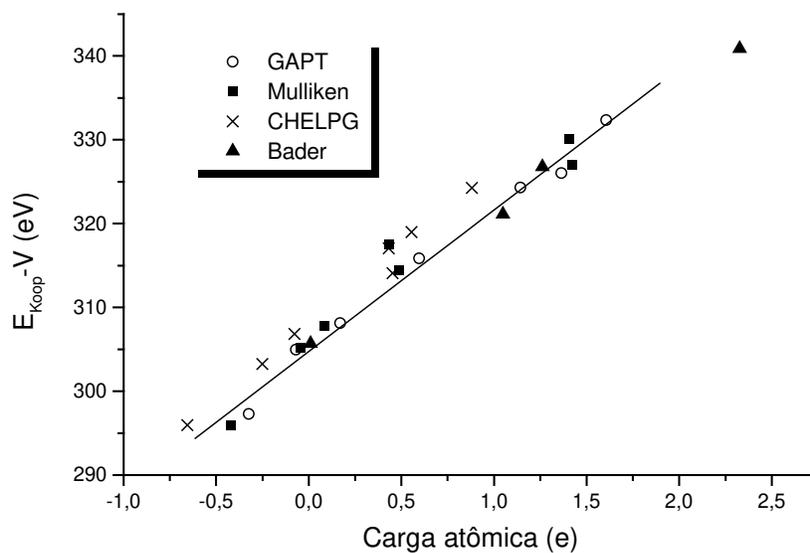


Figura 20: Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono em hibridização sp^2 corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

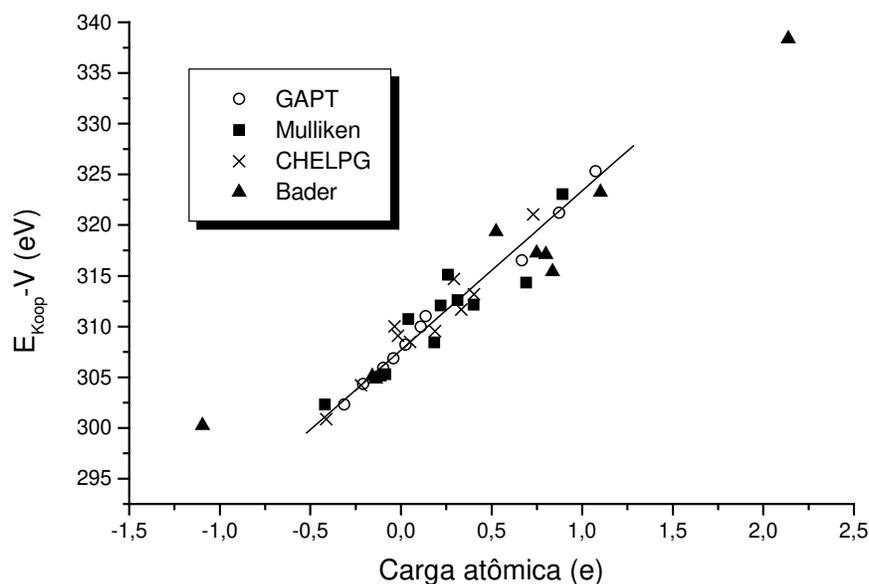


Figura 21: Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono em hibridização sp corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua carga atômica. A reta representada foi obtida por regressão linear dos dados envolvendo cargas GAPT.

Entretanto, comparando-se os coeficientes angulares obtidos quando da utilização das energias de Koopmans com os referentes às energias de ionização experimentais corrigidas pela relaxação, nota-se que por exemplo, para cargas GAPT aplicadas ao carbono sp^3 , os valores são de 15,83 e 15,16 V respectivamente. Assim existe uma diferença de aproximadamente 0,7 V entre ambos que, de forma análoga, também é observada quando o carbono encontra-se em hibridização sp^2 e sp .

Esta diferença pode ser explicada considerando-se que o tratamento de correção das energias de ionização experimentais foi realizado apenas pelas energias de relaxação. Um tratamento mais completo deveria incluir também a diferença de energia de correlação eletrônica que ocorre durante a ionização e correções vibracionais. Entretanto deve-se salientar que mesmo estas aproximações não alteram as conclusões gerais deste trabalho.

