

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por  
Rogério Custodio e Aprovada pela Comissão Julgadora"

Campinas, 01/08/88

Yuji Takahata

ASPECTOS DA NATUREZA DA GEOMETRIA

MOLECULAR DE HIDRETOS

DI- E TRIATÔMICOS

ROGÉRIO CUSTODIO

Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr.YUJI TAKAHATA

Campinas - 1988

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico o esforço do meu  
trabalho à minha esposa,  
Angela, e à minha filha,  
Natália.

## AGRADECIMENTOS

Esta é uma das páginas mais difíceis de ser escrita em uma tese. Frequentemente esquecemos de mencionar pessoas que colaboraram de alguma forma para a realização do trabalho. Com este risco em mente, gostaria de iniciar meus agradecimentos ao Prof. Dr. Yuji Takahata pela sua orientação e paciência durante estes anos de trabalho. O Prof. Takahata permitiu que o trabalho fosse desenvolvido com liberdade, intervindo nos momentos adequados com segurança e senso crítico apurado.

Agradeço a minha esposa, Angela R. Custodio, pelos cálculos efetuados do Capítulo 2. Esta colaboração surgiu devido a minha curiosidade em analisar quantitativamente o modelo apresentado e a uma pausa no seu trabalho de doutorado devido a mais um dos muitos períodos em que o aparelho de ressonância magnética nuclear XL-100 encontrava-se quebrado.

Nos últimos meses, sob iniciativa do Prof. Takahata, reunimos um pequeno grupo de pessoas interessadas em discutir seus trabalhos científicos através da apresentação periódica de seminários. Este grupo está constituído até o momento pelas seguintes pessoas: Paolo R. Livotto, Dra. Márcia M. C. Ferreira, João Bosco L. de Oliveira, Nelson H. Morgon, Elizabeth Suto e José Ciriaco Pinheiro. Agradeço a contribuição desses amigos com suas dúvidas e sugestões durante e após a apresentação dos seminários, além das próprias apresentações.

Outros amigos fizeram sugestões esporádicas não menos importantes: Pedro M. Vazquez, Dr. Juan Omar M. Herrera, Dr. José Glauco

R.Tostes e Dr.Benício de Barros Neto.

Parte das idéias desenvolvidas nesta tese surgiram durante alguns cursos de pós-graduação. O plano de pesquisa que orientou nossos trabalhos teve seu início durante a preparação de uma monografia para um curso de Espectroscopia, ministrado pelos Profs. Drs.Yoshiyuki Hase e Osvaldo L.Alves. A procura original desenvolvida no Capítulo 4 orientava-se no sentido de correlacionar as energias cinéticas dos orbitais atômicos ou moleculares com grandezas físicas mensuráveis experimentalmente. O Prof.Dr.Aécio P.Chagas após uma de suas aulas de Termodinâmica fez uma sugestão que levou-nos a pensar no teorema de Koopmans. A idéia de fragmentar a energia de ionização utilizando o teorema virial ocorreu durante o curso de Química Quântica II, ministrado pelo Prof.Dr. Adalberto B. M. S. Bassi. O Capítulo 6 foi concebido durante uma apresentação do modelo de carga pontual, PCM/1, pelo Prof.Dr.Y. Takahata em um curso de Orbitais Moleculares Aplicados. Meus agradecimentos a esses professores.

Gostaria ainda de agradecer ao apoio financeiro recebido através de bolsas de estudo, auxílios e verba para projetos fornecidos pela CAPES, CNPq e FAPESP.

Ao Centro de Computação desta Universidade pelos serviços prestados sem o qual esta tese não teria sido realizada neste período de tempo.

Agradeço a todos os outros colegas que colaboraram direta ou indiretamente de alguma forma e que não me ocorrem na memória no momento.

## ÍNDICE

Pag.

RESUMO

ABSTRACT

LEGENDA DAS TABELAS

LEGENDA DAS FIGURAS

1. POR QUE INVESTIGAR GEOMETRIA MOLECULAR? .....	1
1.A. MODELOS PARA PREVER A GEOMETRIA MOLECULAR .....	7
1.B. OBJETIVO .....	11
2. REAVALIAÇÃO DE UM CONHECIDO MODELO PARA GEOMETRIA MOLECULAR	
O EXEMPLO DA ÁGUA .....	13
2.A. MÉTODO .....	15
2.B. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	16
2.C. CONCLUSÃO .....	28
3. UMA ANÁLISE SOBRE A NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR .....	29
3.A. MÉTODO .....	31
3.B. A MOLÉCULA DE $\text{BeH}_2$ .....	32
3.C. A MOLÉCULA DE $\text{H}_2\text{O}$ .....	39
3.D. O EFEITO DO AUMENTO DO NÚMERO DE ELÉTRONS EM UMA MOLÉCULA .....	46
3.E. O EFEITO DA CARGA NUCLEAR .....	57
3.F. OUTRAS CONSIDERAÇÕES .....	64

3.G. ANALOGIAS COM MODELOS QUALITATIVOS.....	68
4.UMA PARTIÇÃO DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO.....	73
4.A. MÉTODO.....	75
4.B. APLICAÇÕES EM SISTEMAS ATÔMICOS.....	83
4.C. APLICAÇÕES EM HIDRETOS DIATÔMICOS.....	89
4.D. APLICAÇÕES EM HIDRETOS TRIATÔMICOS.....	100
4.D.1. OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DE ENERGIA CINÉTICA...	101
4.D.2. OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DE RELAXAÇÃO CINÉTICA.	118
4.D.3. OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DE FUNÇÃO DE TRABALHO.	122
4.D.4. UTILIZAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO.....	128
5.O TEOREMA VIRIAL E O MÉTODO CNDO/2.....	135
5.A. ASPECTOS TEÓRICOS.....	137
5.B. O EFEITO DA ORTOGONALIZAÇÃO E DO ESCALONAMENTO EM CÁ- CULOS CNDO/2 PARA ALGUNS HIDRETOS DIATÔMICOS.....	144
5.C. APLICAÇÃO DO TEOREMA VIRIAL NO CÁLCULO DE ENERGIAS DE IONIZAÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO CNDO/2.....	160
5.D. COMPARAÇÃO ENTRE OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO SEMI-EMPÍ- RICOS COM "AB INITIO".....	168
6.UM NOVO MODELO DE CARGA PONTUAL.....	179
6.A. ASPECTOS TEÓRICOS.....	181

6.B. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	188
6.C. COMPARAÇÕES COM OUTROS MODELOS.....	197
7. CONCLUSÕES.....	202
8. REFERÊNCIAS.....	208
8.A. REFERÊNCIAS GERAIS.....	209
8.B. REFERÊNCIAS DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	212
9. APÊNDICE.....	214
APÊNDICE 1: O PROCESSO DE ESCALONAMENTO E O TEOREMA VIRIAL	215
APÊNDICE 2: MÉTODO DE PARTIÇÃO DE ENERGIA.....	217

## RESUMO

A orientação de trabalho desta tese pode ser resumida em apenas duas palavras:

### GEOMETRIA MOLECULAR

O principal objetivo consiste em analisar a natureza da geometria molecular em alguns hidretos di e triatômicos. Para isto utilizamos métodos de natureza: empírica, semi-empírica e "ab initio". A divisão da tese em seis(6) capítulos foi motivada pela natureza dos métodos empregados e pelos esquemas de análise utilizados. Basicamente empregamos como esquema de análise a partição das populações eletrônicas e das diversas energias existentes em uma molécula considerando a aproximação de Born-Oppenheimer.

As principais conclusões obtidas foram: a) sem hibridização não é possível determinarmos corretamente a geometria molecular e o critério de máximo recobrimento entre os orbitais atômicos não pode ser apontado como o responsável pela tendência da geometria molecular; b) para hidretos triatômicos podemos considerar que a repulsão eletrônica pode ser apontada como a responsável pela geometria molecular e partições desta energia levam-nos a resultados que se assemelham a alguns postulados do modelo da repulsão do par eletrônico da camada da valência("VSEPR"); c) partição da energia de ionização vinculando o teorema virial ao teorema de Koopmans permite obter informações sobre o caráter difuso ou contraído dos orbitais atômicos ou moleculares, sobre efeitos de relaxação na nuvem eletrônica após a ionização e sobre o caráter



ligante, não-ligante ou anti-ligante dos orbitais moleculares. Estas informações complementam os diagramas de correlação de Mulliken e Walsh; d) partições de energia cinética e de atração nuclear através do CNDO/2 são possíveis e qualitativamente os resultados obtidos são semelhantes aos "ab initio" apenas se considerarmos que as funções de base são ortogonais e não empregarmos o método de escalonamento de Löwdin para forçar o teorema virial a ser obedecido; e) energias de ionização e partições desta energia através do vínculo estabelecido entre o teorema virial e o teorema de Koopmans mostraram que os dados ortogonalizados pelo método de Schmidt/Löwdin no CNDO/2 também estão mais próximos dos "ab initio" e f) modelos de carga pontual podem fornecer informações a respeito da natureza da geometria molecular e algumas delas são semelhantes aquelas obtidas por método "ab initio".

## ABSTRACT

Two words may represent the character of this thesis:

### MOLECULAR GEOMETRY

The main objective is to analyse the nature of molecular geometry in some di and triatomic hydrides. Methods of empirical, semi-empirical and "ab initio" nature were employed. The thesis is divided in six(6) chapters due to the nature of the methods employed and the analytical scheme used. Basically, we employ the method of Mulliken population analysis and a method of partitioning energies within the Born-Oppenheimer approximation.

The main conclusions obtained are: a) It is not possible to calculate the correct molecular geometry without hybridization. The maximum overlap criterion can not be considered to be responsible for the determination of the geometry; b) For triatomic hydrides, the electronic repulsion is considered to be responsible for the molecular geometry. The partitioning of this energy produces some results that are in agreement with some rules of the "valence shell electron pair repulsion" (VSEPR) model; c) With a modification of Koopmans theorem by imposition of the virial theorem, the ionization energy can be expressed as a sum of three terms, the orbital kinetic energy term, the kinetic relaxation term and the work term. The first term provides information about diffuseness of the orbital, the second term the relaxation effect of the electronic cloud upon

ionization, and the third term about bonding, non-bonding and anti-bonding character of the molecular orbital. This information complements some aspects of the Mulliken and Walsh correlation diagrams; d) Partition of the kinetic and nuclear attraction energies is possible in the CNDO/2 method and the results obtained are qualitatively similar to those obtained by "ab initio" calculations if basis functions in the CNDO/2 are orthogonalized and the scaling method of Löwdin is not employed to force the obedience of the virial theorem; e) Ionization energies and partitions of these energies obtained by the correction introduced by the virial theorem on the Koopmans theorem shows that the orthogonalized data using the Schmidt/Löwdin method in CNDO/2 are closer to the "ab initio" ones, and f) point charge models may produce information on the nature of molecular geometry, and some information is similar to those obtained by "ab initio" calculations.

## LEGENDA DAS TABELAS

	Pag.
Tabela 1. Energias(em u.a.) calculadas para a molécula de $H_2O$ sem orbitais s sobre o átomo de oxigênio em função do ângulo de ligação(em grau).....	20
Tabela 2. Energias repulsivas relativas e energia total relativa para a molécula de $H_2O$ (dados em u.a.) em função do ângulo de ligação(em grau).....	27
Tabela 3. Geometria de equilíbrio para hidretos triatômicos obtidas através de cálculo "ab initio" com funções de base STO-6G e forçando o teorema virial a ser obedecido.....	33
Tabela 4. Energias de repulsão nuclear (em u.a.) para a molécula de $H_2O$ , otimizando-se os comprimentos de ligação através de cálculo "ab initio" com funções de base STO-6G e 6-31G** em função do ângulo de ligação(em grau).....	42
Tabela 5. Fragmentos de energia de repulsão eletrônica e sub-populações para os hidretos $BH_2^+$ e $BH_2^-$ em um ângulo de ligação de $100^\circ$ e comprimentos de ligação de equilíbrio(dados em u.a.).....	46
Tabela 6. Fragmentos de energia de repulsão eletrônica e sub-populações para os hidretos $NH_2^+$ e $NH_2^-$ em um ângulo de ligação de $100^\circ$ e comprimentos de ligação de equilíbrio(dados em u.a.).....	55
Tabela 7. Sub-populações eletrônicas e fragmentos de energia de repulsão eletrônica da série isoeletrônica, $BH_2^+$ , $CH_2$ e $NH_2^+$ em ângulo de ligação de $100^\circ$ e comprimentos de ligação de equilíbrio(dados em u.a.).....	58
Tabela 8. Potenciais de ionização(em u.a.), termos de relaxação (em u.a.) e parâmetro de escalonamento.....	84
Tabela 9. Potenciais sucessivos de ionização(a)(em u.a.) para o Argônio e Oxigênio e porcentagem de relaxação(%rel.) introduzida pelo teorema virial no teorema de Koopmans.....	90
Tabela 10. Comprimentos de ligação experimentais( $R_{exp}$ ) e de equilíbrio calculados( $R_{eq}$ ) através de método "ab initio" e parâmetros de escalonamento(n). Dados em unidades atômicas.....	92

Tabela 11. Potenciais de ionização em unidades atômicas.....	93
Tabela 12. Energias de relaxação(em u.a.) introduzidas no cátion através do teorema virial sobre o teorema de Koopmans após remoção de um elétron de um orbital molecular(indicado na coluna 2).....	95
Tabela 13. Fragmentos das energias de ionização escalonadas, parâmetro de escalonamento( $n^+$ ) e população de recobrimento(OPOP)(dados em u.a.).....	96
Tabela 14. Energias de ionização(em u.a.) obtidas através do vínculo estabelecido entre o teorema virial e o teorema de Koopmans através de método "ab initio" e CNDO/2 com e sem ortogonalização. Além de coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas.....	161
Tabela 15. Energias de ionização(em u.a.) obtidas através do teorema Koopmans corrigido calculadas através de método "ab initio" e CNDO/2 com e sem ortogonalização. Além de coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas.....	163
Tabela 16. Fragmentos de energia de ionização(em u.a.) dos orbitais moleculares da molécula HF obtido através do método CNDO/2 com e sem ortogonalização e através de método "ab initio".....	164
Tabela 17. Coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas <sup>(a)</sup> calculados para os fragmentos de energia (eq.18) obtidos pelo método CNDO/2 com e sem ortogonalização em relação aos resultados "ab initio" para hidretos diatômicos.....	167
Tabela 18. Comparação dos ângulos de ligação (em grau) de moléculas triatômicas calculados com os métodos PCM/1, PCM/2, PCM/3 com dados experimentais.....	189
Tabela 19. Comparação dos ângulos de ligação (em grau) de moléculas tetratômicas calculados pelo método PCM/1 e PCM/3 com dados experimentais ou determinados por outros métodos teóricos.....	190

## LEGENDA DAS FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Soma das integrais de recobrimento(----) e população de recobrimento total(____) em função do ângulo de ligação para a molécula de $H_2O$ sem orbitais s sobre o oxigênio.	17
Figura 2. Orbitais localizados ocupados para $H_2O$ sem orbitais s sobre o oxigênio.....	22
Figura 3. Duas possibilidades de distribuir três cargas iguais em uma superfície.....	24
Figura 4. Diagrama de energias relativas para $H_2O$ com todos os orbitais atômicos.....	26
Figura 5. Diagrama de energias relativas para $BeH_2$ .....	34
Figura 6. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa ( Vee) e suas componentes em termos de orbitais moleculares para $BeH_2$ .....	36
Figura 7. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa em termos de átomos e ligações do orbital molecular $2a_1$ para $BeH_2$ .....	37
Figura 8. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa em termos de átomos e ligações do orbital molecular $1b_2$ para $BeH_2$ .....	38
Figura 9. Diagrama de energias relativas para $H_2O$ .....	40
Figura 10. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa ( Vee) e suas componentes em termos de orbitais moleculares para $H_2O$ .....	44
Figura 11. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa em termos de átomos e ligações do orbital molecular $3a_1$ para $H_2O$ .....	45
Figura 12. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de átomos e ligações: a) para $BH_2^+$ , b) para $BH_2^-$ e c) para o $BH_2^-$ considerando a soma das sub-populações dos orbitais moleculares ( $1a_1+2a_1+1b_2$ ).....	51
Figura 13. Diagramas de fragmentos de repulsão eletrônica relativos em termos de átomos e ligações: a) para $BH_2^+$ , b) para $BH_2^-$ e c) para o $BH_2^-$ considerando a soma dos fragmentos dos	

orbitais moleculares ( $1a_1+2a_1+1b_2$ ).....	53
Figura 14. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de átomos e ligações: a) para $BH_2^-$ , b) para $CH_2$ e c) para o $NH_2^+$ .....	61
Figura 15. Diagramas de fragmentos de repulsão eletrônica relativos em termos de átomos e ligações: a) para $BH_2^-$ , b) para $CH_2$ e c) para o $NH_2^+$ .....	62
Figura 16. Diagrama de energias relativas para $H_2O_2$ .....	72
Figura 17. Diagrama de porcentagem de relaxação introduzida pelo teorema virial no teorema de Koopmans em função do número atômico.....	87
Figura 18. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares em função do ângulo de ligação para a molécula de $H_2O$ .....	103
Figura 19. Energias cinéticas dos orbitais atômicos 2s e 2p em função do número atômico para funções de base do tipo STO-6G.....	105
Figura 20. Diagramas de partições a) da sub-população eletrônica e b) da energia cinética do orbital molecular $3a_1$ em termos de átomos e ligações para $H_2O$ .....	107
Figura 21. Diagramas de partições a) da sub-população eletrônica e b) da energia cinética do orbital molecular $1b_2$ em termos de átomos e ligações para $H_2O$ .....	109
Figura 22. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares em função do ângulo de ligação para a molécula de $BeH_2$ .....	112
Figura 23. Diagrama de partições da energia cinética do orbital molecular $1b_2$ em termos de átomos e ligações para $BeH_2$ ...	114
Figura 24. Diagramas de partições a) da sub-população eletrônica e b) da energia cinética do orbital molecular $2a_1$ em termos de átomos e ligações para $BeH_2$ .....	115
Figura 25. Diagrama de partição da energia cinética do orbital molecular $3a_1$ em termos de átomos e ligações para $BH_2^-$ .....	117
Figura 26. Diagrama de correlação de relaxação cinética em função do ângulo de ligação para a) $H_2O$ e b) $BeH_2$ .....	120

- Figura 27. Diagrama de função de trabalho em função do ângulo de ligação para a)  $\text{H}_2\text{F}^+$ , b)  $\text{H}_2\text{O}$  e c)  $\text{NH}_2^-$ ..... 123
- Figura 28. Diagrama de correlação da função de trabalho em função do ângulo de ligação para  $\text{CH}_2$ ..... 126
- Figura 29. Diagrama de correlação da função de trabalho em função do ângulo de ligação para  $\text{BeH}_2$ ..... 127
- Figura 30. Diagramas para a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  em função do ângulo de ligação: a) energias de ionização, b) energias cinéticas dos orbitais moleculares, c) relaxação cinética e d) função de trabalho..... 130
- Figura 31. Energias cinéticas dos orbitais atômicos 2s, 2s ortogonalizado em relação ao orbital 1s (2s(ortog.)) e 2p em função do número atômico para funções de base de Slater 142
- Figura 32. Energia total da molécula HF obtida através do CNDO/2 sem escalonamento(E) e com escalonamento( $E_{n1}$  e  $E_{n2}$ ) em função do comprimento de ligação: a) sem ortogonalização, b) com ortogonalização de Schmidt e c) com ortogonalização de Schmidt/Löwdin.  $E_{n2}$  é a energia total escalonada com o parâmetro  $n=-V/2T$ ..... 145
- Figura 33. Energia cinética total relativa da molécula HF obtida através do CNDO/2 sem escalonamento( $\Delta T$ ), com escalonamento( $\Delta T_{n1}$ ) e através de método "ab initio" sem escalonamento( $\Delta T(ab)$ ) e com escalonamento( $T_n(ab)$ ) em função do comprimento de ligação: a) sem ortogonalização, b) com ortogonalização de Schmidt e c) com ortogonalização de Schmidt/Löwdin..... 147
- Figura 34. Energia cinética do orbital molecular  $2\sigma$  da molécula HF obtida através do CNDO/2 sem ortogonalização(CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt(CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin(CNDO/Sch/Löw) e através de método "ab initio": a) sem escalonamento e b) com escalonamento..... 149
- Figura 35. Energia de atração nuclear do orbital molecular  $2\sigma$  do HF obtida através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt(CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin(CNDO/Sch/Löw) e "ab initio": a) sem escalonamento e b) com escalonamento..... 152



- Figura 36. Energia de atração nuclear do orbital molecular  $2\sigma$  do  $\text{CH}^+$  obtida através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) e "ab initio": a) sem escalonamento e b) com escalonamento..... 153
- Figura 37. Parâmetros de escalonamento relativos obtidos através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) e obtido através de método "ab initio" para BH.... 156
- Figura 38. Parâmetros de escalonamento relativos obtidos através do CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw), obtido através de método "ab initio" considerando todos os orbitais ("ab initio") e sem orbitais  $1s$  ("ab initio\*") para BH..... 159
- Figura 39. Diagrama correlacionando a) função de trabalho, b) relaxação cinética e c) energias cinéticas dos orbitais moleculares obtidos através de método "ab initio" com dados obtidos através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) para hidretos diatômicos (Obs: linha reta representa correlação ideal)... 166
- Figura 40. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  obtidos com o: a) CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), b) ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e c) ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw)..... 169
- Figura 41. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares da molécula de  $\text{BeH}_2$  obtidos com o: a) CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e b) ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw)..... 171
- Figura 42. Diagrama de correlação a) de relaxação cinética da molécula  $\text{BeH}_2$  e b) da função de trabalho da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  obtidos com o CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw)..... 174
- Figura 43. Diagrama das componentes de energia cinética relativa em termos de átomos e ligações para o  $\text{BH}_2^+$  obtidas através a) do CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin e b) de método "ab initio"..... 176

- Figura 44. Diagramas das componentes da energia de atração nuclear relativa em termos de orbitais moleculares para  $H_2O$  obtidas através a) do CNDO/2 sem ortogonalização, b) ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin e c) através de método "ab initio"..... 177
- Figura 45. Comparação entre a) modelo de ligação de valência e b) modelo de carga pontual PCM/1 para a molécula de  $H_2O$ ... 182
- Figura 46. Comportamento do parâmetro  $a_{MCP}$  (linha tracejada) e  $a_{MLV}$  (linha contínua) em função do ângulo de ligação..... 184
- Figura 47. Energias potenciais relativas obtidas através do modelo MCP/3 em função do ângulo de ligação para a molécula de  $NH_2$ ..... 193
- Figura 48. Componentes da energia de repulsão eletrônica relativa em função do ângulo de ligação para o  $NH_2$ ..... 194
- Figura 49. Energia potencial relativa e suas componentes obtidas através do modelo MCP/3 para a molécula de  $NF_2$ ..... 196
- Figura 50. Energias potenciais relativas de interação com o par isolado para a molécula  $NF_2$ ..... 198

"...A princípio  
Insensíveis como feras, dei aos homens sentido,  
atribui-lhes mente...  
No início, vendo, pareciam cegos, e ouvindo, não  
escutavam, mas como fantasmas se atropelavam  
Em sonhos, a história perplexa de seus dias  
Confundiam."

ÉSQUILO  
(Prometeu Acorrentado)

Por que  
Investigar  
Geometria  
Molecular  
?

Como seria nossa visão do mundo se pertencêssemos a um universo onde toda matéria se encontrasse no estado gasoso ou líquido? Uma questão um tanto difícil de ser respondida. Provavelmente nossa percepção do universo seria diferente da que possuímos. Talvez nossa intuição de que existe uma ordem na natureza fosse consideravelmente difícil de ser visualizada. E os homens apreciam profundamente a idéia da existência dessa ordem.

Uma das maiores fontes que nos traz essa idéia de ordem esta na geometria. E nossa informação a respeito dela provém do contacto com um universo onde nos deparamos frequentemente com sólidos, isto é, com imagens organizadas que preservam certas características por um certo período de tempo apresentando planos, retas, curvas e outras formas que dificilmente seriam percebidas no estado líquido e muito menos no estado gasoso.

A crença na ordem, e conseqüentemente da geometria na natureza, nos faz inferir que talvez no mundo microscópico a matéria seja organizada por componentes com formas geométricas definidas. Demócrito e Platão, na Grécia Antiga, acreditavam na idéia de uma ordem interna na matéria. Eles construíram modelos atômicos que permitiam dizer que uma substância apresentaria determinadas propriedades, porque as partículas que a constituíam possuíam formas geométricas específicas. E nas palavras de Lucrecio, discípulo de Demócrito:

"...vês, portanto, facilmente que os corpos que podem impressionar agradavelmente o gosto se compõem de elementos lisos e redondos; os que aparecem como ásperos e amargos tem uma contextura de elementos em gancho..."(Rerum Natura)

Este é um exemplo muito claro da tentativa do raciocínio humano tentar inferir uma ordem através da geometria e também associar propriedades da matéria a forma das partículas. Uma consequência imediata deste tipo de raciocínio é que ele sugere a possibilidade de podermos prever as propriedades de qualquer coisa, se existirem informações sobre a geometria das partículas que a constituem.

Mas, tanto o modelo de Demócrito, quanto o de Platão são frutos da observação da natureza e da imaginação. Logo, não são dignos de crédito, pois poderíamos muito bem explicar a natureza da matéria acreditando que a mesma apresentasse outras características. O que faltou a Demócrito e a Platão foi o estabelecimento de um critério que demonstrasse a possibilidade da "existência" dos seus modelos.

Com a crença no novo método científico de que todos(ou quase todos) os efeitos na natureza seriam passivos de demonstração experimental, o conhecimento humano ganhou um novo impulso e um critério bastante rigoroso para selecionar suas teorias.

O ressurgimento das idéias de Demócrito, sob a luz do novo método científico, através do trabalho, "A New System of Chemical Philosophy", escrito por Dalton e publicado em 1808, mostrou aos químicos um caminho bastante prático para a interpretação de seus experimentos. Com as descobertas das radiações e dos elétrons, por volta do final do século XIX, a idéia da existência dos átomos começou a tomar consistência. Seguiu-se o famoso experimento de Rutherford; a hipótese da quantização da energia pela teoria da radiação do corpo negro de Planck; a justificação desta última pelo efeito fotoelétrico e o espalhamento Compton; o princípio da dualidade onda-partícula de De Broglie, justificado experimentalmente por difração de elétrons e alguns outros fatos experimentais que foram solucionados pela admissão de que havia uma descontinuidade na matéria e na energia. O resultado de todos esses dados culminaram com a criação da teoria de Schrödinger, em 1927 e de Heisenberg quase que simultaneamente.

Além da criação do modelo atômico, introduziu-se o conceito de moléculas, que podem ser definidas como agrupamentos específicos e limitados de átomos. A característica mais importante é que cada molécula comporta-se como uma unidade independente da outra, isto é, ela preserva propriedades do sistema macroscópico.

Duas perguntas surgem naturalmente quando pensamos em moléculas. A primeira diz respeito às forças que mantêm unidos os átomos, ou seja, por que as moléculas apresentam composição atômica constante? A segunda diz respeito à necessidade de saber se

a distribuição dos átomos na molécula é um fator relevante, ou em outras palavras, se a geometria molecular realmente representa um papel importante nas propriedades dos sistemas macroscópicos?

Através de uma série de experimentos, entre eles o de Rutherford, ponderou-se que a natureza dos átomos é elétrica, sendo estes constituídos por partículas com carga positiva, negativa e partículas sem carga. Logo, as forças de interação deveriam ser de natureza elétrica, o que responderia muito superficialmente a primeira pergunta.

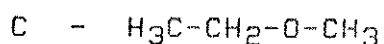
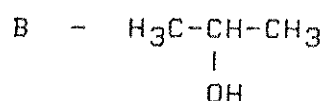
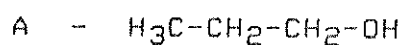
Para responder a segunda podemos utilizar alguns dados experimentais. Vamos supor que temos três compostos, A, B e C, que apresentam as seguintes propriedades:

	Ponto de Fusão(°C)	Ponto de Ebulição(°C)
A	-126,0	97,0
B	- 86,0	82,5
C	-	10,8

Estes dados sugerem que os três compostos são diferentes. Se fizermos então uma análise elementar de A, B e C constataremos que as moléculas dos três compostos apresentam a mesma composição: 3 átomos de carbono, 8 átomos de hidrogênio e 1 átomo de oxigênio.



Com a informação de que os três compostos são constituídos pelos mesmos tipos e números de átomos e que suas propriedades são consideravelmente diferentes, podemos concluir que o fator responsável por essa diferença de propriedades provém dos diferentes arranjos geométricos dos átomos nas três moléculas. E é exatamente isto o que se observa: A e B são compostos caracterizados atualmente como dois álcoois e C corresponde a um éter. Sua distribuição grosseira poder ser dada por:



Como podemos ver a noção geométrica do universo nos ajuda hoje, de uma forma objetiva, a diferenciar substâncias semelhantes com propriedades diferentes. Este efeito pode ser melhor avaliado se estudarmos o desenvolvimento histórico da química dos compostos de coordenação, os mecanismos de reações orgânicas e inorgânicas, a química dos produtos farmacológicos e uma série de outros exemplos que poderiam ser mencionados. O sonho de Demócrito e Platão começa a ser concretizado.

Mas, será importante conhecermos apenas a geometria de uma molécula? É evidente que não. A geometria molecular representa um efeito e não uma causa. Assim, conhecer a natureza da geome-

tria molecular significa conhecer a sua distribuição eletrônica. Conhecer esta última implica em ter acesso ao delicado balanceamento de energias nesse sistema. E o conhecimento tanto da distribuição eletrônica, quanto do balanceamento de energias que a determina, permitem a previsão de propriedades moleculares e consequentemente do possível comportamento físico e químico das substâncias num universo macroscópico.

#### 1.A. MODELOS PARA PREVER A GEOMETRIA MOLECULAR

Dos modelos utilizados para prever a geometria molecular, dois dos mais populares são: o modelo da Repulsão do Par Eletrônico da Camada de Valência ("Valence Shell Electron Pair Repulsion" - VSEPR) [1] e o modelo de Mulliken [2] e Walsh [3].

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

1. Pares de elétrons não-ligantes (ou pares isolados) são maiores e ocupam maior superfície de um átomo do que pares de elétrons ligantes (ou pares ligantes).

2. O "tamanho" de um par de elétrons ligantes, isto é, o espaço que este ocupa na superfície de um átomo, diminui com o aumento da eletronegatividade do ligante.

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

Os outros postulados são consequência destes três e procuram estabelecer uma ordem nas energias de repulsão entre os pares eletrônicos: par isolado - par isolado > par isolado - par ligado > par ligado - par ligado.

Quantitativamente, entretanto, o modelo não recebeu a atenção devida e continua a ser enunciado e utilizado com suas características originais. Poucos trabalhos utilizando cálculos "ab initio" têm procurado analisá-lo rigorosamente. As informações quantitativas obtidas através da observação de propriedades de orbitais localizados[4] concluíram que alguns aspectos relacionados com a idéia de tamanho dos orbitais concordam com as regras citadas acima.

O modelo de Mulliken e Walsh, por sua vez, seguiu um caminho diferente. Apoiado pela Teoria do Orbital Molecular e utilizando conceitos da teoria de grupo, algumas informações mecânico-quânticas e uma série de dados experimentais, Walsh generalizou o trabalho de Mulliken para diversos tipos de moléculas, construindo diagramas que correlacionavam o que se chamou de energias de ligação orbital ("binding energies") versus ângulos de ligação.

A tendência a um determinado arranjo geométrico foi considerada através do comportamento do orbital molecular mais alto ocupado ("highest occupied molecular orbital" - HOMO), ou melhor, a molécula assumiria a geometria que levasse a energia orbital HOMO a um mínimo. A tendência a este mínimo poderia ser explicada pelo que Walsh chamou de tendência ao máximo recobrimento dos orbitais atômicos.

Um dos grandes problemas surgidos com os diagramas de Walsh resumiu-se na dúvida de qual entidade matemática seria conveniente para representar as "energias de ligação dos orbitais moleculares". Ao contrário do modelo VSEPR, muitas tentativas foram feitas nesse sentido e vários métodos foram sugeridos[5-13]. Entretanto, quase todos desconsideraram dois aspectos:

1. Não incluíram o efeito das repulsões nucleares nos orbitais moleculares e

2. Não possibilitaram uma partição exata da energia total em termos das energias dos orbitais moleculares.

A rápida retrospectiva destes dois modelos levanta uma série de dúvidas que devem ser convenientemente avaliadas quantitativamente para esclarecermos alguns pontos sobre a natureza da geometria molecular, por exemplo: a energia de repulsão eletrônica determina a tendência geométrica das moléculas, no que diz respeito a deformações angulares? Será o papel dos pares isolados significativo para a geometria molecular? Será o orbital molecular ocupado mais externo (HOMO) o responsável pela geometria molecular? Qual critério deverá determinar a geometria molecular: o máximo recobrimento entre os orbitais atômicos ou a mínima repulsão eletrônica entre os pares de elétrons? Serão estes critérios equivalentes, ou seja, será o modelo VSEPR equivalente ao de Walsh?, etc.

## 1. B. OBJETIVO

Em função das considerações tecidas acima, estabelecemos como objetivo principal desta tese, investigar aspectos da natureza da geometria de hidretos di- e triatômicos do tipo  $AH^q$  e  $AH_2^q$ , onde  $A=Be, B, C, N, O$  e  $F$  e  $q=0, \pm 1$ .

Este estudo será efetuado em três níveis de cálculos: "ab initio", semi-empírico e empírico. Para os métodos "ab initio" e semi-empírico, utilizaremos a teoria de orbitais moleculares (orbitais delocalizados) através do método de Hartree-Fock-Roothaan. As técnicas empregadas para investigar a natureza da geometria molecular serão: a análise de elementos de partição de energias e análise populacional.

Na primeira parte reavaliaremos através do exemplo da molécula de  $H_2O$ , utilizando cálculos "ab initio", a validade de um conhecido modelo para explicar a geometria molecular através do critério de máximo recobrimento dos orbitais atômicos.

Na segunda parte expandiremos o raciocínio desenvolvido anteriormente para analisar a natureza das deformações angulares de hidretos triatômicos, forçando o teorema virial a ser obedecido e efetuando partições de energias mais detalhadas.

O teorema de Koopmans é comumente invocado para justificar o uso de energias dos orbitais moleculares canônicos na construção de diagramas de Walsh. Assim, na terceira parte deste trabalho investigaremos a influência e conseqüências do vínculo a ser estabelecido entre o teorema virial, através do processo de escalonamento, e o teorema de Koopmans, ou seja, a influência do processo de escalonamento sobre as energias de ionização em sistemas atômicos e em hidretos, di- e triatômicos utilizando cálculos "ab initio".

Na quarta parte avaliaremos a viabilidade de efetuarmos partições de energias cinética e potencial de atração nuclear em um método semi-empírico: o CNDO/2, e através de partições mais detalhadas destas duas grandezas verificar a possibilidade de forçarmos o teorema virial a ser obedecido.

Na quinta parte avaliaremos a possibilidade de utilização de um modelo empírico para prevermos a geometria de moléculas tri- e tetratômicas na análise da natureza das deformações angulares através de partições de energia.

**Avaliação  
de  
um  
Conhecido  
Modelo  
para  
Geometria Molecular.  
O Exemplo da Água.**



Antes de se introduzir o conceito de hibridização, encontramos em livros-texto de química[14-16] uma tentativa de explicar a geometria molecular através do caráter direcional dos orbitais p. A molécula de  $H_2O$ , frequentemente tomada como exemplo, tem sua geometria grosseiramente explicada através da mistura de dois orbitais 2p do átomo de oxigênio com um orbital 1s em cada átomo de hidrogênio. Se assumirmos que o átomo de oxigênio está em seu estado fundamental, sua configuração eletrônica é representada como  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ . Os elétrons desemparelhados nos orbitais  $p_y$  e  $p_z$  são utilizados para formar duas ligações químicas com os elétrons desemparelhados dos orbitais 1s dos átomos de hidrogênio. O máximo recobrimento entre os orbitais atômicos do oxigênio e dos hidrogênios se dá quando o ângulo de ligação é  $90^\circ$ . Uma vez que os átomos de hidrogênio repelem-se mutuamente, podemos considerar que o ângulo de ligação deve ser ligeiramente maior do que  $90^\circ$ .

McWeeny[17] procurou justificar esta hipótese através da aplicação da teoria de orbitais moleculares qualitativamente. A estabilidade angular da molécula de  $H_2O$  a  $90^\circ$  foi conseguida efetuando-se uma série de aproximações no modelo matemático, tais como: desprezar todas as integrais de recobrimento; todos os efeitos de interação eletrônica e a repulsão nuclear. Estas hipóteses não sofreram avaliação quantitativa. Nosso objetivo neste trabalho consiste em investigar a validade deste modelo através de cálculos mecânico-quânticos rigorosos.

## 2.A. MÉTODO

O quadro qualitativo descrito acima está associado a utilização de orbitais moleculares localizados. Embora seja desejável a utilização destes orbitais para a análise quantitativa do modelo, eles não são necessários. Podemos analisá-lo através de cálculos utilizando orbitais moleculares não-localizados. Os dois tipos de orbitais são matematicamente equivalentes[17] e todas as propriedades globais moleculares, tais como, densidade de carga, energia total, energia cinética total, etc. são independentes do tipo de orbitais moleculares, localizados ou não-localizados, que estamos utilizando. Sendo assim, realizamos este estudo utilizando cálculos "ab initio" através do método Hartree-Fock-Roothaan com funções de base STO-6G[18] para a molécula de  $H_2O$ .

A molécula de  $H_2O$  está orientada com o átomo de oxigênio no centro do sistema de coordenadas e os dois átomos de hidrogênio equidistantes do átomo de oxigênio, localizados no plano y-z formando um ângulo  $\theta$  entre as ligações. O comprimento de ligação foi fixado no valor experimental 1,809u.a.

Utilizamos para os cálculos dois conjuntos de funções de base. O primeiro considerando apenas os orbitais ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) sobre o átomo de oxigênio e um orbital 1s em cada átomo de hidrogênio. Os elétrons dos orbitais do tipo s do oxigênio foram con-

siderados como cargas pontuais, ou seja, estes orbitais foram excluídos do cálculo e a carga nuclear efetiva do átomo de oxigênio tornou-se sua carga nuclear menos o número de elétrons existentes nos orbitais 1s e 2s. No segundo conjunto de orbitais atômicos incluímos os orbitais 1s e 2s sobre o oxigênio.

## 2.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ângulo de equilíbrio obtido para a molécula de  $H_2O$  utilizando apenas orbitais p sobre o oxigênio foi de  $180^\circ$ . Este resultado está frontamente contra o previsto pelo antigo modelo. Para compreendermos as possíveis causas desse resultado, efetuamos dois tipos de análise: 1. avaliar a região de máximo recobrimento e 2. partição da energia total.

Para avaliarmos a região de máximo recobrimento efetuamos a soma das integrais de recobrimento entre os orbitais p do oxigênio e 1s dos hidrogênios. Na fig.1 observamos que esta soma é máxima quando o ângulo de ligação é  $90^\circ$ . Entretanto, a simples soma das integrais de recobrimento não é um critério razoável para avaliar a população eletrônica nas ligações. Os orbitais moleculares são obtidos através da mistura de orbitais atômicos. A participação destes orbitais atômicos nos orbitais moleculares é obtida variacionalmente através dos coeficientes de mistura dos orbitais atômicos. Assim, empregamos também nesta seção o método de

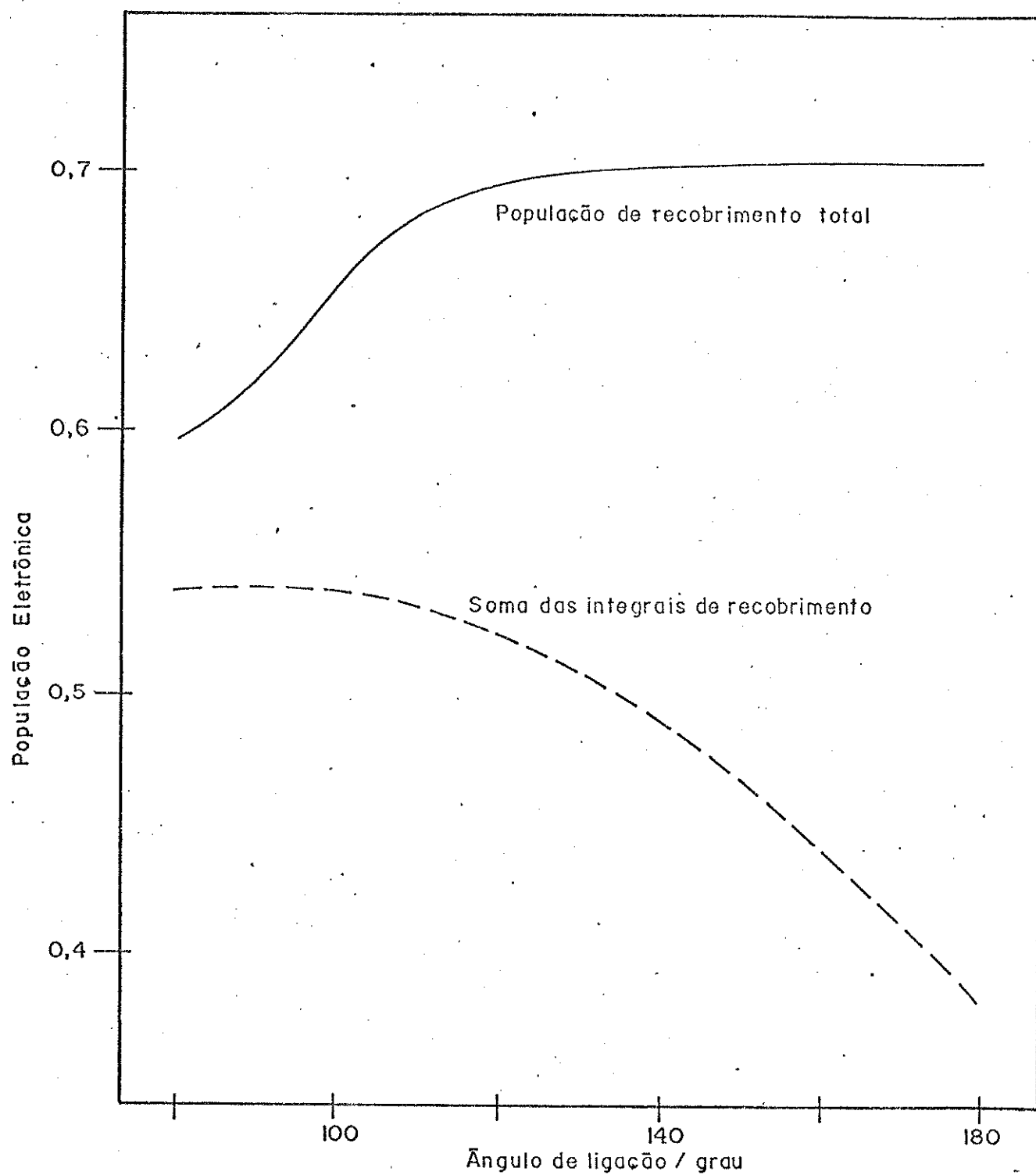


Figura 1. Soma das integrais de recobrimento(----) e população de recobrimento total(\_\_\_\_) em função do ângulo de ligação para a molécula de  $H_2O$  sem orbitais s sobre o oxigênio.

análise populacional de Mulliken[19]. Na fig.1 podemos ver que a população de recobrimento total (linha contínua) apresenta máximo a  $180^\circ$ , contrário à soma das integrais de recobrimento (linha tracejada) que apresenta máximo a  $90^\circ$ . Desta forma, embora a geometria de equilíbrio calculada rigorosamente seja diferente da prevista pelo antigo modelo, poderíamos inferir erroneamente, como veremos abaixo, que o princípio de máximo recobrimento pode ser considerado o fator determinante da geometria molecular.

A outra análise efetuada foi através da partição elementar da energia total. Considerando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, o mínimo absoluto de uma curva de potencial corresponde à geometria de equilíbrio de um sistema molecular qualquer. Para avaliarmos os efeitos energéticos que levam uma molécula a adquirir essa geometria podemos efetuar a partição elementar da energia total (E), de acordo com a expressão:

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (1)$$

onde T representa a energia cinética total e  $V_{ne}$ ,  $V_{ee}$  e  $V_{nn}$  as energias potenciais totais de atração nuclear, repulsão eletrônica e repulsão nuclear, respectivamente. Destas componentes, as responsáveis pela tendência ao mínimo de E serão aquelas que apresentarem o mesmo comportamento qualitativo, ou seja, se E apresenta mínimo a  $180^\circ$  as componentes da eq.1 que apresentarem tendência ao mínimo nesse ângulo poderão ser apontadas como as responsáveis pela tendência qualitativa de E. Nos resultados

apresentados na tabela 1 vemos que se aumentarmos o ângulo de ligação, diminuimos todos os efeitos de repulsão (energias positivas) e de atração (energia negativa). O resultado global observado é que, quando o ângulo de ligação aumenta, a soma das energias repulsivas ( $T+V_{nn}+V_{ee}$ ) diminui mais significativamente do que a energia de atração ( $V_{ne}$ ). Em outras palavras, isto quer dizer que o comportamento qualitativo das energias repulsivas é paralelo ao da energia total, enquanto que a energia atrativa possui tendência oposta, ou seja, quando o ângulo de ligação aumenta, a energia total tende ao valor mínimo, da mesma maneira que as energias repulsivas, enquanto que a energia atrativa tende ao valor máximo.

O modelo VSEPR considera que a geometria de um sistema molecular é determinada pela minimização da repulsão eletrônica entre os elétrons das ligações químicas e dos pares isolados existentes nos átomos que possuam mais de uma ligação, ou seja, aqueles ligados a mais de um átomo. Assim, uma molécula que possua duas ligações químicas e nenhum par isolado sobre o átomo central tenderá a adquirir a geometria linear, pois nessa geometria a repulsão entre os elétrons das ligações é mínima. Em uma molécula que possua duas ligações e um par isolado sobre o átomo central observamos um ângulo menor do que  $180^\circ$ , pois nessa geometria a repulsão entre os três pares de elétrons será mínima.

Analisando-se os resultados da tabela 1 verificamos que a energia de atração apresenta uma tendência qualitativa oposta ao

Tabela 1. Energias(em u.a.) calculadas para a molécula de  $H_2O$  sem orbitais s sobre o átomo de oxigênio em função do ângulo de ligação(em grau).

Ang. de Ligação	$V_{ne}(a)$	$V_{ee}(b)$	$V_{nn}(c)$	$T(d)$	$(V_{ee}+V_{nn}+T)(e)$
180°	-26,599	7,710	4,699	8,499	20,908
140°	-26,677	7,773	4,717	8,529	21,019
100°	-26,996	7,989	4,784	8,688	21,459
80°	-27,341	8,174	4,853	8,898	21,925

(a) Energia potencial de atração nuclear.

(b) Energia potencial de repulsão eletrônica.

(c) Energia potencial de repulsão nuclear.

(d) Energia cinética

(e) Energia repulsiva

da energia total. A tendência qualitativa ao mínimo de  $E$  deve-se à predominância das energias repulsivas sobre a atrativa. Com o intuito de preservarmos os aspectos qualitativos do modelo VSEPR consideramos que  $T$  e  $V_{nn}$  cancelam parte do efeito atrativo, assim, podemos dizer que a tendência ao mínimo de  $E$  deve-se à minimização da energia de repulsão eletrônica,  $V_{ee}$ . Portanto, podemos sugerir que a geometria da  $H_2O$  através deste modelo é linear, pois nessa geometria as repulsões eletrônicas são mínimas (ver tabela 1).

Os resultados calculados mostram-nos que a minimização da energia de repulsão eletrônica pode ser considerada como o fator determinante da geometria obtida. Entretanto, foram utilizados nos cálculos os três orbitais  $2p$  do oxigênio e os orbitais  $1s$  dos hidrogênios, o que totaliza um total de três pares de elétrons, que foram distribuídos em três orbitais moleculares. Se utilizarmos qualitativamente o quadro físico dos orbitais localizados, podemos dizer que um par de elétrons formará um par isolado (fig. 2). Desta forma, a geometria esperada, em princípio, não seria a linear, mas sim aquela que minimizasse a repulsão eletrônica entre os três pares de elétrons, ou seja, um ângulo de ligação menor do que  $180^\circ$ . A solução deste problema pode ser visualizada através da fig. 2. Como não se considerou a participação dos orbitais do tipo  $s$  sobre o oxigênio, o par isolado estará localizado sobre o orbital  $2p_x$  do oxigênio. Por estar perpendicular ao plano da molécula, o orbital  $2p_x$  não sofre mistura com nenhum dos outros orbitais atômicos quando mudamos o ângulo de ligação, ou se-



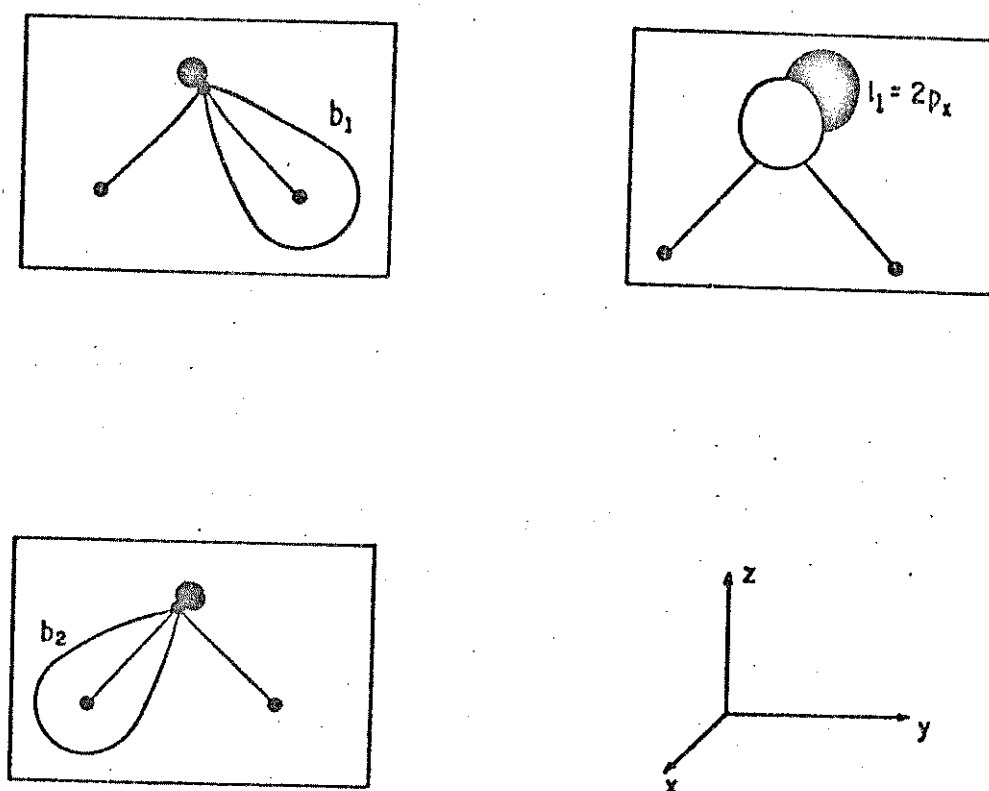


Figura 2. Orbitais localizados ocupados para  $\text{H}_2\text{O}$  sem orbitais  $s$  sobre o oxigênio.

ja, o centro de carga deste orbital permanecerá sempre sobre o oxigênio, independente do ângulo de ligação. Desta maneira, a mínima repulsão entre os pares de elétrons será determinada pela maior distância dos elétrons de ligação, uma vez que a distância entre o par isolado e os elétrons de ligação pode ser considerada como independente do ângulo de ligação.

Pictoricamente, podemos representar esta situação como sendo idêntica à de três cargas distribuídas em uma circunferência. Na fig.3.a temos duas cargas localizadas sobre a circunferência e uma carga sobre o centro. A carga central estará sempre equidistante das cargas na circunferência, logo a máxima distância entre elas será determinada pelas cargas externas. A fig.3.b mostra-nos que a maior distância, ou seja, a menor repulsão entre as cargas sobre a circunferência será em um ângulo menor do que  $180^\circ$ . A situação apresentada através dos cálculos "ab initio" acima corresponde à demonstrada pela fig.3.a. A outra figura corresponde à situação em que consideramos a inclusão de orbitais s sobre o oxigênio, ou seja, admitimos o efeito de hibridização. A inclusão do efeito de hibridização deslocará o centro de carga de cada orbital híbrido de cima do átomo central. Estas informações sugerem que na construção de modelos para prever a geometria molecular, não basta apenas considerarmos efetivamente a presença dos pares isolados, ou não-ligantes, como sugere o modelo VSEPR, mas devemos ter a preocupação de considerar que o centro de carga dos pares isolados não deve permanecer fixo sobre o átomo central. Este aspecto justifica o fato de alguns métodos simples utilizados pa-

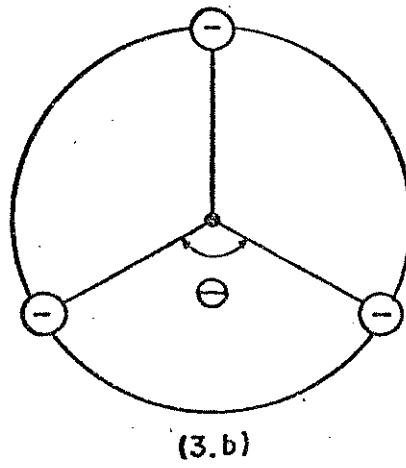
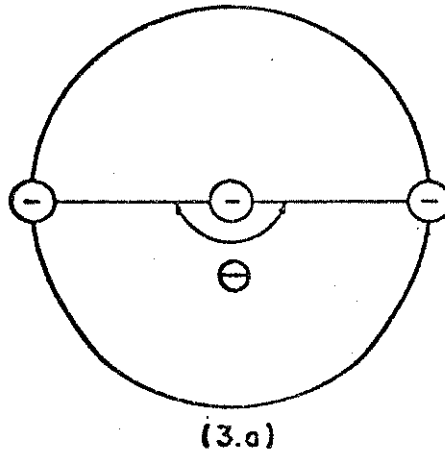


Figura 3. Duas possibilidades de distribuir três cargas iguais em uma superfície.

ra determinar ângulos de ligação quantitativamente, funcionarem tão bem, como constataremos no Capítulo 6.

Para efeito de comparação efetuamos cálculos para a molécula de  $H_2O$  com todos os orbitais atômicos sobre o oxigênio. O ângulo de ligação de equilíbrio calculado foi de  $100,3^\circ$ , consideravelmente próximo ao valor experimental de  $104,5^\circ$ . A diferença entre os dois resultados deve-se, entre outras coisas à qualidade das funções utilizadas para representar os orbitais atômicos. A primeira análise, a de população de recobrimento total, revelou-nos que, independente de incluirmos todos os orbitais atômicos sobre o oxigênio, esta continua sendo máxima quando o ângulo de ligação é de  $180^\circ$ . As populações de recobrimento são comumente associadas a uma medida da força da ligação química. Este resultado mostra-nos que uma molécula não procura a geometria de equilíbrio com a finalidade de aumentar a força de suas ligações. A análise de partição da energia total da molécula  $H_2O$  (fig.4) revela-nos que a tendência ao mínimo de energia total deve-se principalmente à diminuição das energia repulsivas. A energia atrativa tende a um máximo exatamente quando a energia total tende a um mínimo. Da mesma forma, como analisado para os resultados sem orbitais s sobre o oxigênio, se desejarmos preservar as características do modelo VSEPR podemos considerar que a energia de repulsão eletrônica pode ser apontada como a energia que determina a tendência ao mínimo da energia total (tabela 2).

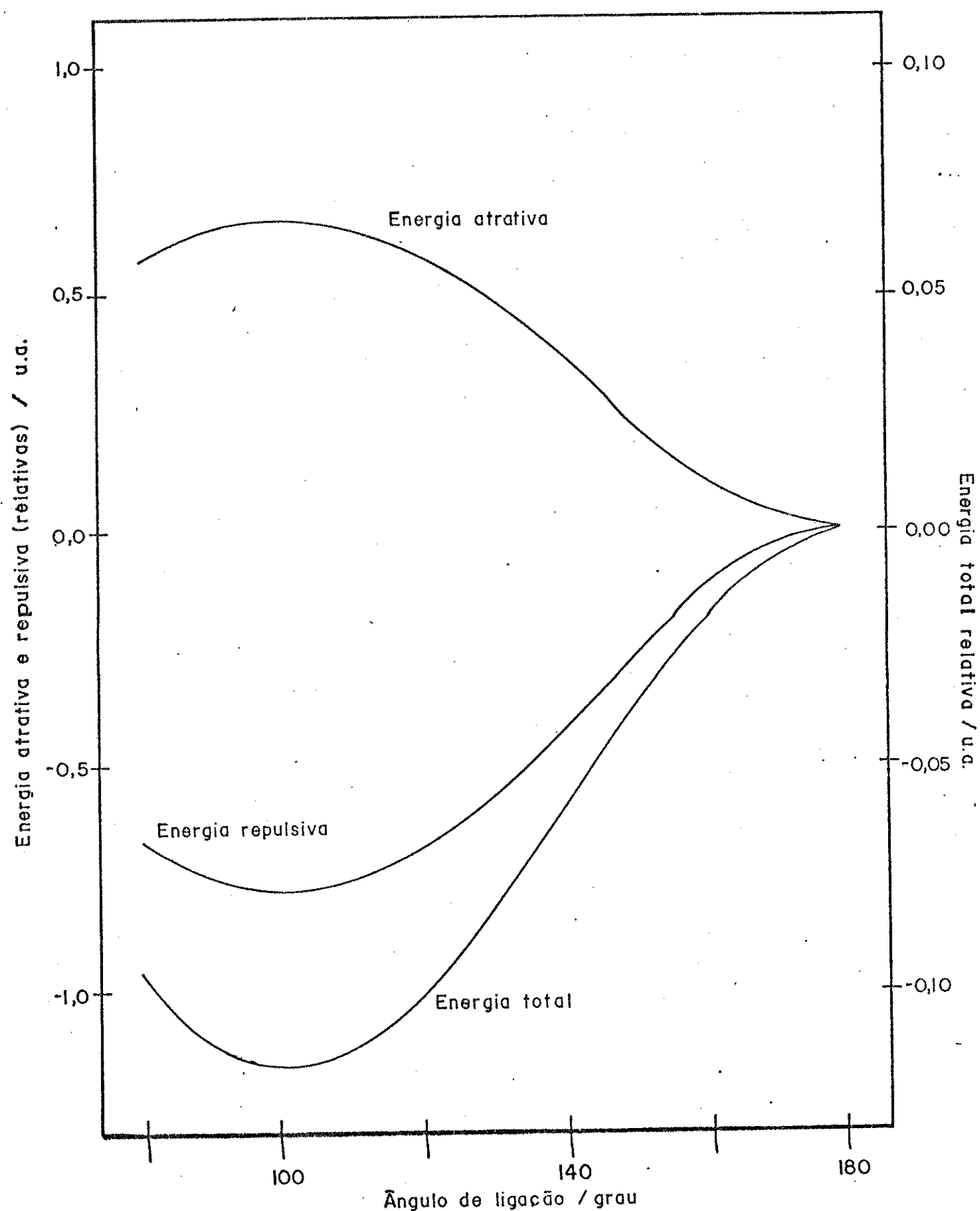


Figura 4. Diagrama de energias relativas para  $H_2O$  com todos os orbitais atômicos.

Tabela 2. Energias repulsivas relativas e energia total relativa para a molécula de  $H_2O$  (dados em u.a.) em função do ângulo de ligação (em grau) considerando todos os orbitais atômicos.

Ang. de Ligação	$\Delta T^{(a)}$	$\Delta V_{nn}^{(b)}$	$\Delta V_{ee}^{(c)}$	$\Delta E_{total}$
$180^\circ$	-	-	-	-
$160^\circ$	0,00600	0,00426	-0,15030	-0,01934
$140^\circ$	-0,00756	0,01774	-0,45167	-0,06216
$120^\circ$	-0,03252	0,04276	-0,70163	-0,10107
$100^\circ$	-0,02216	0,08442	-0,84560	-0,11669
$80^\circ$	0,05931	0,15361	-0,88248	-0,09519

(a) Energia cinética.

(b) Energia potencial de repulsão nuclear.

(c) Energia potencial de repulsão eletrônica.

Obs: Energias relativas =  $E_X(\theta) - E_X(180^\circ) = \Delta E_X$ .

## 2.C. CONCLUSÃO

Através das análises efetuadas podemos concluir que o caráter direcional dos orbitais p, e conseqüentemente o critério de máximo recobrimento entre os orbitais atômicos, não pode ser apontado como o fator responsável pela geometria molecular.

Para a molécula de  $H_2O$  verificamos que a tendência de mínimo da energia total deve-se à predominância das energias repulsivas sobre a atrativa. Podemos sugerir que, neste caso, a energia da geometria de equilíbrio na molécula de  $H_2O$  nos dois tipos de cálculos efetuados, considerando-se apenas orbitais p ou considerando-se todos os orbitais atômicos sobre o oxigênio e procurando preservar as características do modelo VSEPR, apontam a energia de repulsão eletrônica como a responsável por essa tendência. Este fato não pode ser generalizado. Existem casos onde a energia atrativa determina a geometria de equilíbrio[20].

Os cálculos efetuados com todos os orbitais atômicos sobre o átomo de oxigênio fornecem a geometria correta. Estes cálculos incluem os efeitos de hibridização. Desta forma, concluimos que sem considerarmos os efeitos de hibridização não é possível obtermos a geometria molecular correta.

Uma  
Análise  
da  
Natureza  
da  
Geometria  
Molecular.



A análise extremamente simplificada apresentada no capítulo anterior sugere que façamos um estudo mais profundo da natureza da geometria molecular. Para isto poderemos utilizar partições de energia e de populações eletrônicas.

Se considerarmos a eq.1 e o raciocínio apresentado anteriormente poderemos, antes de efetuar qualquer análise mais complexa e utilizando algum conhecimento prévio sobre o comportamento energético em função da geometria molecular, sugerir a participação de certas componentes da eq.1. Através do teorema virial (Apêndice 1) sabemos que  $E = -T$ , se os comprimentos de ligação forem os de equilíbrio em um sistema molecular qualquer. Logo, quando  $E$  é mínima,  $T$  será máxima. Considera-se que  $V_{nn}$  é mínima sempre que os núcleos estiverem o mais afastado possível uns dos outros, e a geometria de equilíbrio nem sempre corresponde a esta situação. Podemos concluir antecipadamente que o mínimo de  $E$  deve ocorrer devido à minimização de  $V_{ne}$  e/ou  $V_{ee}$ .

A observação do sinal da energia total mostra-nos, em qualquer cálculo mecânico-quântico, que a mesma é sempre menor do que zero. Das quatro componentes de energia da eq.1, a única que possui magnitude negativa é  $V_{ne}$ . Desta forma, poderíamos inferir erroneamente que  $V_{ne}$  poderia ser a componente de energia que determina a geometria molecular. O fato de existir uma predominância quantitativa, não significa que qualitativamente  $V_{ne}$  tenha um comportamento paralelo a  $E$ , ou que determine a tendência ao mínimo desta.

Através destas considerações, nesta etapa da tese procuraremos avaliar mais profundamente a natureza das deformações angulares de hidretos triatômicos do tipo  $AH_2^q$ , onde A são elementos do 2º período da tabela periódica e  $q = 0$  e  $\pm 1$ . Este estudo será efetuado utilizando partições da energia total, de suas componentes e das populações eletrônicas forçando o teorema virial a ser obedecido.

### 3.A. MÉTODO

Mais importante do que o valor absoluto da energia total e de suas componentes é a tendência dessas energias em função do ângulo de ligação. Assim, uma vez que estamos interessados na natureza das deformações angulares, todas as energias serão medidas em relação a geometria linear, ou seja,  $\Delta X = X(0) - X(180^\circ)$ , onde X pode ser E, T, Vee, Vnn, Vne ou N (esta última grandeza representa a população eletrônica). Efetuaremos ainda partições mais detalhadas dessas energias e populações eletrônicas em termos de componentes atômicas e de ligações. Embora encontremos na literatura métodos elaborados de partições[21] empregaremos aquele apresentado no Apêndice 2. As componentes atômicas e de ligação das partições de energias serão também denominadas de fragmentos de energia. Diagramas com a medida relativa também serão utilizados para sub-populações eletrônicas e fragmentos de ener-

gias.

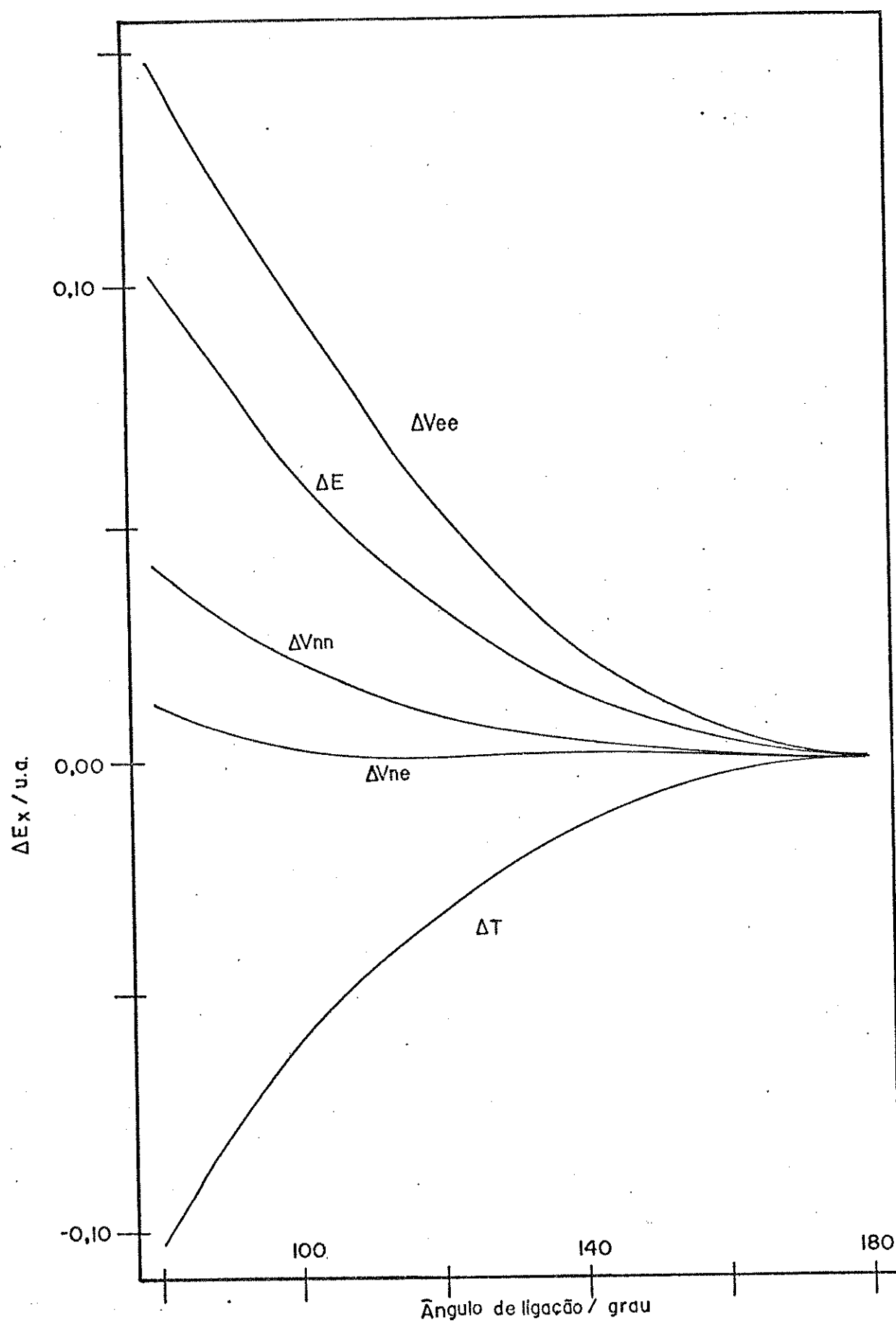
Os cálculos efetuados nesta etapa são do tipo "ab initio" com funções de base STO-6G[18] e parâmetros de Slater[22]. Para o hidrogênio utilizamos o valor 1,20 para o parâmetro de Slater. Os comprimentos de ligação foram otimizados para cada ângulo de ligação. Procuramos forçar o teorema virial a ser obedecido empregando o método de escalonamento ("scaling") discutido no Apêndice 1, uma vez que utilizamos funções de onda aproximadas.

### 3.B. A MOLÉCULA DE BeH<sub>2</sub>

A tabela 3 mostra-nos a geometria de equilíbrio dos hidretos estudados. Desses hidretos, aqueles com 6 elétrons são os mais simples. O BeH<sub>2</sub>, por exemplo, possui 6 elétrons distribuídos nos orbitais moleculares (1a<sub>1</sub>, 2a<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub>). A fig.5 mostra-nos o diagrama de energias relativas desta molécula. O comportamento qualitativo de  $\Delta E$  mostra-nos, pelo mínimo a 180°, que esta molécula é linear. Das quatro componentes da energia total, percebemos que as três de energia potencial apresentam tendência ao mínimo a 180°. A componente mais significativa é a  $\Delta V_{ee}$  e a menos significativa  $\Delta V_{ne}$ . Se desprezarmos  $\Delta V_{nn}$  e  $\Delta V_{ne}$  perceberemos que a soma ( $\Delta V_{ee} + \Delta T$ ) apresentará mínimo a 180°, que é determinado pela maior contribuição de  $\Delta V_{ee}$ . Caso desprezemos  $\Delta V_{ee}$ , a molécula apresentará

Tabela 3. Geometria de equilíbrio para hidretos triatômicos obtidas através de cálculo "ab initio" com funções de base STO-6G e forçando o teorema virial a ser obedecido.

nº de elétrons	hidreto	$\theta(\text{calc.})$ (grau)	$R_{eq}(\text{calc.})$ (u.a.)	$\theta(\text{exp.})$ (grau)	$R_{eq}(\text{exp})$ (u.a.)	Ref.
10	$\text{H}_2\text{F}^+$	110,9	1,83	118,1	1,74	[E1]
	$\text{H}_2\text{O}$	99,6	1,88	104,5	1,85	[E2]
	$\text{NH}_2^-$	94,9	2,09	104,0	2,01	[E1,E2]
8	$\text{NH}_2^+$	108,1	2,09	115,0	1,96	[E3,E4]
	$\text{CH}_2$	104,3	2,19	103,2	2,12	[E15,E5]
	$\text{BH}_2^-$	97,5	2,40	102,0	2,41	[E3,9.a]
6	$\text{BH}_2^+$	180,0	2,39	180,0	2,15	[E6]
	$\text{BeH}_2$	180,0	2,57	180,0	2,54	[E6]

Figura 5. Diagrama de energias relativas para  $\text{BeH}_2$ .

geometria angular devido a predominância de  $\Delta T$  sobre  $\Delta V_{ne}$  e  $\Delta V_{nn}$ . Desta forma, da mesma forma como foi efetuado no capítulo anterior onde procuramos verificar se é possível preservar uma semelhança como o modelo VSEPR, consideramos arbitrariamente  $\Delta V_{ee}$  como sendo a principal responsável pela geometria linear de  $\text{BeH}_2$ . Assim, podemos sugerir que o  $\text{BeH}_2$  possui um arranjo atômico linear, porque nesta geometria a repulsão entre os elétrons é mínima.

Para compreendermos melhor a tendência de mínimo a  $180^\circ$  de  $\Delta V_{ee}$  na molécula  $\text{BeH}_2$ , efetuamos partições de  $\Delta V_{ee}$  em termos de orbitais moleculares e em componentes atômicas e de ligações dos orbitais moleculares.

A partição de  $\Delta V_{ee}$  a nível de orbital molecular mostra-nos (fig.6) que dos três orbitais duplamente ocupados do  $\text{BeH}_2$ , o  $2a_1$  e  $1b_2$  devem ser apontados como os responsáveis pelo mínimo de  $\Delta V_{ee}$  a  $180^\circ$ . O maior paralelismo de  $\Delta V_{ee}(2a_1)$  com  $\Delta V_{ee}$  sugere que este orbital molecular deve ser o maior responsável pela geometria linear de  $\text{BeH}_2$ .

Na fig.7 verificamos que a componente mais significativa para o mínimo de  $\Delta V_{ee}(2a_1)$  a  $180^\circ$  corresponde à minimização da repulsão eletrônica nas ligações Be-H, enquanto que para  $\Delta V_{ee}(1b_2)$  (fig.8) a componente mais significativa corresponde à minimização da repulsão eletrônica sobre os átomos de hidrogênio.

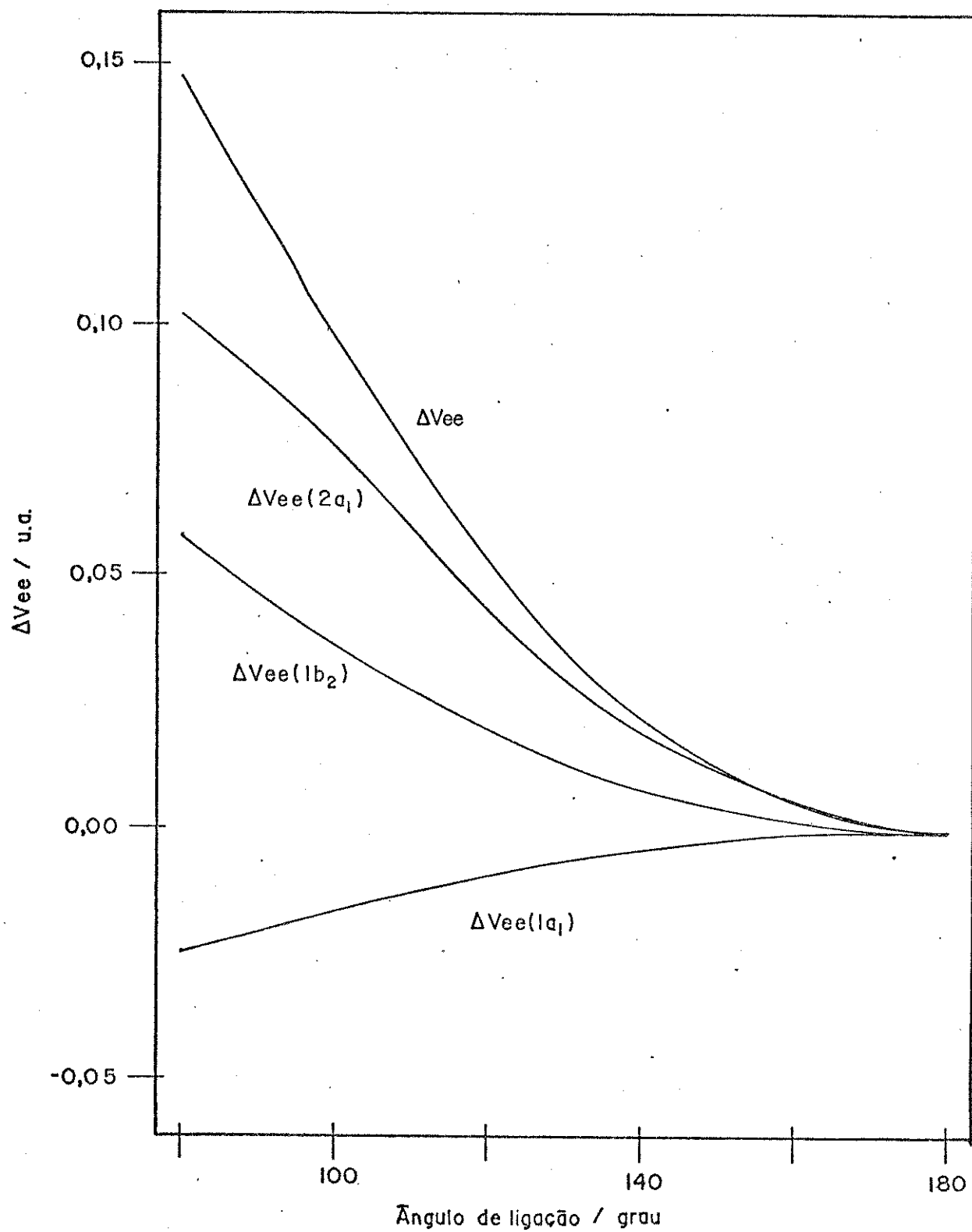


Figura 6. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa ( $\Delta V_{ee}$ ) e suas componentes em termos de orbitais moleculares para  $\text{BeH}_2$ .

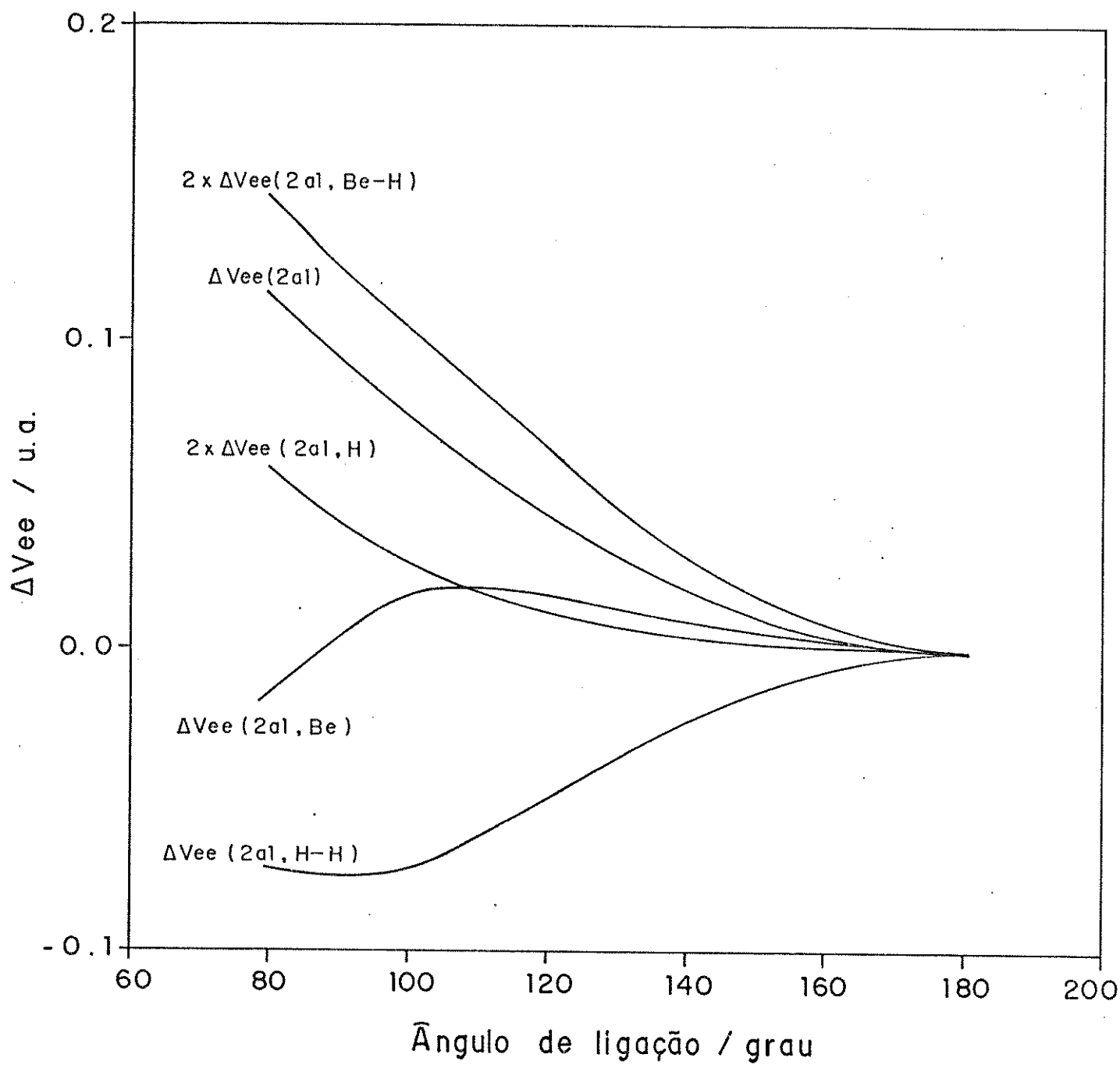


Figura 7. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa em termos de átomos e ligações do orbital molecular  $2a_1$  para  $\text{BeH}_2$ .



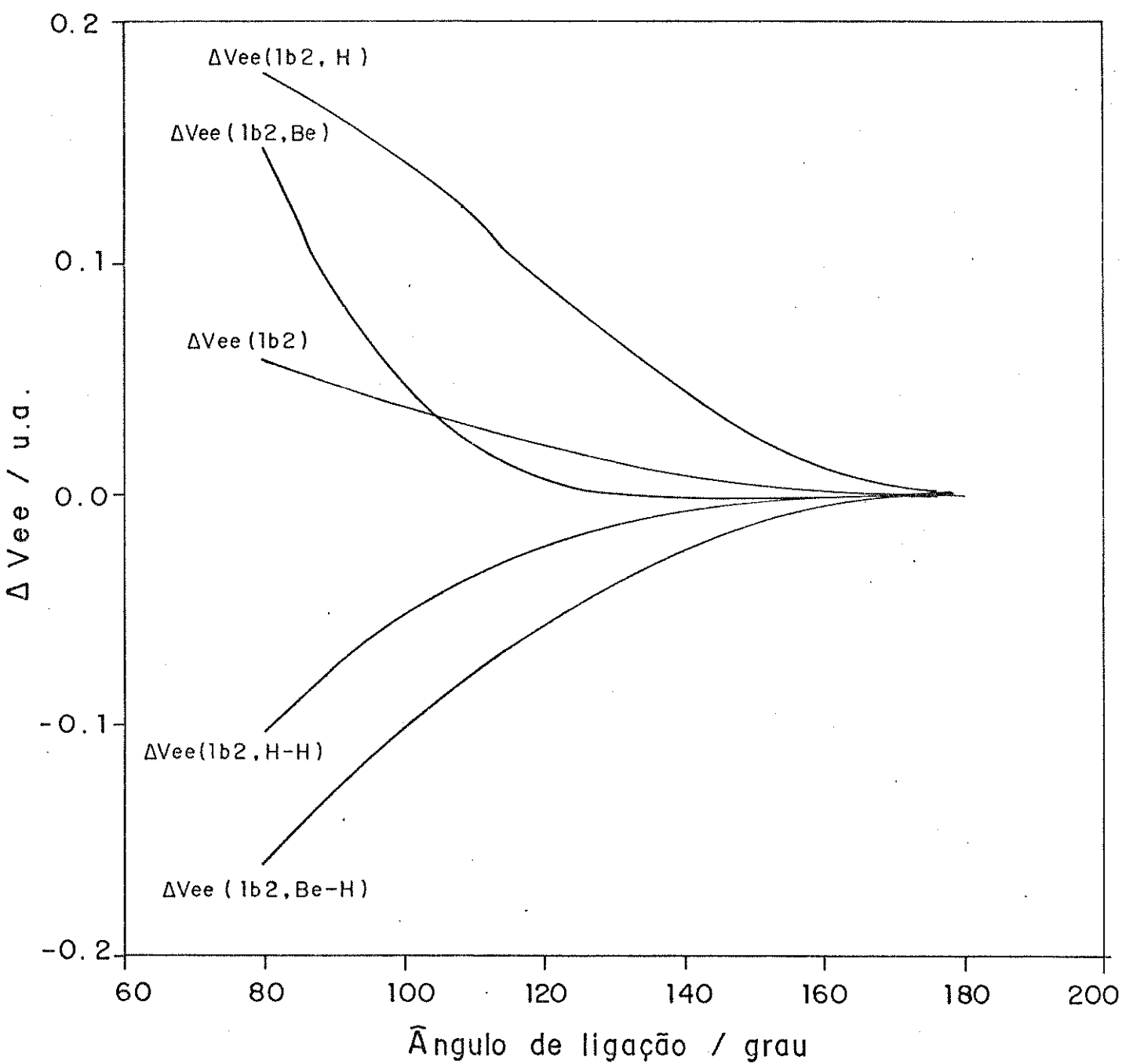


Figura 8. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa em termos de átomos e ligações do orbital molecular  $1b_2$  para  $BeH_2$ .

Concluindo, podemos dizer que a molécula de  $\text{BeH}_2$  é linear, porque nesta geometria a repulsão eletrônica é mínima. Esta energia é a componente que, para esta molécula, pode ser considerada como a que determina a tendência de mínimo da energia total. A nível de orbitais moleculares a tendência ao mínimo a  $180^\circ$  da repulsão eletrônica do orbital  $2a_1$  pode ser apontada como a principal responsável pelo mínimo da repulsão eletrônica total. O orbital  $1b_2$  também desempenha papel significativo para linearizar a molécula de  $\text{BeH}_2$ . Fragmentação das energias de repulsão eletrônica dos orbitais moleculares mostra que é a minimização das repulsões eletrônicas sobre os átomos de hidrogênio e ligações Be-H as principais responsáveis pelo mínimo das repulsões eletrônicas dos orbitais moleculares  $2a_1$  e  $1b_2$  a  $180^\circ$ .

### 3.C. A MOLÉCULA DE $\text{H}_2\text{O}$

A molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  possui 10 elétrons distribuídos, no estado fundamental, aos pares nos orbitais moleculares ( $1a_1, 2a_1, 3a_1, 1b_2, 1b_1$ ). O ângulo de ligação de equilíbrio obtido com as funções de base STD-6G e forçando o teorema virial a ser obedecido foi de  $100,3^\circ$ . Este ângulo é aquele onde a energia total é mínima.

Efetuando a partição da energia total nas componentes  $\Delta T$ ,  $\Delta V_{ee}$ ,  $\Delta V_{ne}$  e  $\Delta V_{nn}$  (fig.9) verificamos que o mínimo da curva  $\Delta E$  deve-

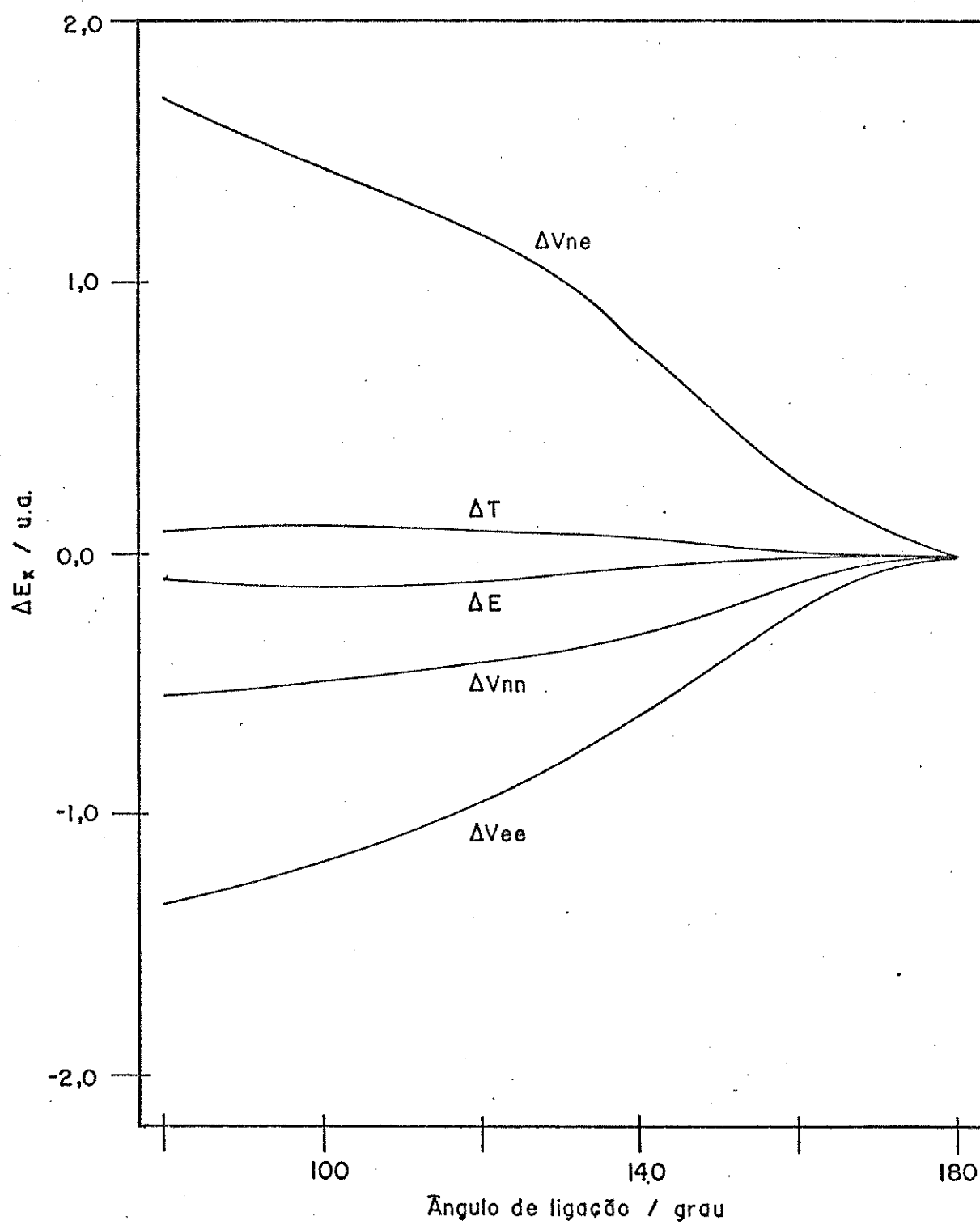


Figura 9. Diagrama de energias relativas para  $H_2O$ .

se à minimização de  $\Delta V_{ee}$  e  $\Delta V_{nn}$  com a diminuição do ângulo de ligação.  $\Delta V_{ne}$  e  $\Delta T$  tendem a aumentar de magnitude quando  $\Delta E$  tende ao mínimo com a diminuição do ângulo de ligação.

Um fato aparentemente estranho é a menor magnitude de  $\Delta V_{nn}$  para ângulos menores do que  $180^\circ$ . Isto ocorre porque a necessidade de que o teorema virial seja obedecido envolve a otimização dos comprimentos de ligação O-H. Desta forma, com a diminuição do ângulo de ligação aproximamos os dois átomos de hidrogênio, o que aumenta a magnitude da repulsão nuclear. Entretanto, a otimização dos comprimentos de ligação faz com que haja um aumento no comprimento das ligações O-H com a diminuição do ângulo de ligação. Como a magnitude das repulsões entre os núcleos O-H é muito maior do que H-H, ocorre uma diminuição de  $\Delta V_{nn}$  com a diminuição do ângulo de ligação. A tabela 4 mostra-nos que a repulsão nuclear apresenta a mesma tendência tanto para cálculos "ab initio" efetuados com funções de base STO-6G, quanto para 6-31G\*\*, otimizando-se os comprimentos de ligação. Isto sugere que tal comportamento é independente da qualidade da função de base utilizada.