5.6 Diferentes modelos para diferentes estados de hibridização

A investigação do modelo de Siegbahn em relação ao carbono foi elaborada de maneira a abordar separadamente cada estado de hibridização deste átomo nas moléculas sob estudo. As Figura 22 e Figura 23 ilustram este tipo de tratamento utilizando as derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

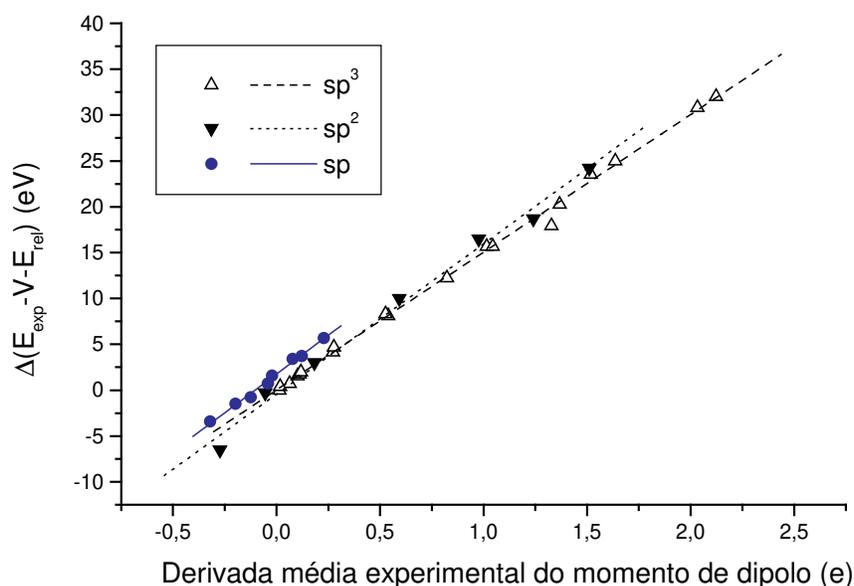


Figura 22: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação versus sua derivada média experimental do momento de dipolo. Os valores da ordenada são relativos ao metano.

A evidência da existência de diferentes modelos para cada estado de hibridização do carbono também é suportada pela interpretação dos valores dos coeficientes angulares das retas obtidas nestes casos. Estes coeficientes são interpretados como sendo a igual à interação média entre o elétron que está no

orbital de camada interna (que será ionizado) e um elétron da camada de valência deste átomo.

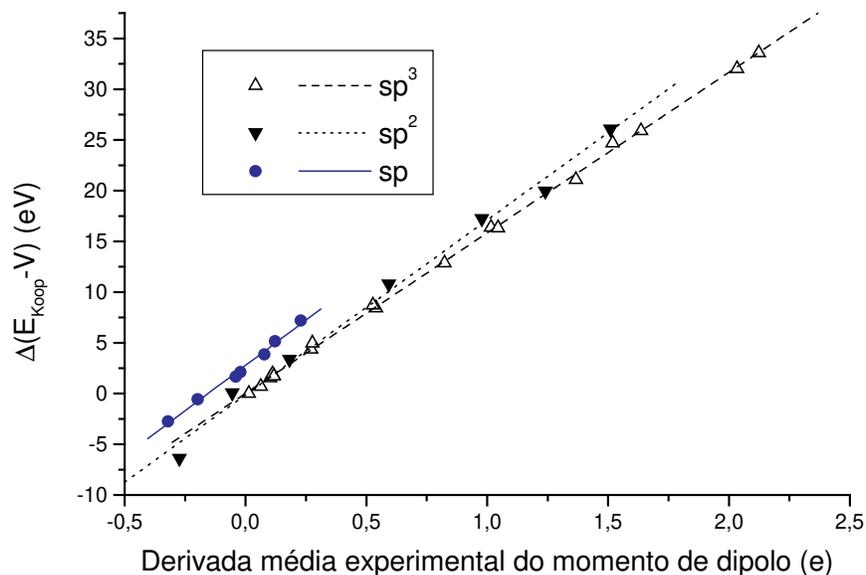


Figura 23: Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus sua derivada média experimental do momento de dipolo. Os valores da ordenada são relativos ao metano.