Procurando novamente preservar a semelhança com o modelo VSEPR admitimos que  $\Delta V_{nn}$  é cancelada pela tendência oposta de  $\Delta V_{ne}$  e  $\Delta T$ , podemos dizer que  $\Delta V_{ee}$  será apontada como a energia responsável pela tendência de mínimo de  $\Delta E$  com a diminuição do ângulo de ligação.

Tabela 4. Energias de repulsão nuclear (em u.a.) para a molécula de  $H_2O$ , otimizando-se os comprimentos de ligação através de cálculo "ab initio" com funções de base STO-6G e 6-31G\*\* em função do ângulo de ligação(em grau).

Ang. de Ligação	Vnn(STO-6G)	Vnn(6-31G**)
180°	9,3137	9,4850
160°	9,2056	9,4577
140°	9,0059	9,4041
120°	8,8960	9,3579
100°	8,8443	9,3161

Através da partição de  $\Delta V_{ee}$  em termos de orbital molecular (fig. 10), o  $3a_1$  parece determinar significativamente a tendência de  $\Delta V_{ee}$ . Os orbitais  $1a_1$  e  $1b_1$  apresentam tendência paralela a  $\Delta V_{ee}$ , embora sua contribuição seja menos significativa do que  $3a_1$ . O orbital  $2a_1$ , em relação aos outros orbitais moleculares, praticamente não contribui qualitativamente para a tendência de  $\Delta V_{ee}$ . O  $1b_2$  apresenta pequena contribuição para a tendência de  $\Delta V_{ee}$  entre  $180^\circ$  e  $127^\circ$ , quando a repulsão eletrônica desse orbital tende a aumentar com a diminuição do ângulo de ligação.

Fragmentando-se  $\Delta V_{ee}(3a_1)$  em termos de átomos e ligações (fig. 11) percebemos que a tendência de mínimo dessa energia em ângulos menores do que  $180^\circ$  deve-se principalmente a minimização da repulsão eletrônica sobre o átomo de oxigênio e em menor magnitude à minimização sobre a ligação O-H.

Genericamente, podemos dizer que o efeito de minimização da repulsão eletrônica total pode ser apontado como o fator responsável pela geometria angular da água. Esta minimização da repulsão eletrônica deve-se à minimização da repulsão eletrônica do orbital molecular  $3a_1$ . A tendência paralela de  $\Delta V_{ee}(3a_1)$  com  $\Delta V_{ee}$  deve-se à minimização da repulsão eletrônica sobre o átomo de oxigênio e sobre as ligações O-H.

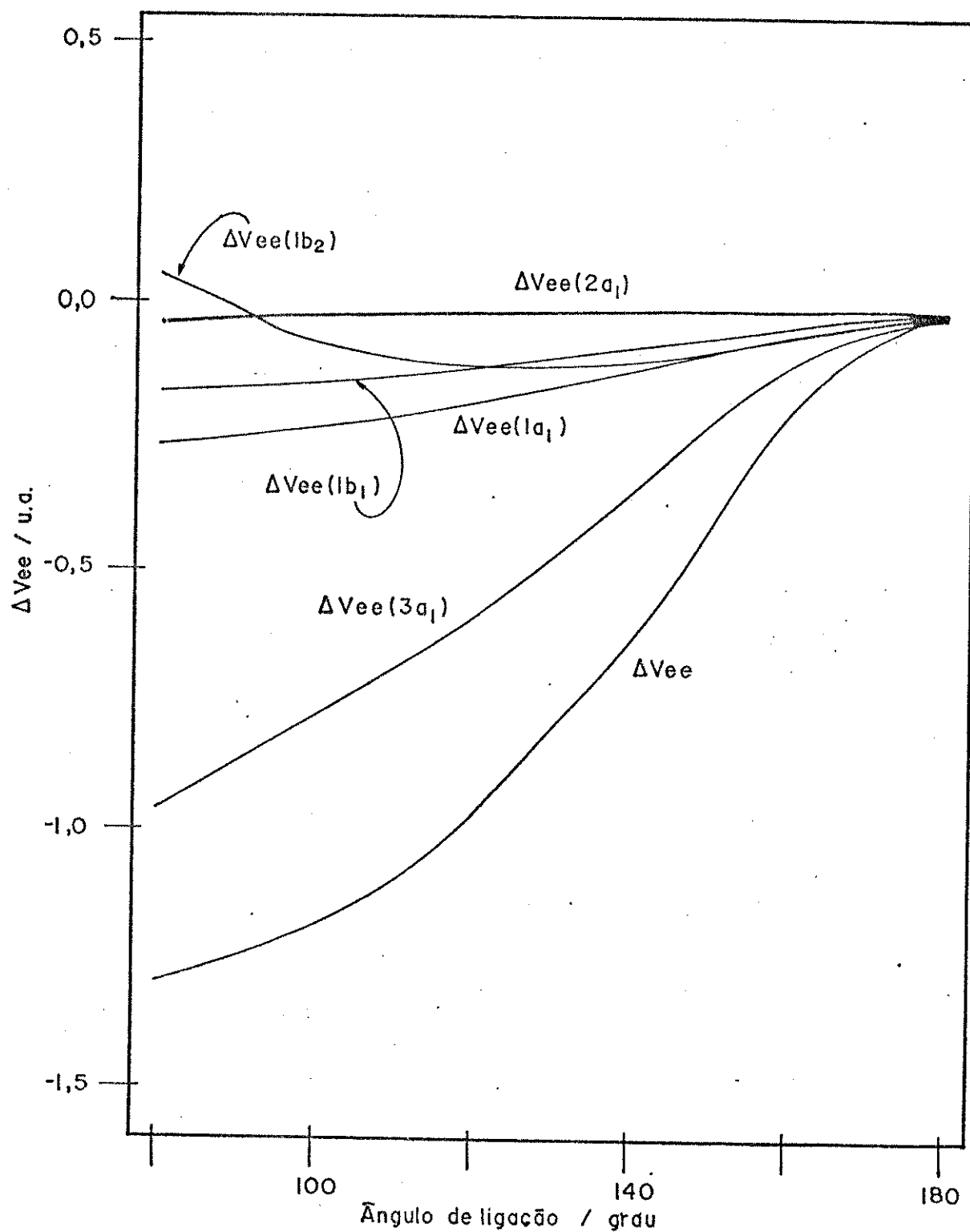


Figura 10. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa ( $\Delta V_{ee}$ ) e suas componentes em termos de orbitais moleculares para  $H_2O$ .

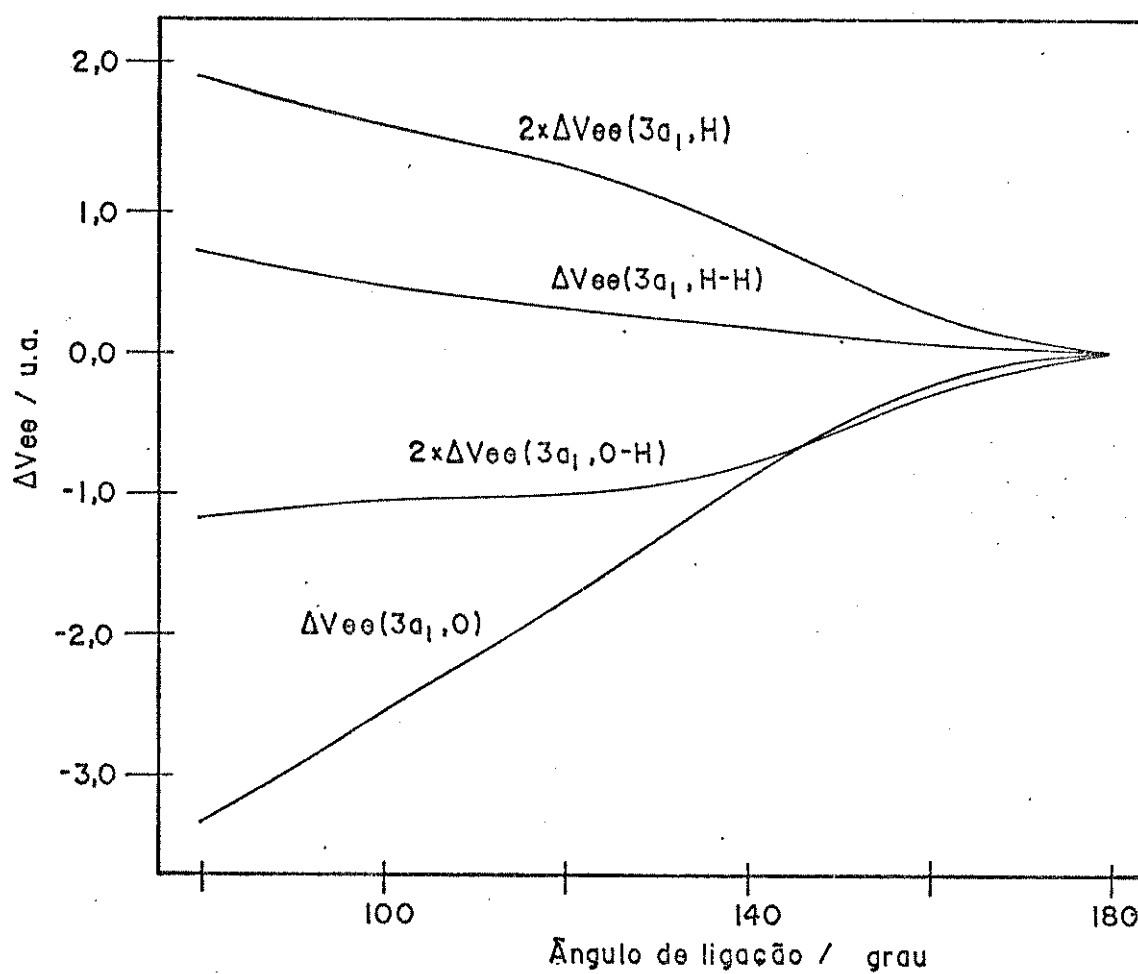


Figura 11. Diagrama de energia de repulsão eletrônica relativa em termos de átomos e ligações do orbital molecular  $3a_1$  para  $H_2O$ .



### 3.D. O EFEITO DO AUMENTO DO NÚMERO DE ELÉTRONS EM UMA MOLÉ- CULA

Através dos exemplos da  $H_2O$  e  $BeH_2$  verificamos que o efeito de minimização das repulsões eletrônicas pode ser apontado como aquele que determina a geometria molecular. Através de partições mais elementares da energia de repulsão eletrônica determinamos qual orbital molecular é o provável responsável pela geometria molecular. Estas mesmas conclusões foram obtidas para todos os hidretos estudados. Apresentamos a seguir um estudo comparativo das energias de repulsão eletrônica e suas componentes em alguns hidretos analisados, avaliando o efeito do aumento ou diminuição do número de elétrons e da carga nuclear sobre a repulsão eletrônica e seu efeito sobre a geometria molecular.

O primeiro aspecto abordado é o efeito do aumento do número de elétrons em uma molécula. Escolhemos as espécies  $BH_2^+$  e  $BH_2^-$  por serem constituídas pelos mesmos tipos de núcleos, mas com diferentes números de elétrons. O íon  $BH_2^+$  possui 6 elétrons distribuídos nos orbitais moleculares ( $1a_1, 2a_1, 1b_2$ ) apresentando geometria linear, como o  $BeH_2$ . O íon  $BH_2^-$  possui um par de elétrons a mais do que  $BH_2^+$ , que são alojados no orbital  $3a_1$ . Com este par de elétrons adicional o  $BH_2^-$  adquire a geometria angular ( $\theta=97,5^\circ$ ).

Na tabela 5 encontramos uma série de informações sobre a repulsão eletrônica e seus fragmentos em termos atômicos e de ligações e sobre as sub-populações eletrônicas. As quatro colunas apresentadas na tabela 5 correspondem: a 1ª. e 2ª. aos íons  $\text{BH}_2^+$  e  $\text{BH}_2^-$ , respectivamente; a 3ª. à contribuição do orbital molecular  $3a_1$  no  $\text{BH}_2^-$  e a 4ª. à contribuição dos orbitais moleculares ( $1a_1+2a_1+1b_2$ ) no  $\text{BH}_2^-$ . Considerando o efeito total,  $V_{ee}(\text{total})$ , verificamos que a adição de um par de elétrons ao  $\text{BH}_2^+$  aumenta significativamente a magnitude da repulsão eletrônica total. Este aumento não ocorre apenas pelo simples aumento da magnitude da repulsão dos elétrons presentes no orbital  $3a_1$ , mas também pelo aumento na magnitude da repulsão eletrônica dos orbitais ( $1a_1+2a_1+1b_2$ ) pela presença dos elétrons em  $3a_1$ . Este comportamento de aumento da energia repulsiva com o aumento do número de elétrons estende-se para todos os fragmentos de repulsão eletrônica.

Quantitativamente, os maiores efeitos de repulsão eletrônica concentram-se sobre o átomo de boro, tanto para o  $\text{BH}_2^+$ , quanto para o  $\text{BH}_2^-$ . Os efeitos de repulsão eletrônica provenientes das ligações químicas no  $\text{BH}_2^+$  possuem magnitudes superiores quando comparadas as repulsões eletrônicas sobre os hidrogênios deste íon. Para o  $\text{BH}_2^-$ , além do aumento significativo das repulsões eletrônicas sobre o átomo de boro, as repulsões nos átomos de hidrogênio são maiores do que nas ligações, comportamento oposto ao do  $\text{BH}_2^+$ .

Tabela 5. Fragmentos de energia de repulsão eletrônica e sub-populações para os hidretos  $BH_2^+$  e  $BH_2^-$  em um ângulo de ligação de  $100^\circ$  e comprimentos de ligação de equilíbrio (dados em u.a.).

	$BH_2^+$	$BH_2^-$	$BH_2^-(a)$	$BH_2^-(b)$
Repulsão Eletrônica				
Vee(total)	9,6007	14,7678	3,0631	11,7047
Vee(B)	7,3069	10,6581	3,0356	7,6225
2xVee(H)	0,7946	2,1631	0,2321	1,9310
2xVee(B-H)	1,5397	2,0249	-0,2421	2,2670
Vee(H-H)	-0,0405	-0,0783	0,0375	-0,1158
Sub-População				
N(total)	6,0000	8,0000	2,0000	6,0000
N(B)	3,7994	5,0065	1,9700	3,0364
2xN(H)	0,7616	1,6188	0,1736	1,4451
2xN(B-H)	1,4768	1,4305	-0,1704	1,6010
N(H-H)	-0,0379	-0,0822	0,0268	-0,0558

a) Considerando apenas o orbital molecular  $3a_1$ .

b) Considerando apenas os orbitais moleculares ( $1a_1+2a_1+1b_2$ ).

Nas sub-populações dos íons  $\text{BH}_2^+$  e  $\text{BH}_2^-$  observamos que quanto maior a sub-população, maior o efeito de repulsão eletrônica correspondente. Embora, esta afirmação seja verdadeira para cada uma das colunas da tabela 5, ela não pode ser generalizada para correlações entre as colunas. Isto pode ser explicado pelo fato de que a distribuição eletrônica não depende apenas da repulsão eletrônica. Se assim fosse, os elétrons estariam sempre afastados a uma distância infinita uns dos outros.

As sub-populações do orbital  $3a_1$  do  $\text{BH}_2^-$  mostram que o par de elétrons adicionado ao  $\text{BH}_2^+$  está concentrado sobre o átomo de boro. Esta localização de carga sobre o átomo central aumenta significativamente a repulsão eletrônica sobre este átomo. As sub-populações dos três outros orbitais moleculares do  $\text{BH}_2^-$  mostram, quando comparadas com as do  $\text{BH}_2^+$ , que a presença dos elétrons no orbital  $3a_1$  repelem os elétrons dos outros orbitais localizados sobre o B, forçando-os a migrarem para a região de ligação e para os átomos de hidrogênio.

Resumidamente podemos dizer que a adição de elétrons em um hidreto triatômico aumentará os efeitos de repulsão eletrônica. No exemplo apresentado acima observamos que a adição de um par de elétrons no  $\text{BH}_2^+$ , ocupando o orbital  $3a_1$ , localizou-os sobre o átomo central. Estes novos elétrons repeliram os outros já existentes em  $\text{BH}_2^+$  forçando-os a migrarem para os hidrogênios.

Na fig.12 temos diagramas do comportamento relativo das sub-populações dos íons  $\text{BH}_2^+$  e  $\text{BH}_2^-$  com o ângulo de ligação. Através do diagrama para  $\text{BH}_2^+$  (fig.12.a) podemos verificar que a diminuição do ângulo de ligação proporciona uma migração dos elétrons de ligação para os átomos de hidrogênio e boro. Observamos ainda que a sub-população  $\Delta N(\text{H-H})$  diminui com a diminuição do ângulo de ligação. A sub-população  $\Delta N(\text{H-H})$  tem caráter anti-ligante (sinal negativo), desta forma, como aumentamos a população sobre os hidrogênios, o caráter anti-ligante entre os mesmos foi acentuado. Assim, a diminuição de  $\Delta N(\text{H-H})$  representa um aumento no caráter anti-ligante com a diminuição do ângulo de ligação.

A adição do par de elétrons em  $\text{BH}_2^+$  gerando  $\text{BH}_2^-$  proporciona alterações qualitativas significativas no comportamento das sub-populações com a variação do ângulo de ligação. Isto pode ser visualizado facilmente nas fig.12.a e 12.b, uma vez que ambas encontram-se na mesma escala. O diagrama para  $\text{BH}_2^-$  (fig.12.b), mostra-nos que a presença dos elétrons no orbital  $3a_1$ , que como vimos na tabela 5 concentra-se sobre o átomo de boro, produz uma migração dos elétrons do boro e das ligações B-H para os hidrogênios, com a diminuição do ângulo de ligação. Percebemos que a migração é mais pronunciada das ligações B-H para os átomos de hidrogênio. A sub-população sobre o átomo de B, apesar de diminuir com a diminuição do ângulo de ligação até aproximadamente  $100^\circ$ , altera-se muito menos significativamente do que as sub-populações  $\Delta N(\text{H})$  e  $\Delta N(\text{B-H})$ . A fig.12.c representa as sub-populações do  $\text{BH}_2^-$  considerando apenas os orbitais  $(1a_1+2a_1+1b_2)$ . Percebemos,

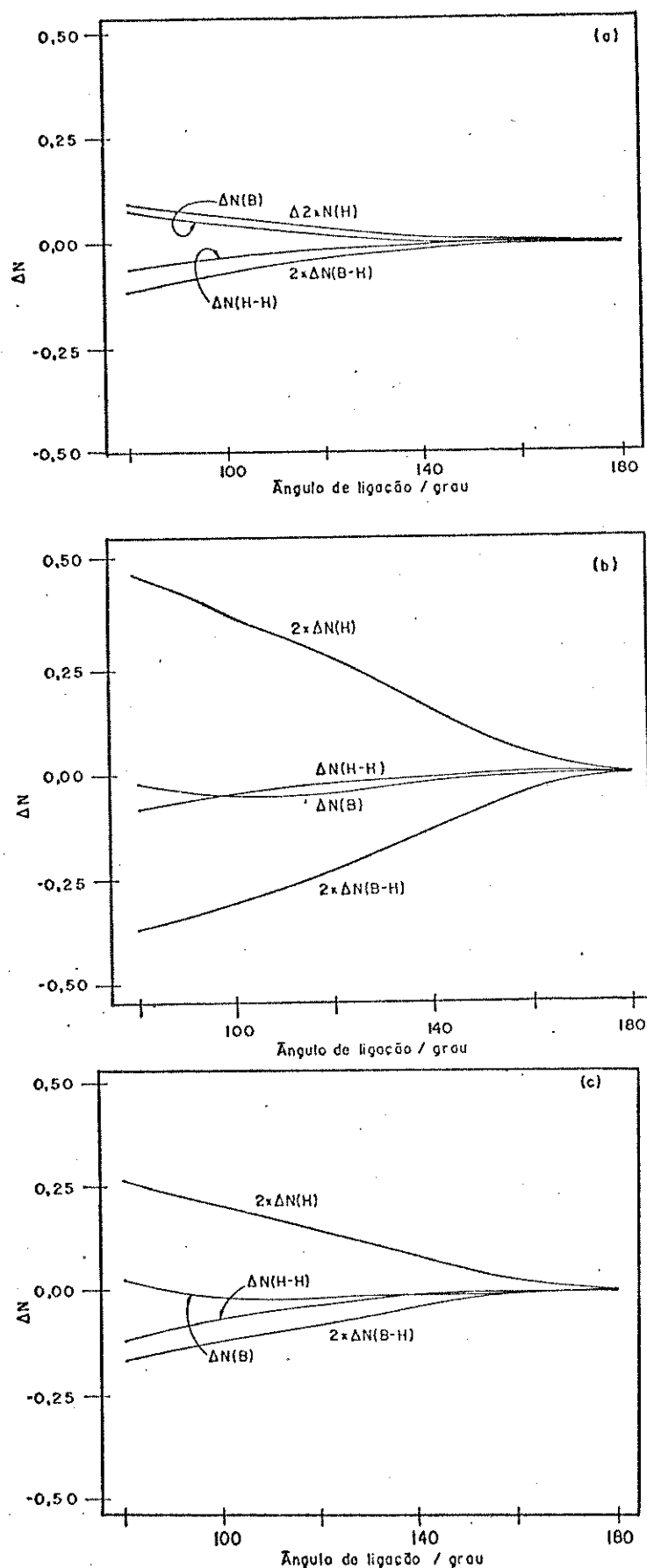


Figura 12. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de átomos e ligações: a) para  $BH_2^+$ , b) para  $BH_2^-$  e c) para o  $BH_2^-$  considerando a soma das sub-populações dos orbitais moleculares ( $1a_1 + 2a_1 + 1b_2$ ).

quando comparamos a fig.12.c com a fig.12.a, que a presença dos elétrons no orbital  $3a_1$  proporciona alterações qualitativas significativas na distribuição eletrônica desses orbitais.

Estas informações mostram-nos que as migrações eletrônicas observadas pelo acréscimo de elétrons sobre a molécula ou íon ocorrem devido à necessidade de minimização das repulsões eletrônicas. Logo, diminuições nas sub-populações sobre uma molécula representam diminuições nas respectivas repulsões eletrônicas e vice-versa. Podemos prever então que os diagramas dos fragmentos de repulsões eletrônicas para  $BH_2^+$  e  $BH_2^-$  deverão ser qualitativamente semelhantes aos de sub-populações. O paralelismo observado na fig.13 em todos os três diagramas de fragmentos de repulsão eletrônica com os de sub-populações(fig.12) mostram claramente a validade de tais observações. Na fig.13.b verificamos que  $\Delta V_{ee}(B)$  para o  $BH_2^-$  diminui tão acentuadamente com a diminuição do ângulo de ligação, quanto  $\Delta V_{ee}(B-H)$ . Entretanto, verificamos acima que  $\Delta N(B)$  diminui muito menos acentuadamente do que  $\Delta N(B-H)$ . A explicação para esta alteração em  $\Delta V_{ee}(B)$  pode ser obtida da seguinte maneira: embora a sub-população sobre o átomo de boro em  $BH_2^-$  apresente alterações muito pouco significativas com o aumento ou diminuição do ângulo de ligação, ela mostra (tabela 5) que a sub-população sobre o átomo de boro, tanto no  $BH_2^+$  quanto  $BH_2^-$ , possui magnitude superior àquela existente sobre as ligações ou sobre os átomos de hidrogênio. Desta forma, devido a esta alta concentração eletrônica sobre o átomo de boro nos dois hidretos, uma pequena alteração na população proporciona alterações razoáveis

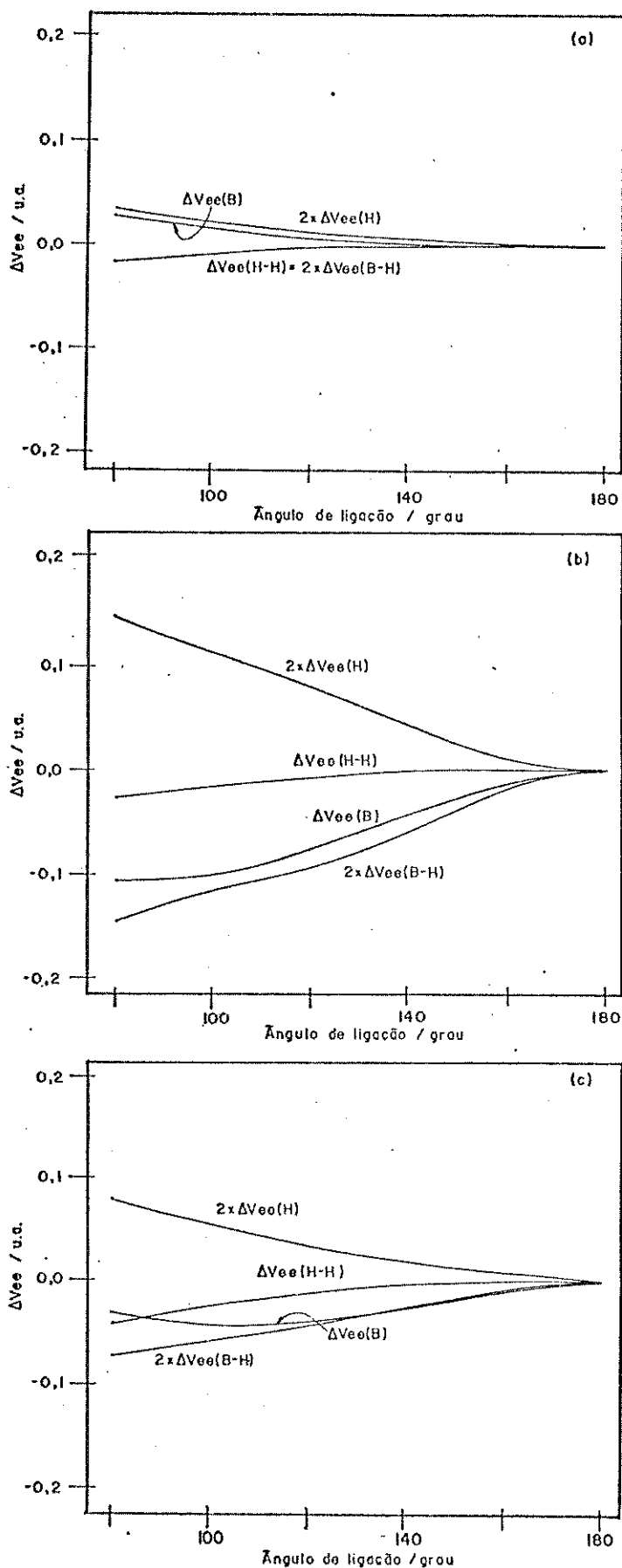


Figura 13. Diagramas de fragmentos de repulsão eletrônica relativos em termos de átomos e ligações: a) para  $BH_2^+$ , b) para  $BH_2^-$  e c) para o  $BH_2^-$  considerando a soma dos fragmentos dos orbitais moleculares ( $1a_1 + 2a_1 + 1b_2$ ).



na repulsão eletrônica dos mesmos.

O efeito da presença de elétrons no orbital  $1b_1$  é idêntico ao apresentado pelo orbital  $3a_1$ . Somente a título de ilustração apresentamos na tabela 6 os fragmentos de repulsão eletrônica e as respectivas sub-populações dos hidretos  $NH_2^+$  e  $NH_2^-$ . O  $NH_2^+$  é isoeletrônico com o  $BH_2^-$  possuindo os mesmos orbitais moleculares ocupados no estado fundamental. Acrescentando-se um par de elétrons sobre  $NH_2^+$  obtemos o  $NH_2^-$ . Este novo par de elétrons aloja-se no orbital  $1b_1$ . Através da tabela 6 observamos exatamente os mesmos efeitos avaliados nos hidretos  $BH_2^+$  e  $BH_2^-$  expostos na tabela 5. A presença dos elétrons em  $1b_1$  aumenta a repulsão eletrônica em todos os fragmentos. Uma vez que este par de elétrons está completamente localizado sobre o átomo central, ele repelirá os elétrons dos outros orbitais moleculares forçando-os a migrarem para os átomos de hidrogênio, como nos mostram as sub-populações eletrônicas.

Para os diagramas de correlação entre os fragmentos das energias de repulsão eletrônica ou sub-populações em função do ângulo de ligação, observamos a mesma tendência qualitativa apresentada nas fig.12 e 13 para  $BH_2^+$  e  $BH_2^-$ .

Resumidamente podemos dizer que nos hidretos estudados os elétrons adicionados em hidretos com 6 ou 8 elétrons estarão na sua quase totalidade localizados sobre o átomo central. Considerando um hidreto em uma geometria fixa, este aumento no número de

Tabela 6. Fragmentos de energia de repulsão eletrônica e sub-populações para os hidretos  $\text{NH}_2^+$  e  $\text{NH}_2^-$  em um ângulo de ligação de  $100^\circ$  e comprimentos de ligação de equilíbrio (dados em u.a.).

	$\text{NH}_2^+$	$\text{NH}_2^-$	$\text{NH}_2^-(a)$	$\text{NH}_2^-(b)$
Repulsão Eletrônica				
Vee(total)	22,6565	31,2968	5,8716	25,4252
Vee(N)	19,6054	25,5558	5,8716	19,6842
2xVee(H)	1,2356	3,8479	-	3,8479
2xVee(N-H)	1,9073	2,0845	-	2,0845
Vee(H-H)	-0,0918	-0,1913	-	-0,1613
Sub-População				
N(total)	8,0000	10,0000	2,0000	8,0000
N(N)	6,2177	7,2070	2,0000	5,2070
2xN(H)	0,7720	1,9569	-	1,9569
2xN(N-H)	1,0646	0,9259	-	0,9259
N(H-H)	-0,0543	-0,0899	-	-0,0899

a) Considerando apenas o orbital molecular  $1b_1$ .

b) Considerando apenas os orbitais moleculares ( $1a_1+2a_1+3a_1+1b_2$ ).

elétrons aumentará a magnitude das repulsões eletrônicas em todo o hidreto devido à maior concentração de carga sobre o átomo central, percebemos então que ocorre uma migração dos "antigos" elétrons deste átomo e das ligações para os átomos de hidrogênio.

Nas deformações angulares verificamos que a magnitude das variações, tanto de fragmentos de repulsão eletrônica, quanto de sub-populações, ocorridas nas espécies mais negativas são maiores do que nas espécies menos negativas. O comportamento qualitativo dos fragmentos de repulsão eletrônica apresentam a mesma tendência do fluxo eletrônico, ou seja, a diminuição de um fragmento de repulsão eletrônica é acompanhada por uma diminuição da sub-população respectiva e vice-versa. Em outras palavras, podemos dizer que o fluxo eletrônico ocorre para que haja uma minimização na repulsão eletrônica.

O acréscimo de elétrons aos hidretos estudados e a sua localização sobre o átomo central fornece a esses elétrons as características de elétrons não-ligantes. A observação dos ângulos de ligação dos hidretos na tabela 3, ( $\text{BH}_2^+ = 180^\circ$ ,  $\text{BH}_2^- = 97,5^\circ$ ) e ( $\text{NH}_2^+ = 108,1^\circ$ ,  $\text{NH}_2^- = 94,9^\circ$ ), sugere que a presença dos elétrons nos orbitais  $3a_1$  e  $1b_1$ , que apresentam características de pares isolados, interagem fortemente com os elétrons nas ligações e sobre os hidrogênios. Esta interação é minimizada quando o hidreto adquire a geometria angular, pois à medida que o ângulo de ligação diminui, ocorre uma migração de elétrons para os hidrogênios, o que diminui a interação entre os mesmos.

### 3.E. O EFEITO DA CARGA NUCLEAR

Outro efeito a ser considerado na geometria molecular é o da carga nuclear sobre o átomo central. Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos para a série isoeletrônica ( $\text{BH}_2^-$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2^+$ ). Estes hidretos possuem 8 elétrons distribuídos aos pares nos orbitais moleculares ( $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$ ), diferindo apenas na carga nuclear do átomo central.

Na tabela 7 estão expostos dados sobre as sub-populações eletrônicas e respectivos fragmentos de repulsão eletrônica da série acima, com comprimentos de ligação de equilíbrio e ângulo de ligação de  $100^\circ$ . As sub-populações eletrônicas mostram-nos que à medida que aumentamos a carga nuclear do átomo central, observamos um fluxo de carga dos átomos de hidrogênio e das ligações para esse átomo. Este aumento na população eletrônica do átomo central e diminuição nos átomos de hidrogênio são acompanhados por um aumento e diminuição nos respectivos fragmentos de repulsão eletrônica. Nas ligações, embora observemos uma diminuição da sub-população eletrônica do boro para o nitrogênio, verificamos que o mesmo não ocorre com os respectivos fragmentos de repulsão eletrônica. Entretanto, a diminuição da sub-população de ligação do  $\text{BH}_2^-$  para o  $\text{CH}_2$  não é tão significativa quanto a diminuição da população do  $\text{CH}_2$  para o  $\text{NH}_2^+$ . Considerando-se que a diminuição da população não corresponde a uma diminuição, na mesma proporção

Tabela 7. Sub-populações eletrônicas e fragmentos de energia de repulsão eletrônica da série isoeletrônica,  $\text{BH}_2^+$ ,  $\text{CH}_2$  e  $\text{NH}_2^+$  em ângulo de ligação de  $100^\circ$  e comprimentos de ligação de equilíbrio (dados em u.a.).

	$\text{BH}_2^+$	$\text{CH}_2$	$\text{NH}_2^+$
Sub-População			
N(total)	8,0000	8,0000	8,0000
N(A)	5,0065	5,4998	6,2177
2xN(H)	1,6188	1,2627	0,7720
2xN(A-H)	1,4305	1,3031	1,0646
N(H-H)	-0,0558	-0,0657	-0,0543
Repulsão Eletrônica			
Vee(total)	14,7678	18,4708	22,6565
Vee(A)	10,6581	14,6162	19,6054
2xVee(H)	2,1631	1,8719	1,2356
2xVee(A-H)	2,0249	2,0848	1,9073
Vee(H-H)	-0,0783	-0,1020	-0,0918

nas repulsões eletrônicas, podemos concluir que embora haja diminuição da sub-população eletrônica das ligações do  $\text{BH}_2^-$  para o  $\text{CH}_2$ , as repulsões eletrônicas no  $\text{CH}_2$  apresentam magnitude maior do que no  $\text{BH}_2^-$ . Uma vez que, a única diferença entre os dois hidretos corresponde à diferença na carga nuclear do átomo central, e que um aumento na carga nuclear produz uma maior concentração de carga nesse átomo, podemos dizer que esta concentração de carga sobre o átomo central é a responsável pela maior magnitude da repulsão eletrônica sobre as ligações no  $\text{CH}_2$ , em relação ao  $\text{BH}_2^-$ .

Embora, o  $\text{NH}_2^+$  concentre mais significativamente a nuvem eletrônica sobre o átomo central do que o  $\text{CH}_2$ , não verificamos um aumento na repulsão eletrônica sobre os elétrons da ligação, pois observamos que houve uma diminuição muito mais significativa nas sub-populações das ligações do  $\text{NH}_2^+$ , em relação ao  $\text{CH}_2$ , do que desta última em relação ao  $\text{BH}_2^-$ . Desta forma, embora verifiquemos um aumento na sub-população eletrônica sobre o átomo central no  $\text{NH}_2^+$ , ocorre uma diminuição significativa na sub-população de ligação, o que justifica a diminuição da repulsão eletrônica no fragmento de repulsão eletrônica das ligações do  $\text{NH}_2^+$ , em relação ao  $\text{CH}_2$ .

Para as sub-populações sobre os átomos de hidrogênio não observamos este tipo de problema sobre os fragmentos de repulsão eletrônica devido às alterações significativas nestas sub-populações, quando comparadas às sub-populações das ligações. No átomo central, o pequeno aumento ocorrido na sub-população neste átomo,

do  $\text{BH}_2^-$  para o  $\text{CH}_2$ , proporciona um aumento mais significativo no respectivo fragmento de repulsão eletrônica, do que nos outros fragmentos. Este aumento razoável na magnitude da repulsão eletrônica deste fragmento pode ser explicado pela maior concentração eletrônica sobre o átomo central.

Analisando-se, agora, a dependência angular relativa das sub-populações e dos fragmentos de repulsão eletrônica, verificamos uma semelhança quantitativa muito maior entre os diagramas de sub-populações (fig.14) e entre os fragmentos de repulsão eletrônica (fig.15) dos hidretos  $\text{BH}_2^-$  e  $\text{CH}_2$ , do que entre  $\text{CH}_2$  e  $\text{NH}_2^+$  nas duas figuras. Na fig.14, a sub-população sobre os átomos de hidrogênio,  $\Delta N(\text{H})$ , apresenta um aumento mais pronunciado, com a diminuição do ângulo de ligação para os hidretos  $\text{BH}_2^-$  e  $\text{CH}_2$ , do que para o  $\text{NH}_2^+$ . O mesmo pode ser dito em termos da sub-população de ligação,  $\Delta N(\text{A-H})$ , que diminui mais significativamente com a diminuição do ângulo de ligação para  $\text{BH}_2^-$  e  $\text{CH}_2$ , do que para o  $\text{NH}_2^+$ . A sub-população sobre o átomo central apresenta alterações muito menos significativas do que as sub-populações sobre os átomos de hidrogênio e nas ligações. No  $\text{NH}_2^+$ , a sub-população sobre o átomo central apresenta alterações mais significativas com a variação do ângulo de ligação, do que as sub-populações correspondentes no  $\text{CH}_2$  e  $\text{BH}_2^-$ . Nas três moléculas a sub-população entre os átomos de hidrogênio,  $\Delta N(\text{H-H})$ , apresentam alterações desprezíveis em relação às outras sub-populações. Esta série de dados mostra-nos que o aumento da carga nuclear sobre o átomo central concentra a nuvem eletrônica sobre esse átomo (tabela 7), e a

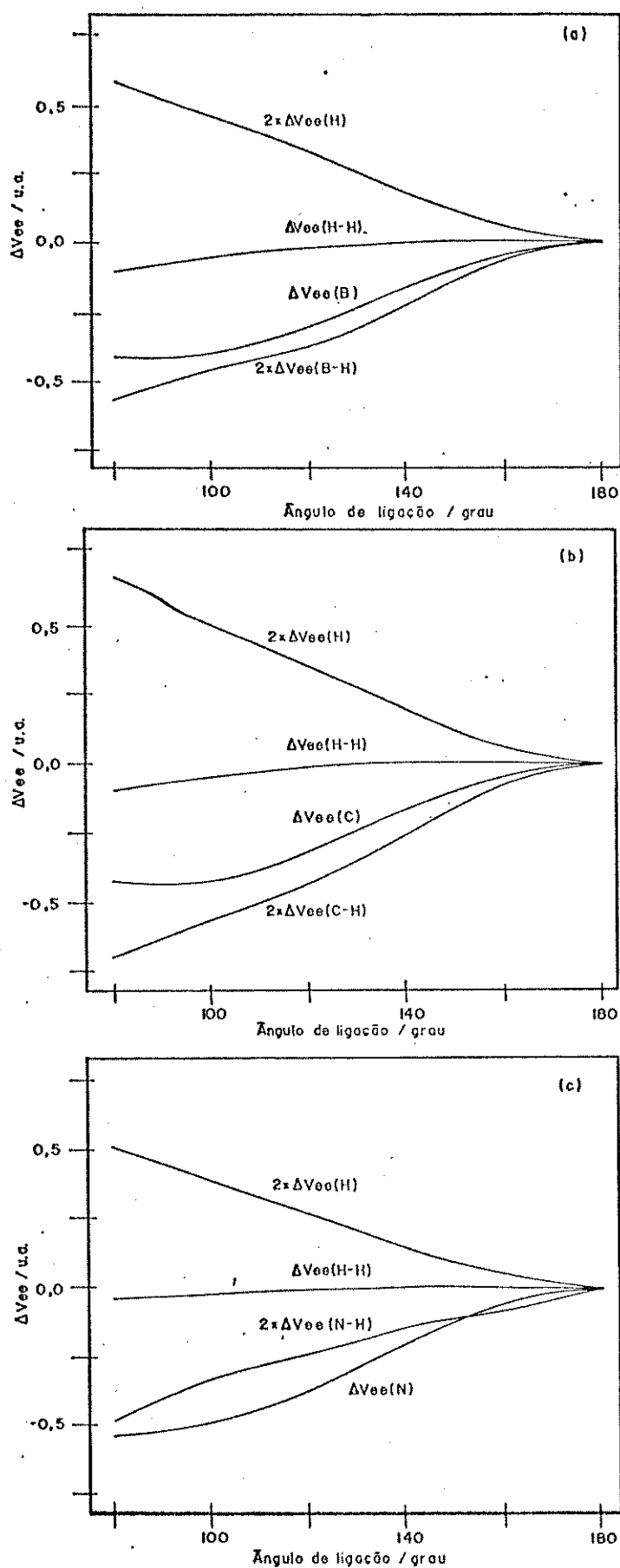


Figura 15. Diagramas de fragmentos de repulsão eletrônica relativos em termos de átomos e ligações: a) para  $BH_2^-$ , b) para  $CH_2$  e c) para o  $NH_2^+$ .



maior atração nuclear dificulta a migração eletrônica do átomo central para as regiões de ligação e para os átomos de hidrogênio.

O comportamento relativo dos fragmentos de repulsão eletrônica na fig.15 apresenta as mesmas tendências qualitativas verificadas nas respectivas sub-populações (fig.14). Quantitativamente observamos que, enquanto as sub-populações sobre os átomos centrais apresentam pequena alteração com a variação do ângulo de ligação, os respectivos fragmentos de repulsão eletrônica apresentam alterações tão significativas quanto aquelas produzidas pelas ligações químicas. Este dado evidencia novamente que uma pequena variação na sub-população sobre o átomo central, proporciona alterações significativas no respectivo fragmento de repulsão eletrônica, uma vez que o átomo central possui uma concentração eletrônica muito superior àquela existente nas ligações ou nos átomos de hidrogênio (tabela 7). O fato da carga nuclear ter aumentado do  $\text{BH}_2^-$  para o  $\text{NH}_2^+$ , não proporciona alterações drásticas no comportamento qualitativo dos fragmentos de repulsão eletrônica.

Resumidamente, percebemos que, o aumento da carga nuclear sobre o átomo central aumenta a magnitude da atração nuclear, o que produz uma migração dos elétrons dos hidrogênios e das ligações para esse átomo. Esta migração possui uma menor dependência angular para hidretos contendo átomos com maior carga nuclear.

A maior concentração de carga sobre o átomo central aumenta a magnitude das interações de repulsão eletrônica entre os elétrons sobre este átomo. O efeito oposto é observado para os elétrons sobre os hidrogênios. Para as ligações, devido à sua maior proximidade com os elétrons do átomo central, uma diminuição na sub-população da ligação não necessariamente corresponde a uma diminuição na respectiva energia de repulsão eletrônica.

Considerando-se os ângulos de ligação para esta série (tabela 3) e observando ainda que as interações eletrostáticas que determinam a geometria angular destas moléculas são aquelas provenientes dos orbitais moleculares  $3a_1$ , que possui caráter de par isolado, podemos considerar que a interação do par isolado com os outros elétrons do hidreto diminui com a maior carga nuclear do átomo central.

### 3.F. OUTRAS CONSIDERAÇÕES

Os resultados acima mostram-nos que os efeitos produzidos pela adição de elétrons e alteração da carga nuclear do átomo central apresentam efeitos completamente opostos. A adição de elétrons nos hidretos estudados proporciona uma migração eletrônica do átomo central para os hidrogênios. Já o aumento da carga nuclear do átomo central produz efeito contrário. A dependência

angular das sub-populações e dos respectivos fragmentos de repulsão eletrônica apresentam alterações qualitativas mais significativas com a variação de ângulo de ligação para as moléculas com maior número de elétrons, efeito oposto aquele verificado pelo aumento da carga nuclear do átomo central. Pela verificação dos ângulos de ligação sugerimos que aumentando-se o número de elétrons, aumenta-se a magnitude das interações entre o(s) par(es) isolado(s) com os elétrons de ligação e com os elétrons sobre os hidrogênios diminuindo-se os ângulos de ligação. Para o efeito da carga nuclear, sugerimos que as interações entre os elétrons de ligação e os elétrons sobre os hidrogênios com os pares isolados diminuem de magnitude, aumentando o ângulo de ligação, com o aumento da carga nuclear do átomo central.