Assim, de acordo com conceitos básicos de eletrostática, estes coeficientes devem ser de alguma maneira proporcionais às medidas do raio atômico. Então pode-se tentar relacionar estes com, por exemplo, o raio covalente do carbono em ligações simples, duplas e triplas. Isto é apresentado na Figura 24.

Como pode-se verificar neste gráfico, a constante k do modelo de Siegbahn é inversamente proporcional ao raio covalente, sendo então mais um argumento em favor do tratamento diferente em relação ao estado de hibridização considerado.

Por outro lado, observado mais atentamente o modelo do potencial simples aplicado às moléculas nas quais o carbono apresenta hibridização sp , Figura 25, nota-se que existem três moléculas com comportamento anômalo (CO_2 , CS_2 e OCS), de forma que chega-se a duas alternativas:

- 1) Existem modelos diferentes para diferentes tipos de ligação nas moléculas com carbono sp;
- 2) Há um único modelo que entretanto apresenta desvios ainda não completamente explicados.

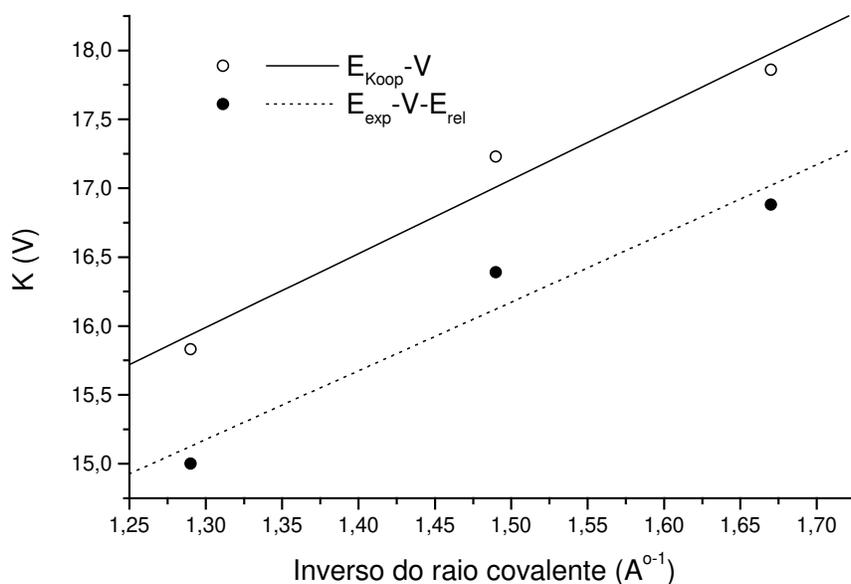


Figura 24: Constante k do modelo de Siegbahn versus o inverso do raio covalente.

Analisando-se o primeiro caso, este gráfico aponta para a possível existência de dois modelos distintos para as moléculas contendo carbono sp. Observe-se que as moléculas em cada grupo apresentam uma característica que as distingue, o tipo de ligação. Em um dos grupos o carbono com hibridização sp apresenta uma ligação simples e uma tripla, enquanto no outro são duas ligações duplas.

Em relação à segunda alternativa, talvez a presença de erros de medida, alargamento vibracional ou qualidade insuficiente nos cálculos possam explicar o comportamento anômalo das moléculas de CO_2 , CS_2 e OCS .

Desta maneira, este trabalho ainda não é suficiente para concluir-se a favor de uma ou outra possibilidade. Entretanto, a inclusão de um grupo maior de

moléculas deste tipo no estudo e a realização de cálculos mais sofisticados devem ser capazes de resolver este impasse.

De qualquer maneira, a Tabela 13 ilustra o valor dos parâmetros dos modelos lineares obtidos para as moléculas nas quais o carbono apresenta hibridização sp desprezando-se as três moléculas que apresentam comportamento anômalo, ou seja, CO_2 , CS_2 e OCS .

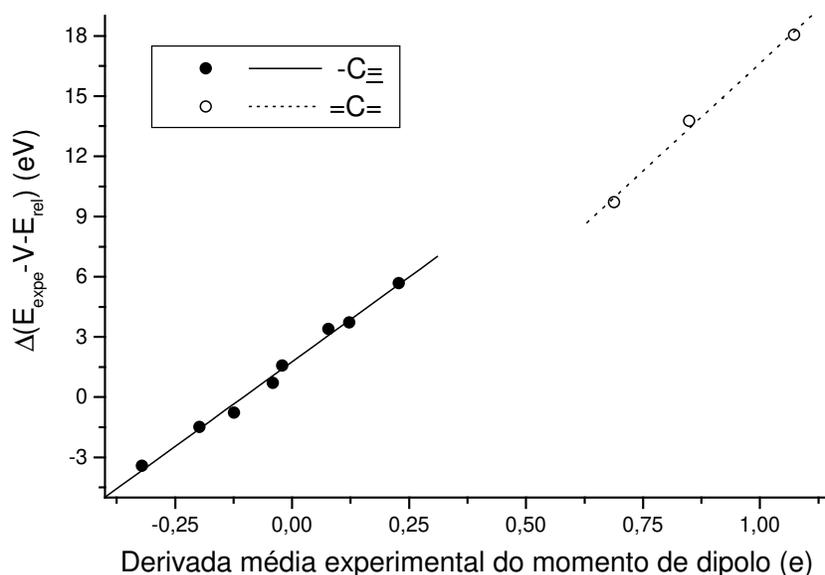


Figura 25: Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono em hibridização sp corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação versus sua derivada média experimental do momento de dipolo. Os valores da ordenada são relativos ao metano.

Tabela 13: Parâmetros do modelo linear obtidos por correlação de dados de energias de ionização experimentais e Koopmans do orbital 1s do carbono com hibridização sp corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação relaxação, obtidas com o nível HF/6-31G(d,p), e derivadas médias experimentais do momento de dipolo.

Dados analisados	Modelos de carga	Nº de dados	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear (eV)	Coefficiente angular (V)
Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	\bar{p}_C	8	0,9838	293,37	21,11
Energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pela energia de relaxação versus carga	\bar{p}_C	8	0,9957	305,94	16,88
Energias de Koopmans do orbital 1s do carbono corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos versus carga	\bar{p}_C	7	0,9960	307,77	17,86

5.7 Regra da soma

Na Tabela 14 estão listados os grupos de moléculas para os quais foi testada a regra da soma aplicada às energias de ionização experimentais e de Koopmans do orbital 1s do carbono (Equação 28), cargas atômicas e derivadas médias experimentais do momento de dipolo (Equação 29). Os resultados da aplicação desta regra da soma encontram-se na Tabela 15.

A regra da soma para os conjuntos de moléculas 6, 9 e 10 da Tabela 14 não é rigorosamente representada pela Equação 28. Para estes grupos têm-se a seguinte equação mais geral:

$$E(CX_nA_m)_{1s,C} - E(CX_nB_m)_{1s,C} - [E(CY_oZ_lA_p)_{1s,C} - E(CY_oZ_lB_p)_{1s,C}] = 0,0 \quad \text{Equação 36}$$

onde as moléculas representadas são compostas de carbono e dos átomos genéricos A, B, X, Y e Z.

Como teoricamente esperaria-se o valor zero como resultado da regra da soma, as quantidades obtidas e que constam na Tabela 15 podem em primeira análise serem tomadas como sendo devidas completamente ao erro experimental envolvido na determinação das energias de ionização e derivadas médias do momento de dipolo e de cálculo das energias de Koopmans e cargas atômicas. Então pode-se calcular o erro padrão para os diversos dados analisados (última linha da Tabela 15).

Observando-se o valor do erro padrão obtido para as energias de ionização experimentais (0,28) e para as energias de Koopmans (0,33) do carbono observa-se que ambos são bastante similares. Em relação às cargas atômicas, os modelos de CHELPG e Mulliken apresentam erros muito maiores que os obtidos para os demais e não conseguem explicar de maneira satisfatória a regra da soma. Por outro lado, os modelos de GAPT (0,081) e Bader (0,068) apresentam erros da ordem de um quarto dos obtidos para as energias de ionização experimentais.

Este fator quatro é muito similar aos coeficientes angulares da Tabela 5, os quais são referentes à interpretação das energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono apenas com cargas atômicas.