Poderíamos nos perguntar se existe uma maneira de sugerirmos regras que estabeleçam uma ordem crescente ou decrescente genérica para organizar os ângulos de ligação e posteriormente justificarmos essa ordem, por intermédio do predomínio dos efeitos gerados pelo aumento do número de elétrons ou da carga nuclear sobre o átomo central? Analisando-se os ângulos de ligação apresentados na tabela 3 podemos dizer que, com as informações acima, uma ordem qualitativa pode ser estabelecida sem qualquer problema para hidretos com 6 e 8 elétrons. Os hidretos com 6 elétrons não possuem elétrons de valência com características de pares isolados e a adição de um ou dois elétrons sobre esses hidretos incluirão esses pares isolados que alteram significativamente a geometria molecular. Passamos de uma geometria linear (6 elétrons) para an-

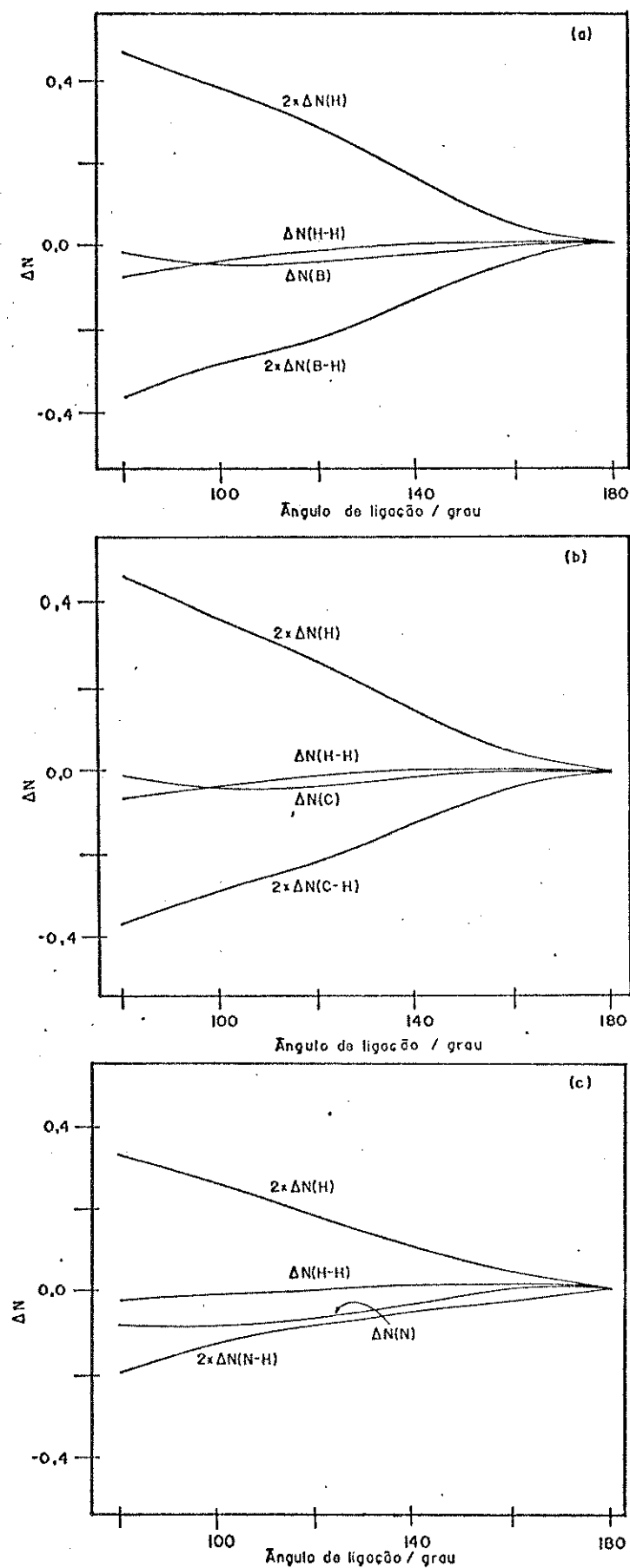


Figura 14. Diagramas de sub-populações eletrônicas relativas em termos de átomos e ligações: a) para  $BH_2^-$ , b) para  $CH_2$  e c) para o  $NH_2^+$ .

gular (8 elétrons). Na série isoeletrônica com 8 elétrons sabemos agora que, quanto maior a carga nuclear, maior o ângulo de ligação. Assim, a ordem pode ser estabelecida sem qualquer problema.

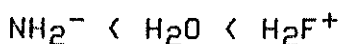
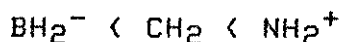
Passando-se para a série com 10 elétrons, sabemos que o  $\text{NH}_2^-$  deve possuir ângulo menor do que o  $\text{NH}_2^+$ , uma vez que o aumento no número de elétrons aumenta a magnitude das interações com os pares isolados, diminuindo o ângulo de ligação. Entretanto, não somos capazes de justificar, através de regras genéricas, se o ângulo de ligação do  $\text{NH}_2^-$  deve ser maior ou menor do que o da molécula  $\text{CH}_2$ , e caso seja, se ele é maior ou menor do que o do  $\text{BH}_2^-$ .

Em outras palavras, os ângulos de ligação apresentados na tabela 3 mostram-nos que não podemos estabelecer regras genéricas que determinem o predomínio de energias de repulsão sobre atração e vice-versa. As únicas regras genéricas que podem ser estabelecidas são:

a.O ângulo de ligação, em uma série isoeletrônica, aumenta com o aumento da carga nuclear do átomo central.

b.O ângulo de ligação, em hidretos com átomo central possuindo mesma carga nuclear, diminui com o aumento do número de elétrons.

Assim sendo, para os hidretos com 8 e 10 elétrons estudados a única ordem que poderia ser estabelecida qualitativamente é:



Embora tenhamos nos concentrado nos aspectos relacionados com as deformações angulares, podemos verificar (tabela 3) que os comprimentos de ligação obedecem às duas regras estabelecidas acima de maneira oposta à dos ângulos de ligação, ou seja:

a.O comprimento de ligação, em uma série isoeletrônica, diminui com o aumento da carga nuclear do átomo central.

b.O comprimento de ligação, em hidretos com átomo central possuindo mesma carga nuclear, aumenta com o aumento do número de elétrons.

Estes casos demonstram que o aumento das atrações nucleares tende a aproximar os núcleos atômicos, enquanto que os efeitos de repulsão eletrônica tendem a afastá-los. Poderíamos dizer que os núcleos atômicos procuram "seguir" a nuvem eletrônica.

### 3.6. ANALOGIAS COM MODELOS QUALITATIVOS

Através das partições das repulsões eletrônicas efetuadas em termos de orbitais moleculares e em termos de átomos e ligações dos orbitais moleculares, verificamos que para moléculas com 10 elétrons, o orbital NHOMO ("Next Highest Occupied Molecular Orbital" - o segundo orbital molecular mais alto ocupado) pode ser apontado como o responsável pela tendência angular desses hidretos. Para moléculas com 8 elétrons, o HOMO pode ser apontado como o principal responsável pelo comportamento qualitativo de Vee e consequentemente pela geometria molecular. Para os hidretos com seis elétrons pudemos verificar que a contribuição mais significativa para a tendência linear dessas espécies deve-se principalmente à contribuição do NHOMO e secundariamente ao HOMO.

O modelo de Walsh estabelece que a geometria será determinada pela tendência de mínimo da "energia orbital" do HOMO. A tendência de mínimo da "energia orbital", comumente associada à energia de ionização, foi sugerida como sendo devida ao máximo recobrimento dos orbitais atômicos. Qualitativamente percebemos o paralelismo entre a tendência de minimização de energias utilizadas para representar a "energia orbital" com populações de recobrimento[2,9]. Verificamos anteriormente que, embora nos hidretos com 8 e 10 elétrons o mínimo de energia total ocorra em ângulos

de ligação menores do que  $180^\circ$ , o que corresponde também a tendência da soma das "energias orbitais" [9.g], a população de recobrimento total será máxima exatamente à  $180^\circ$  (fig. 12 e 14). Desta forma, não podemos considerar que o máximo recobrimento dos orbitais atômicos possa ser apontado como o fator responsável pela geometria molecular.

O fato do HOMO, para hidretos com 8 elétrons, ser apontado como o responsável pela geometria molecular, concorda com o modelo de Walsh. Para moléculas com 10 elétrons, o orbital mais externo será o  $1b_1$ . Este orbital molecular em princípio não deveria produzir alterações geométricas significativas em uma molécula que perca os elétrons deste orbital. Segundo as regras de Walsh, nestas circunstâncias o orbital molecular ocupado imediatamente mais próximo energeticamente a  $1b_1$  (NHOMO), será o responsável pela tendência da geometria molecular. Esta consideração está de acordo com os resultados "ab initio" obtidos para hidretos com 8 e 10 elétrons. Para sistemas com 6 elétrons embora o HOMO não possa ser apontado como o principal responsável pela geometria dessas moléculas ele apresenta uma contribuição significativa. Assim sendo, podemos dizer que as regras de Walsh são aceitáveis, ao menos para hidretos  $AH_2^q$ , no que diz respeito à consideração de que o HOMO ou NHOMO serem apontados como os responsáveis pela geometria molecular. A ressalva a ser feita é que, o máximo recobrimento dos orbitais atômicos não pode ser apontado como o efeito responsável pela geometria molecular, mas sim a tendência da minimização das energias repulsivas ou das repulsões eletrônicas.



Esta última consideração, por sua vez, foi introduzida arbitrariamente a fim de procurar manter a semelhança com o quadro físico sugerido pelo modelo VSEPR. Como já comentado anteriormente, o modelo VSEPR considera que a geometria de uma molécula é determinada pela minimização da repulsão eletrônica entre os elétrons das ligações e entre os elétrons das ligações com os pares isolados. Para os hidretos estudados, os cálculos "ab initio" mostraram que a minimização da repulsão eletrônica pode ser considerada como a energia responsável pela geometria molecular, em concordância com a sugestão feita pelo modelo VSEPR.

Nos hidretos com 6 elétrons verificamos através das partições das repulsões eletrônicas que o fragmento de energia que determina mais significativamente a minimização da repulsão eletrônica corresponde ao dos elétrons sobre as ligações A-H. Este aspecto está em concordância com o modelo VSEPR, que sugere que para sistemas contendo dois pares de elétrons ligantes a interação que determinará a geometria molecular será exatamente a minimização das repulsões entre os elétrons de ligação.

Para os hidretos com 8 e 10 elétrons constatamos que a presença dos pares isolados alterou significativamente a geometria dos hidretos. Consideramos ainda que as interações entre os pares isolados com os outros elétrons sobre uma molécula são mais significativas do que entre os elétrons de ligação e entre os elétrons sobre os átomos de hidrogênio, como sugerido pelo modelo

VSEPR.

Embora estas coincidências nos levem a supor que talvez este modelo possa ser utilizado para justificar a geometria de outras moléculas, devemos mencionar que nem sempre a repulsão eletrônica pode ser apontada como a energia que determina a geometria de uma molécula. Por exemplo, na fig.16 temos um diagrama de energias relativas calculada para a molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com funções de base 6-31G\*\* e otimização completa dos comprimentos de ligação. Este resultado mostra-nos que a conformação da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ao contrário dos hidretos, é determinada pela tendência qualitativa da energia de atração nuclear.

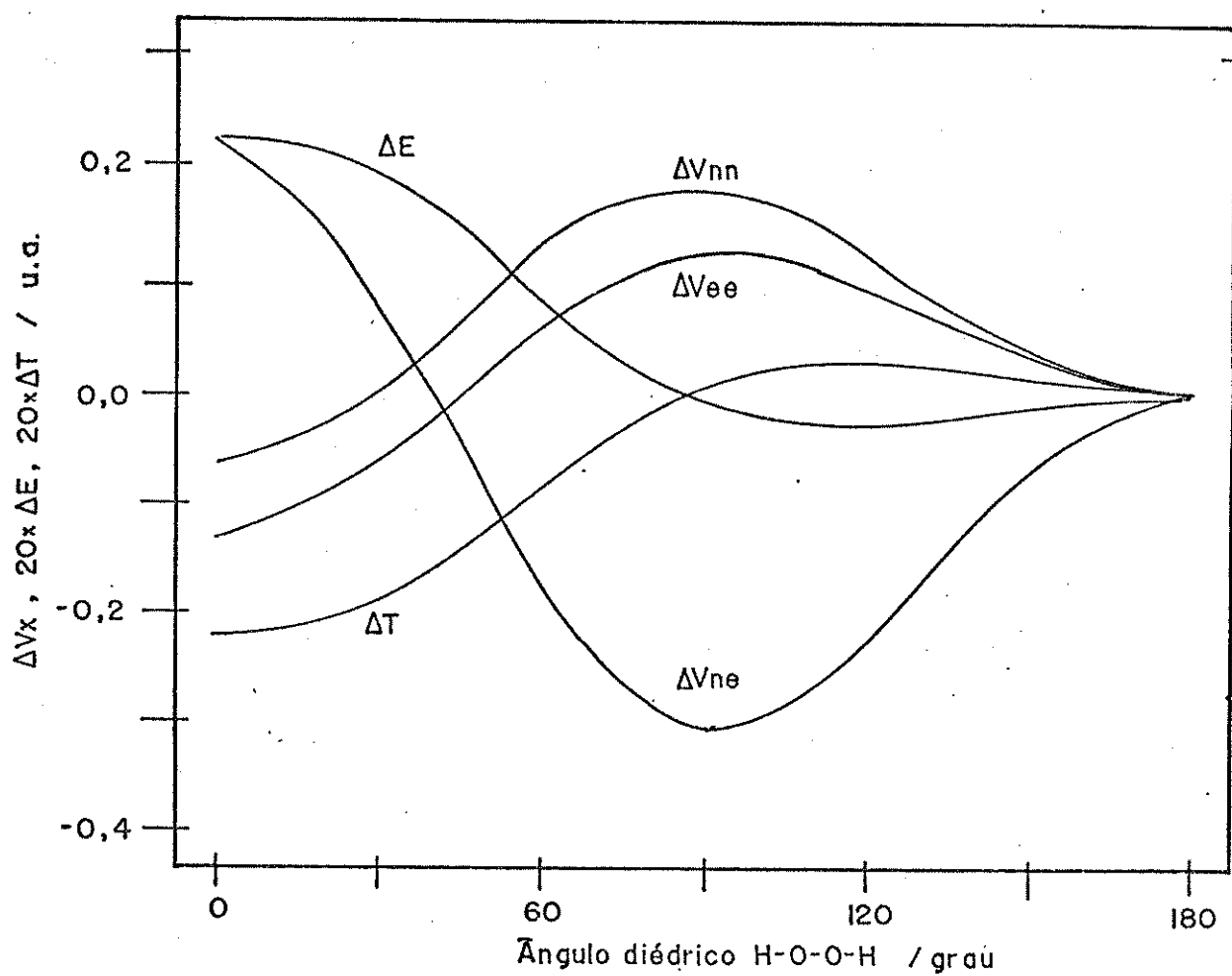


Figura 16. Diagrama de energias relativas para  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Uma  
Partição  
da  
Energia  
de  
Ionização.

As energias orbitais dos diagramas de correlação de Mulliken e Walsh[2,3,9] têm sido frequentemente associadas às energias de ionização. Talvez a maneira mais simples de se fazer uma estimativa das energias de ionização ( $I_i$ ) seja pela subtração da energia total de um átomo ou molécula ( $E$ ) de nosso interesse com a respectiva energia total do cátion formado ( $E^+$ ):

$$E^+ - E = I_i \quad (2)$$

A grande magnitude das energias do lado esquerdo da eq.2 e a necessidade de dois cálculos acurados sugere, por simplicidade, o uso do teorema de Koopmans[23], que estabelece que:

$$-I_i = e_i \quad (3)$$

onde  $e_i$  é a energia do  $i$ -ésimo orbital de onde estamos removendo um elétron. As deficiências do teorema de Koopmans são bem conhecidas e uma série de métodos[24-26] têm sido utilizados para melhorar as energias de ionização calculadas por este método. As melhorias são baseadas na inclusão de efeitos de relaxação e correlação.

O fato de que o teorema de Koopmans considera que a geometria e as energias orbitais mantêm-se "congeladas" após a ionização, sugere que se partirmos de um sistema que possua uma função de onda que obedeça o teorema virial(Apêndice 1), após a ionização a nova função de onda não assegurará a validade do teorema

virial. O método de escalonamento (Apêndice 1) aplicado em cátions "congelados" forçará o teorema virial a ser obedecido. O objetivo desta etapa do trabalho é de vincular o teorema virial ao teorema de Koopmans através da técnica de escalonamento e avaliar suas consequências em sistemas atômicos e em alguns hidretos di e triatômicos.

#### 4.A. MÉTODO

Neste trabalho utilizaremos a notação de Lowdin para energias escalonadas e não-escalonadas.  $X(n, \tilde{R}, \tilde{\theta})$  e  $X(1, \tilde{p}, \tilde{\theta})$  representam a energia  $X$  com e sem escalonamento, respectivamente,  $\tilde{R}$  e  $\tilde{\theta}$  são as séries de l-comprimentos de ligações e m-ângulos de ligações do sistema molecular, respectivamente.  $\tilde{p}$  está relacionado com  $\tilde{R}$  pela equação:

$$\tilde{p} = n \cdot \tilde{R} \quad (4)$$

onde  $n$  é o parâmetro de escalonamento para o sistema molecular. Este parâmetro pode ser calculado através da equação:

$$n = - \left[ \frac{V(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) + \sum_1 \tilde{p}_1 \cdot [\partial V(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) / \partial \tilde{p}_1]}{2 \cdot T(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) + \sum_1 \tilde{p}_1 \cdot [\partial T(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) / \partial \tilde{p}_1]} \right] \quad (5)$$

onde  $V$  e  $T$  são as energias potencial e cinética do sistema molecular em estudo.

Uma situação geral seria aquela onde as funções de onda inicial e final não obedecem ao teorema virial. Desta forma, o método de escalonamento deverá ser utilizado duas vezes: a primeira para a molécula neutra e a segunda para o cátion "congelado". Utilizando  $n$  da eq.5, podemos obter energias que satisfaçam ao teorema virial para a molécula neutra:

$$E(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = T(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) + V(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) \quad (6)$$

$$T(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = n^2 \cdot T(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) = \sum_i n^2 \cdot t_i(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) = \sum_i t_i(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) \quad (7)$$

$$V(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = n \cdot V(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) = n \cdot [E(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) - T(1, \tilde{p}, \tilde{\theta})] \quad (8)$$

onde  $t_i$  é a energia cinética do  $i$ -ésimo orbital molecular.

De acordo com Nelander[27], as energias escalonadas das equações 6, 7 e 8 satisfazem o teorema virial para moléculas poliatômicas:

$$E(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = -T(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) - \sum_i p_i \cdot [\partial E(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) / \partial p_i] \quad (9)$$

Pode-se demonstrar facilmente que as energias orbitais escalonadas podem ser escritas como:

$$e_i(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = n \cdot [(n-1) \cdot t_i(1, \tilde{p}, \tilde{\theta}) + e_i(1, \tilde{p}, \tilde{\theta})] \quad (10)$$

Substituindo-se a eq.10 em 3 obtemos energias de ionização através do que denominamos de teorema de Koopmans corrigido (IK<sub>c</sub>).

As energias do cátion podem ser obtidas através de energias escalonadas da molécula neutra:

$$T^+(1, \underline{p}, \underline{\theta}) = T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) - t_i(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = T^+(n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} V^+(1, \underline{p}, \underline{\theta}) &= E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) - [T^+(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + e_i(n, \underline{R}, \underline{\theta})] \\ &= V^+(n, \underline{R}, \underline{\theta}) \end{aligned} \quad (12)$$

O parâmetro de escalonamento  $n^+$  para o cátion pode ser calculado conhecendo-se  $\underline{p}^+$  ( $=\underline{R}$ ) e substituindo-se as eq.11 e 12 em uma equação para o cátion idêntica à eq.5. As energias escalonadas para o cátion, semelhantes às eq.6, 7 e 8, podem ser obtidas utilizando-se o parâmetro  $n^+$  e às eq.11 e 12. A energia de ionização escalonada,  $I_i(n^+, n)$ , pode então ser determinada utilizando-se as energias escalonadas da molécula neutra e do cátion, de acordo com a expressão:

$$I_i(n^+, n) = E_i^+(n^+, \underline{R}^+, \underline{\theta}) - E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (13.a)$$

$$\begin{aligned} &= (n^+-1) \cdot [n^+ \cdot T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + E(n, \underline{R}, \underline{\theta})] - \\ &\quad - n^+ \cdot [(n^+-1) \cdot t_i(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + e_i(n, \underline{R}, \underline{\theta})] \end{aligned} \quad (13.b)$$

A eq.13.b mostra-nos que a energia de ionização escalonada pode ser obtida utilizando-se apenas quantidades disponíveis de cálculos para a molécula neutra. Não existe necessidade de efetuarmos qualquer cálculo para o cátion. Torna-se, entretanto, ne-



cessário efetuar alguns cálculos Hartree-Fock para a molécula neutra em diferentes comprimentos de ligação para determinarmos  $n$  e  $n^+$ , caso as derivadas de  $V$ ,  $T$ ,  $V^+$  e  $T^+$  sejam calculadas numericamente.

Se substituirmos a eq.9 e uma equação idêntica para o cátion na eq.13.a obteremos uma expressão alternativa para  $I_i(n^+,n)$ :

$$I_i(n^+,n) = t_i(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) - [T^+(n^+, \tilde{R}^+, \tilde{\theta}) - T^+(n, \tilde{R}, \tilde{\theta})] - \sum_1 [p_1^+ \cdot [\partial E^+(n^+, \tilde{R}^+, \tilde{\theta}) / \partial p_1^+] - p_1 \cdot [\partial E(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) / \partial p_1]] \quad (14)$$

Esta expressão para  $I_i(n^+,n)$  consiste basicamente de três termos que apresentam um quadro físico bastante simples de ser visualizado. O primeiro termo representa a energia cinética do  $i$ -ésimo orbital molecular, o segundo representa uma diferença entre as energias cinéticas totais do cátion que sofreu o escalonamento com o cátion "congelado" e será denominado de relaxação cinética ( $\Delta KR$ ) e o terceiro que apresenta a diferença entre as derivadas das energias totais do cátion e da molécula neutra em relação aos respectivos comprimentos de ligação multiplicado por estes. Este terceiro termo será denominado de função de trabalho ( $\Delta W$ ).

Fisicamente, a magnitude da energia cinética dos orbitais moleculares fornece uma medida do caráter compacto ou difuso do orbital molecular de onde estamos removendo o elétron. Quanto menor a grandeza de  $t_i$ , mais difuso será o orbital molecular e vi-

ce-versa. Após retirarmos o elétron da molécula, mantendo-se os orbitais moleculares e a geometria "congelados", teremos uma energia cinética para o cátion "congelado" formado. Entretanto, como o teorema virial não é obedecido nesta situação, aplicamos o método de escalonamento, que contrai ou expande a nuvem eletrônica, para que o equilíbrio entre as energias cinética e potencial totais do cátion seja reestabelecido. Após este equilíbrio ser reestabelecido temos uma energia cinética do cátion escalonado. Se a nuvem eletrônica do cátion "congelado" sofre uma contração após o escalonamento, a energia cinética do cátion escalonado será maior do que a do cátion "congelado" e  $\Delta KR > 0$ . Caso a nuvem eletrônica do cátion "congelado" sofra uma expansão após o escalonamento,  $\Delta KR < 0$ , pois a energia cinética do cátion escalonado será menor do que a do cátion "congelado". Desta forma,  $\Delta KR$  avalia se após a ionização a nuvem eletrônica irá expandir-se ou contrair-se.

O terceiro termo representa uma função de trabalho, pois a derivada da energia com relação ao comprimento de ligação representa uma força [11] e o produto de uma força por um termo de comprimento expressa um trabalho. Este termo de trabalho proporciona informações sobre a natureza ligante dos orbitais moleculares de onde estamos removendo um elétron. Seguindo critério estabelecido na literatura[28], um orbital molecular será ligante quando  $\Delta W < 0$ , não-ligante quando  $\Delta W = 0$  e anti-ligante quando  $\Delta W > 0$ .

A aplicação da eq.13 ou 14 necessita alguns cuidados. O primeiro diz respeito à geometria da molécula neutra. A eq.14 não estabelece que a geometria desta molécula é a de equilíbrio. Se a geometria da molécula neutra for a de equilíbrio, mas o teorema virial não for obedecido, após o escalonamento os comprimentos de ligação mudam. Para encontrarmos a geometria de equilíbrio que satisfaça ao teorema virial simultaneamente, deveremos determinar  $V(1, \underline{p}, \underline{\theta})$ ,  $T(1, \underline{p}, \underline{\theta})$  e as respectivas derivadas,  $\partial V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_1$  e  $\partial T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_1$  em diferentes valores de  $\underline{p}$ . Com estes dados podemos determinar  $n$  (eq.5) e os respectivos valores de  $\underline{R}$  (eq.4). Com os valores de  $n$  e  $\underline{R}$  e as respectivas energias (eq.6-8), os comprimentos de ligação de equilíbrio e as respectivas energias escalonadas podem ser obtidas por intermédio de técnica de interpolação. Nestas condições o último termo da eq.14 desaparece.

O segundo ponto a ser mencionado é que a geometria do cátion escalonado deve ser idêntica à da molécula neutra escalonada,  $\underline{R}^+ = \underline{R}_{eq}$ , se desejarmos calcular energias verticais de ionização. Isto é obtido através das energias do cátion "congelado", provenientes das energias escalonadas da molécula neutra, como mostrado nas eq.11 e 12. As energias do cátion são definidas nos comprimentos de ligação  $\underline{R}$  da molécula neutra e não  $\underline{p}$ , isto é,  $\underline{p}^+ = \underline{R}$ . Como na molécula neutra, quando  $V^+(1, \underline{p}, \underline{\theta})$ ,  $T^+(1, \underline{p}, \underline{\theta})$  e suas derivadas são conhecidas em diferentes valores de  $\underline{p}^+$ , é possível obtermos uma série de valores de  $n^+$  e  $\underline{R}^+$ . Uma vez que, a geometria do cátion deve ser idêntica à da molécula neutra, é possível de-

terminarmos o valor de  $n^+$  quando  $R^+ = R_{eq}$  através de técnica de interpolação. Com estes cuidados, a eq.13.b pode ser utilizada para determinar energias verticais de ionização.

As etapas de cálculo para obtermos energias verticais de ionização atualmente seguem os passos abaixo:

1. Efetuar uma série de cálculos Hartree-Fock em diferentes comprimentos de ligação( $p$ ).
2. Determinar  $V(1, p, \theta)$ ,  $T(1, p, \theta)$  e as respectivas derivadas com relação a  $p$ . Com estes valores calcular  $n$  para cada valor de  $p$  através da eq.5.
3. Com o valor de  $n$  para cada  $p$ , determinar os valores das energias.
4. Aplicar técnica de interpolação para determinar  $R_{eq}$  e as respectivas energias.
5. As energias do cátion "congelado" podem ser obtidas com as eq.11 e 12. Estas energias correspondem àquelas onde a geometria do cátion é  $p^+ = R$ .
6. Com as energias do cátion "congelado" e as respectivas energias com relação a  $p^+$ , determinar  $n^+$  (equação idêntica à eq.5) e  $R^+$  (eq.4).
7. Com a série de valores de  $n^+$  e  $R^+$ , determinar o valor de  $n^+$

onde  $R^+ = R_{eq}$  através de técnica de interpolação.

8. Calcular o potencial vertical de ionização através da eq.13.b.

9. Se houver interesse no caráter interpretativo (eq.14) as seguintes expressões podem ser usadas:

$$\Delta KR = [(n^+)^2 - 1] \cdot [T(n, R, \theta) - t_i(n, R, \theta)] \quad (15)$$

$$\Delta W = n^+ \cdot [(2 \cdot n^+ - 1) \cdot t_i(n, R, \theta) + e_i(n, R, \theta)] - [2 \cdot (n^+)^2 - n^+ - 1] \cdot T(n, R, \theta) - (n^+ - 1) \cdot E(n, R, \theta) \quad (16)$$

Embora esta série de etapas ilustrem a metodologia para o cálculo de potenciais verticais de ionização, este método não se restringe somente a este tipo de potencial de ionização.

Outra consideração é que a aplicação do método acima em sistemas atômicos é extremamente simplificada, uma vez que, as etapas complicadoras nos cálculos moleculares, que são: a otimização de geometria e o cálculo das diversas derivadas de energias, nos cálculos atômicos inexistem.

#### 4.B. APLICAÇÕES EM SISTEMAS ATÔMICOS

Nesta etapa do trabalho, realizamos uma série de cálculos para átomos do 2º e 3º período da tabela periódica com o método MCHF77 (Multi-Configuration Hartree-Fock) [29], executando todos os cálculos utilizando apenas a configuração do estado fundamental para átomos e íons.

A tabela 8 mostra os potenciais de ionização calculados com a eq.14; através do teorema de Koopmans; potenciais de ionização experimentais; obtidos pelo método  $\Delta$ SCF; a relaxação total introduzida pelo teorema virial; a respectiva relaxação cinética e o parâmetro de escalonamento para cátions.

Os resultados mostram-nos que os potenciais de ionização obtidos pelo teorema de Koopmans são frequentemente maiores que os experimentais. A vinculação com o teorema virial diminui os valores dos potenciais de ionização, aproximando-os mais dos resultados experimentais. Os resultados obtidos pelo método  $\Delta$ SCF são, entretanto, menores do que os experimentais. Isto se deve ao fato de que o método  $\Delta$ SCF introduz completamente o efeito de relaxação sobre a nuvem eletrônica. Os resultados são menores do que os experimentais porque não foi introduzido qualquer efeito de correlação eletrônica. Mas, no método de Koopmans observamos que o teorema virial introduz, em alguns casos, uma considerável corre-

Tabela 8. Potenciais de ionização(em u.a.), termos de relaxação(em u.a.) e parâmetro de escalonamento.

Átomos e Orbitais Atômicos		IVT(a)	IK(a)	IEXP(a)	$\Delta SCF(a)$	$\Delta ER(b)$	$\Delta KR(c)$	n
Li	1s	2,294	2,478	2,021		0,084	1,218	1,148
	2s	0,196	0,196	0,196	0,196	0,000	0,012	1,001
Be	1s	4,597	4,732	4,079		0,135	2,188	1,132
	2s	0,309	0,309	0,342	0,296	0,001	0,192	1,007
B	1s	7,503	7,695	6,909		0,193	3,430	1,119
	2s	0,492	0,495			0,002	0,466	1,010
	2p	0,308	0,310	0,305	0,291	0,002	0,438	1,011
C	1s	11,081	11,338	10,474		0,257	4,972	1,109
	2s	0,707	0,712			0,005	0,839	1,012
	2p	0,402	0,407	0,415	0,367	0,005	0,828	1,011
N	1s	15,340	15,666	14,664		0,327	6,808	1,101
	2s	0,956	0,964			0,008	1,309	1,012
	2p	0,500	0,509	0,533	0,449	0,008	1,323	1,012
O	1s	20,281	20,681	19,552		0,400	8,933	1,094
	2s	1,238	1,250	0,882		0,012	1,877	1,013
	2p	0,604	0,616	0,500	0,536	0,013	1,924	1,013
F	1s	25,907	26,383	25,211		0,475	11,348	1,088
	2s	1,556	1,572	1,139		0,017	2,543	1,013
	2p	0,712	0,730	0,639	0,629	0,018	2,628	1,014
Ne	1s	32,219	32,772	31,863		0,554	14,050	1,100
	2s	1,908	1,930	1,654		0,022	3,305	1,013
	2p	0,827	0,850	0,794		0,023	3,437	1,014
Na	1s	39,888	40,478	39,397		0,591	16,388	1,075
	2s	2,770	2,797	2,315		0,026	4,072	1,013
	2p	1,487	1,518	1,139		0,031	4,405	1,014
	3s	0,182	0,182	0,187		0,000	0,085	1,000
Mg	1s	48,403	49,032	47,960		0,629	18,872	1,069
	2s	3,735	3,768	3,271		0,032	5,008	1,013
	2p	2,243	2,282	1,911		0,039	5,508	1,014
	3s	0,253	0,253	0,279		0,000	0,283	1,001
Al	1s	57,838	58,501	57,332		0,663	21,426	1,064
	2s	4,872	4,911	4,337		0,039	6,012	1,013
	2p	3,171	3,218	2,720		0,047	6,685	1,014
	3s	0,393	0,393			0,000	0,543	1,001
	3p	0,210	0,210	0,220		0,000	0,361	1,001

Tabela 8. continuação.

Átomos e Orbitais Atômicos		IVT(a)	IK(a)	IEXP(a)	$\Delta$ SCF(a)	$\Delta$ ER(b)	$\Delta$ KR(c)	n
Si	1s	68,121	68,819	67,585		0,698	24,124	1,056
	2s	6,117	6,163	5,476		0,046	7,146	1,013
	2p	4,205	4,262	3,675		0,057	7,992	1,014
	3s	0,543	0,544			0,001	0,848	1,002
	3p	0,278	0,278	0,298		0,000	0,648	1,001
P	1s	79,256	79,989	78,978		0,734	26,962	1,056
	2s	7,475	7,529	6,946		0,054	8,400	1,013
	2p	5,351	5,418	4,998		0,067	9,423	1,014
	3p	0,350	0,351	0,386		0,001	0,987	1,001
S	1s	91,241	92,011	90,849		0,770	29,940	1,053
	2s	8,948	9,010	8,416		0,062	9,773	1,013
	2p	6,610	6,688	6,064		0,078	10,976	1,014
	3s	0,881	0,883	0,588		0,002	1,595	1,002
	3p	0,421	0,426	0,382		0,001	1,377	1,002
Cl	1s	104,078	104,884	103,749		0,807	33,059	1,050
	2s	10,537	10,608	9,923		0,972	11,261	1,013
	2p	7,982	8,072	7,424		0,090	12,650	1,014
	3s	1,071	1,073	0,662		0,002	2,038	1,002
	3p	0,505	0,506	0,478		0,002	1,816	1,002
Ar	1s	117,766	118,610	117,714		0,844	36,317	1,048
	2s	12,241	12,322	11,760		0,081	12,862	1,013
	2p	9,469	9,572	9,078		0,102	14,469	1,014
	3s	1,274	1,277	0,919		0,003	2,529	1,002
	3p	0,588	0,591	0,581		0,002	2,281	1,002
K	1s	132,666	133,533			0,867	39,363	1,045
	2s	14,402	14,490	13,855		0,089	14,262	1,012
	2p	11,408	11,519	10,915		0,111	16,062	1,014
	3s	1,745	1,749	1,250		0,004	3,069	1,003
	3p	0,951	0,954	0,662		0,004	2,893	1,002
	4s	0,148	0,148	0,158		0,000	0,117	1,000

a. Potenciais de ionização obtidos: pelo teorema virial (IVT), pelo teorema de Koopmans (IK), através de dados experimentais (IEXP) e do método  $\Delta$ SCF.

b. Relaxação total ( $\Delta$ ER).

c. Relaxação cinética ( $\Delta$ KR).

Obs: dados experimentais da referência [E7].



ção ao potencial de ionização. Os valores absolutos da relaxação total mostram isto. Podemos ver também que os efeitos de relaxação cinética são consideravelmente maiores do que os de relaxação total. Quando executamos o escalonamento da função de onda do cátion, este tende a contrair a nuvem eletrônica (ver parâmetros de escalonamento na tabela 8), e uma contração implica em um aumento na magnitude da energia cinética. Mas, a contração diminui também, de uma forma considerável, a magnitude da energia potencial. Assim, observamos uma grande variação na magnitude da energia cinética e potencial, mas em sentidos opostos. O resultado final é o cancelamento de grande parte destas duas relaxações e um pequeno efeito de relaxação total.

No sentido de obtermos uma melhor idéia da magnitude do efeito de relaxação introduzida pelo teorema virial sobre o teorema de Koopmans, correlacionamos a quantidade em porcentagem de relaxação introduzida pelo teorema virial com o número atômico. A fig.17 mostra-nos que a porcentagem de relaxação para os elétrons de valência aumenta com o aumento do número atômico. Quando a camada de valência é preenchida e elétrons são colocados em outras mais externas, o efeito de relaxação introduzido pela remoção de um elétron em uma camada preenchida tende a diminuir com o aumento do número atômico. Elétrons no mesmo nível "n" apresentam diferentes efeitos de relaxação que dependem do tipo de orbital atômico de onde se retira o elétron. Em geral, os orbitais do tipo p são mais sensíveis do que orbitais do tipo s. A presença de um elétron em um nível mais externo produz alterações na relaxa-

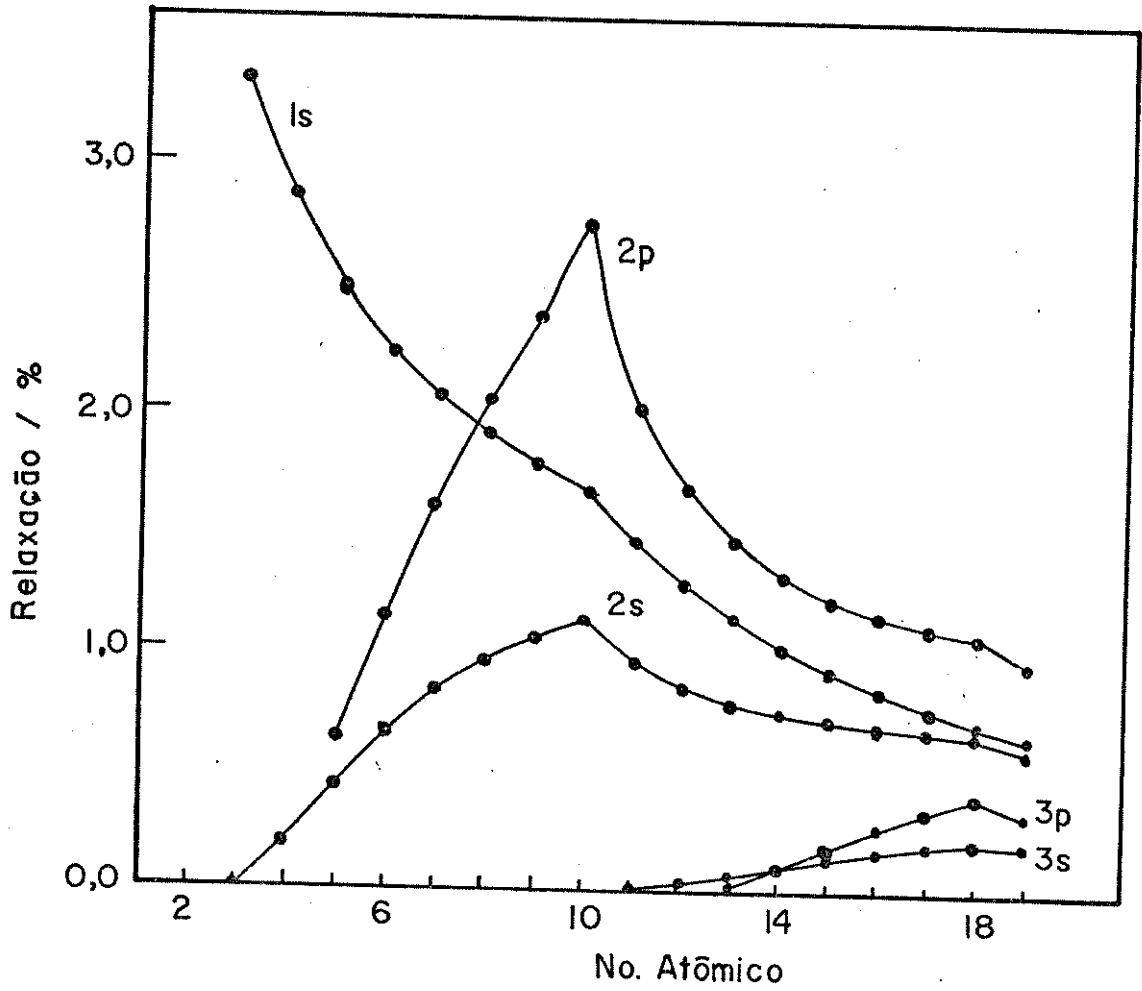


Figura 17. Diagrama de porcentagem de relaxação introduzida pelo teorema virial no teorema de Koopmans em função do número atômico.

ção originada pela remoção de um elétron de uma camada interna.

Contrastando com o teorema virial, temos a técnica de ajuste dos potenciais de ionização por um fator empírico de 0,92[30]. Este parâmetro tem sido empregado com algum sucesso para moléculas contendo átomos do 2º período da tabela periódica[31]. Para átomos apenas, pudemos observar que as energias de ionização ajustadas com o parâmetro estavam, em geral, em melhor concordância com os dados experimentais do que aquelas obtidas pelo teorema virial. Estatisticamente, a diferença entre os dois métodos foi muito pequena. Coeficientes de correlação próximos de 1,0 das energias de ionização calculadas em relação às experimentais foram obtidos para os dois casos. O menor desvio dos potenciais de ionização obtidos pelo fator 0,92 pode ser explicado pelo fato de que o teorema virial introduz apenas alguma relaxação na função de onda, enquanto que a correção introduzida pelo fator tenta compensar os efeitos opostos de relaxação e correlação. A grande vantagem na aplicação do teorema virial sobre a correção empírica é que, matematicamente, o primeiro é um método rigoroso que procura reestabelecer o equilíbrio entre as energias cinética e potencial.

Procuramos calcular ainda as energias de ionização sucessivas. Para isto deduzimos a seguinte equação:

$$I_i^m = \sum_{l=1}^m \left( n_{(l-1)}^2 \cdot t_{kl} - T_1^{(1)} \cdot \left[ n_{(l)}^2 - n_{(l-1)}^2 \right] \right) \quad (17)$$

onde:  $k_l$  indica o orbital atômico de onde estamos removendo o

1-ésimo elétron e  $T_1^{(1)}$  é a energia cinética total sem escalonamento do íon com carga (1). A tabela 9 mostra-nos alguns resultados para os átomos de Argônio e Oxigênio. Notamos apenas que quanto maior o número de elétrons ionizados, maior o efeito de relaxação introduzido pelo teorema virial.

Em conclusão, podemos dizer que o teorema virial introduz algum efeito de relaxação nos potenciais de ionização obtidos pelo teorema de Koopmans. A quantidade de relaxação introduzida não é aleatória. Ela depende do tipo de átomo, bem como do tipo de orbital atômico.

#### 4.C. APLICAÇÕES EM HIDRETOS DIATÔMICOS

Na sequência do trabalho aplicamos o método desenvolvido acima em alguns hidretos diatômicos do tipo  $AH^q$ , onde A representa alguns elementos do 2º período da tabela periódica e q representa a carga da espécie, que pode ser 0 ou  $\pm 1$ . Nesta etapa utilizamos método "ab initio" de combinação linear de orbitais atômicos através de cálculo Hartree-Fock-Roothaan. Foram utilizados alguns tipos de funções de base: a) funções de Slater com parâmetros  $\zeta$  de Slater, com parâmetros  $\zeta$  ajustados para átomos e funções STO-6G[18]. Com as funções de Slater procuramos seguir o trabalho de Ransil[32]. Em todos os cálculos utilizamos  $\zeta=1,2$  pa-

Tabela 9. Potenciais sucessivos de ionização<sup>(a)</sup> (em u.a.) para o Argônio e Oxigênio e porcentagem de relaxação(%rel.) introduzida pelo teorema virial no teorema de Koopmans.

	IEXP <sup>(b)</sup>	IVT	IK	%rel.
<u>Argônio</u>				
1º	0,579	0,588	0,591	0,453
2º	1,015	1,172	1,182	0,866
3º	1,503	1,750	1,773	1,280
4º	2,197	2,324	2,364	1,715
5º	2,756	2,892	2,955	2,148
6º	3,355	3,454	3,546	2,592
7º	4,557	4,694	4,823	2,684
8º	5,272	5,927	6,101	2,862
<u>Oxigênio</u>				
1º	0,500	0,604	0,616	2,045
2º	1,290	1,176	1,232	4,561
3º	2,017	1,722	1,849	6,822
4º	2,844	2,235	2,465	9,321
5º	4,185	3,344	3,715	9,991
6º	5,075	4,408	4,966	11,227
7º	27,163	22,251	25,646	13,240

a. Potenciais de ionização obtidos através: de dados experimentais(IEXP), do teorema virial(IVT) e da aproximação de Koopmans (IK).

b. Dados experimentais da ref.[E8].

ra as funções 1s do átomo de hidrogênio. Devido à grande semelhança entre os resultados, apresentaremos apenas aqueles obtidos com funções de Slater e parâmetros de Slater. Na tabela 10 encontramos comprimentos de ligação experimentais e calculados e os parâmetros de escalonamento  $n$ . Os comprimentos de ligação calculados correspondem àqueles onde a energia  $E(n, R, \theta)$  (eq.6) é mínima.

Na tabela 11 comparamos as energias de ionização calculadas pelos diferentes métodos. Na primeira coluna encontramos as energias de ionização obtidas pelo teorema de Koopmans utilizando comprimentos de ligação experimentais ( $IK_{ex}$ ); na segunda, obtidas da mesma maneira com comprimentos de ligação de equilíbrio ( $IK_{eq}$ ); na terceira, através do teorema de Koopmans corrigido ( $IK_c$ -eq.10); na quarta, obtidos através da eq.13.b (IVT); na quinta, obtidos através do método HAM/3 (IHAM/3)[33] e finalmente, na sexta, obtidos experimentalmente (IEXP). Percebemos que os valores na segunda ( $IK_{eq}$ ) e terceira ( $IK_c$ ) colunas são semelhantes em muitos casos devido ao valor próximo de 1,0 do parâmetro de escalonamento (tabela 10). Entretanto, uma comparação detalhada entre os valores de  $IK_c$  e  $IK_{eq}$  revela que as correções introduzidas no teorema de Koopmans, através da eq.10, em geral, corrigem as energias de ionização na direção correta.

As energias de ionização obtidas através do teorema virial (IVT) são semelhantes aos respectivos valores de  $IK_{eq}$  e  $IK_c$ , excetuando-se os orbitais 1 onde os valores são consideravelmente melhorados pelo método de escalonamento. Percebemos desta forma,

Tabela 10. Comprimentos de ligação experimentais( $R_{exp}$ ) e de equilíbrio calculados( $R_{eq}$ ) através de método "ab initio" e parâmetros de escalonamento( $n$ ). Dados em unidades atômicas.

	$R_{exp}^{(a)}$	$R_{eq}$	$n$
LiH	3,015	3,028	0,99533
BH	2,329	2,409	0,99572
CH <sup>+</sup>	2,137	2,332	1,00522
OH <sup>-</sup>	1,810 <sup>(b)</sup>	2,042	0,97827
HF	1,733	1,817	0,99160

a. Dados experimentais da ref.[E9].

b. Valor estimado extraído a ref.[E10].

Tabela 11. Potenciais de ionização em unidades atômicas.