As Figura 26 e Figura 27 ilustram o resultado da aplicação da regra da soma das energias de ionização e cargas atômicas de Mulliken, CHELPG, Bader e GAPD aos grupos de moléculas da Tabela 14, ou seja, são uma representação do módulo dos valores constantes na Tabela 15.

O intervalo de confiança da Figura 26 foi calculado considerando-se que o desvio padrão experimental das medidas de energia de ionização experimentais (s_i) é igual a 0,1 eV.²³ Assim, como os valores da regra da soma são resultantes da manipulação de quatro medidas de energia de ionização, calculou-se uma estimativa de erro agregado (s_{AG}) conforme:

$$s_{AG}^2 = \sum_{i=1}^N s_i^2 \quad \text{Equação 37}$$

onde N é o número de medidas.

Supondo-se que os dados seguem uma distribuição normal, calculando-se o erro padrão agregado e sabendo-se que o valor teoricamente esperado da regra da soma seria zero pode-se então determinar o intervalo de confiança de 99 % conforme a Equação 38.

$$-2,576s_{AG} < 0 < 2,576s_{AG} \quad \text{Equação 38}$$

Observado-se a Figura 26 pode-se notar que todos os grupos de moléculas apresentam resultados para a regra da soma de energias de ionização experimentais que são estatisticamente iguais a zero com 99 % de confiança. Entretanto, se for tomado por exemplo o intervalo de confiança de 95 % ($1,960s_{AG}$), quatro grupos de moléculas (5, 11, 13 e 16) apresentariam resultados estatisticamente diferentes de zero, o que representa aproximadamente 24% dos

17 grupos analisados. Isto poderia ser explicado já que não considerou-se a contribuição do alargamento vibracional das energias de ionização experimentais na análise da regra da soma o que entretanto ainda não pode ser comprovado.

Assim, uma vez que a regra da soma de cargas parece ser seguida pelos modelos de carga de Bader e GAPT, pode-se explicar a regra da soma empírica das energias de ionização experimentais referentes ao orbital 1s do carbono com a utilização de um conceito quimicamente muito mais relevante, as cargas atômicas.

Tabela 14: Grupos de moléculas usadas na aplicação da regra da soma.

Identificação do grupo	Moléculas			
1	CH ₂ Cl	CH ₂ F	CCl ₄	CFCl ₃
2	CH ₄	CH ₃ F	CHF ₃	CF ₄
3	CH ₄	CH ₂ F ₂	CH ₂ F ₂	CF ₄
4	CH ₄	CH ₃ Cl	CHCl ₃	CCl ₄
5	CH ₄	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄
6 ^a	CFCl ₃	CHCl ₃	CH ₂ F ₂	CH ₃ F
7	CFCl ₃	CF ₄	CHCl ₃	CHF ₃
8	CFCl ₃	CHCl ₃	CH ₃ F	CH ₄
9 ^a	CH ₄	CH ₃ F	CH ₃ F	CH ₂ F ₂
10 ^a	CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂
11	CF ₃ Cl	CF ₄	CH ₃ Cl	CH ₃ F
12	CF ₃ Cl	CCl ₄	CHF ₃	CHCl ₃
13	CF ₂ Cl ₂	CF ₄	CH ₂ Cl ₂	CH ₂ F ₂
14	CF ₂ Cl ₂	CCl ₄	CH ₂ F ₂	CH ₂ Cl ₂
15	H ₂ CO	F ₂ CO	CH ₂ CH ₂	CH ₂ C [*] F ₂
16	CS ₂	OCS	OCS	CO ₂
17	CH ₃ C [*] N	CH ₃ C [*] CH	HCN	HCCH

a) Estes grupos não são rigorosamente representados pela Equação 28, embora também sigam a regra da soma.

Tabela 15: Resultados da aplicação da regra da soma.