		$IK_{ex}^{(a)}$	$IK_{eq}^{(b)}$	$IK_c^{(c)}$	$IVT^{(d)}$	$IHAM^{(e)}$	$IEXP$
LiH	$1\sigma$	2,454	2,457	2,453	2,374	-	-
	$2\sigma$	0,304	0,300	0,300	0,301	-	-
BH	$1\sigma$	7,714	7,712	7,706	7,525	-	-
	$2\sigma$	0,654	0,612	0,612	0,615	-	-
	$3\sigma$	0,345	0,344	0,344	0,341	-	-
CH <sup>+</sup>	$1\sigma$	12,019	11,996	11,944	11,735	11,358	-
	$2\sigma$	1,285	1,225	1,223	1,227	1,153	-
	$3\sigma$	0,891	0,860	0,857	0,858	0,844	-
OH <sup>-</sup>	$1\sigma$	19,779	19,921	20,010	19,577	19,313	-
	$2\sigma$	0,667	0,671	0,692	0,675	0,765	-
	$3\sigma$	-0,016	-0,004	0,008	0,003	0,228	-
	$1\pi$	-0,172	-0,100	-0,074	-0,100	0,078	0,067 <sup>f</sup>
HF	$1\sigma$	26,260	26,288	26,283	25,795	25,458	25,519
	$2\sigma$	1,503	1,485	1,484	1,472	1,457	1,455 <sup>h</sup>
	$3\sigma$	0,591	0,569	0,568	0,563	0,728	0,731 <sup>i</sup>
	$1\pi$	0,490	0,497	0,496	0,476	0,618	0,603 <sup>i</sup>

a. Potenciais de ionização de Koopmans obtidos por método "ab initio" utilizando comprimentos de ligação experimentais.

b. Potenciais de ionização de Koopmans obtidos por método "ab initio" utilizando comprimentos de ligação de equilíbrio.

c. Potenciais de ionização de Koopmans corrigido - eq.10

d. Potenciais de ionização obtidos pelo teorema virial - eq.14

e. Potenciais de ionização calculados com o método HAM/3[33].

f. Afinidade eletrônica experimental[E11].

g. Potencial de ionização experimental[E12].

h. Potencial de ionização experimental[E13].

i. Potencial de ionização experimental[E14].



que o efeito do escalonamento é significativo para os orbitais internos e desprezível para orbitais de valência. Observações semelhantes foram efetuadas no estudo de átomos por Tal e Katriel [34]. As energias de ionização dos elétrons de valência em átomos podem ser melhoradas se os orbitais internos e externos forem escalonados independentemente, como sugerido na teoria dos "átomos escalonados em moléculas" (Scaled Atoms in Molecules Theory - SAIM) [35]. Os dados de energias de ionização IVT para HF e  $\text{OH}^-$  estão, em geral, em melhor concordância com valores experimentais (IEXP) e/ou obtidos pelo método semiempírico HAM/3 (IHAM/3), do que aqueles calculados através de  $\text{IK}_{\text{ex}}$  e  $\text{IK}_{\text{eq}}$ .

A tabela 12 mostra-nos a magnitude das relaxações introduzidas no cátion após a aplicação do método de escalonamento. O valor do efeito total de reorganização eletrônica ( $\Delta\text{ER}$ ) é considerável para os orbitais internos. Para os outros orbitais, as relaxações cinética ( $\Delta\text{KR}$ ) e potencial ( $\Delta\text{VR}$ ) apresentam magnitudes significativas. Entretanto, o fato de possuírem sinais opostos causa um cancelamento dos dois termos resultando um pequeno efeito de relaxação total, como discutido anteriormente.

Algumas consequências do processo de ionização podem ser obtidas da eq. 14. A magnitude das energias cinéticas fornece-nos informações sobre o caráter compacto ou difuso dos orbitais moleculares. Exemplos podem ser vistos nas moléculas isoeletrônicas ( $\text{BH}, \text{CH}^+$ ) e ( $\text{OH}^-, \text{HF}$ ) na tabela 13. O aumento da carga nuclear aumenta a magnitude das energias cinéticas dos orbitais molecula-

Tabela 12. Energias de relaxação (em u.a.) introduzidas no cátion através do teorema virial sobre o teorema de Koopmans após remoção de um elétron de um orbital molecular (indicado na coluna 2).

		$\Delta ER^{(a)}$	$\Delta KR^{(b)}$	$\Delta VR^{(c)}$
LiH	1 $\sigma$	-0,070176	1,199435	-1,269611
	2 $\sigma$	0,000104	0,198230	-0,198125
BH	1 $\sigma$	-0,173227	3,357234	-3,530461
	2 $\sigma$	0,001020	0,499788	-0,498769
	3 $\sigma$	-0,003303	0,596257	-0,599559
CH <sup>+</sup>	1 $\sigma$	-0,216334	4,813302	-5,029635
	2 $\sigma$	0,001093	0,555260	-0,554167
	3 $\sigma$	-0,000583	0,611179	-0,611762
OH <sup>-</sup>	1 $\sigma$	-0,363789	8,199420	-8,563209
	2 $\sigma$	-0,014766	2,112288	-2,127053
	3 $\sigma$	-0,009558	1,727748	-1,737306
	1 $\pi$	-0,023953	2,435784	-2,459737
HF	1 $\sigma$	-0,452288	11,059470	-11,511758
	2 $\sigma$	-0,014678	2,629167	-2,643845
	3 $\sigma$	-0,008077	2,078366	-2,086443
	1 $\pi$	-0,021121	2,865169	-2,886291

a. Relaxação total:  $\Delta ER = E^+(n^+, R^+, \theta) - E^+(n, R, \theta)$

b. Relaxação cinética total:  $\Delta KR = T^+(n^+, R^+, \theta) - T^+(n, R, \theta)$

c. Relaxação potencial total:  $\Delta VR = V^+(n^+, R^+, \theta) - V^+(n, R, \theta)$

Tabela 13. Fragmentos das energias de ionização escalonadas, parâmetro de escalonamento( $n^+$ ) e população de recobrimento(OPOP)(dados em u.a.).

		$t_i$ (a)	$-\Delta W$ (b)	$n^+$	OPOP
LiH	$1\sigma$	3,565	0,0184	1,12823	0,00074
	$2\sigma$	0,394	0,1079	1,01301	0,37751
BH	$1\sigma$	10,822	0,0411	1,11155	-0,00072
	$2\sigma$	0,773	0,3519	1,01023	0,36756
	$3\sigma$	0,894	0,0271	1,01225	-0,03189
CH <sup>+</sup>	$1\sigma$	16,242	0,2689	1,10592	-0,00048
	$2\sigma$	1,367	0,4238	1,00759	0,22070
	$3\sigma$	1,240	0,2362	1,00832	0,05887
OH <sup>-</sup>	$1\sigma$	28,132	-0,4166	1,08425	-0,00042
	$2\sigma$	2,693	0,0332	1,01454	0,17614
	$3\sigma$	1,640	0,0449	1,01173	-0,05908
	$1\pi$	2,477	-0,2308	1,01669	-
HF	$1\sigma$	36,885	-0,0384	1,08469	-0,00043
	$2\sigma$	3,847	0,2330	1,01365	0,12947
	$3\sigma$	2,360	0,2772	1,01064	0,04907
	$1\pi$	3,323	-0,0070	1,01478	-

a. Energia cinética do orbital molecular.

b. Função de trabalho.

res. Isto ocorre devido à contração que a nuvem eletrônica sofre pela maior atração nuclear sentida pelos elétrons. Outro aspecto extremamente interessante provém da comparação de  $t_i$  (tabela 13) com IVT (tabela 11). Observamos que não são necessariamente os orbitais mais difusos aqueles que apresentam menores energias de ionização. Por exemplo, o orbital  $3\sigma$ , em  $\text{OH}^-$  e  $\text{HF}$ , possui um caráter difuso mais acentuado do que o orbital  $1\pi$ , entretanto, os dados sobre energias de ionização (tabela 11) mostram-nos que é mais fácil arrancar os elétrons do orbital  $1\pi$  do que do  $3\sigma$ .

Os valores da relaxação cinética ( $\Delta\text{KR}$ ) na tabela 12 mostram que a formação de um cátion é seguida pela contração da nuvem eletrônica. Este efeito de contração pode também ser verificado pelo valor de  $n^+$  ser maior do que um para todas as moléculas (tabela 13). Combinando-se estas informações com o caráter contraído ou difuso dos orbitais moleculares através do valor de  $t_i$ , observamos que, quanto maior o caráter contraído de um orbital molecular, maior será a magnitude do efeito de relaxação cinética. Embora  $n^+$  expresse o efeito de contração ou expansão da nuvem eletrônica após o escalonamento, seu comportamento não é tão regular quanto  $\Delta\text{KR}$ . Para orbitais  $1\sigma$ , quanto maior a carga nuclear, menor a magnitude de  $n^+$ . Nos orbitais  $2\sigma$  e  $3\sigma$  do  $\text{LiH}$  para o  $\text{CH}^+$ , observamos uma diminuição de  $n^+$  de  $2\sigma$  e  $3\sigma$  com o aumento da carga nuclear. Com a presença de elétrons  $\pi$  há um aumento abrupto em  $n^+$  e posteriormente uma diminuição com o aumento da carga nuclear. Outro aspecto é que o valor de  $n^+$  dos orbitais  $1\sigma$  são sempre maiores do que dos orbitais de valência, onde  $n^+ \approx 1,0$ . Os valores de

$t_i$  dos orbitais  $1\sigma$  são uma ordem de magnitude superiores àqueles dos orbitais de valência. A combinação destes fatos produz uma maior influência do efeito de escalonamento sobre as energias de ionização dos orbitais  $1\sigma$  deixando praticamente inalteradas as energias dos orbitais de valência, como visto na tabela 11.

O termo de trabalho na tabela 13 proporciona informação sobre o caráter de ligação dos orbitais moleculares. O negativo do termo de trabalho ( $-\Delta W$ ) foi apresentado para permitir uma comparação direta com populações de recobrimento (OPOP) [19], que são apresentadas na última coluna. Desta forma, o valor positivo representa o caráter ligante do orbital molecular e o negativo, o caráter anti-ligante. Para LiH e HF verificamos uma concordância completa entre os sinais de  $\Delta W$  e OPOP. Os dois métodos prevêm que para HF o orbital  $1\sigma$  é anti-ligante e  $2\sigma$  e  $3\sigma$  ligantes. Para LiH,  $1\sigma$  e  $2\sigma$  são ligantes. A concordância dos sinais para as outras moléculas entre os dois termos não é tão boa quanto para o HF e LiH. Uma pronunciada discordância entre os termos de trabalho e populações de recobrimento é verificada para o  $\text{CH}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Uma possível tentativa de melhorarmos a concordância entre os sinais da função de trabalho com a população de recobrimento para íons, e mesmo para moléculas, será utilizar funções de base melhor elaboradas, tais como: "double-zeta", "double-zeta" + polarização, etc. Esta melhoria poderá trazer uma concordância qualitativa na ordem do caráter ligante ou anti-ligante dos orbitais moleculares.

A magnitude de  $\Delta W$ , caso os comprimentos de ligação da espécie não ionizada sejam os de equilíbrio, depende apenas da componente da espécie ionizada, ou seja, dos comprimentos de ligação e da derivada da energia escalonada da espécie ionizada com relação a esses comprimentos de ligação (eq. 14). Desta forma, a diminuição do comprimento de ligação de uma molécula deve colaborar com uma diminuição na magnitude da função de trabalho. Se observarmos a magnitude de  $\Delta W$  do orbital  $2\sigma$  das moléculas LiH e HF, por exemplo, que apresentam comprimentos de ligação de equilíbrio calculados de 3,028 u.a. e 1,817 u.a., respectivamente, esperaríamos que  $\Delta W$  para HF seria menor do que para LiH. Entretanto, pela magnitude de  $\Delta W$  (tabela 13), não só para essas duas moléculas, percebemos que o termo dominante é  $\partial E^+ / \partial p^+$ . Se o teorema de Hellmann-Feynman for obedecido, esta derivada será igual à força de atração que os núcleos exercem sobre elétrons mais a força de repulsão exercida entre os núcleos e a interpretação da natureza deste termo [11] facilitaria a investigação de  $\Delta W$ . Mas, como o cátion está sendo representado por uma função de onda aproximada escalonada, o teorema de Hellmann-Feynman não está sendo obedecido. Assim,  $\partial E^+ / \partial p^+$  representa um gradiente de energia que é composto basicamente de dois termos: a força de Hellmann-Feynman e um termo denominado de componente dependente do erro existente na função de onda por não obedecer ao teorema de Hellmann-Feynman [36]. Matematicamente este gradiente é representado pela equação:

$$\partial E^+ / \partial R_a = \langle \Psi | \partial H / \partial R_a | \Psi \rangle + \sum_r \Delta_r \cdot \partial x_r / \partial R_a \quad (18)$$

onde pela teoria do campo auto-consistente:

$$\Delta_r = \left[ P_{rs} (2(r' | h | s) + \sum_{t,u} P_{tu} [2(r' | s | tu) - (r' | t | su)]) - \sum_s 2 \sum_s D_{rs} (r' | s) \right] \quad (19)$$

Nesta equação,  $R_a$  é a posição do núcleo  $a$ ;  $x_r$  o centro do orbital atômico  $X_r$ ,  $r'$  a derivada do orbital atômico  $X_r$ ,  $\partial X_r / \partial x_r$ ;  $P_{rs}$  a matriz densidade de ordem de ligação e  $D_{rs} = [2e_i C_{ri} C_{si}]$  com  $e_i$  representando a energia orbital. A magnitude deste termo de erro pode ser razoável, em relação à força, tornando-se maior, quanto pior for a qualidade da função de base utilizada[36]. Assim a análise detalhada da natureza do gradiente através da força de Hellmann-Feynman e do termo de erro não é possível, uma vez que este último não possui um comportamento previsível, nem interpretável. Desta forma, como sugerido acima, cálculos com funções de base melhor elaboradas, que forcem o teorema de Hellmann-Feynman a ser obedecido ou que minimize este termo de erro, serão necessários a fim de procedermos a uma análise da natureza de  $\Delta W$ .

#### 4.D. APLICAÇÕES EM HIDRETOS TRIATÔMICOS

A aplicação em hidretos triatômicos restringiu-se a moléculas do tipo  $AH_2^q$ , onde:  $A$  são elementos do segundo período da tabela periódica e  $q=0$  ou  $\pm 1$ . Utilizamos funções de base mínima do tipo STO-6G[18] e comprimentos de ligação de equilíbrio em cada

ângulo de ligação. A restrição pelos comprimentos de ligação de equilíbrio neste caso deve-se a dois aspectos: 1. mantendo-se o comprimento de ligação de equilíbrio, a função de trabalho dependerá somente da derivada da energia do cátion formado em relação ao comprimento de ligação (eq.14), o que simplificará a análise efetuada e 2. neste comprimento de ligação a energia total pode ser fragmentada em termos de energias cinéticas dos orbitais moleculares, isto equivale a dizer que:

$$E(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = -T(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) = -2 \sum_i t_i(n, \tilde{R}, \tilde{\theta}) \quad (20)$$

O fato de podermos fragmentar rigorosamente a energia total em termos de uma grandeza monoelétrica, como a energia cinética dos orbitais moleculares, soluciona um dos inconvenientes normalmente apontados sobre as grandezas utilizadas para construir diagramas de correlação de Walsh, e um dos elementos de partição da energia de ionização (eq.14) corresponde à energia cinética dos orbitais moleculares.

Uma vez que,  $t_i$ ,  $\Delta KR$  e  $\Delta W$  são agora funções do ângulo de ligação, efetuamos separadamente a análise destas três grandezas nos hidretos mencionados e então, procuramos avaliar como estas informações podem ser associadas com as regras de Walsh[3].

#### 4.D.1 OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DE ENERGIA CINÉTICA



A construção de diagramas correlacionando energias cinéticas dos orbitais moleculares com ângulos de ligação foi iniciada por Takahata e Parr utilizando cálculos "ab initio" para as moléculas  $H_2O$ ,  $CH_2$  e  $BeH_2$ [12]. As principais conclusões obtidas foram: 1. os diagramas de energia cinética diferem dos diagramas convencionais de Walsh e 2. os diagramas de energia cinética variam de uma molécula para outra. Embora tenha sido possível explicar alguns aspectos estruturais das moléculas estudadas com esses diagramas, sua natureza e aplicabilidade não haviam sido elucidadas.

Com a finalidade de retomarmos este assunto, investigamos anteriormente[37,38] alguns aspectos da viabilidade de construirmos diagramas de energia cinética através do método semi-empírico CNDO/2 [22]. Os diagramas obtidos mostraram-se diferentes para algumas moléculas estudadas daquelas obtidas através de método "ab initio"[12,39]. Entretanto, apesar desta diferença, investigamos a natureza dos diagramas de energia cinética semi-empírico dos hidretos do tipo  $AH_2^q$  e constatamos que estes dependiam da magnitude das energias cinéticas dos orbitais atômicos, que constituíam os orbitais moleculares, e do aumento ou diminuição das populações eletrônicas nesses orbitais atômicos[37,38]. Estas conclusões, após análise dos cálculos "ab initio" com funções de base STO-6G efetuados para esta tese, continuam sendo válidas.

Na fig.18 vemos o diagrama de energias cinéticas escalonadas dos orbitais moleculares da molécula de  $H_2O$  em função do ângulo

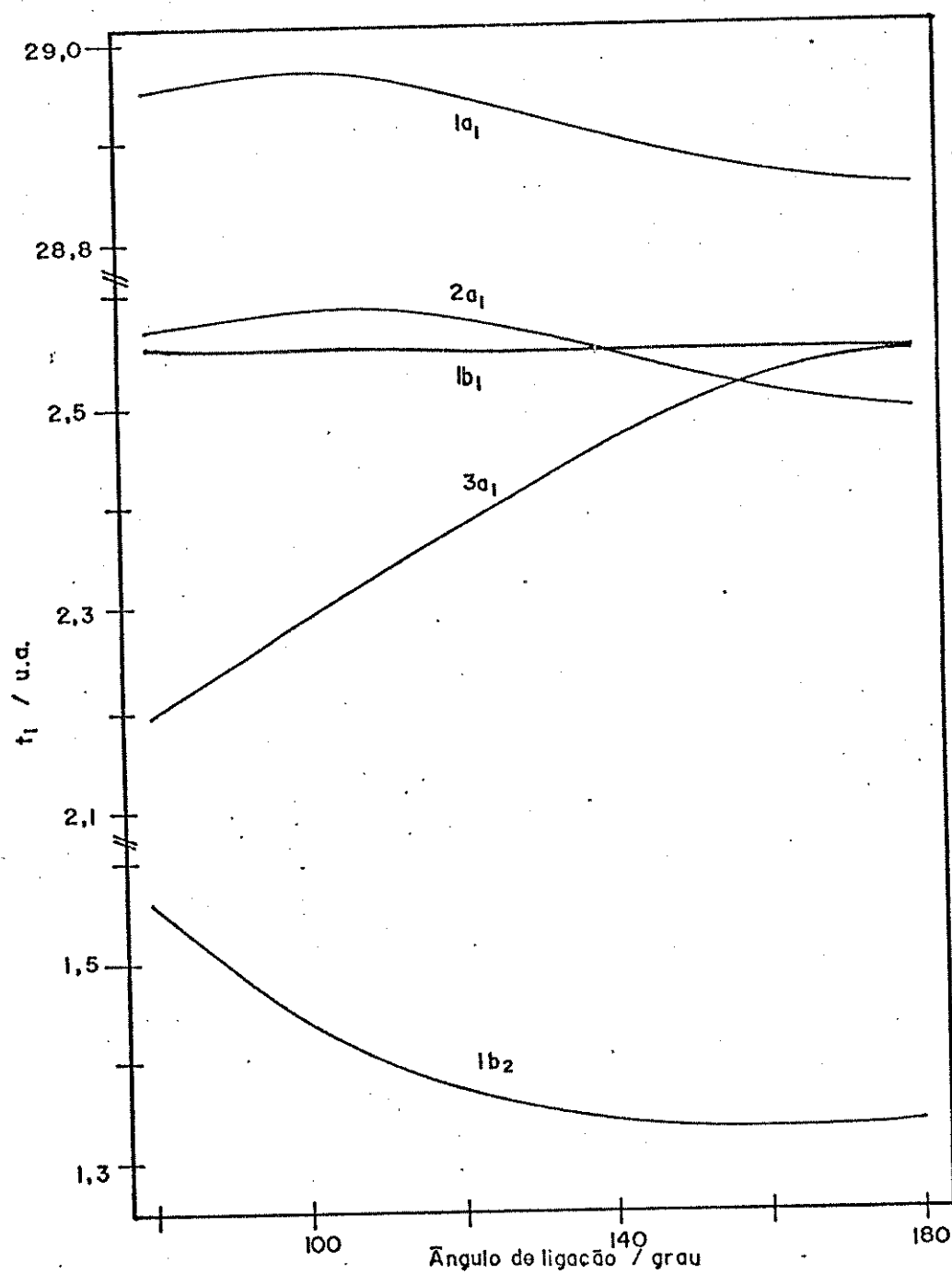


Figura 18. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares em função do ângulo de ligação para a molécula de  $H_2O$ .

de ligação. Podemos perceber a nítida diferença entre a magnitude da energia cinética do orbital molecular  $1a_1$  em relação aos outros orbitais moleculares. Este orbital é constituído basicamente pelo orbital atômico  $1s$  do oxigênio que apresenta uma elevada energia cinética, aumentando desta forma a energia cinética do orbital molecular  $1a_1$ . As alterações da magnitude da energia cinética de  $1a_1$  em função do ângulo de ligação deve-se ao fato de que, embora tenhamos variações pequenas no coeficiente de participação do orbital atômico  $1s$  do oxigênio neste orbital molecular, estas pequenas variações provocam alterações significativas na energia cinética de  $1a_1$ , pois a magnitude da energia cinética do orbital atômico  $1s$  é muito elevada. Para o oxigênio, por exemplo, temos:  $t(1s) = 29,634u.a.$ ,  $t(2s) = 3,079u.a.$  e  $t(2p) = 2,588u.a.$  O aumento na magnitude da energia cinética de  $1a_1$  com a diminuição do ângulo de ligação indica que houve um aumento no caráter  $1s$  em  $1a_1$ .

Para os orbitais moleculares mais externos a análise é um pouco mais complexa. A fim de simplificarmos a análise temos que considerar que o orbital atômico  $2s$  é ortonormal ao orbital  $1s$ . Desta forma, vemos na fig.19 o diagrama das energias cinéticas dos orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$  como função do número atômico do átomo central nos hidretos. Percebemos que as energias cinéticas aumentam com o aumento do número atômico. Isto é consequência da maior contração dos orbitais  $2s$  e  $2p$ , devido à maior atração nuclear exercida sobre os elétrons. Verificamos ainda que os orbitais  $2s$  possuem energias cinéticas ligeiramente superiores às dos

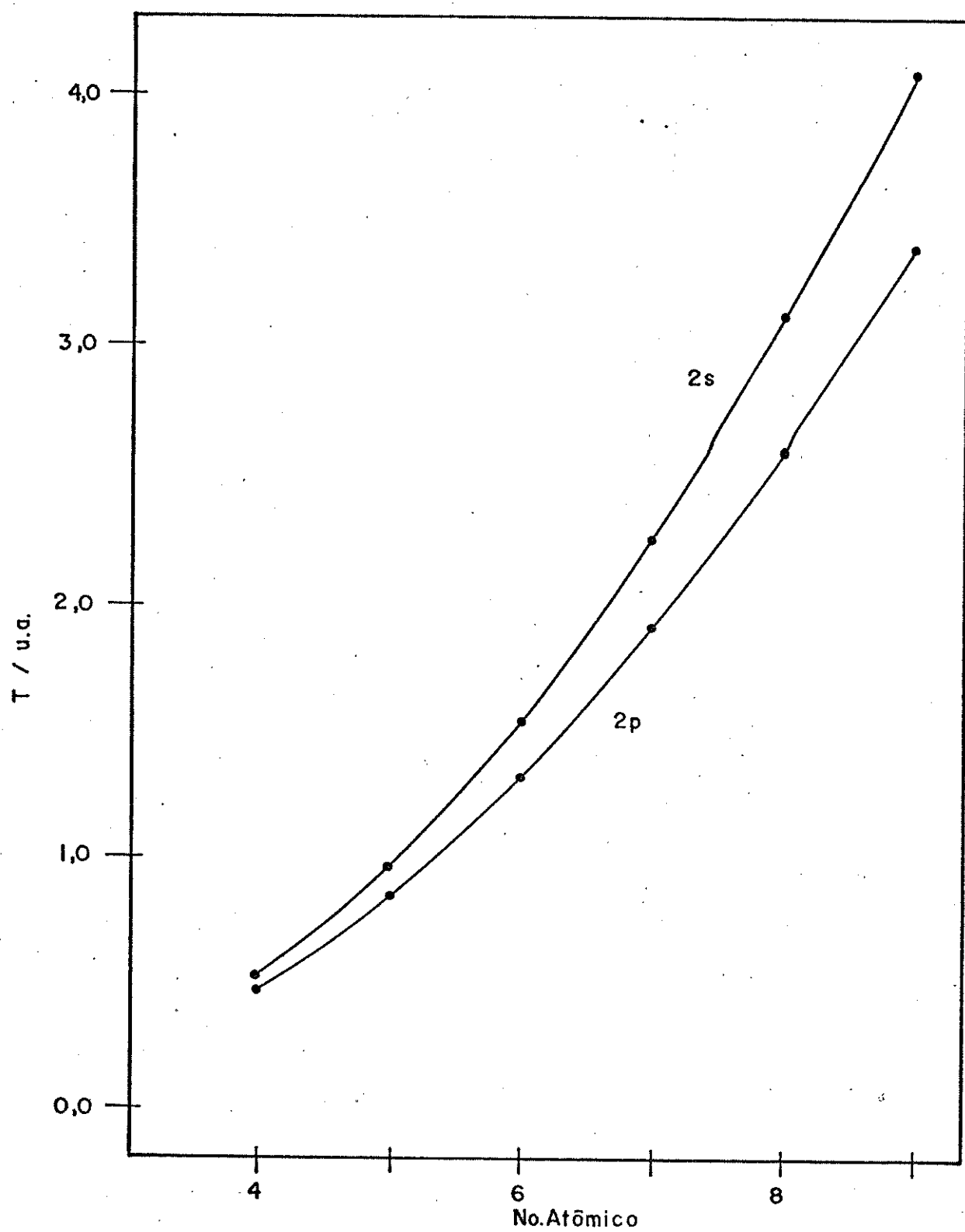


Figura 19. Energias cinéticas dos orbitais atômicos 2s e 2p em função do número atômico para funções de base do tipo STO-6G.

orbitais 2p. Os orbitais 1s obedecem o mesmo comportamento qualitativo apresentado na fig.19, sendo a magnitude da energia cinética muito superior em relação aos orbitais 2s e 2p. O orbital atômico 1s dos hidrogênios possui uma energia cinética de  $0,72u.a.$

Os orbitais atômicos, 2s e 2p do oxigênio e 1s dos hidrogênios, não possuem energias cinéticas tão diferentes uns dos outros, quanto à observada para o orbital 1s do oxigênio. A explicação da ordem e do comportamento qualitativo das energias cinéticas dos orbitais moleculares pode ser obtido em parte com o auxílio da fig.19.

O orbital molecular  $1b_1$  na fig.18 é um orbital 2p puro do oxigênio, perpendicular ao plano da molécula. Por isso, percebemos que a magnitude da energia cinética é independente do ângulo de ligação e sua magnitude é idêntica à dos orbitais 2p (fig.19). Os outros orbitais moleculares,  $2a_1$ ,  $3a_1$  e  $1b_2$  são constituídos pela mistura dos orbitais atômicos de valência.

A partição da população eletrônica em termos de átomos e ligações do orbital  $3a_1$  (fig.20.a) mostra-nos que a diminuição do ângulo de ligação produz uma migração eletrônica do oxigênio para os hidrogênios e para as regiões de ligação (Obs: Estas ligações têm caráter anti-ligante,  $N(3a_1, O-H) < 0$ , logo a medida relativa será menor do que zero se houver aumento de população). O orbital  $3a_1$  a  $180^\circ$  é um orbital atômico 2p puro, degenerado com o  $1b_1$ .

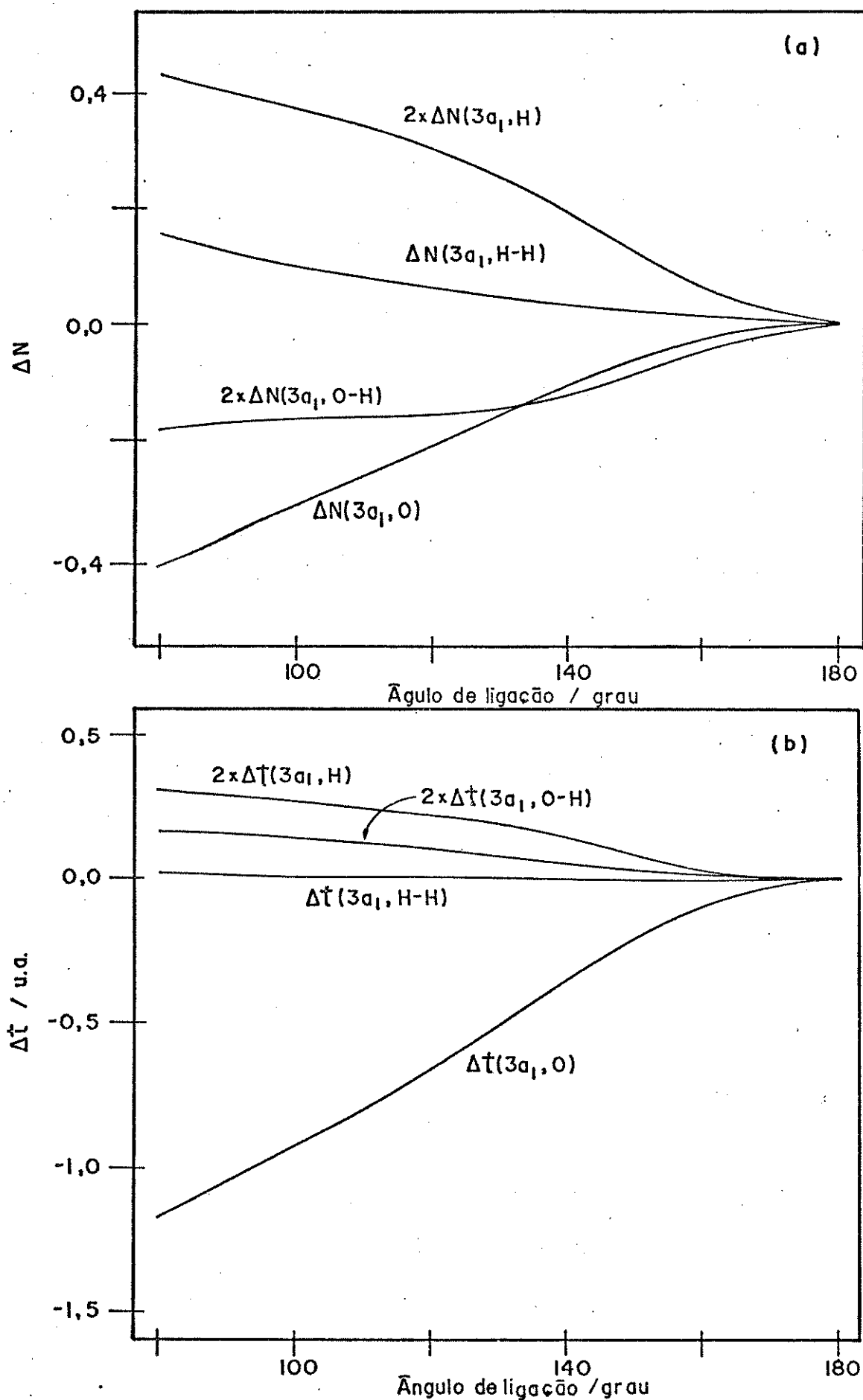


Figura 20. Diagramas de partições a) da sub-população eletrônica e b) da energia cinética do orbital molecular  $3a_1$  em termos de átomos e ligações para  $H_2O$ .

Neste ângulo ele é chamado de orbital  $\pi_u$  devido à mudança na simetria da molécula. À medida que o ângulo de ligação diminui, aumenta a quantidade de mistura do orbital 2p com o 2s do oxigênio e 1s dos hidrogênios, ou seja, temos uma migração dos elétrons do orbital 2p para esses orbitais atômicos. Os elétrons nos orbitais 2s e 2p estão em uma região de alta energia cinética, quando comparados com os orbitais 1s dos hidrogênios. Percebemos desta forma que estamos retirando elétrons de uma região de alta energia cinética (átomo de oxigênio) para uma região de baixa energia cinética (átomos de hidrogênio). Os fragmentos de energia cinética da fig.20.b mostram-nos que a retirada de elétrons do oxigênio, mais especificamente do orbital atômico 2p, determina as características da energia cinética do orbital molecular  $3a_1$ . Assim, apesar de estarmos aumentando a participação dos orbitais 2s, à medida que diminuimos o ângulo de ligação, o que contribui no sentido de aumentar a energia cinética no orbital molecular, a diminuição da energia cinética devido à migração eletrônica do orbital 2p é mais significativa do que todos os aumentos ocorridos nos outros fragmentos desse orbital molecular.

O orbital  $1b_2$  consiste de um orbital 2p do oxigênio e dos orbitais 1s dos hidrogênios. Uma vez que, os orbitais 1s dos hidrogênios apresentam coeficientes de mistura significativos com o orbital 2p em qualquer ângulo de ligação, e que esses orbitais 1s possuem baixas energias cinéticas, podemos compreender porque o orbital  $1b_2$  possui quantitativamente uma energia cinética menor do que o orbital  $1b_1$ . As sub-populações de  $1b_2$  na fig.21.a mos-

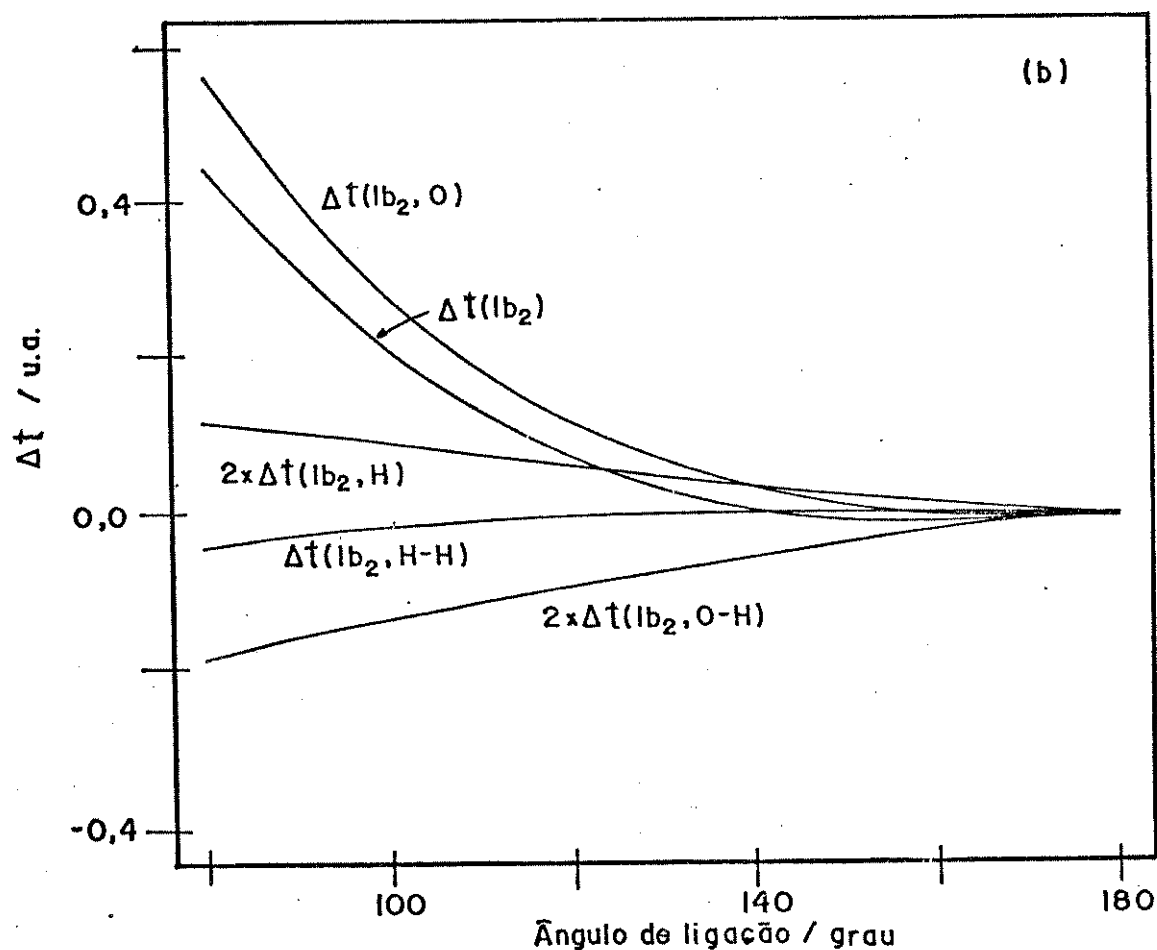
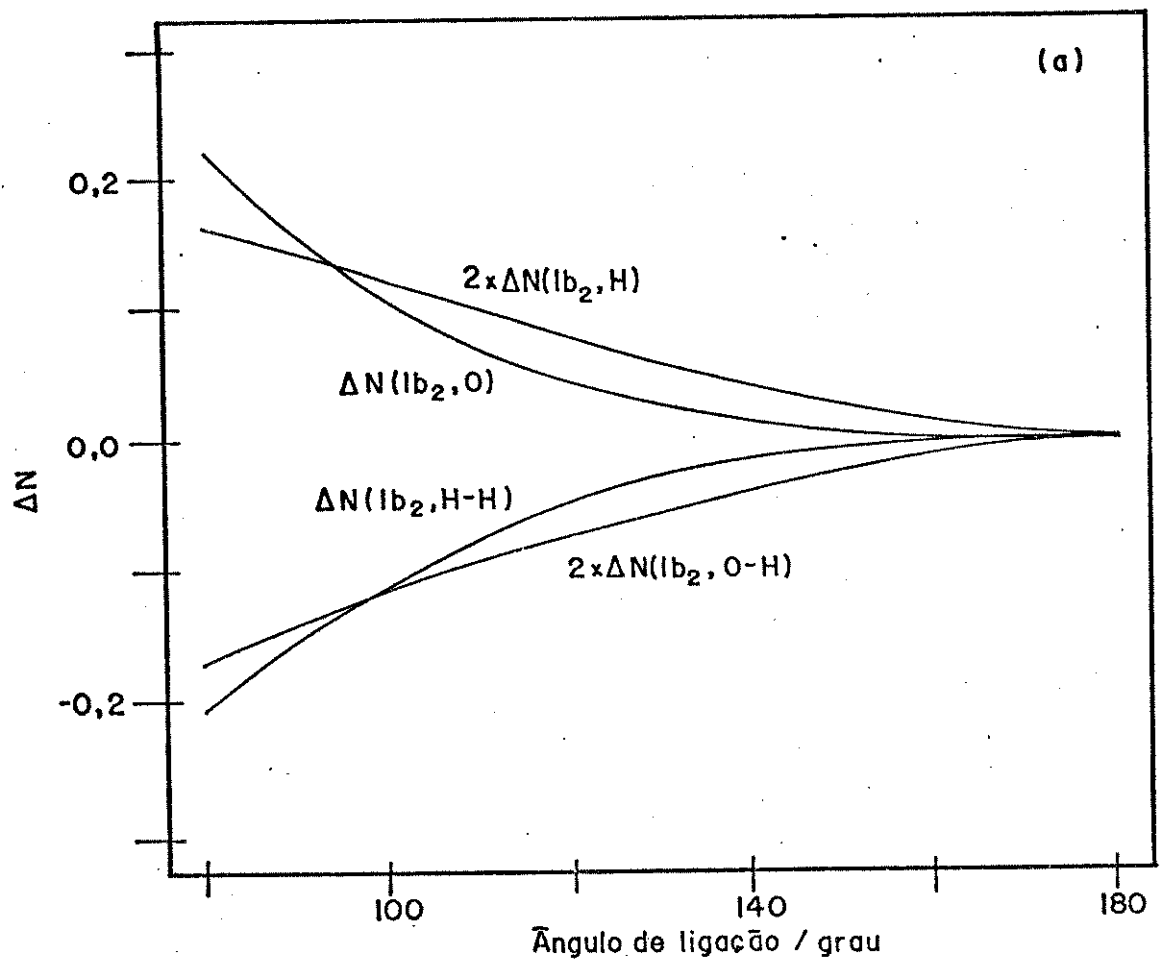


Figura 21. Diagramas de partições a) da sub-população eletrônica e b) da energia cinética do orbital molecular 1b2 em termos de átomos e ligações para  $H_2O$ .



tram-nos que diminuindo o ângulo de ligação, os elétrons das regiões de ligação migram tanto para o oxigênio, quanto para os hidrogênios. Os respectivos fragmentos de energia cinética (fig. 21.b) acompanham qualitativamente este fluxo eletrônico. Percebemos assim, que o aumento na magnitude da energia cinética do orbital  $1b_2$  em função do ângulo de ligação deve-se à migração de elétrons das regiões de ligação para as regiões atômicas. Observamos ainda que, o aumento na sub-população eletrônica dos hidrogênios,  $N(1b_2, H)$ , é ligeiramente superior à do oxigênio, enquanto que o fragmento de energia cinética do oxigênio é consideravelmente superior ao dos hidrogênios. Este aspecto pode ser explicado pela maior magnitude da energia cinética do orbital  $2p$  do oxigênio em relação aos  $1s$  dos hidrogênios.

O orbital  $2a_1$  é constituído na  $H_2O$  principalmente pelo orbital atômico  $2s$  do oxigênio. Isto explica porque este orbital molecular possui, em alguns ângulos de ligação, uma energia cinética quantitativamente superior ao do orbital molecular  $1b_1$ . O comportamento qualitativo de  $2a_1$  com o ângulo de ligação reflete a migração que ocorre dos elétrons de regiões de baixa para alta energia cinética, ou seja, o aumento da energia cinética em  $2a_1$  com a diminuição do ângulo de ligação representa a migração eletrônica dos átomos de hidrogênio e das ligações para o oxigênio.

Embora a função de onda utilizada não seja adequada para representar íons, o diagrama de energia cinética para a espécie  $H_2F^+$ , isoeletrônica com  $H_2O$ , apresentou o mesmo comportamento

qualitativo daquele para  $\text{H}_2\text{O}$  (fig.18). Uma vez que, os orbitais atômicos do flúor estão mais contraídos do que os do oxigênio, o que implica em uma maior energia cinética dos elétrons, observamos que a magnitude das energias cinéticas de todos os orbitais moleculares aumentam em relação aos da  $\text{H}_2\text{O}$ . As variações na magnitude das energias cinéticas dos orbitais moleculares em função do ângulo de ligação foram superiores às aquelas apresentadas na  $\text{H}_2\text{O}$ , embora as variações nas sub-populações tenham sido menores no  $\text{H}_2\text{F}^+$ . Para o  $\text{NH}_2^-$ , que também é isoeletrônico com  $\text{H}_2\text{O}$ , as energias cinéticas dos orbitais moleculares são quantitativamente inferiores às da água, devido à menor energia cinética dos orbitais atômicos do nitrogênio quando comparadas com oxigênio (fig.19). Qualitativamente, o comportamento das energias cinéticas dos orbitais moleculares é o mesmo apresentado pela  $\text{H}_2\text{O}$ .

A semelhança entre estes diagramas de energia cinética deve-se ao fato dos orbitais atômicos do átomo central terem elevadas energias cinéticas em relação ao hidrogênio. Para moléculas contendo átomos de boro ou berílio, as características qualitativas e quantitativas dos diagramas de energia cinética mudam por causa da proximidade das energias cinéticas dos orbitais atômicos desses átomos com o hidrogênio (fig.19). Na fig.22 temos o diagrama de energia cinética da molécula  $\text{BeH}_2$ . Comparando-se com o diagrama para  $\text{H}_2\text{O}$  (fig.18) constatamos, na fig.22, que o orbital  $2a_1$  possui agora energia cinética quantitativamente próxima do  $1b_2$ , devido à semelhança na magnitude da energia cinética do orbital atômico  $2s$  com o  $2p$  e  $1s$  dos hidrogênios.