Grupo	ΔE_{exp} (eV)	ΔE_{Koop} (eV)	Δp_{C} (e)	ΔGAPT (e)	$\Delta \text{Mulliken}$ (e)	ΔBader (e)	ΔCHELPG (e)
1	0,04	0,35	0,055	-0,028	-1,631	0,048	-0,097
2	0,05	0,05	0,079	-0,092	-0,109	0,109	-0,359
3	0,03	0,08	0,107	-0,141	-0,190	0,150	-0,406
4	-0,30	-0,55	-0,037	0,027	1,639	-0,045	-0,358
5	-0,52	-0,74	0,004	0,033	1,949	-0,060	-0,442
6	-0,32	-0,23	0,069	0,008	0,131	-0,021	-0,142
7	-0,31	-0,25	-0,061	0,091	0,117	-0,106	-0,096
8	-0,26	-0,20	0,018	-0,001	0,008	0,003	-0,455
9	0,06	0,03	-0,051	-0,009	-0,123	0,024	-0,313
10	-0,16	-0,25	-0,003	0,031	-0,037	-0,023	-0,193
11	-0,42	-0,35	0,178	0,095	0,102	a	-0,086
12	-0,07	0,25	0,294	-0,024	-1,646	a	-0,087
13	-0,46	-0,41	0,001	0,136	0,172	a	-0,164
14	0,09	0,41	0,104	-0,038	-1,967	a	-0,128
15	0,23	0,12	0,115	0,202	0,545	a	0,377
16	0,45	-0,28	0,063	-0,003	0,412	-0,007	0,111
17	-0,23	-0,22	-0,058	-0,044	0,244	-0,012	-0,058
Erro padrão	0,28	0,33	0,104	0,081	0,982	0,068	0,267

a) Valores não calculados devido à ausência de cargas para alguma das moléculas integrantes do grupo.

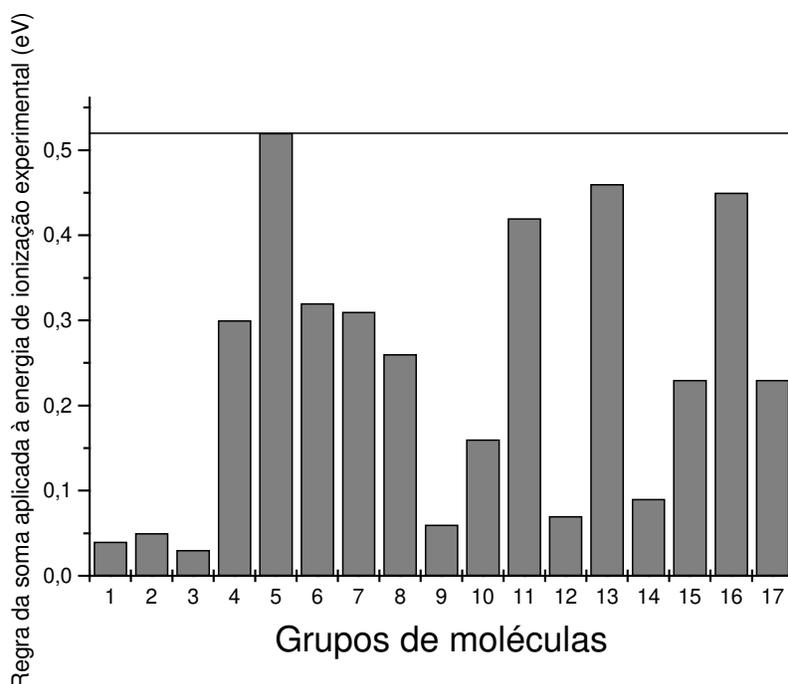


Figura 26: Regra da soma das energias de ionização experimentais do orbital 1s do carbono. A linha representa o intervalo de confiança de 99 %.