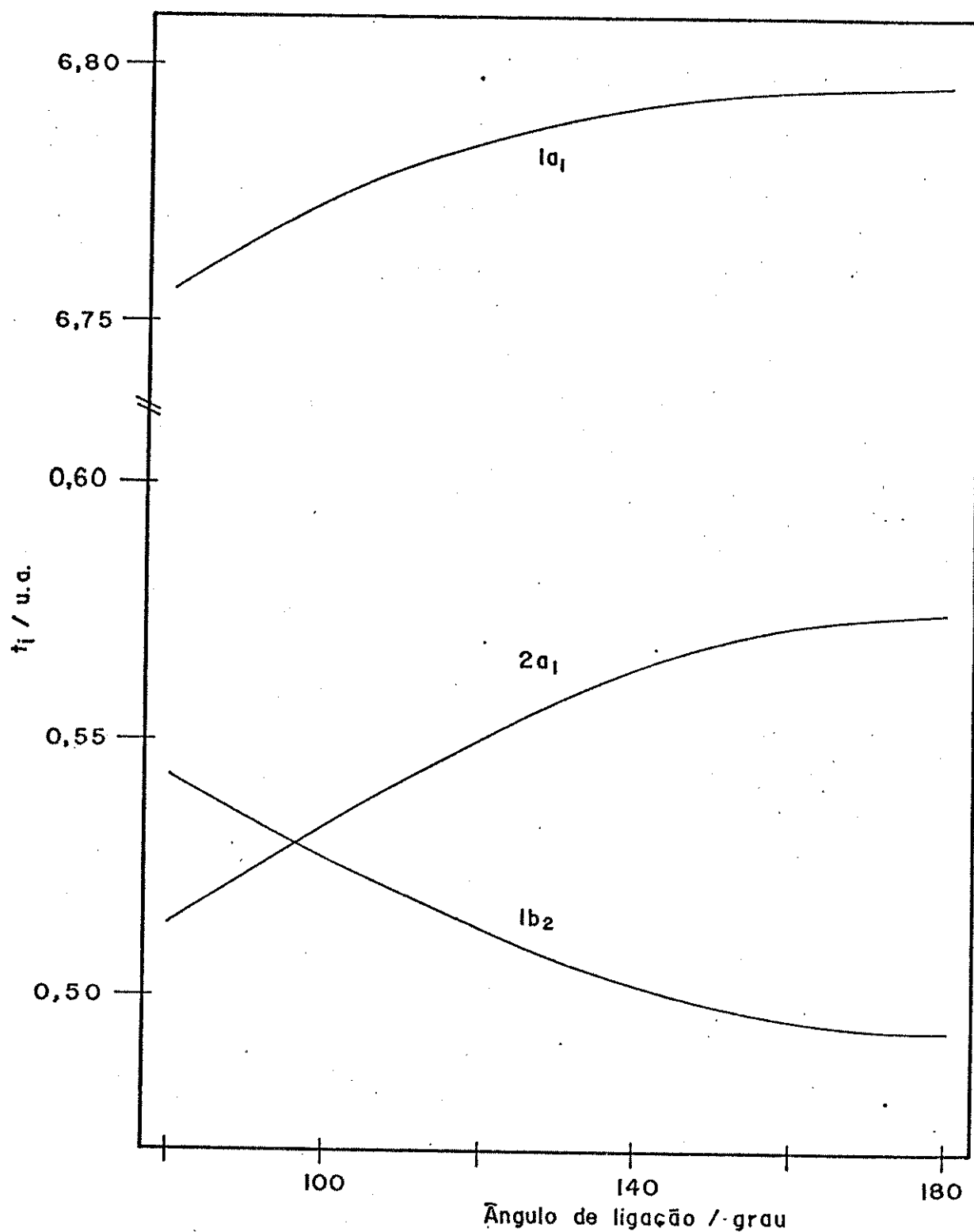


Figura 22. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares em função do ângulo de ligação para a molécula de  $\text{BeH}_2$ .

As sub-populações eletrônicas do orbital  $1b_2$  no  $\text{BeH}_2$  apresentam a mesma tendência, com o ângulo de ligação, das respectivas sub-populações para  $\text{H}_2\text{O}$  (fig.21.a), ou seja, à medida que o ângulo de ligação diminui, observamos uma transferência de elétrons das regiões de ligação ( $\text{Be-H}$ ) para os átomos de Be e H. Os fragmentos de energia cinética de  $1b_2$  (fig.23) mostram-nos, entretanto, que apesar do comportamento qualitativo da energia cinética deste orbital molecular ser determinada também pelas componentes atômicas,  $t(1b_2, \text{Be})$  e  $t(1b_2, \text{H})$ , no caso do  $\text{BeH}_2$ , a componente atômica correspondente aos hidrogênios parece exercer maior influência sobre o comportamento qualitativo da energia cinética do orbital molecular de  $1b_2$ .

Para o orbital  $2a_1$ , o comportamento qualitativo em função do ângulo de ligação apresenta uma tendência diferente daquela verificada para  $\text{H}_2\text{O}$ . Na fig.24.a verificamos através das sub-populações que, à medida que o ângulo de ligação diminui, ocorre uma transferência de carga dos hidrogênios para as regiões de ligação. A partição da energia cinética deste orbital molecular (fig.24.b) mostra-nos que esta transferência eletrônica proporciona às componentes atômicas de energia cinética as características que determinarão o comportamento qualitativo da energia cinética de  $2a_1$ .

O comportamento de  $1a_1$  continua a ser determinado exclusivamente pelas pequenas variações na população eletrônica ocorrida

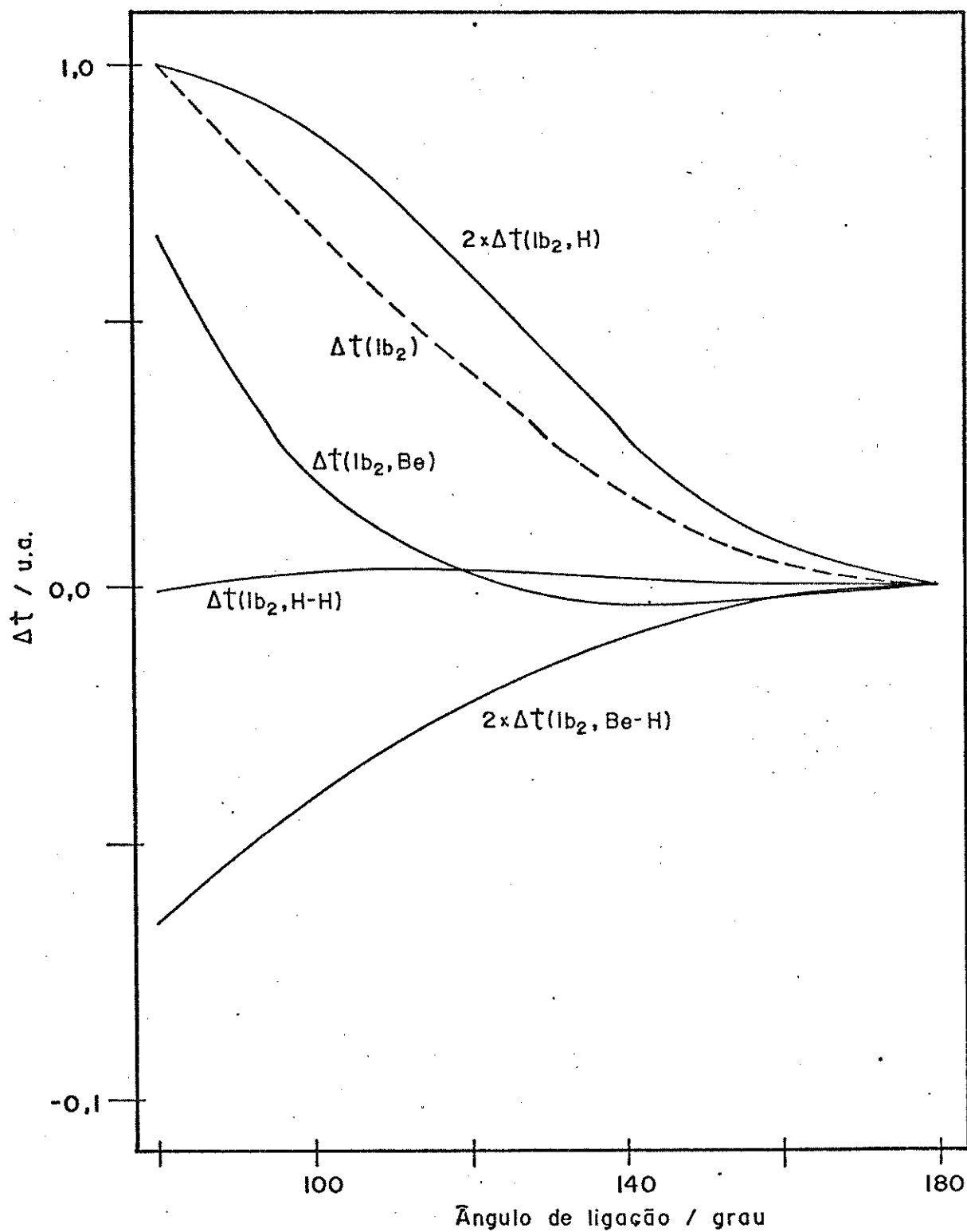


Figura 23. Diagrama de partições da energia cinética do orbital molecular  $1b_2$  em termos de átomos e ligações para  $BeH_2$ .

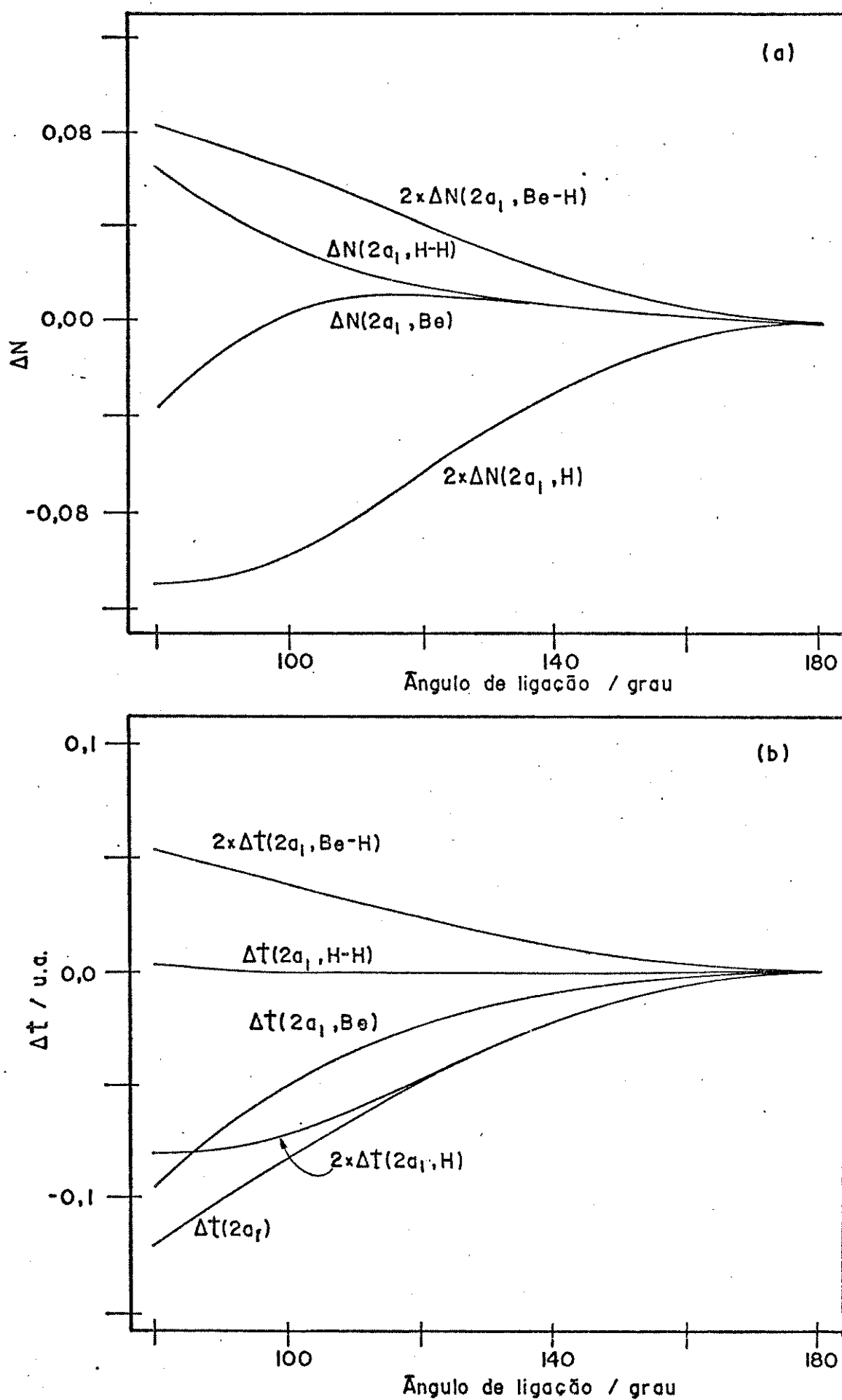


Figura 24. Diagramas de partições a) da sub-população eletrônica e b) da energia cinética do orbital molecular  $2a_1$  em termos de átomos e ligações para  $\text{BeH}_2$ .

no orbital  $1s$  do Be, que acarreta variações significativas de energia.

Outro exemplo a ser considerado é o de moléculas ou íons contendo átomos de boro. A proximidade das energias cinéticas dos orbitais  $2s$  e  $2p$  do boro com o  $1s$  dos hidrogênios, também altera o comportamento qualitativo dos orbitais moleculares. A tendência dos orbitais  $1a_1$ ,  $2a_1$  e  $1b_2$  para as espécies  $BH_2^+$  e  $BH_2^-$  são idênticas às do  $BeH_2$ . No íon  $BH_2^-$  a energia cinética do orbital molecular  $3a_1$  aumenta à medida que o ângulo de ligação diminui, comportamento oposto ao apresentado pela  $H_2O$  (fig.18). Embora, as transferências eletrônicas ocorram no mesmo sentido apresentado pela molécula  $H_2O$  (fig.20.a) e os fragmentos de energia cinética tenham também a mesma tendência qualitativa, como podemos ver comparando-se as fig.25 e 20.b, notamos que a componente correspondente ao átomo central não predomina sobre as de ligação e dos hidrogênios, como ocorre para  $H_2O$ .

Esta análise nos leva a concluir que os diagramas de energia cinética são determinados qualitativa e quantitativamente pela predominância das características atômicas sobre as de ligação. Uma vez que, as características cinéticas diferem de átomo para átomo, os diagramas de correlação de energia cinética dependerão do tipo de átomo que constitui a espécie em estudo. O modelo de Walsh prevê a geometria molecular considerando basicamente as propriedades de ligação e não as atômicas. Considerando-se que os diagramas qualitativos de Walsh, ou obtidos por outras grandezas,

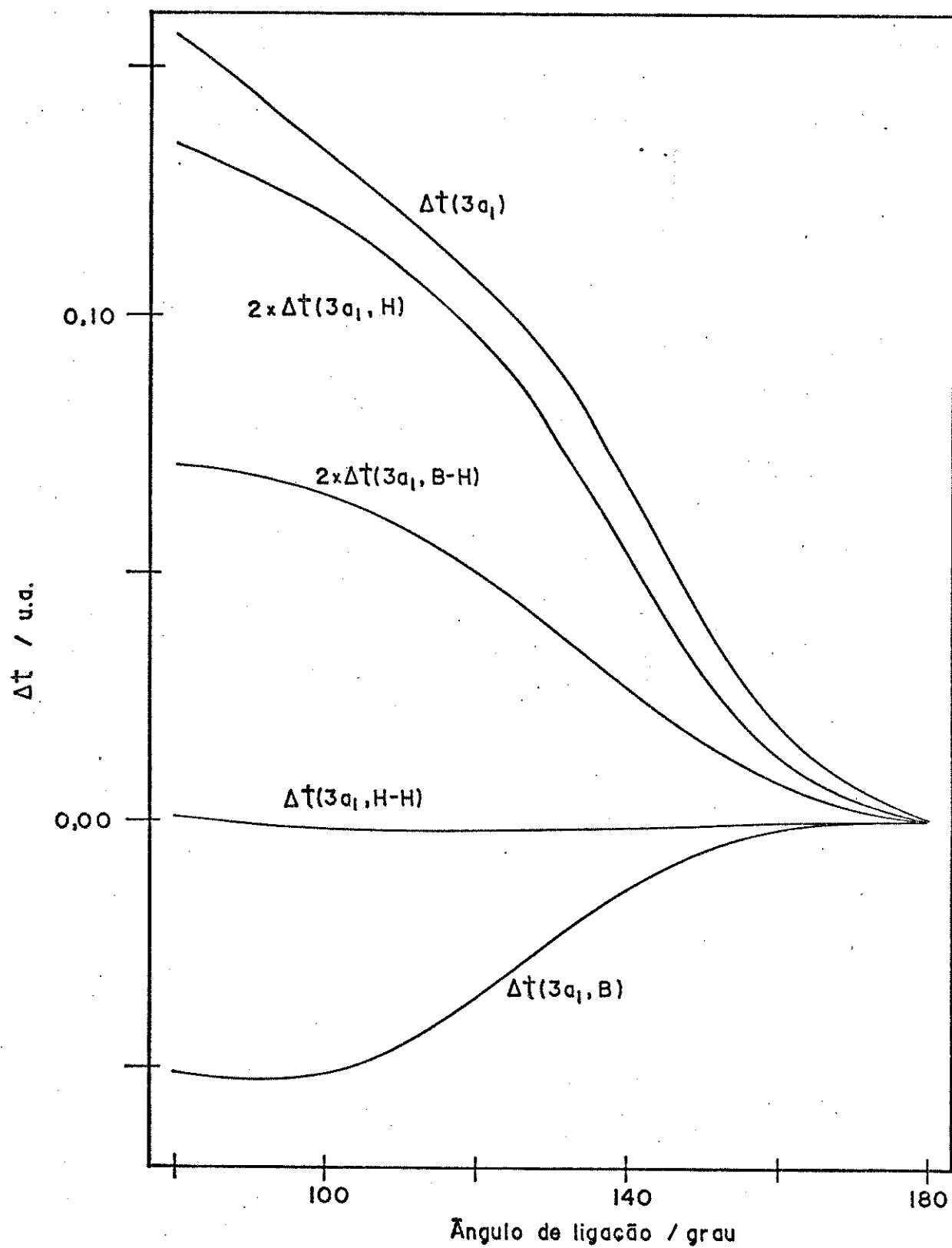


Figura 25. Diagrama de partição da energia cinética do orbital molecular  $3a_1$  em termos de átomos e ligações para  $BH_2^-$ .



como por exemplo as energias dos orbitais moleculares canônicos, são semelhantes entre si para certos tipos de moléculas e que esses diagramas possibilitam a previsão correta da geometria de espécies ionizadas[3,40], somos levados a concluir que os diagramas de correlação de energias cinéticas não podem ser utilizados para prever a geometria de espécies ionizadas. Estes diagramas poderão, entretanto, ser utilizados para fornecer informações a respeito do caráter mais ou menos difuso que um orbital molecular possui antes ou depois do processo de ionização. Este aspecto será explorado no item 4.D.4.

#### 4.D.2 OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DE RELAXAÇÃO CINÉTICA

A observação da magnitude da relaxação cinética para os hidretos triatômicos mostrou-nos que, a retirada de um elétron produz uma contração da nuvem eletrônica, pois KR apresenta magnitude sempre menor do que zero para qualquer ângulo de ligação.

Os diagramas correlacionando KR com o ângulo de ligação apresentam uma regularidade, quantitativa e qualitativa, permitindo a divisão desses diagramas em dois grupos: Tipo I - diagramas de hidretos contendo elétrons nos orbitais  $3a_1$  e  $1b_1$  e Tipo II - aqueles que não possuem elétrons em  $3a_1$  e  $1b_1$ .

Nas fig.26.a e 26.b vemos diagramas da  $H_2O$  e do  $BeH_2$ , classificados como sendo do Tipo I e II, respectivamente. Nestes dois diagramas percebemos uma nítida diferença na magnitude da relaxação cinética da curva  $1a_1$ , em relação aos das camadas mais externas. A grande diferença na magnitude de  $\Delta KR$ , como já foi comentado anteriormente, deve-se a alta magnitude das energias cinéticas do orbital  $1a_1$  que, após subtração da energia cinética total da molécula neutra, produz variações significativas na energia cinética total do cátion e no parâmetro de escalonamento,  $n^+$ .

Outras diferenças entre os dois tipos de diagramas são óbvias: a mudança na curvatura de  $\Delta KR$  de  $1a_1$  com o ângulo de ligação; inversão na ordem quantitativa das curvas para  $2a_1$  e  $1b_2$  e a tendência ao mínimo a  $180^\circ$  para  $\Delta KR$  após a ionização dos orbitais  $2a_1$  e  $1b_2$  no diagrama do Tipo II e em ângulos de ligação menores do que  $180^\circ$  para Tipo I.

A ordem quantitativa observada nas fig.26.a e 26.b, é obedecida para as moléculas nos diagramas do Tipo I e II. Verificamos que o aumento da carga nuclear do átomo central, aumenta a magnitude de  $\Delta KR$ . Além disso, as curvas para  $1b_2$  e  $2a_1$  aproximam-se, quantitativa e qualitativamente, à medida que a carga nuclear do átomo central diminui, ou seja, quanto mais difusa a nuvem eletrônica, menor a diferença entre os efeitos de relaxação após a ionização de  $1b_2$  e  $2a_1$ .

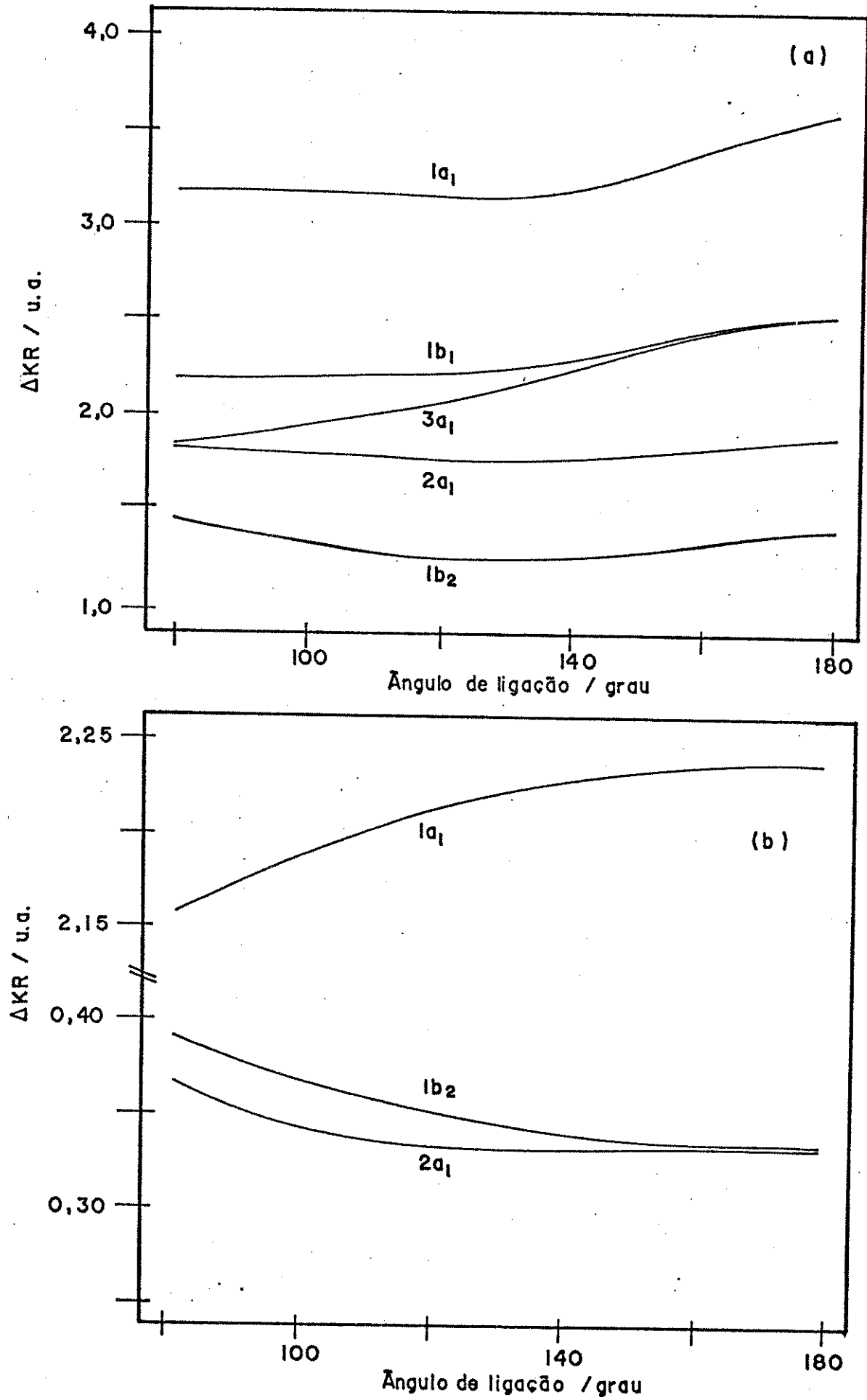


Figura 26. Diagrama de correla\c{c}\~ao de relaxa\c{c}\~ao cin\c{e}tica em fun\c{c}\~ao do \^angulo de liga\c{c}\~ao para a)  $\text{H}_2\text{O}$  e b)  $\text{BeH}_2$ .

Não é possível dizermos que os efeitos de relaxação cinética são maiores quantitativamente para processos onde a ionização ocorre em orbitais moleculares mais contraídos, como ocorreu para hidretos diatômicos. Comparando-se a ordem e o comportamento do diagrama de energia cinética da  $H_2O$  (fig.18) com o de relaxação cinética (fig.26.a) percebemos que isto não ocorre. A curva para  $2a_1$  possui, em geral, maior energia cinética do que para  $3a_1$  e, entretanto, o efeito de relaxação cinética é maior para  $3a_1$  do que para  $2a_1$ . Matematicamente, o efeito de relaxação cinética pode ser escrito também como:

$$\Delta KR = T^+(n, R, \theta) \cdot [(n^+)^2 - 1] \quad (21)$$

O comportamento da energia cinética do cátion "congelado" pode ser especulado, uma vez que, pela eq.11 conhecendo-se o comportamento qualitativo de  $T(n, R, \theta)$  e de  $t_1(n, R, \theta)$ , podemos sugerir o comportamento de  $T^+(n, R, \theta)$ . Entretanto, o efeito de relaxação caracterizado por  $n^+$  não apresenta um comportamento que possa ser generalizado sistematicamente para os hidretos estudados com funções de base STO-6G. Logo, futuros estudos sobre a natureza de  $\Delta KR$  serão necessários. Porém, estes diagramas poderão ser utilizados com o auxílio dos diagramas de Walsh para mostrar-nos se a nuvem eletrônica sofre uma maior expansão ou contração com a mudança da geometria do cátion formado. Este aspecto será discutido após a análise dos diagramas da função de trabalho a seguir.

#### 4.D.3. OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DE FUNÇÃO DE TRABALHO

As curvas dos diagramas de correlação da função de trabalho,  $\Delta W$ , mostram-nos o que ocorrerá com o comprimento de ligação do íon formado após a retirada de um elétron de um dos orbitais moleculares do hidreto em estudo em função do ângulo de ligação. Nos diagramas de  $\Delta W$  para os hidretos triatômicos, como no exemplo da fig. 27.a, 27.b e 27.c para sistemas com 10 elétrons, verificamos que, em geral, podemos separar as curvas de  $\Delta W$  em três grupos, na seguinte ordem crescente:

$$(2a_1, 1b_2) < (3a_1, 1b_1) < (1a_1)$$

Em todos os diagramas de  $\Delta W$ , o conjunto  $(2a_1, 1b_2)$  apresentou sempre valores menores do que zero, ou seja, são os orbitais moleculares que apresentam maior característica ligante. Podemos dizer que esses são os orbitais moleculares que mais contribuem para manter os átomos dos hidretos triatômicos unidos. Os outros dois conjuntos,  $(3a_1, 1b_1)$  e  $(1a_1)$ , apresentam características ligantes ou anti-ligantes dependentes do tipo de molécula ou íon que estamos estudando. Por exemplo, para as espécies  $H_2F^+$ ,  $H_2O$  e  $NH_2^-$  o conjunto  $(3a_1, 1b_1)$  passa de fortemente ligante no íon  $H_2F^+$  (fig. 27.a), para fracamente ligante na molécula  $H_2O$  (fig. 27.b), para fracamente anti-ligante no  $NH_2^-$  (fig. 27.c). Para o  $1a_1$ , no  $H_2F^+$  é fortemente ligante, passando a fracamente anti-ligante na  $H_2O$ , para fortemente anti-ligante no  $NH_2^+$ . Em geral, ob-

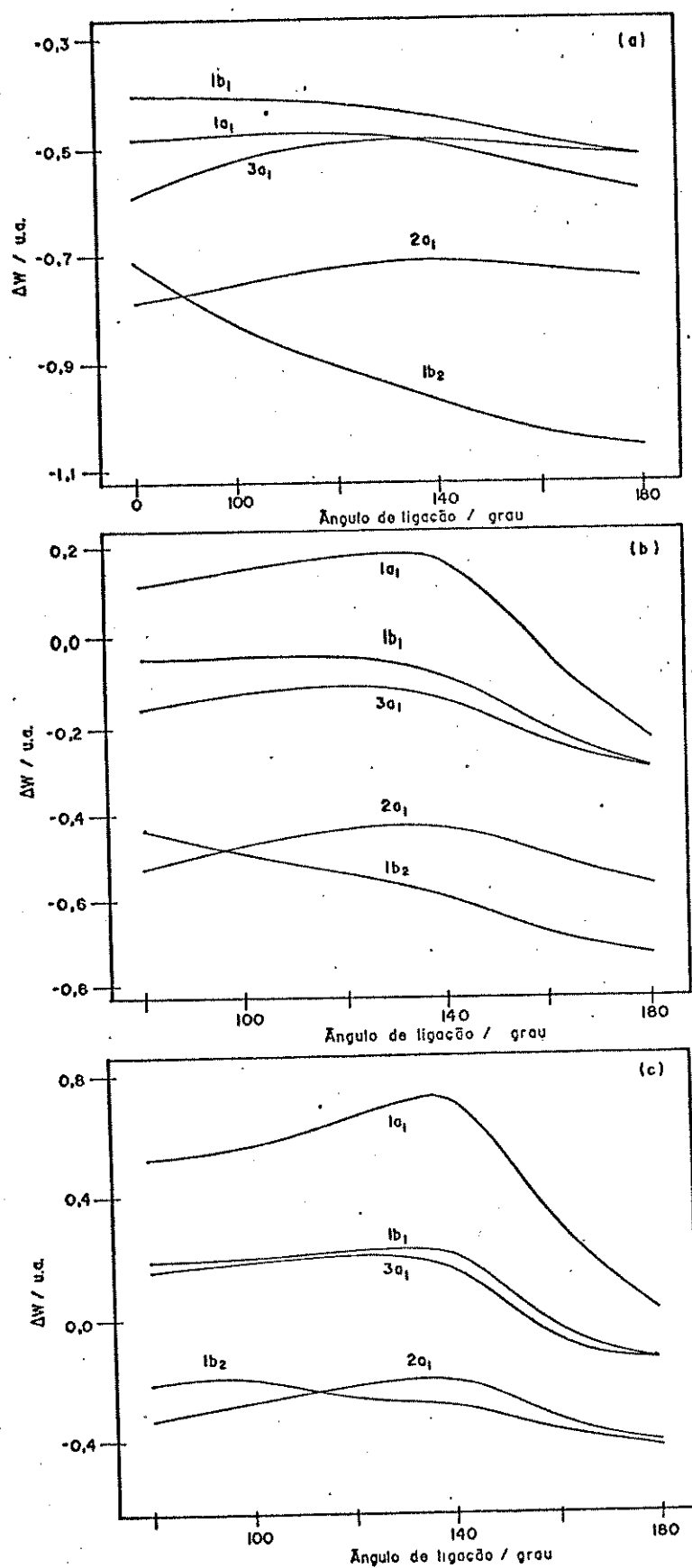


Figura 27. Diagrama de função de trabalho em função do ângulo de ligação para a)  $H_2F^+$ , b)  $H_2O$  e c)  $NH_2^-$ .

servamos na fig.27.a, 27.b e 27.c, bem como em todos os outros diagramas, que o caráter ligante aumenta com o aumento da carga nuclear em todas as três séries isoeletrônicas estudadas. Outra verificação foi de que, o aumento no número de elétrons acarreta uma diminuição no caráter ligante dos orbitais moleculares. Estas duas observações podem ser explicadas considerando-se que o aumento da carga nuclear do átomo central aumenta a energia de atração nuclear, que tende a concentrar a nuvem eletrônica em torno do centro com maior carga nuclear, e em função disto, os núcleos dos hidrogênios aproximam-se mais desse átomo (ver geometrias na tabela 3). Já o aumento do número de elétrons, aumenta a repulsão eletrônica tendendo a afastar mais os elétrons do átomo onde ocorrer maior concentração de carga, afastando os outros núcleos deste centro (ver geometrias na tabela 3).

Qualitativamente, as fig.27.a, 27.b e 27.c mostram-nos que a ionização do orbital  $1a_1$  produz uma curva de  $\Delta W$  com um máximo em ângulos menores do que  $180^\circ$ . Verificamos ainda que este máximo esta entre  $110^\circ$  e  $150^\circ$ . Isto indica que este orbital molecular imprime um menor caráter ligante ( $H_2F^+$ ), ou maior caráter anti-ligante ( $H_2O$  e  $NH_2^-$ ), se estes hidretos estiverem com um ângulo de ligação nesta região. Caso estas espécies adquiram a geometria linear, o orbital  $1a_1$  terá um maior caráter ligante ( $H_2F^+$  e  $H_2O$ ) ou quase não-ligante ( $NH_2^-$ ), o que implica que após a ionização, o comprimento de ligação tenderá a aumentar, no caso do  $H_2F^+$  e  $H_2O$ , ou manter-se praticamente inalterado, no caso do  $NH_2^-$ .

Para os hidretos com 8 elétrons, a ionização de  $1a_1$  proporciona um máximo em  $\Delta W$  em ângulos inferiores a  $100^\circ$  (ver fig.28). Percebemos também que a curva para  $1a_1$  apresenta, em geral, variações significativas com a mudança do ângulo de ligação, o que não ocorre com os hidretos com 6 elétrons (fig.29), ou seja, aqueles que não possuem elétrons nos orbitais moleculares  $1b_1$  e  $3a_1$ , onde  $1a_1$  apresenta máximo em ângulo inferior a  $80^\circ$  e não apresenta variações tão significativas com a mudança do ângulo de ligação. O único ponto em comum nestes diagramas (fig.27, 28 e 29) é que a geometria linear apresenta o ponto de maior caráter ligante de  $1a_1$ , ou menor caráter anti-ligante, dependendo do hidreto em questão.

O orbital molecular  $2a_1$  apresenta, para os hidretos com 6 elétrons (fig.29), máximo a  $180^\circ$ , enquanto que para aqueles com 8 e 10 elétrons este mínimo desloca-se para ângulos de ligação menores do que  $180^\circ$  (fig.27 e 28). Observamos ainda que o máximo de  $2a_1$  para  $NH_2^+$  e  $BH_2^-$ , hidretos com 8 elétrons, não são tão pronunciados quanto para o  $CH_2$  (fig.28). Entretanto, para os hidretos com 10 elétrons, o máximo em  $\Delta W$  é bem pronunciado, estando em torno de  $140^\circ$ , tanto para as espécies com 10, quanto para aqueles com 8 elétrons.

O orbital  $3a_1$ , que só está ocupado nas espécies com 8 e 10 elétrons, apresenta máximo em ângulo menor do que  $100^\circ$  para as espécies com 8 elétrons e entre  $120^\circ$  e  $140^\circ$  para aquelas com 10 elétrons (fig.27 e 28). As espécies com 10 elétrons possuem um



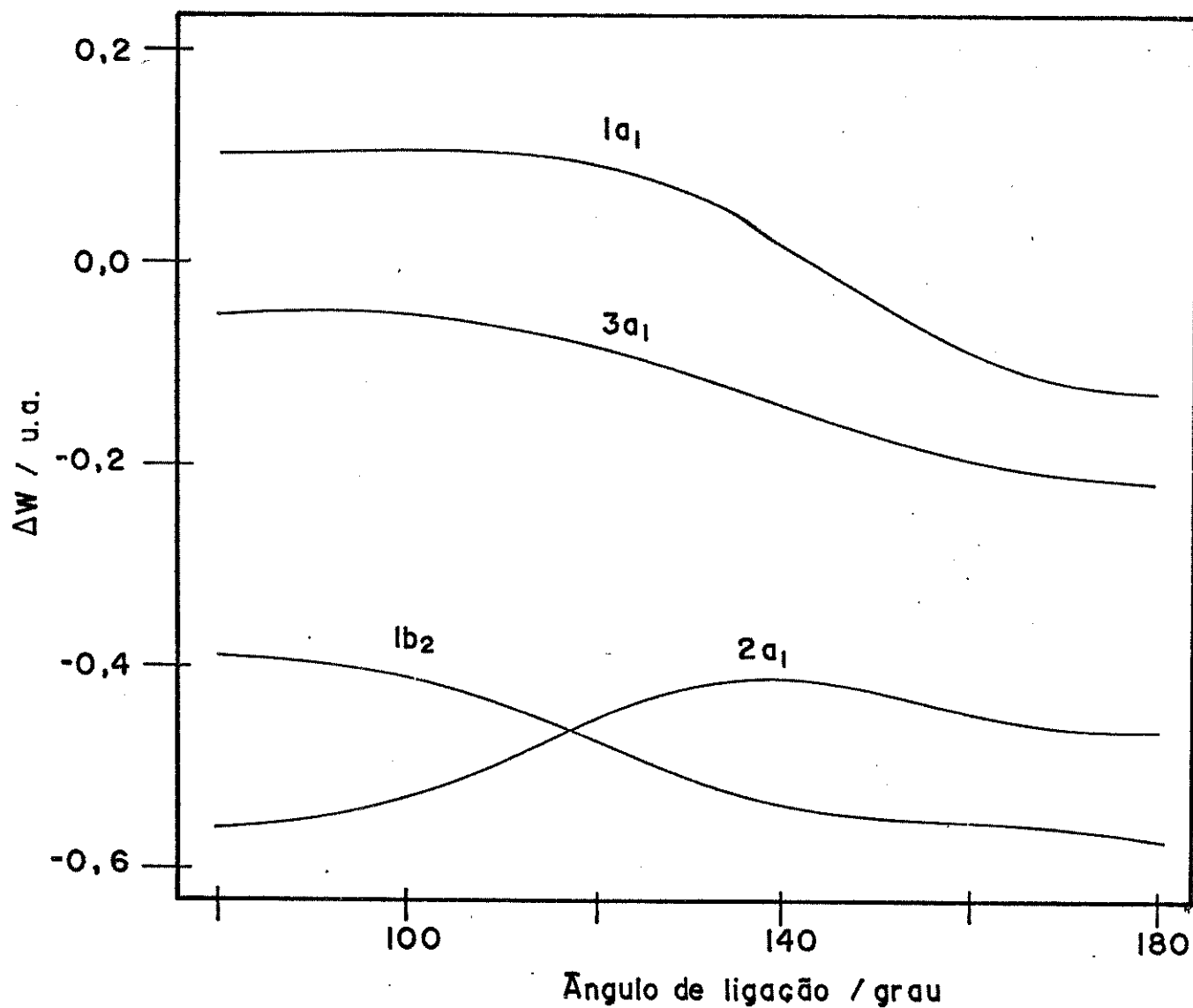


Figura 28. Diagrama de correlação da função de trabalho em função do ângulo de ligação para  $\text{CH}_2$ .

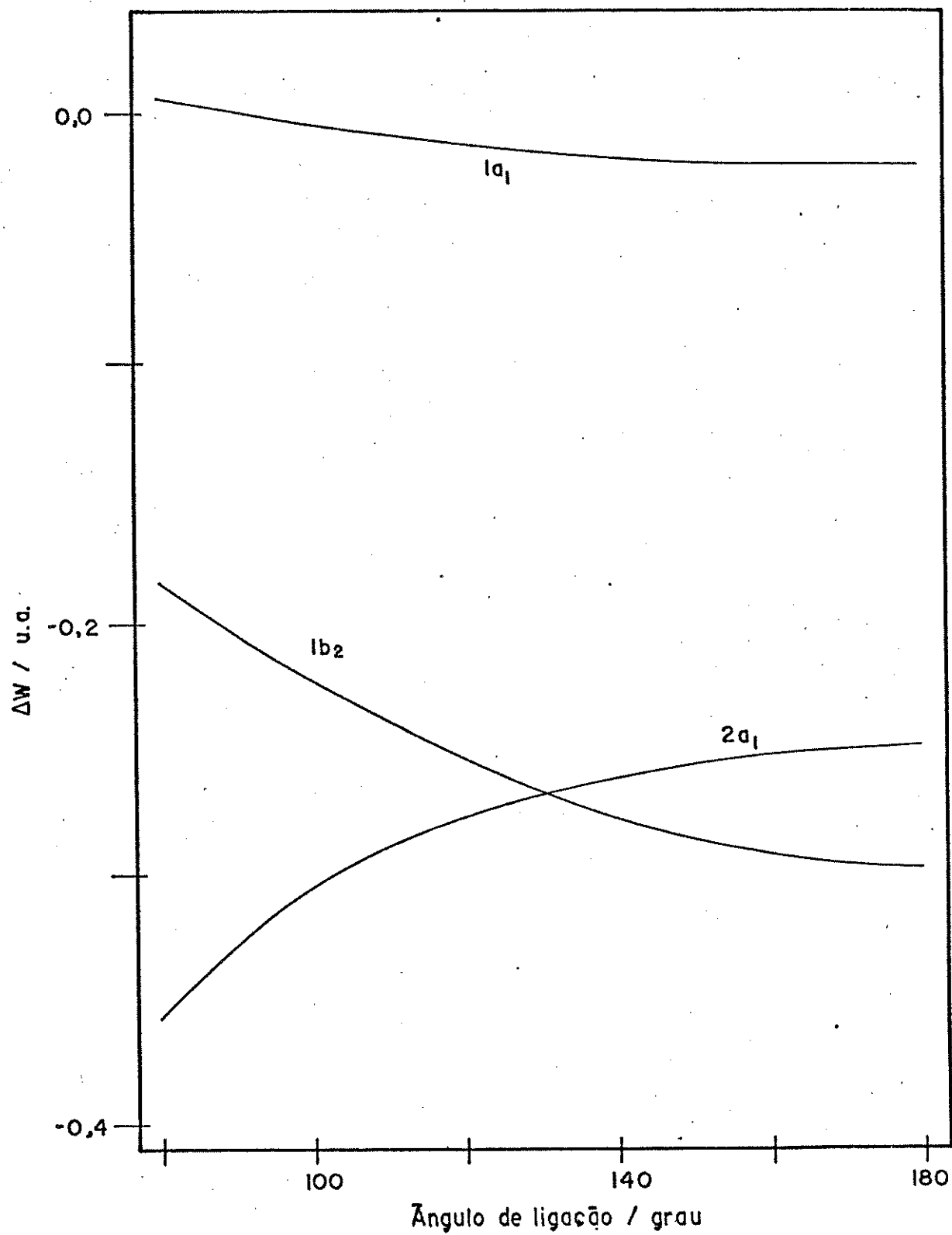


Figura 29. Diagrama de correlação da função de trabalho em função do ângulo de ligação para  $\text{BeH}_2$ .

par de elétrons no orbital molecular  $1b_1$ . Este orbital molecular foi considerado nas regras de Walsh[3,40] como um orbital que não influencia a geometria molecular. O deslocamento dos máximos dos hidretos com 10 elétrons para a curva de  $3a_1$ ; o máximo mais pronunciado da curva de  $2a_1$  e o comportamento da curva de  $1b_1$  (fig.27) em relação as espécies com 8 elétrons mostra-nos que este orbital molecular exerce uma certa influência sobre a geometria molecular[41]. Percebemos, na fig.27, que o máximo de  $1b_1$ , assim como o de  $1a_1$ , desloca-se para  $180^\circ$  com a diminuição da carga nuclear do átomo central.

O orbital molecular  $1b_2$ , por sua vez, apresentou um comportamento regular em todos os diagramas, apresentando um mínimo sempre em  $180^\circ$ .

Como já foi comentado anteriormente, a natureza destes diagramas, bem como os de  $\Delta KR$ , poderão ser elucidados após estudo minucioso de sua dependência com a função de base, a ser realizado futuramente.

#### 4.D.4 UTILIZAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO

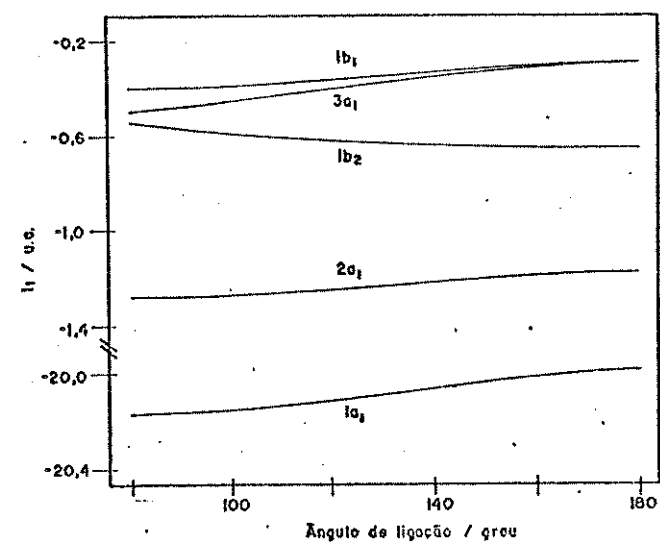
A utilização destes três tipos de diagramas está vinculada ao conhecimento das deformações angulares em função do número de elétrons. Considerando a eficiência dos diagramas de Walsh em

prever corretamente a tendência das deformações angulares, a utilização dos diagramas de correlação acima será efetuada com o auxílio do diagrama de Walsh para hidretos triatômicos.