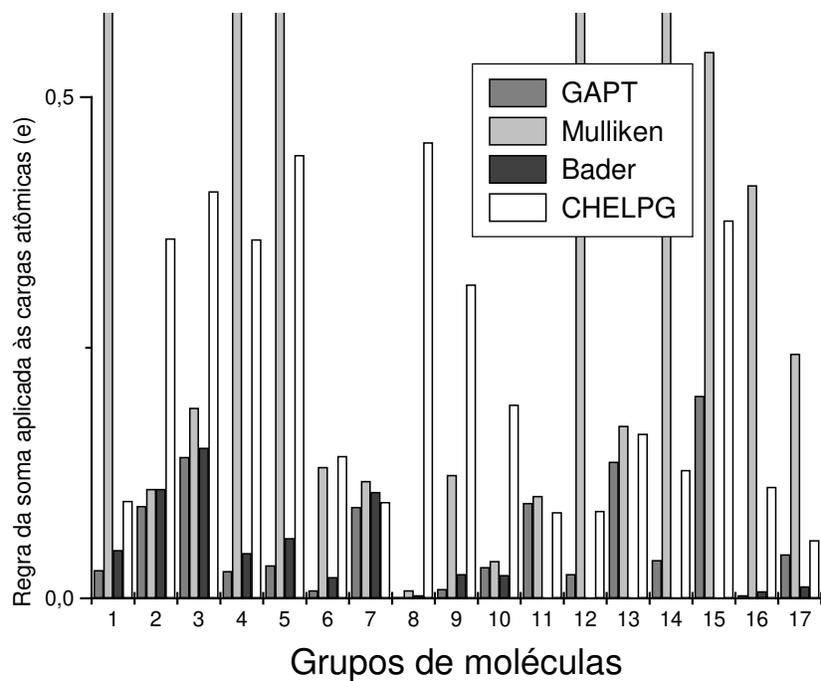


Figura 27: Regra da soma das cargas atômicas calculadas para o carbono.

6 Conclusões

As energias de ionização experimentais de elétrons do orbital 1s do carbono em moléculas podem ser interpretadas em termos do formalismo de cargas atômicas. Nesta interpretação torna-se importante introduzir a contribuição do potencial eletrostático devido aos demais átomos da molécula e da energia de relaxação, o que foi desprezado durante os primeiros trabalhos com o modelo potencial simples.

Como estes elétrons de camadas internas encontram-se muito próximos dos núcleos atômicos, conclui-se também que estão intimamente ligados ao potencial em suas proximidades. Assim, como as cargas GAPT são as que melhor interpretam estas energias de ionização segundo o modelo de Siegbahn, pode-se dizer também que são as cargas que descrevem de maneira mais precisa o potencial nas proximidades do núcleo atômico.

As energias de Koopmans podem ser utilizadas alternativamente às energias de ionização experimentais corrigidas pelas energias de relaxação. Este tratamento apresenta vantagens pois as energias de Koopmans são calculadas de uma maneira muito simples que as energias de relaxação. Além do mais, o modelo de Siegbahn foi desenvolvido em termos da aproximação de orbitais congelados de Koopmans, de forma que sua utilização no modelo potencial simples é conceitualmente correta.

A hibridização do átomo considerado no tratamento é um dos fatores dos quais depende a constante do modelo de Siegbahn, k , a qual relaciona energias de ionização corrigidas pelo potencial dos átomos vizinhos e pelas energias de relaxação com cargas atômicas. Isto quer dizer que devem ser considerados diferentes modelos para diferentes estados de hibridização, uma vez que o raio médio dos elétrons de valência de um átomo qualquer depende de sua hibridização.

Nota-se também a existência de uma relação profunda entre os dados do espectro de XPS e infravermelho. Pode-se observar isto, uma vez que as

derivadas médias experimentais do momento de dipolo podem ser utilizadas com sucesso no modelo de Siegbahn. Isto é importante, já que dados completos de intensidades do espectro IV são menos abundantes na literatura que dados de XPS.

Por sua vez, a regra da soma empírica entre as energias de ionização de elétrons de camadas internas pode ser explicada em termos das cargas atômicas. Ou seja, existe uma regra da soma entre cargas atômicas análoga à das energias de ionização experimentais.

7 Estudos futuros

Este trabalho abre possibilidades para uma série de estudos que poderiam ser realizados:

- 1) Pode-se pesquisar de qual maneira o potencial eletrostático nas proximidades do núcleo está relacionado com as derivadas médias experimentais do momento de dipolo, as quais são determinadas a partir de medidas do espectro infravermelho;
- 2) O modelo de Siegbahn poderia ser aplicado a outros átomos da tabela periódica, tais como, flúor, cloro, oxigênio, enxofre e nitrogênio;
- 3) Aprofundamento dos estudos nas moléculas CO_2 , CS_2 e OCS com o objetivo de esclarecer de fato se estas pertencem ou não a um modelo diferenciado das demais moléculas nas quais o carbono apresenta hibridização sp .