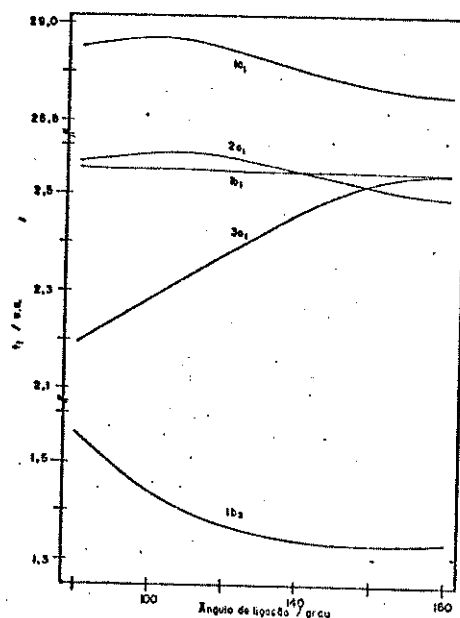
Como exemplo utilizaremos os diagramas para a molécula de  $H_2O$ . Na fig.30 temos para esta molécula os diagramas de energia dos orbitais moleculares (diagrama de Walsh) (fig.30.a), de energia cinética dos orbitais moleculares (fig.30.b), de relaxação cinética (fig.30.c) e da função de trabalho (fig.30.d).

Para prevermos a tendência angular ou linear de uma molécula ou íon através dos diagramas de Walsh (fig.30.a) basta verificarmos a tendência ao mínimo de HOMO. Assim, se um hidreto possui 6 elétrons, estes serão distribuídos aos pares em ordem crescente de energia nos orbitais moleculares. O HOMO deste hidreto será o orbital  $1b_2$  que apresenta mínimo a  $180^\circ$ . Portanto este hidreto apresentará geometria linear. Se acrescentarmos mais dois elétrons, ou se nosso hidreto possuir 8 elétrons, estes ocuparão o orbital  $3a_1$  que possui mínimo em ângulo menor do que  $180^\circ$ , logo este hidreto terá geometria angular.

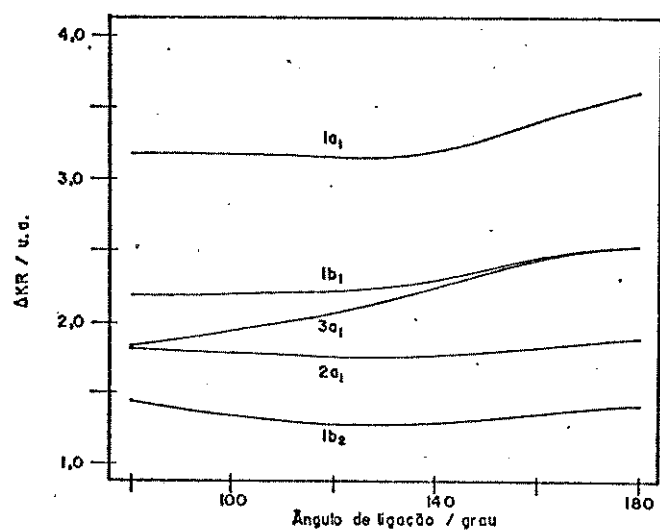
Esta informação diz respeito à geometria do hidreto antes do processo de ionização. Devemos distinguir com os diagramas de correlação da fig.30 dois grupos de informação: aquelas fornecidas antes e depois do processo de ionização. No primeiro caso está o diagrama de energia cinética dos orbitais moleculares e no segundo, os diagramas de  $\Delta KR$  e  $\Delta W$ .



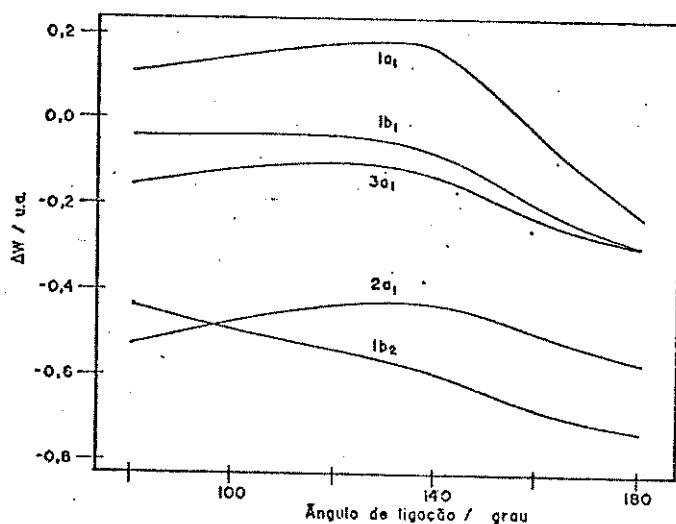
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 30. Diagramas para a molécula de  $H_2O$  em função do ângulo de ligação: a) energias de ionização, b) energias cinéticas dos orbitais moleculares, c) relaxação cinética e d) função de trabalho.

Com as regras de Walsh apenas o diagrama de energia cinética (fig.30.b) poderá nos dar informação antes do processo de ionização, que será sobre o caráter difuso ou contraído dos orbitais moleculares e sua tendência em tornar-se mais ou menos difuso com a deformação angular. Entretanto, os diagramas de energia cinética não podem ser utilizados genericamente como os diagramas de Walsh. Eles dependem do tipo de átomo central que existe no hidreto, o que não ocorre com os diagramas de Walsh. Assim sendo, o diagrama da fig.30.b só pode ser utilizado para a  $H_2O$ , embora os diagramas para  $H_2F^+$  e  $NH_2^-$  sejam semelhantes a ele.

Na molécula de  $H_2O$  verificamos que o último orbital preenchido é o  $1b_1$ , com mínimo em ângulo menor do que  $180^\circ$ , logo, pelas regras de Walsh ela é angular. Através da fig.30.b verificamos que a passagem da geometria linear para angular implica em uma maior contração da nuvem eletrônica dos orbitais  $1a_1$ ,  $2a_1$  e  $1b_2$ . O orbital  $3a_1$  tende a tornar-se mais difuso e o  $1b_1$  inalterado. Estes dois últimos podem ser considerados como "pares isolados", enquanto que o  $2a_1$  e  $1b_2$  como "pares ligados"[40]. Assim, podemos dizer que a passagem da geometria linear para a angular implica no aumento do caráter difuso dos "pares isolados" e no aumento do caráter contraído dos "pares ligados" e do orbital interno  $1a_1$ .

Para utilizarmos os diagramas de  $\Delta KR$  e  $\Delta W$  (fig.30.c e 30.d) devemos saber como o diagrama de Walsh (fig.30.a) pode ser utili-

zado para prever o que ocorre com a deformação angular após a ionização. Isto é feito de uma maneira muito simples. Se um orbital molecular apresenta um mínimo a  $180^\circ$ , isto significa que este orbital força o ângulo de ligação para esta geometria. Se o orbital molecular apresenta um mínimo em ângulo menor do que  $180^\circ$ , isto quer dizer que este orbital força o hidreto a adquirir a geometria angular. Se retirarmos um elétron de um orbital molecular que tende a forçar o hidreto para um ângulo menor do que  $180^\circ$ , como  $2a_1$ ,  $3a_1$  ou  $1b_1$ , então o ângulo de equilíbrio após a ionização tenderá a aumentar, caso contrário, como o  $1b_2$ , tenderá a diminuir. Resumidamente podemos dizer que o processo de ionização força o hidreto a adquirir um ângulo de ligação no sentido de aumentar a energia do orbital molecular de onde extraímos o elétron.

A molécula de  $H_2O$  possui um ângulo de equilíbrio calculado de  $99,6^\circ$ . Retirando-se um elétron, por exemplo, do orbital  $3a_1$ , o ângulo de ligação tenderá a um valor superior a  $99,6^\circ$  (ver fig. 30.a). A curva de  $3a_1$  no diagrama de  $\Delta KR$  (fig. 30.c) mostra-nos que após a ionização ocorre uma contração da nuvem eletrônica devido ao valor positivo de  $\Delta KR$  e que, com o aumento do ângulo de ligação, a nuvem eletrônica tende a contrair-se ainda mais, uma vez que a curva  $3a_1$  tende a um máximo a  $180^\circ$ . No diagrama de  $\Delta W$  (fig. 30.d) o valor negativo da curva  $3a_1$  indica que este orbital apresenta caráter fracamente ligante em relação a  $2a_1$  e  $1b_2$ , ou seja, a retirada do elétron de  $3a_1$  aumentará o comprimento de ligação da  $H_2O$  independente do ângulo de ligação. Entretanto, per-

cebemos que o aumento do ângulo de ligação diminui ligeiramente o caráter ligante do hidreto até por volta de  $120^\circ$ , quando então começa novamente a aumentar o caráter ligante até  $180^\circ$ . Desta forma, podemos dizer que o menor aumento no comprimento de ligação do íon  $\text{H}_2\text{O}^+$  será a  $120^\circ$ . Qualquer ângulo de ligação diferente de  $120^\circ$  produzirá um comprimento de ligação que será maior do que o produzido neste ângulo. O comprimento de ligação na espécie ionizada será máxima se  $\text{H}_2\text{O}^+$  atingir o ângulo de ligação de  $180^\circ$ .

Se retirarmos um elétron do orbital  $1b_2$  o íon tenderá a adquirir um ângulo de ligação menor do que  $99,6^\circ$ . A curva para  $1b_2$  no diagrama de  $\Delta KR$  (fig.30.c) mostra-nos que a diminuição do ângulo de ligação de  $99,6^\circ$  leva a um aumento na magnitude da relaxação cinética, o que significa que a tendência de diminuição do ângulo de ligação do íon formado é acompanhada de uma maior contração da nuvem eletrônica. O diagrama de  $\Delta W$  mostra-nos na curva para  $1b_2$  (fig.30.d) que este orbital molecular possui um forte caráter ligante que diminui à medida que o ângulo diminui. Desta forma, podemos dizer que o comprimento de ligação do íon será consideravelmente superior ao da molécula, porém o comprimento de ligação do íon diminuirá à medida que o ângulo de ligação diminui.

O orbital  $1a_1$ , pelo diagrama de Walsh (fig.30.a), mostra-nos que a ionização deste orbital molecular deverá alterar significativamente a geometria molecular, ou seja, o ângulo de equilíbrio do íon deverá ser superior ao da molécula neutra. No diagrama de



$\Delta KR$  (fig.30.c) percebemos que existe uma constância no efeito de relaxação cinética na vizinhança do ângulo de equilíbrio. Isto mostra-nos que a distribuição eletrônica sofre uma contração após a ionização e que a magnitude deste efeito de contração não se altera com pequenas mudanças do ângulo de ligação. Em outras palavras estamos dizendo que a nuvem eletrônica do íon não tornar-se-á nem mais, nem menos difusa com uma deformação angular próxima do ângulo de equilíbrio, além daquela que ocorre após a ionização. Para o diagrama de  $\Delta W$  (fig.30.d) percebemos que a curva para  $1a_1$  próximo da região de equilíbrio possui um caráter fracamente anti-ligante, quando comparado a  $1b_2$  e  $2a_1$ . Desta forma esperamos que o comprimento de ligação do cátion seja inferior ao da molécula neutra.

Com este exemplo percebemos que a utilização dos diagramas acima representam uma complementação das informações obtidas através das regras de Walsh. Devido a dependência destes diagramas com o tipo de molécula ou íon em estudo, não podemos generalizá-los qualitativa e quantitativamente como ocorre para os diagramas de Walsh. Este aspecto nos obriga a efetuar a análise das informações que a partição da energia de ionização nos fornece através dos diagramas de correlação para cada molécula ou íon independentemente.

□

Teorema  
Virial

e

□

Método  
CNOO/2.

A utilização de partições de energia através de cálculos "ab initio" leva-nos a pensar se o mesmo tipo de análise não poderia ser efetuada a nível de métodos semi-empíricos? A utilização de métodos "ab initio" atualmente restringe-se ao estudo de sistemas moleculares pequenos. Ao contrário, métodos semi-empíricos podem ser empregados em sistemas contendo elevado número de átomos. Assim, se as diversas partições de energia em métodos semi-empíricos puderem ser consideradas, ao menos qualitativamente, equivalentes às determinadas por métodos "ab initio", poderemos obter diversas informações sobre a estrutura eletrônica de sistemas com muitos átomos.

Embora encontremos na literatura esquemas de partição de energia em métodos semi-empíricos[42], nenhum deles procura fragmentar a energia total em cinética e potencial e muito menos forçar o teorema virial a ser obedecido. Como vimos anteriormente, ao fazermos o teorema virial ser obedecido obtemos algumas informações da estrutura eletrônica de moléculas e átomos antes e após o processo de ionização. Desta forma, com a finalidade de avaliarmos a possibilidade de extrairmos parte das informações anteriormente apresentadas com funções de onda e energias aproximadas, que se assemelhem qualitativamente às obtidas por método "ab initio", iniciaremos nesta fase a análise da viabilidade da aplicação do teorema virial em um método semi-empírico: o CNDO/2[22]. Isto sugere a necessidade de efetuarmos um novo esquema de partições de energias através do CNDO/2. Assim, após apresentarmos o esquema de partição de energia em termos de energias cinética e

potencial, procuraremos avaliar a semelhança dos termos energéticos obtidos através do CNDO/2 com aqueles obtidos por método "ab initio". A maior ou menor semelhança entre os elementos de partição obtidos pelos dois métodos determinará se poderemos futuramente utilizar tais fragmentos na análise de aspectos da estrutura eletrônica molecular.

#### 5.A. ASPECTOS TEÓRICOS

Este objetivo nos parece um tanto estranho à primeira vista, uma vez que o teorema virial sendo obedecido implica no estabelecimento de um equilíbrio entre as energias cinética e potencial de um sistema molecular. Mas, a energia cinética não é calculada explicitamente nos métodos semi-empíricos. Ela está implícita nas equações envolvendo parâmetros, assim como alguns elementos de atração nuclear. Desta forma, proporemos antes de mais nada uma nova partição de energia para o método CNDO/2.

Os métodos semi-empíricos fornecem explicitamente, utilizando invariavelmente parâmetros empíricos, a matriz  $H$ , que corresponde à soma da matriz de energia cinética( $T$ ) e de atração nuclear( $V_{ne}$ ):

$$\underline{H} = \underline{T} + \underline{V}_{ne} \quad (22)$$

Nossa sugestão de partição de energia consiste em efetuar o seguinte esquema de cálculo: a. obter  $\underline{H}$  através do CNDO/2; b. calcular  $\underline{T}$  explicitamente através de funções de Slater[37]; c. obter a matriz  $\underline{V}_{ne}$  pela subtração de  $\underline{H}$  por  $\underline{T}$  e d. com as matrizes  $\underline{T}$  e  $\underline{V}_{ne}$  calcular a energia cinética total, potencial total e as componentes das energias cinética e potencial para cada orbital molecular. Para o caso da energia cinética, por exemplo, as componentes dos orbitais moleculares poderão ser obtidas através da equação:

$$\underline{C}^+ \underline{T} \underline{C} = \underline{t} \quad (23)$$

onde  $\underline{C}$  representa os autovetores calculados através do CNDO/2 e  $\underline{t}$  a matriz que possui nos elementos diagonais as energias cinéticas dos orbitais moleculares.

Uma vez que podemos agora calcular a energia cinética total e a energia potencial total, será que podemos pensar em obediência ao teorema virial para o CNDO/2? Estando trabalhando com funções de onda aproximadas teremos forçosamente que utilizar o método de escalonamento de Löwdin (Apêndice 1). Da maneira como foi estabelecido o método de escalonamento, a única exigência que se faz para que o teorema virial seja obedecido é que a energia potencial seja homogênea de grau (-1). No CNDO/2 todos os termos de energia potencial que são calculados explicitamente são de grau (-1). Entretanto, temos elementos de energia cinética e potencial

que são obtidos a partir de equações envolvendo parâmetros experimentais. Logo, não podemos avaliar o grau da energia potencial e cinética e conseqüentemente, não podemos dizer que formalmente o método de escalonamento possa ser obedecido. Entretanto, o método de escalonamento estabelece uma série de equações para ajustar as energias do sistema molecular em termos do parâmetro  $n$  (eqs. 4-14). Assim sendo, podemos avaliar qualitativamente se a aplicação dessas equações será aceitável com energias calculadas a partir do método CNDO/2 em comparação com cálculos "ab initio" de base mínima do tipo STO-6G ou de Slater.

Antes de iniciarmos o estudo, temos que resolver um outro problema. A aproximação ZDO tem sido justificada através do argumento de que utilizamos nesta aproximação funções de base ortogonais[43]. Análises minuciosas têm sido efetuadas em alguns métodos semi-empíricos[44], entre eles o CNDO, e concluiu-se que dois métodos de ortogonalização devem ser utilizados para que os métodos semi-empíricos possam ser justificados: o método de Schmidt (para orbitais internos) e o de Löwdin (para orbitais de valência)[45,46].

Uma vez que na eq. 22 calculamos a matriz  $\underline{V}_{ne}$  a partir da diferença,  $\underline{H} - \underline{I}$ , temos que saber se  $\underline{H}$  está representando uma matriz que foi construída com funções ortogonais ou não, para podermos ortogonalizar ou não a matriz  $\underline{I}$  e obter a correta matriz  $\underline{V}_{ne}$ .

Podemos nos perguntar se o efeito de ortogonalização é realmente tão importante? Para métodos "ab initio", não. Os métodos "ab initio" incluem todos os orbitais atômicos, internos e de valência, e o efeito de ortogonalização representa apenas uma transformação unitária que não afeta os valores das energias em uma equação de autovalores. Para métodos semi-empíricos, se considerarmos apenas os orbitais de valência, verificamos que a necessidade de ortogonalização representa apenas uma justificativa para as aproximações efetuadas pelo método ZDO. Os orbitais internos, por sua vez, são absorvidos pelo núcleo atômico e em princípio não afetam o comportamento dos orbitais de valência. É exatamente neste ponto que necessitamos ter muito cuidado.

Um orbital de Slater do tipo (2s), após ser ortogonalizado em relação a um orbital de Slater do tipo (1s) em um mesmo centro, adquire a seguinte função de onda:

$$(2s)' = a.(2s) + b.(1s) \quad (24)$$

onde os termos entre parênteses representam os respectivos orbitais de Slater, a apóstrofe indica que temos o orbital correspondente ortogonalizado e a e b são coeficientes de mistura dos orbitais (1s) e (2s). Se calcularmos então a energia cinética do orbital (2s)' teremos:

$$t(2s') = a^2 \langle (2s) | t | (2s) \rangle - 2.a.b. \langle (1s) | t | (2s) \rangle + b^2 \langle (1s) | t | (1s) \rangle \quad (25)$$

que nos mostra que a energia cinética do orbital  $(2s)'$  é constituída por uma mistura de energias cinéticas dos orbitais não-ortogonalizados. Se as duas últimas integrais à direita da eq.25 forem pequenas, então a energia cinética de  $(2s)'$  deverá ser aproximadamente igual a dos orbitais  $(2s)$ . Entretanto, sabemos que orbitais  $(1s)$  estão mais concentrados em torno do núcleo atômico do que os orbitais  $(2s)$ . Logo, percebemos que a energia cinética dos elétrons nos orbitais  $(1s)$  deve ser maior do que nos orbitais  $(2s)$  e assim podemos imaginar que a última integral da eq.25 deverá ter um valor grande e a segunda um valor intermediário entre as energias cinéticas dos orbitais  $(1s)$  e  $(2s)$  (a segunda integral apresenta sempre valores negativos). Assim sendo, percebemos que a energia cinética dos orbitais ortogonalizados  $(2s)'$  deve ser maior do que as dos orbitais  $(2s)$  não ortogonalizados. Para ilustrar os efeitos da ortogonalização sobre os orbitais atômicos, temos na fig.31 as energias cinéticas calculadas para funções  $(2s)$  e  $(2s)'$ , além das energias para os orbitais  $(2p)$ . Estas energias cinéticas foram calculadas com funções de Slater utilizando-se os parâmetros de Slater[22]. Como podemos ver, é extremamente significativo o efeito de ortogonalização no cálculo das energias cinéticas.

Como havíamos comentado acima, os métodos semi-empíricos absorvem os orbitais internos no núcleo de seus átomos, eliminando-



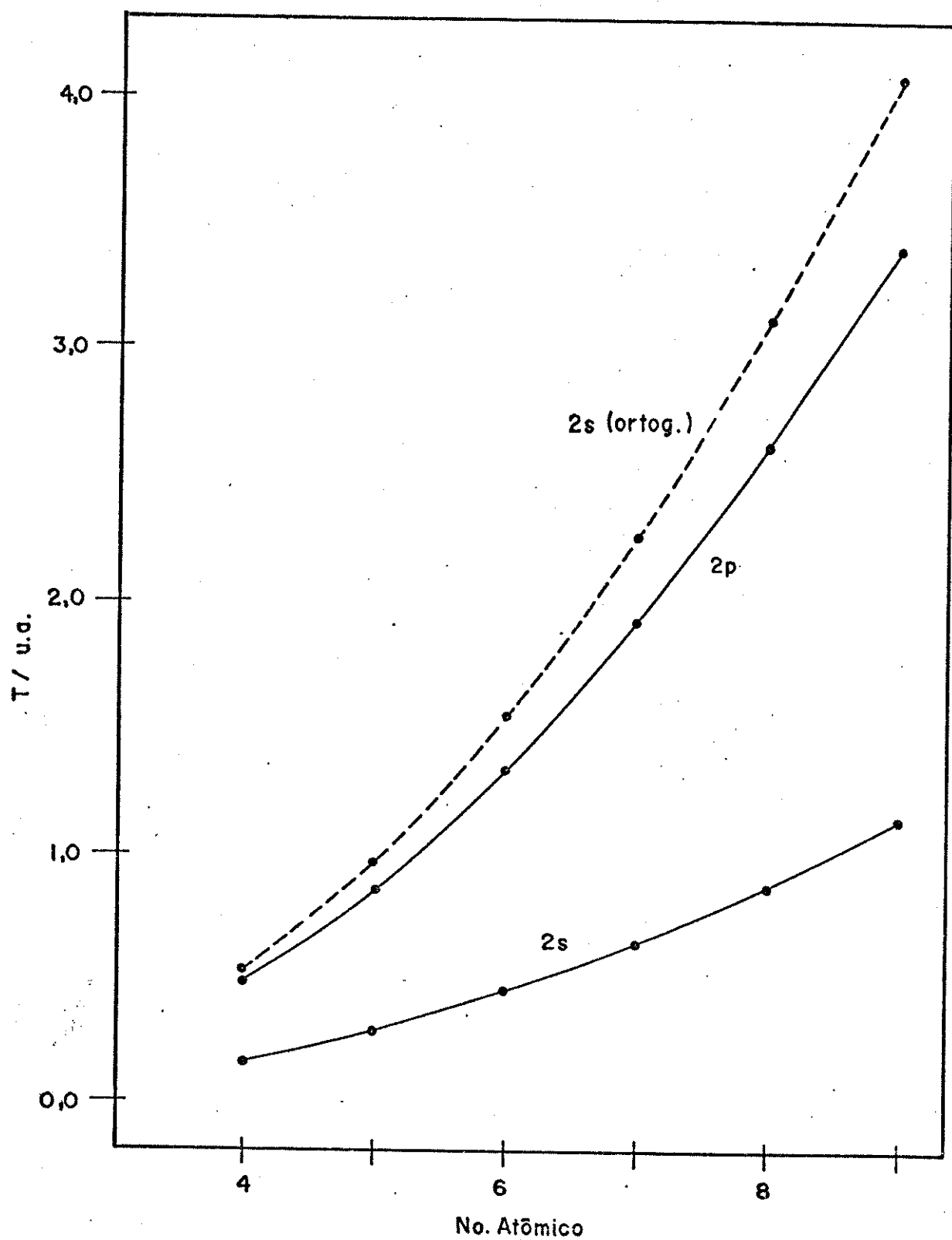


Figura 31. Energias cinéticas dos orbitais atômicos 2s, 2s ortogonalizado em relação ao orbital 1s (2s(ortog.)) e 2p em função do número atômico para funções de base de Slater.

os e estabelecendo uma carga nuclear "efetiva" para cada átomo. Como os orbitais internos não existem explicitamente, não há 'a priori' necessidade de ortogonalizarmos os orbitais de valência em relação aos orbitais internos. Mas, se isto for feito e estivermos interessados em obter informações sobre as energias cinéticas dos orbitais moleculares através de um método semi-empírico, estas provavelmente não serão compatíveis com resultados "ab initio". Desta forma, temos que avaliar se os efeitos de ortogonalização são imprescindíveis na obtenção de informações qualitativas a respeito das energias cinéticas de sistemas moleculares utilizando o método CNDO/2.

Esta etapa de nossos estudos procura, por comparação com cálculos "ab initio", estabelecer se podemos falar em obediência ao teorema virial utilizando o método de escalonamento no CNDO/2. Paralelamente utilizamos ainda três tipos de cálculos para as energias cinéticas utilizando as funções de onda do CNDO/2: a-sem ortogonalização, b-com orbitais atômicos de valência ortogonalizados pelo método de Schmidt em relação aos orbitais internos existentes no seu átomo e c-a opção anterior ortogonalizando posteriormente os orbitais de valência utilizando o método de Löwdin.

5.B. O EFEITO DA ORTOGONALIZAÇÃO E DO ESCALONAMENTO EM CÁLCU-  
LOS CNDO/2 PARA ALGUNS HIDRETOS DIATÔMICOS

Iniciamos nossos testes efetuando cálculos para os hidretos diatômicos apresentados nas seções anteriores. As fig.32.a, 32.b e 32.c mostram o comportamento da energia total sem escalonamento e com escalonamento para a molécula de HF sem ortogonalização, com ortogonalização de Schmidt e com ortogonalização de Schmidt/Löwdin. A energia total escalonada foi obtida utilizando-se as eq.6-8. Temos duas energias escalonadas,  $E_{n1}$  e  $E_{n2}$ . Em  $E_{n1}$  calculamos o parâmetro de escalonamento segundo a eq.5 e em  $E_{n2}$  a mesma expressão para o parâmetro de escalonamento sem incluir as derivadas. Isto foi feito porque tencionamos verificar quais seriam as consequências da retirada das derivadas do parâmetro de escalonamento sobre as energias escalonadas do CNDO/2.

Se os parâmetros de escalonamento forem diferentes de 1,0, teremos uma diferença significativa entre a energia escalonada e a não-escalonada. Observando-se as fig.32.a, 32.b e 32.c perceberemos que para o diagrama que não inclui o efeito de ortogonalização temos uma diferença quantitativa significativa entre a energia total escalonada e não-escalonada. Notamos também um maior deslocamento no mínimo de energia escalonada sem ortogonalização quando comparado com os ortogonalizados.

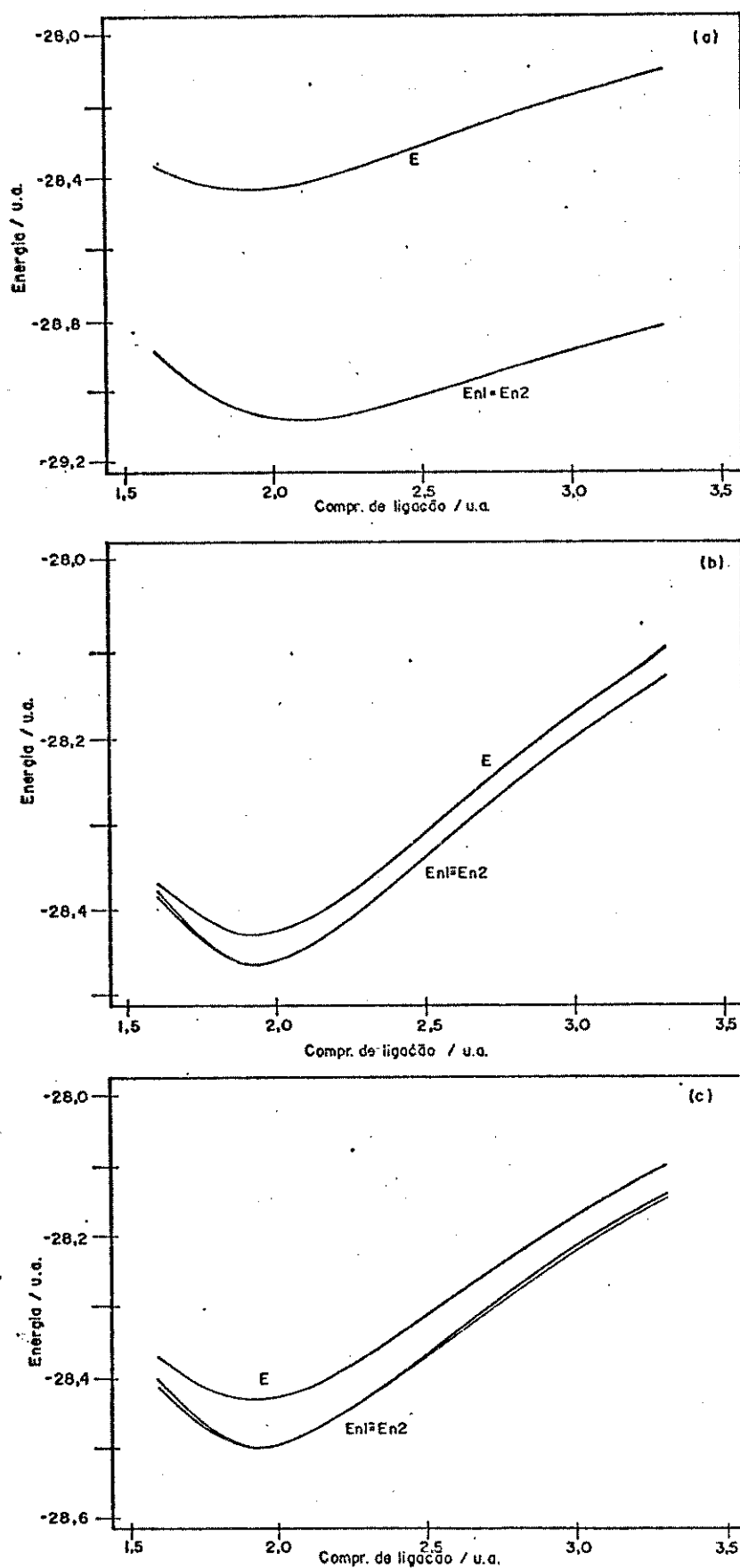


Figura 32. Energia total da molécula HF obtida através do CNDO/2 sem escalonamento (E) e com escalonamento (En1 e En2) em função do comprimento de ligação: a) sem ortogonalização, b) com ortogonalização de Schmidt e c) com ortogonalização de Schmidt/Löwdin. En2 é a energia total escalonada com o parâmetro  $n = -V/2T$ .

Um comportamento extremamente importante é o das energias escalonadas nos três primeiros diagramas em relação ao parâmetro de escalonamento incluindo ou não as derivadas na eq.5. Podemos perceber claramente um grande paralelismo entre as energias escalonadas  $E_{n1}$  e  $E_{n2}$ , para todas as moléculas estudadas. Embora em algumas moléculas tenhamos diferenças mais acentuadas entre  $E_{n1}$  e  $E_{n2}$ , pudemos constatar que o mínimo de energia para ambas coincidem no mesmo ponto. Isto nos mostra que se estivermos interessados em encontrar o mínimo de energia em relação aos comprimentos de ligação, podemos utilizar o parâmetro de escalonamento (eq.5) sem as derivadas, ou seja,  $n = -U/2.T$ , o que simplifica nossos cálculos quando estivermos trabalhando com moléculas maiores.

Embora observemos algumas diferenças entre os diagramas, não podemos dizer que qualitativamente o resultado de um ou outro seja melhor, em relação aos cálculos "ab initio". Vamos portanto analisar a seguir o comportamento da energia cinética total nas fig.33.a, 33.b e 33.c, que correspondem às energias cinéticas com escalonamento ou não e com ortogonalização ou não. Como pretendemos avaliar qualitativamente a concordância destas energias com aquelas obtidas por método "ab initio" preferimos construir diagramas relativos de energia cinética.

As fig.33.a, 33.b e 33.c mostram que as energias cinéticas obtidas utilizando-se o parâmetro de escalonamento com as derivadas (eq.5) mostram a mesma tendência qualitativa para os cálculos semi-empíricos em relação ao "ab initio". O mesmo ocorrendo para

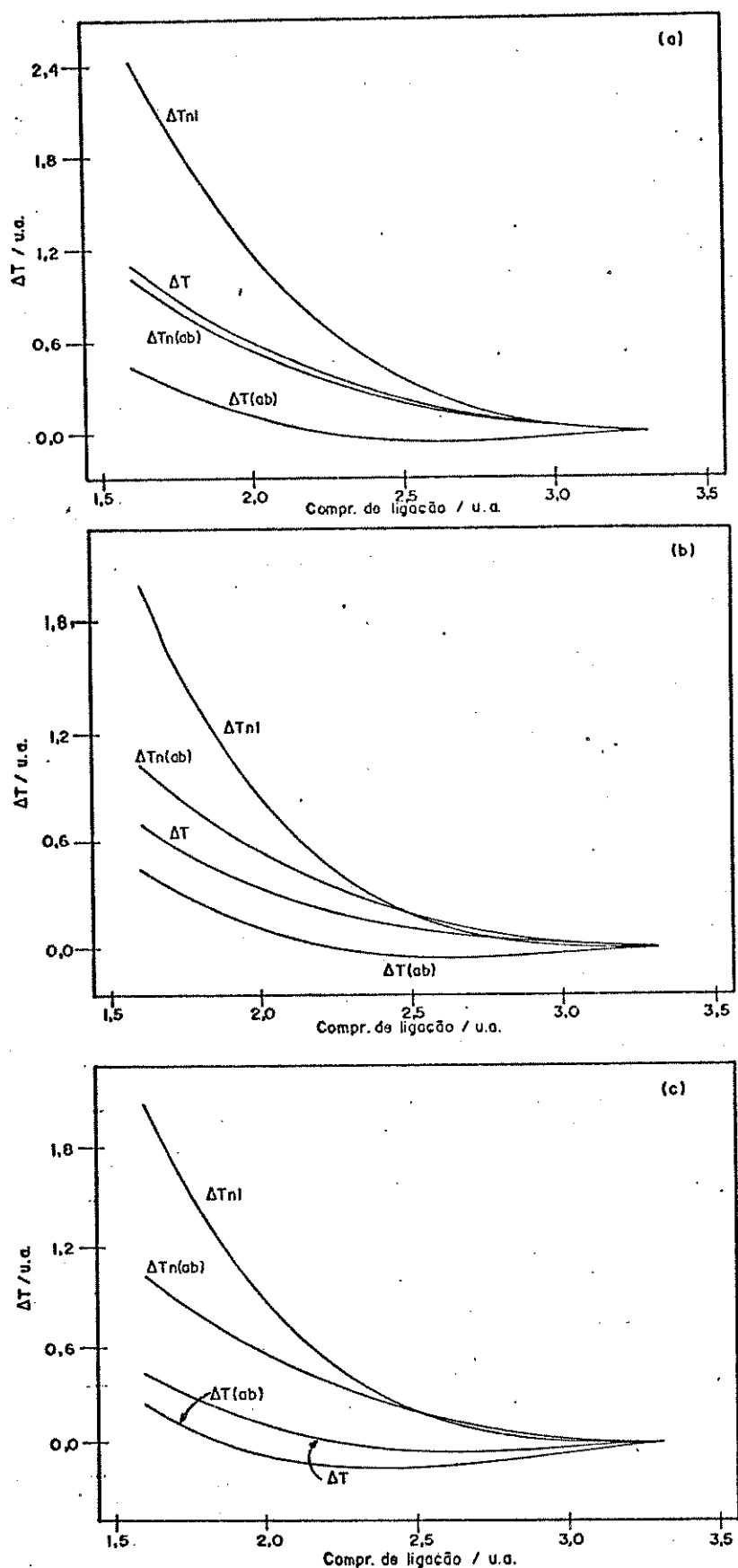


Figura 33. Energia cinética total relativa da molécula HF obtida através do CNDO/2 sem escalonamento ( $\Delta T$ ), com escalonamento ( $\Delta TnI$ ) e através de método ab-initio sem escalonamento ( $\Delta T(ab)$ ) e com escalonamento ( $Tn(ab)$ ) em função do comprimento de ligação: a) sem ortogonalização, b) com ortogonalização de Schmidt e c) com ortogonalização de Schmidt/Löwdin.

outras moléculas estudadas.

Percebemos então a primeira evidência de que o efeito de ortogonalização é importante para o estudo qualitativo das energias cinéticas através do CNDO/2. A diferença entre as fig.33.a, 33.b e 33.c está relacionada principalmente com as energias cinéticas sem escalonamento. Podemos observar que a energia cinética obtida por método "ab initio" diminui à medida que diminuimos o comprimento de ligação da molécula, passa por um mínimo e aumenta consideravelmente de magnitude. Na energia cinética sem escalonamento e sem ortogonalização ou ortogonalizada pelo método de Schmidt (fig.33.a e 33.b) percebemos que esta aumenta continuamente. Já com a energia cinética sem escalonamento e ortogonalizada pelo método de Schmidt/Löwdin percebemos a presença de um mínimo, o que reproduz qualitativamente o comportamento "ab initio". Para as outras moléculas observamos o mesmo comportamento, o que nos leva a considerar que para termos um comportamento qualitativo compatível com método "ab initio" para a energia cinética, tanto escalonada, quanto sem escalonamento, precisamos efetuar a ortogonalização de Schmidt/Löwdin. Para as energias potenciais totais, os diagramas ortogonalizados assemelham-se aos obtidos por método "ab initio".

O próximo passo será avaliar o efeito da ortogonalização e do escalonamento a nível de orbital molecular e o comportamento das energias que sofreram escalonamento com parâmetro calculado através da eq.5. A fig.34.a mostra-nos a energia cinética do or-

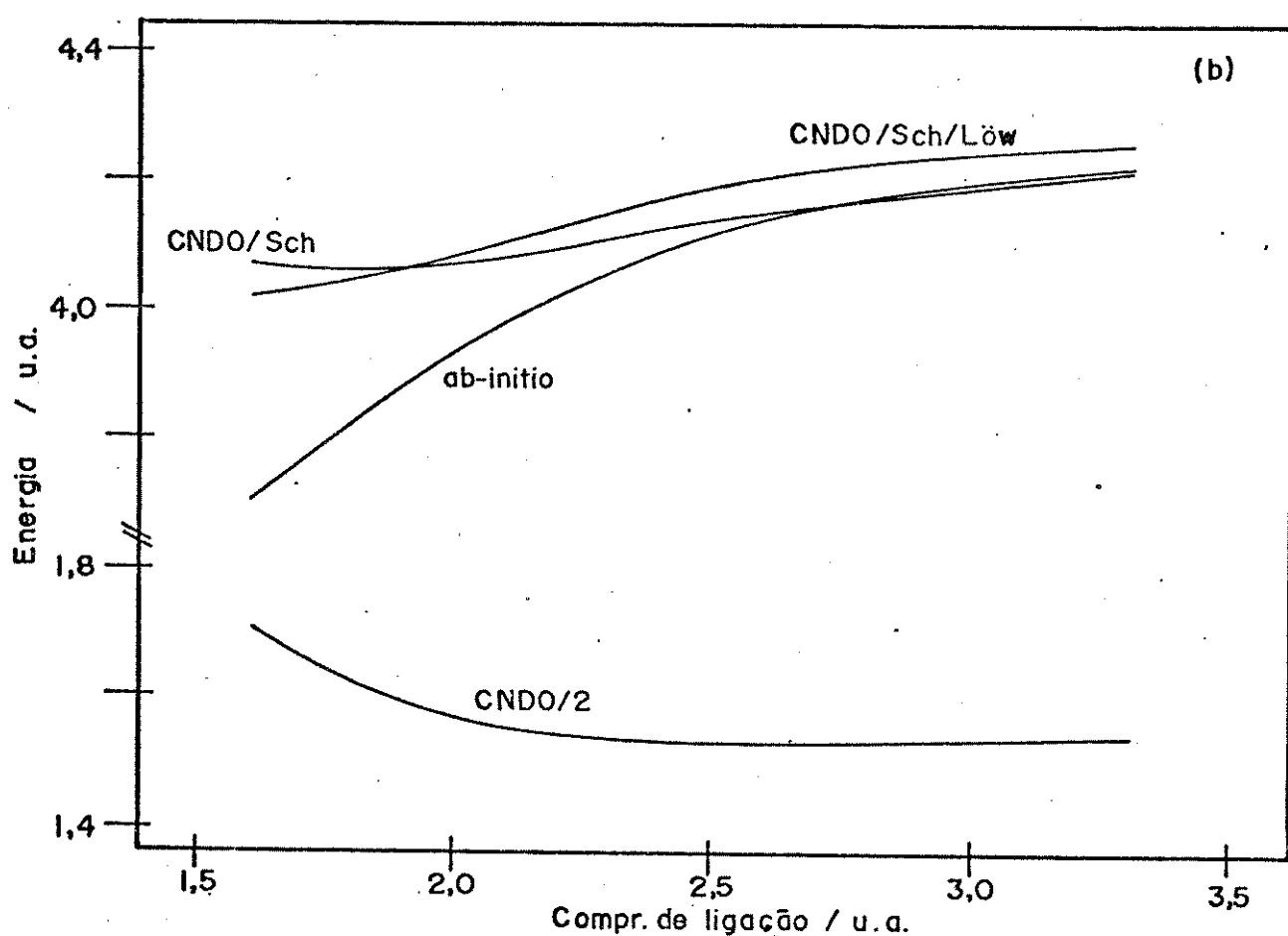
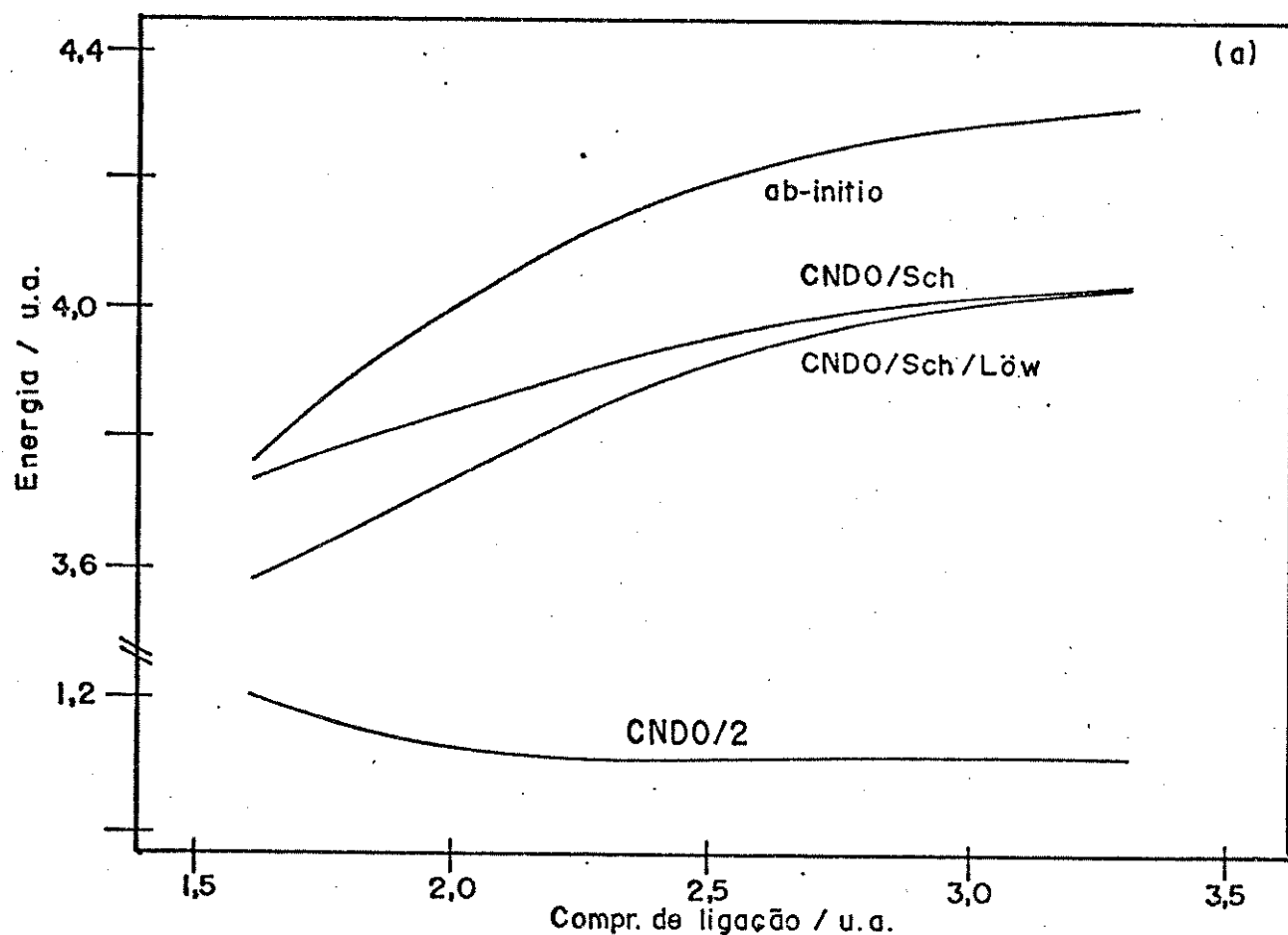


Figura 34. Energia cinética do orbital molecular  $2\sigma$  da molécula HF obtida através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) e através de método "ab initio": a) sem escalonamento e b) com escalonamento.



bital molecular 2 $\sigma$  para a molécula de HF calculada por método "ab initio" e pelo CNDO/2 sem escalonamento, com ortogonalização de Schmidt e Schmidt/Löwdin e sem escalonamento. Aqui percebemos novamente que o efeito da ortogonalização sobre o comportamento da energia cinética é fundamental. Verificamos que enquanto as energias cinéticas ortogonalizadas apresentam um comportamento qualitativo e quantitativo consideravelmente próximos daquele obtido por método "ab initio", os resultados sem ortogonalização mostram tendência qualitativa e quantitativa completamente diferentes. Incluindo-se o escalonamento (fig. 34.b) verificamos que não são grandes as alterações qualitativas de comportamento para a energia cinética em relação aos resultados sem ortogonalização. Outros orbitais moleculares em outros hidretos apresentam o mesmo comportamento.

Uma vez que efetuamos o cálculo da matriz de energia cinética com e sem ortogonalização, subtraímos esta da matriz  $H$  e obtivemos a matriz de atração nuclear com e sem ortogonalização. Os resultados para a energia de atração nuclear total mostraram comportamento semelhante ao das energias cinéticas totais, ou seja, para tornarmos o cálculo semi-empírico semelhante ao "ab initio" precisamos efetuar a ortogonalização de Schmidt e Löwdin. Efetuamos também cálculos da energia de atração nuclear para os orbitais moleculares de maneira análoga àquela utilizada para calcular as respectivas energias cinéticas (eq. 23).

A fig.35.a mostra-nos a energia de atração nuclear para o orbital  $2\sigma$  da molécula HF considerando o processo de ortogonalização pelo método de Schmidt e Schmidt/Löwdin, além de dados não ortogonalizados e do resultado "ab initio". Constatamos novamente que a tendência qualitativa para a atração nuclear é idêntica àquela do método "ab initio" apenas quando utilizamos funções ortogonalizadas. Funções não-ortogonalizadas mostram comportamento qualitativo completamente oposto ao apresentado pelo "ab initio". Os valores absolutos também estão mais próximos do "ab initio" quando utilizamos funções ortogonais.

A imposição do escalonamento altera, às vezes significativamente, o comportamento qualitativo das atrações nucleares a nível de orbitais moleculares. Na fig.35.b podemos verificar que a energia de atração nuclear não-ortogonalizada apresenta comportamento oposto ao "ab initio". Para as energias ortogonalizadas, a região entre 1,60-2,20u.a. foi completamente alterada pela aplicação do escalonamento. Em alguns casos, como o orbital  $2\sigma$  do  $\text{CH}^+$ (fig.36.a), percebemos que sem escalonamento o comportamento qualitativo da energia de atração nuclear ortogonalizada por Schmidt/Löwdin é paralelo ao resultado "ab initio", enquanto que aquela ortogonalizada apenas pelo método de Schmidt e não-escalonada, apresenta tendência oposta a atração nuclear calculada pelo método "ab initio". Por sua vez, a aplicação do escalonamento(fig.36.b) distorce o comportamento qualitativo da energia de atração ortogonalizada por Schmidt/Löwdin, no sentido oposto aos resultados "ab initio".

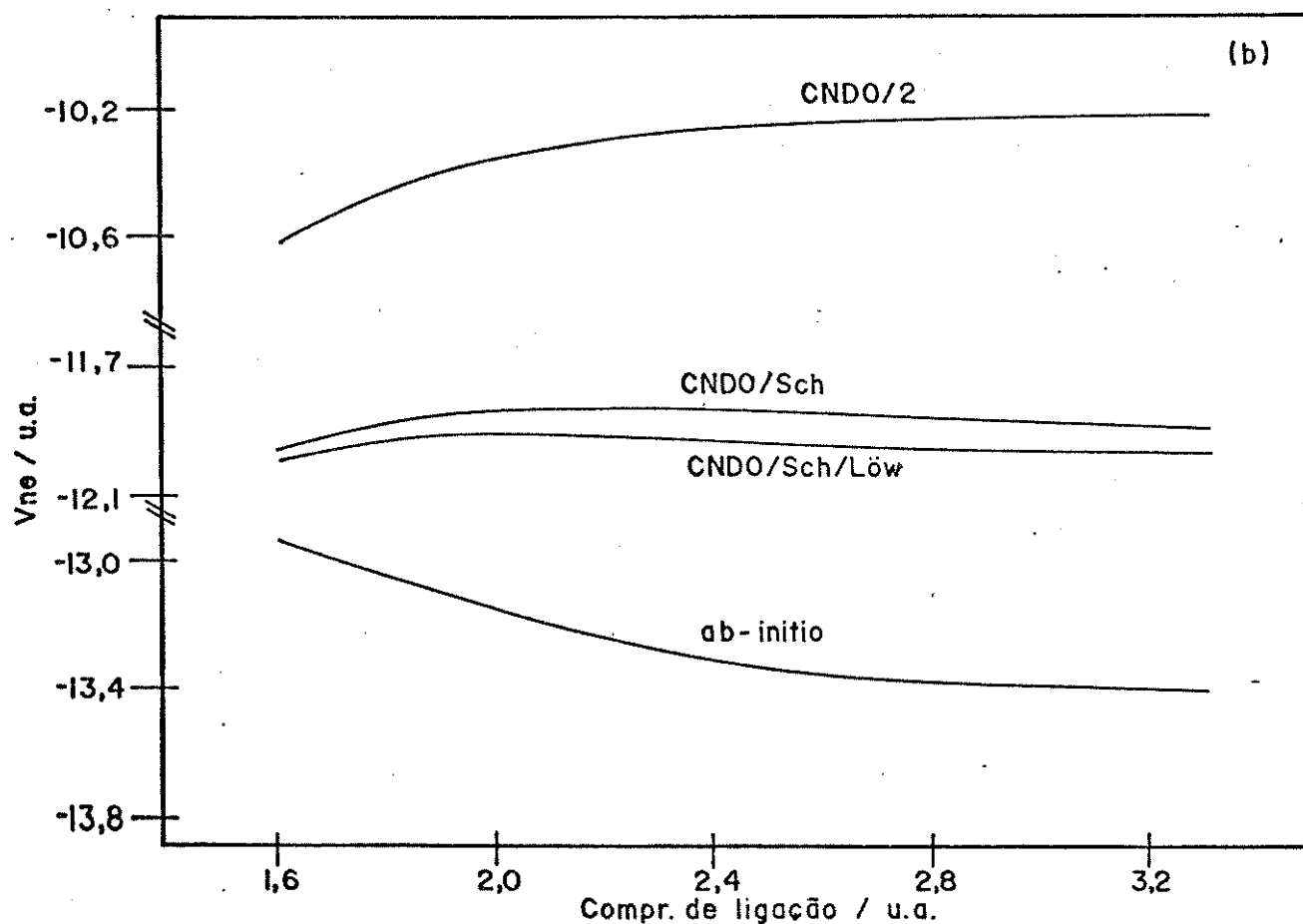
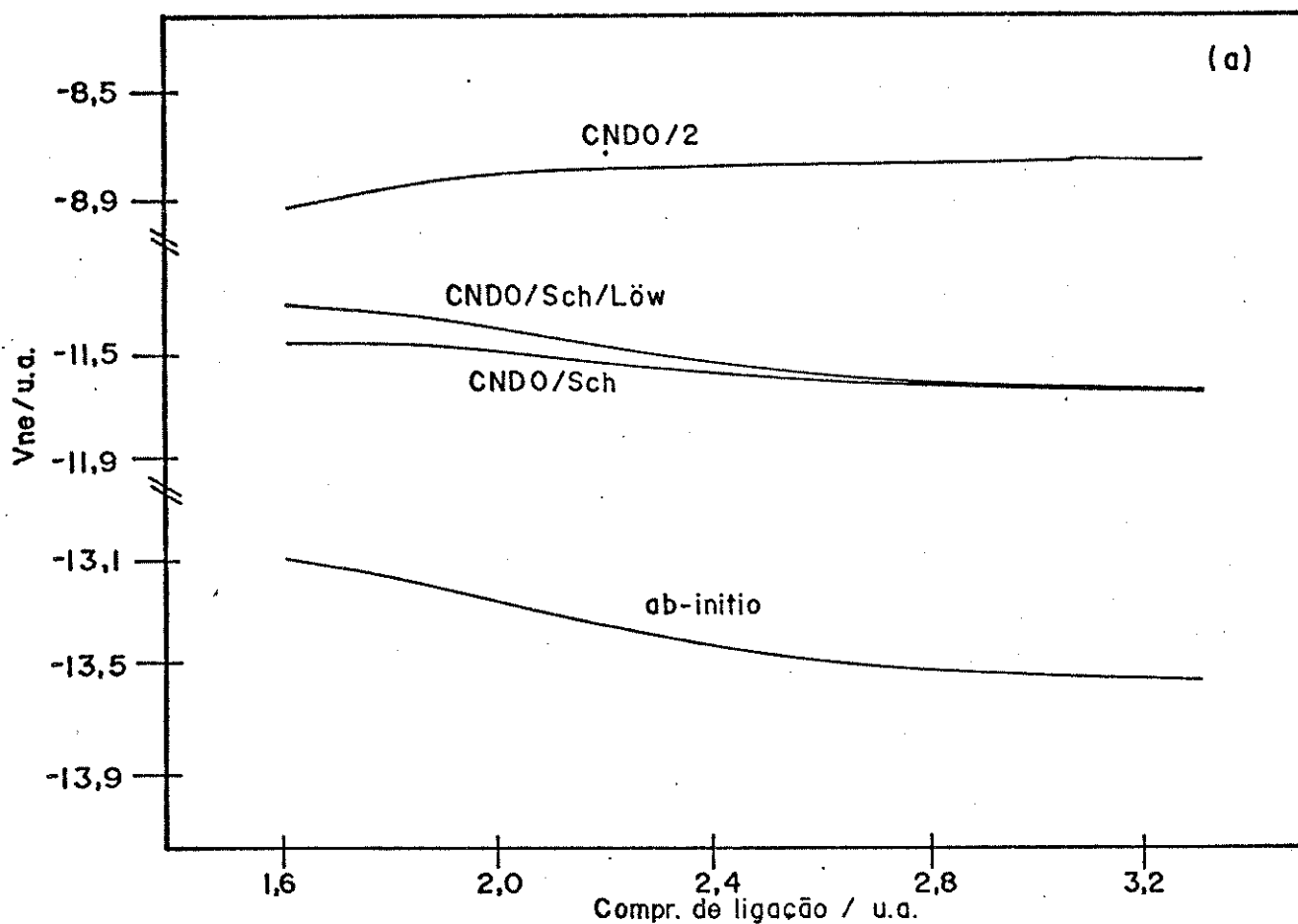


Figura 35. Energia de atração nuclear do orbital molecular  $2\sigma$  do HF obtida através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) e "ab initio": a) sem escalonamento e b) com escalonamento.

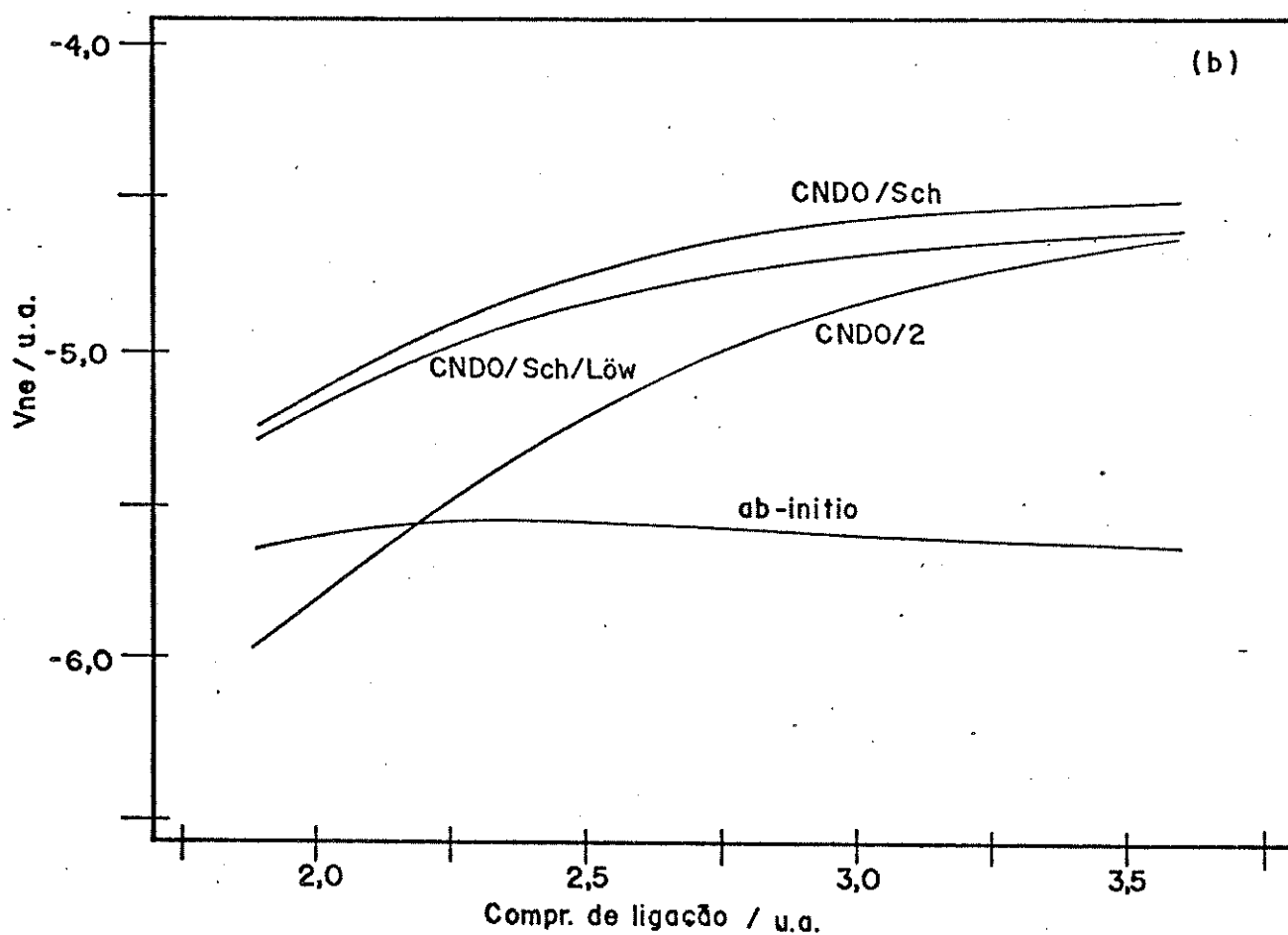
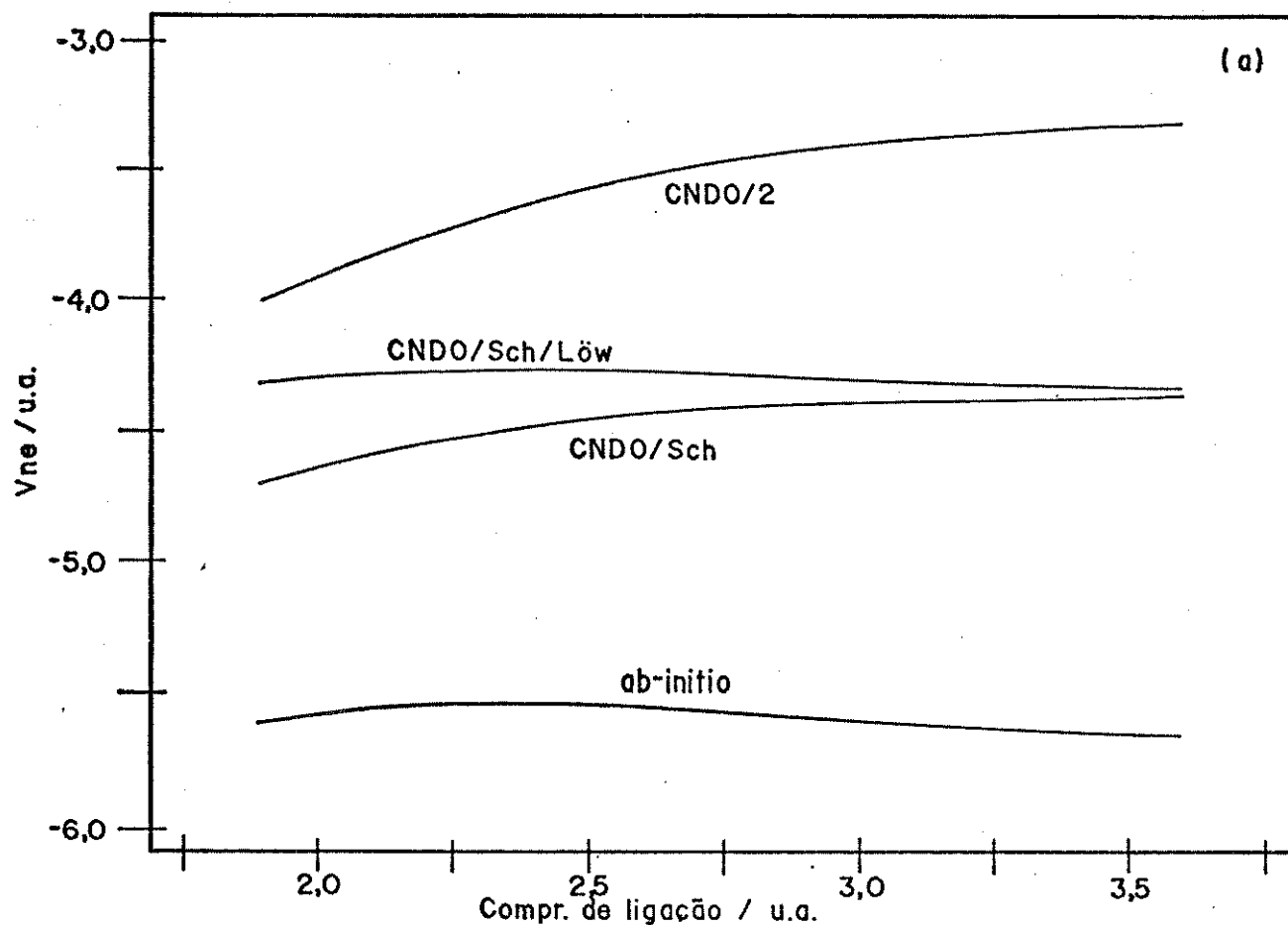


Figura 36. Energia de atração nuclear do orbital molecular  $2\sigma$  do  $\text{CH}^+$  obtida através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) e "ab initio": a) sem escalonamento e b) com escalonamento.

Podemos então tirar algumas conclusões com os dados apresentados:

1. Pelo comportamento da energia cinética total e das energias cinéticas e de atração nuclear dos orbitais moleculares percebemos que devemos utilizar funções de onda ortogonalizadas em relação aos orbitais internos de cada átomo e também entre os orbitais atômicos de valência, ou seja, utilizar o método de Schmidt para ortogonalizar os orbitais atômicos de valência em relação aos orbitais internos em cada átomo e o método de Löwdin para ortogonalizar os orbitais atômicos de valência na molécula. Desta forma, podemos verificar grandes semelhanças qualitativas entre energias calculadas por método semi-empírico e "ab initio", desde que não sofram escalonamento.

2. A aplicação do escalonamento para energias utilizando-se o método CNDO/2 apresenta duas implicações:

a. A procura do mínimo de energia total escalonada com relação ao comprimento de ligação pode ser efetuado com a energia total escalonada pelo parâmetro:

$$n = -V/2.T$$

(26)

b.O parâmetro de escalonamento calculado via CNDO/2 tende a exagerar o comportamento qualitativo das energias.

Este segundo item pode ser explicado considerando-se o efeito dos orbitais internos no processo de escalonamento. A fig.37 mostra-nos o comportamento relativo do parâmetro de escalonamento com o comprimento de ligação para a molécula BH obtido através dos métodos "ab initio" e CNDO/2 com e sem ortogonalização. Percebemos claramente que o resultado para o método "ab initio" apresenta uma pequena variação para o parâmetro de escalonamento em função do comprimento de ligação quando comparado com os resultados semi-empíricos. O parâmetro  $n$  produz uma expansão ou contração na nuvem eletrônica até que o equilíbrio entre as energias cinética e potencial seja reestabelecido. Como os orbitais internos apresentam magnitudes de energia muito grandes, qualquer pequena expansão ou contração exercida sobre esses orbitais, ou seja, qualquer pequena variação em  $n$ , levará a alterações significativas nas energias cinética e potencial. Esta pequena variação de  $n$ , mas significativa em termos da magnitude das energias cinética e potencial, resultará na obediência ao teorema virial. Assim, em um cálculo onde participam os orbitais internos juntamente com os de valência (cálculos "ab initio"), o efeito desses orbitais sobre o processo de escalonamento será mais significativo do que os orbitais de valência. Este aspecto é reforçado através dos dados do Capítulo 4, que mostraram que o processo de escalonamento melhora significativamente as energias dos orbitais

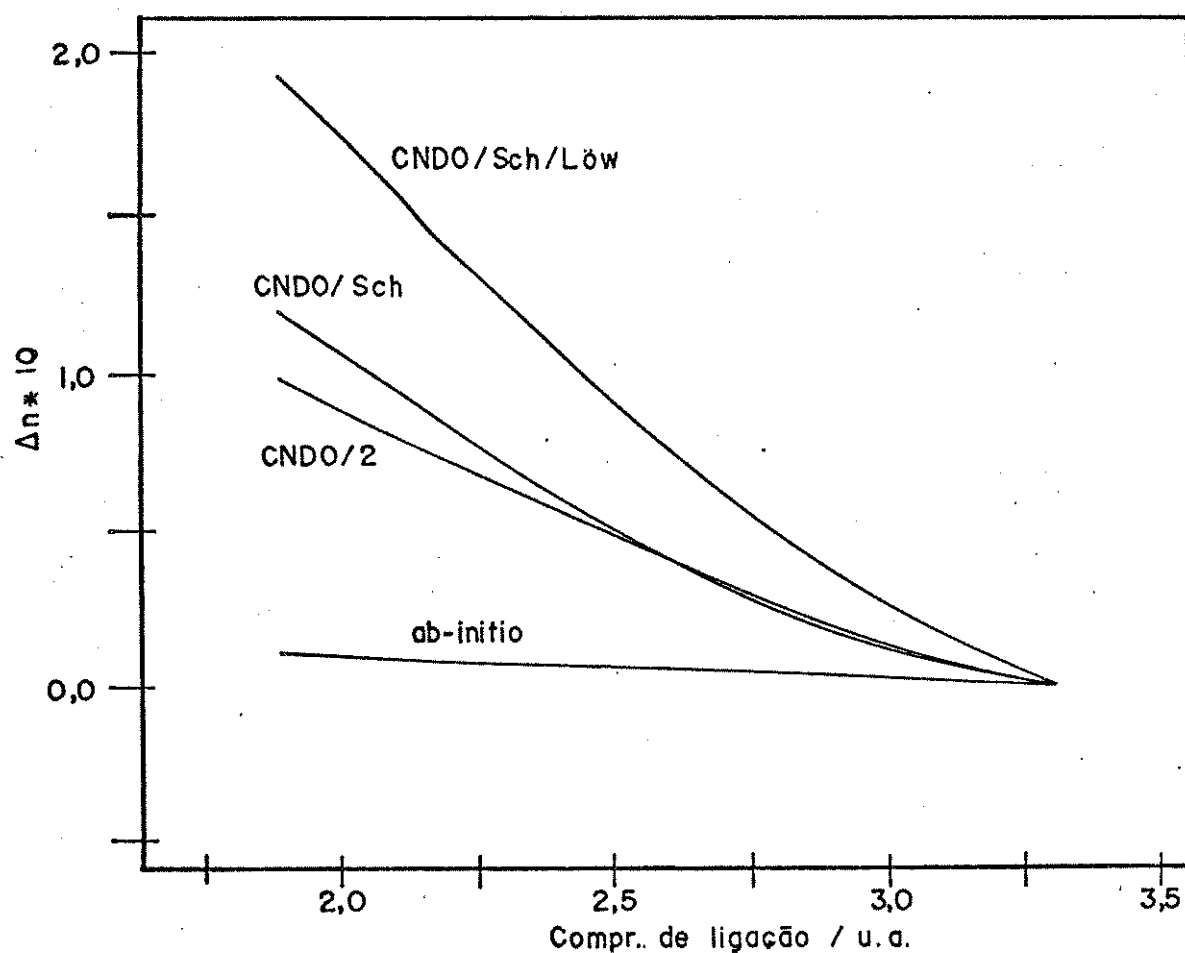


Figura 37. Parâmetros de escalonamento relativos obtidos através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) e obtido através de método "ab initio" para BH.

internos e introduz correções muito pequenas nos orbitais de valência.

A título de curiosidade, procuramos avaliar este efeito através de cálculos "ab initio" simulando grosseiramente a ausência de orbitais internos. Os cálculos das energias para o cálculo do parâmetro  $n$  sem orbitais internos foram efetuados através da utilização da partição mediana de energia[7]. A energia eletrônica total de uma molécula ou átomo, dentro da aproximação de Hartree-Fock, pode ser obtida através da equação:

$$E = \sum_i (h_i + e_i) \quad (27)$$

onde  $h_i$  representa a soma das energias cinética e potencial de atração nuclear do  $i$ -ésimo orbital molecular e  $e_i$  a respectiva energia dos orbitais moleculares canônicos. Assim, se efetuarmos a soma na eq.27 excluindo os orbitais moleculares internos, teremos a energia eletrônica total sem os orbitais internos ( $E^*$ ). Entretanto, para determinarmos  $n$  sem os orbitais internos precisamos de  $T^*$  e  $V^*$ , que são as energias cinética e potencial totais sem a participação desses orbitais.  $T^*$  pode ser obtida somando-se as energias cinéticas dos orbitais moleculares exceto os internos (eq.20). A energia potencial de atração nuclear e repulsão eletrônica pode ser obtida pela subtração:  $V^*_{el} = E^* - T^*$ . Somando-se a energia de repulsão nuclear a esta última teremos a energia potencial total sem orbitais internos ( $V^*$ ). Uma vez que estamos excluindo orbitais internos, que apresentam características atômicas, efetuamos o cálculo das energias de repulsão nuclear com



cargas nucleares efetivas, da maneira sugerida no Capítulo 2. Com  $T^*$  e  $V^*$  obtidos em diferentes comprimentos de ligação, determinamos as respectivas derivadas dessas energias através de métodos numéricos e obtemos  $n$  para cada comprimento de ligação através da eq.5.

A fig.38 mostra-nos o comportamento relativo do parâmetro de escalonamento obtido através de método "ab initio" com orbitais internos, sem orbitais internos e pelo método CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt/Löwdin. Percebemos claramente que a ausência dos orbitais internos permite uma maior flexibilidade no parâmetro de escalonamento nos resultados "ab initio", tornando-os qualitativamente semelhantes aos do CNDO/2.

Desta forma, podemos dizer que embora os resultados escalonados obtidos pelo CNDO/2 difiram qualitativamente em alguns casos, a nível de orbital molecular, dos resultados "ab initio", não podemos dizer que estejam errados, uma vez que o método semi-empírico não sofre influência explícita dos orbitais internos e estes influenciam significativamente o processo de escalonamento.

Considerando dados anteriormente apresentados (ex: fig.33 - 36) verificamos que, qualitativamente o comportamento das energias calculadas pelo CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt/Löwdin e sem escalonamento são semelhantes às aquelas provenientes de cálculos "ab initio". Assim sendo, podemos supor que se efetuarmos cálculos "ab initio" sem orbitais internos rigorosamente e apli-

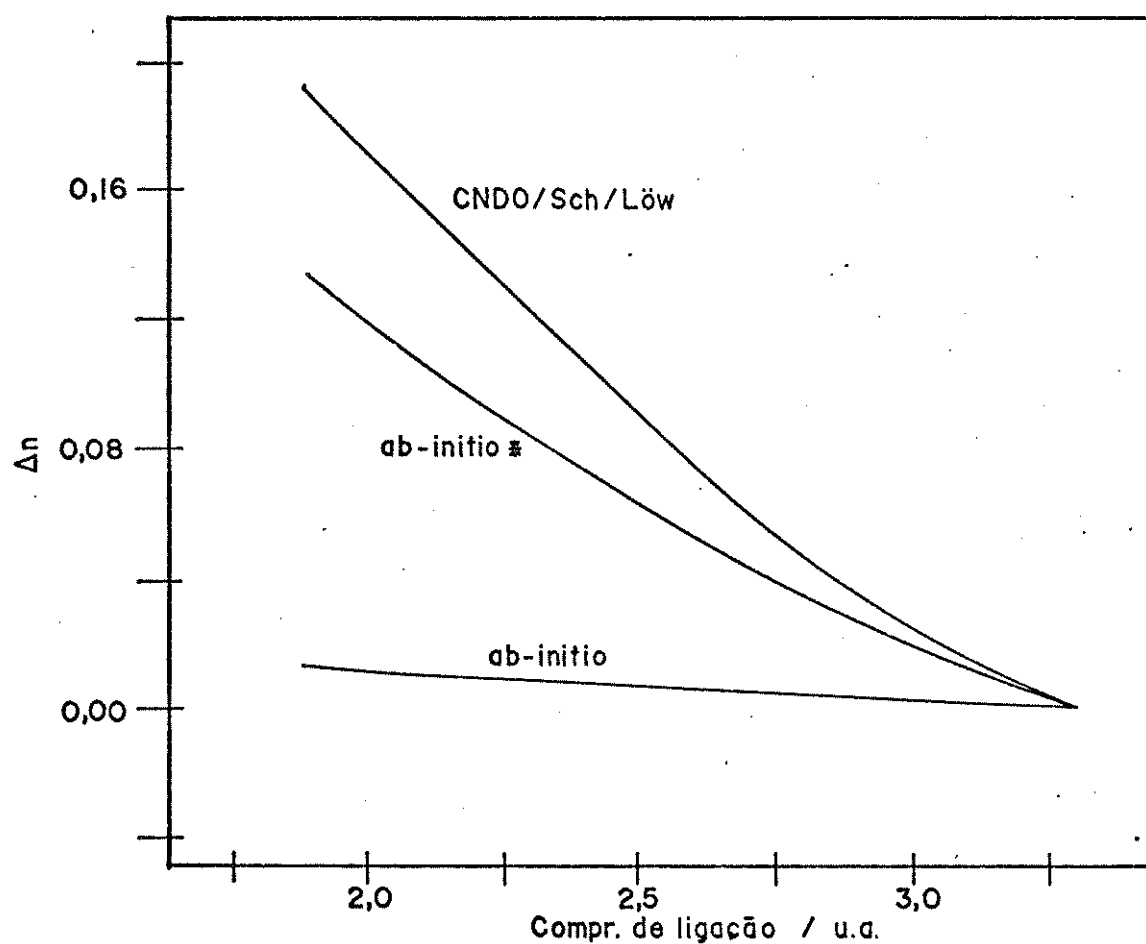


Figura 38. Parâmetros de escalonamento relativos obtidos através do CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw), obtido através de método "ab initio" considerando todos os orbitais ("ab initio") e sem orbitais 1s ("ab initio\*") para BH.

caros a técnica de escalonamento, talvez possamos verificar maiores semelhanças qualitativas entre resultados "ab initio" e semi-empírico.

Outro aspecto importante é que embora os parâmetros de escalonamento obtidos por método semi-empírico sejam mais sensíveis do que os "ab initio" para as alterações na estrutura molecular, ambos apresentam a mesma tendência qualitativa (ver fig. 37 e 38).

#### 5.C. APLICAÇÃO DO TEOREMA VIRIAL NO CÁLCULO DE ENERGIAS DE IONIZAÇÃO ATRAVÉS DO MÉTODO CNDO/2

Percebemos uma série de semelhanças qualitativas e até quantitativas das energias obtidas pelos métodos semi-empíricos em relação às obtidas por método "ab initio". Considerando-se a possibilidade de que o teorema virial possa ser obedecido no CNDO/2, ao menos aproximadamente, procuramos especular sobre a aplicabilidade do cálculo das energias de ionização utilizando dados do CNDO/2 com e sem ortogonalização com a eq. 14. Os resultados obtidos foram comparados com resultados "ab initio" obtidos nas seções anteriores.

A tabela 14 mostra-nos alguns resultados de energias de ionização obtidos por método "ab initio", pelo CNDO/2 com e sem or-

Tabela 14. Energias de ionização(em u.a.) obtidas através do vínculo estabelecido entre o teorema virial e o teorema de Koopmans através de método "ab initio" e CNDO/2 com e sem ortogonalização. Além de coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas.

		"ab initio"	CNDO/2 <sup>(a)</sup>	CNDO/Sch <sup>(b)</sup>	CNDO/Sch/Low <sup>(c)</sup>	CNDO/2 <sup>(d)</sup>
BH	2σ	0,615	0,804	0,889	0,878	0,822
	3σ	0,341	0,462	0,474	0,355	0,488
CH <sup>+</sup>	2σ	1,242	1,683	1,727	1,628	1,512
	3σ	0,869	1,301	1,132	1,069	1,157
OH <sup>-</sup>	2σ	0,615	0,692	0,707	0,683	0,716
	3σ	-0,042	-0,173	0,095	0,069	0,096
	1π	-0,198	-0,462	-0,004	-0,041	0,008
HF	2σ	1,457	1,668	1,534	1,416	1,641
	3σ	0,563	0,330	0,722	0,626	0,820
	1π	0,470	0,060	0,612	0,478	0,777
Coef. de Corr. (e)		1,000	0,956	0,979	0,971	0,992
Erro Padr. (f)		0,000	0,231	0,122	0,139	0,070
		0,000	0,159	0,112	0,130	0,067

a) CNDO/2 sem ortogonalização.

b) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt.

c) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Löwdin.

d) CNDO/2 (original) sem ortogonalização e sem escalonamento com hidretos na geometria de equilíbrio.

e) coeficiente de correlação em relação aos dados "ab initio"

f) erro padrão da estimativa em relação aos dados "ab initio":

$$Er(y,x) = [ \sum (y - y_{est.})^2 / (N-2) ]^{1/2}$$

togonalização e pelo CNDO/2 original. Através dos coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas podemos verificar que os resultados obtidos pelo CNDO/2 com e sem ortogonalização mais próximos do "ab initio" são aqueles utilizando o CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Schmidt e Löwdin. Utilizando a eq.10 ou seja, a equação que corrige o teorema de Koopmans através da obediência ao teorema virial, percebemos que os resultados utilizando o CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt (tabela 15) ou Schmidt/Löwdin apresentam também melhores coeficientes de correlação e menores erros padrões do que o CNDO/2 sem ortogonalização. Estes dados sugerem que, apesar da pequena diferença observada entre os dados estatísticos, os valores ortogonalizados apresentam maior proximidade com os dados obtidos por método "ab initio". Embora nosso objetivo não seja reproduzir dados de energias de ionização experimentais com o CNDO/2 podemos verificar, comparando resultados obtidos pelo CNDO/2 com e sem ortogonalização e dados obtidos pelo CNDO/2 original (tabelas 14 e 15) com dados experimentais ou obtidos pelo método HAM/3 (tabela 11), que não houve melhoria significativa nos resultados obtidos pelo CNDO/2 considerando as correções introduzidas pelo teorema virial.

É evidente que se efetuamos cálculos de energia de ionização utilizando a eq.14 com o método CNDO/2, temos condições também de avaliar se os fragmentos dessa equação via CNDO/2 são compatíveis com os obtidos por método "ab initio". A tabela 16 ilustra os resultados obtidos para a molécula de HF. Grosseiramente podemos verificar que as energias cinéticas dos orbitais moleculares, bem

Tabela 15. Energias de ionização (em u.a.) obtidas através do teorema Koopmans corrigido calculadas através de método "ab initio" e CNDO/2 com e sem ortogonalização. Além de coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas.

		"ab initio"	CNDO/2 <sup>(a)</sup>	CNDO/Sch <sup>(b)</sup>	CNDO/Sch/Low <sup>(c)</sup>	CNDO/2 <sup>(d)</sup>
BH	2σ	1,468	0,760	0,818	0,823	0,822
	3σ	0,328	0,403	0,487	0,419	0,488
CH <sup>+</sup>	2σ	1,238	1,700	1,487	1,515	1,512
	3σ	0,868	0,812	1,120	1,087	1,157
OH <sup>-</sup>	2σ	0,629	0,694	0,763	0,733	0,716
	3σ	-0,033	-0,120	0,134	0,109	0,096
	1π	-0,170	-0,259	0,082	0,053	0,008
HF	2σ	1,468	1,663	1,563	1,526	1,641
	3σ	0,570	0,381	0,750	0,726	0,820
	1π	0,471	0,202	0,687	0,645	0,777
Coef. de Corr. (e)		1,000	0,968	0,995	0,991	0,877
Er(y.x) <sup>(f)</sup>		0,000	0,175	0,055	0,072	0,272
Er(x.y) <sup>(f)</sup>		0,000	0,135	0,056	0,072	0,294

a) CNDO/2 sem ortogonalização.

b) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt.

c) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Löwdin.

d) CNDO/2 (original) sem ortogonalização e sem escalonamento com hidretos na geometria de equilíbrio.

e) coeficiente de correlação em relação aos dados "ab initio"

f) erro padrão da estimativa em relação aos dados "ab initio":

$$Er(y.x) = [ \sum (y - y_{est.})^2 / (N-2) ]^{1/2}$$

Tabela 16. Fragmentos de energia de ionização(em u.a.) dos orbitais moleculares da molécula HF obtido através do método CNDO/2 com e sem ortogonalização e através de método "ab initio".

	$t_i$	$\Delta KR$	$\Delta W$
2 $\sigma$ CNDO/2(a)	1,559	0,249	-0,359
CNDO/Sch(b)	4,064	3,098	-0,568
CNDO/Sch/Löw(c)	4,072	3,167	-0,511
"ab initio"	3,821	2,522	-0,172
3 $\sigma$ CNDO/2(a)	3,571	3,944	-0,703
CNDO/Sch(b)	2,959	2,630	-0,394
CNDO/Sch/Löw(c)	2,724	2,372	-0,273
"ab initio"	2,215	1,879	-0,228
1 $\pi$ CNDO/2(a)	4,705	5,262	-0,617
CNDO/Sch(b)	3,605	3,163	-0,169
CNDO/Sch/Löw(c)	3,707	3,293	-0,063
"ab initio"	3,254	2,726	0,052

a) CNDO/2 sem ortogonalização.

b) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt.

c) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Löwdin.

como os termos de relaxação cinética ( $\Delta KR$ ) e a função de trabalho ( $\Delta W$ ) obtidos através do CNDO/2 ortogonalizado estão consideravelmente mais próximos do "ab initio" do que o CNDO/2 sem ortogonalização. Informações estatísticas obtidas para essas grandezas correlacionando os dados semi-empíricos com os "ab initio", para todos os orbitais moleculares dos hidretos diatômicos estudados, mostram-nos (ver fig.39 e tabela 17) que praticamente não existe correlação entre os fragmentos calculados com o CNDO/2 sem ortogonalização e os "ab initio". Por sua vez, a comparação entre os coeficientes de correlação e erros padrões obtidos por comparação entre o método "ab initio" e o CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt e Schmidt/Löwdin é consideravelmente pequena.

Estes dados sugerem que apesar do CNDO/2 sem ortogonalização apresentar resultados razoáveis para as energias de ionização, estas energias são obtidas às custas de cancelamento interno de erros dos fragmentos. Assim, somos levados a considerar que os efeitos de ortogonalização são imprescindíveis no esquema de partição proposto e confirma que a base para as aproximações semi-empíricas deve realmente estar fundamentada em termos de funções ortogonais.



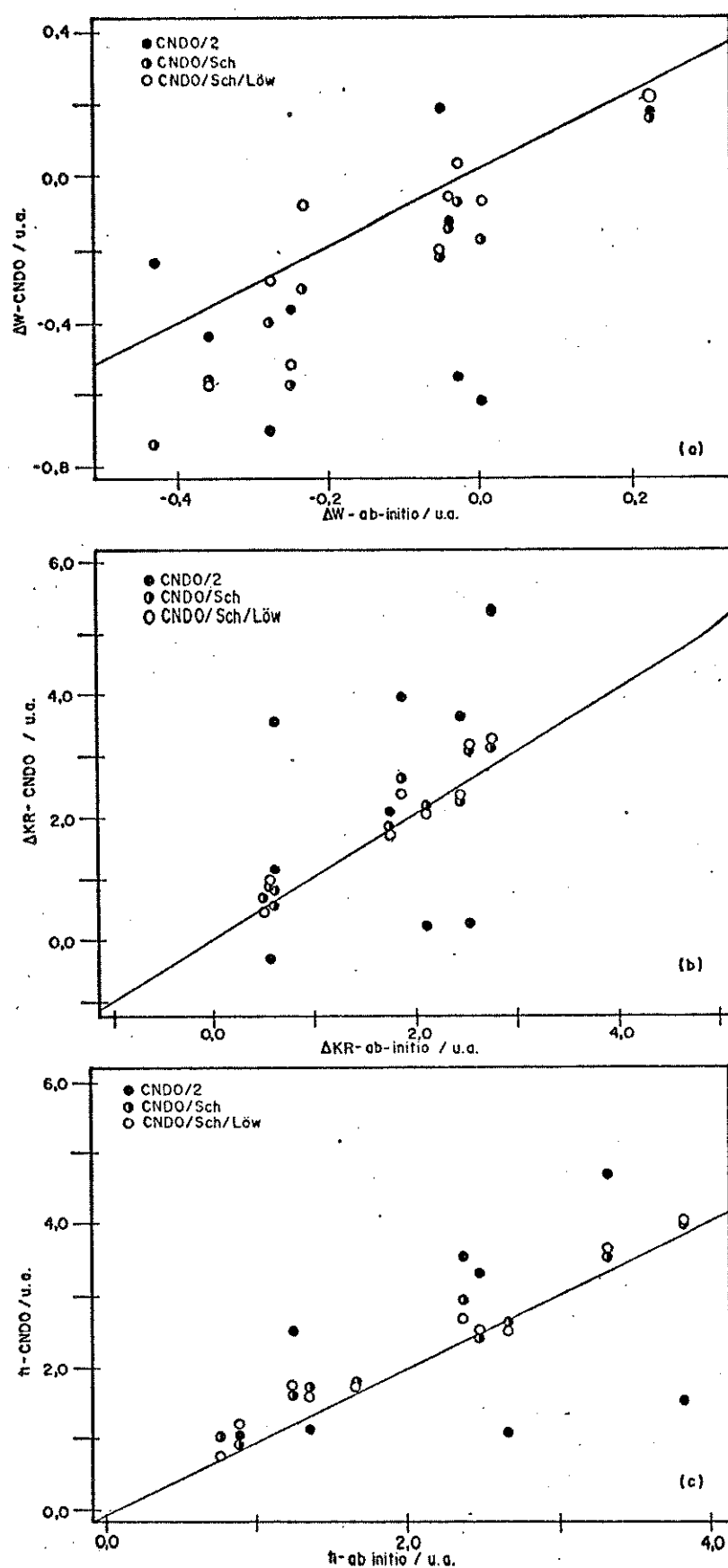


Figura 39. Diagrama correlacionando a) função de trabalho, b) relaxação cinética e c) energias cinéticas dos orbitais moleculares obtidos através de método "ab initio" com dados obtidos através do CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw) para hidretos diatômicos (Obs: linha reta representa correlação ideal).

Tabela 17. Coeficientes de correlação e erros padrões das estimativas<sup>(a)</sup> calculados para os fragmentos de energia (eq.18) obtidos pelo método CNDO/2 com e sem ortogonalização em relação aos resultados "ab initio" para hidretos diatômicos.

	CNDO/2 <sup>(b)</sup>	CNDO/Sch <sup>(c)</sup>	CNDO/Sch/Löw <sup>(d)</sup>
$t_i$	0,4743	0,9837	0,9814
$\Delta KR$	0,3994	0,9620	0,9641
$\Delta W$	0,3315	0,9583	0,8773
$Er(y.x,t_i)$	1,2113	0,1998	0,2132
$Er(x.y,t_i)$	0,9694	0,1980	0,2114
$Er(y.x,\Delta KR)$	1,8751	0,2932	0,2849
$Er(x.y,\Delta KR)$	0,8908	0,2654	0,2580
$Er(y.x,\Delta W)$	0,7046	0,0825	0,1798
$Er(x.y,\Delta W)$	0,1987	0,0602	0,1011

a) erro padrão da estimativa em relação aos dados "ab initio":

$$Er(y.x) = [ \sum (y - y_{est})^2 / (N-2) ]^{1/2}$$

b) CNDO/2 sem ortogonalização.

c) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt.

d) CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Löwdin.

### 5.D. COMPARAÇÃO ENTRE OS DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO SEMI-EMPÍ- RICOS COM AB-INITIO

A aplicação do CNDO/2 obedecendo ao teorema virial na família de hidretos triatômicos do 2º período da tabela periódica mostrou-nos que os parâmetros geométricos obtidos sem considerarmos o efeito de ortogonalização apresentam a tendência geométrica correta(ver tabela 56 da ref.[37] ou tabela 1 da ref.[38]). Quantitativamente os ângulos de ligação não estão tão próximos dos "ab initio" quanto os comprimentos de ligação. Os resultados obtidos utilizando o CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Schmidt/Löwdin são idênticos aos obtidos pelo CNDO/2 sem obedecer ao teorema virial com otimização completa de ângulos e comprimentos de ligação(ver tabela 4.2 da ref.[22]).

A construção de diagramas de correlação com as energias cinéticas dos orbitais moleculares( $t_i$ ), relaxação cinética( $\Delta KR$ ) e função de trabalho( $\Delta W$ ) em função do ângulo de ligação apresentam resultados bastante significativos com relação a consideração ou não do efeito de ortogonalização sobre esses diagramas. Nos diagramas de correlação de energia cinética tivemos resultados contrastantes em relação ao procedimento de ortogonalização adotado. Para a molécula de H<sub>2</sub>O o CNDO/2 sem ortogonalização apresentou a seguinte ordem nas grandezas das energias cinéticas dos orbitais moleculares:  $2a_1 < 1b_2 < 3a_1 < 1b_1$ (fig.40.a). Com ortogonalização de Schmidt tivemos  $1b_2 < 3a_1 < 1b_1 < 2a_1$ (fig.40.b) e com ortogonalização

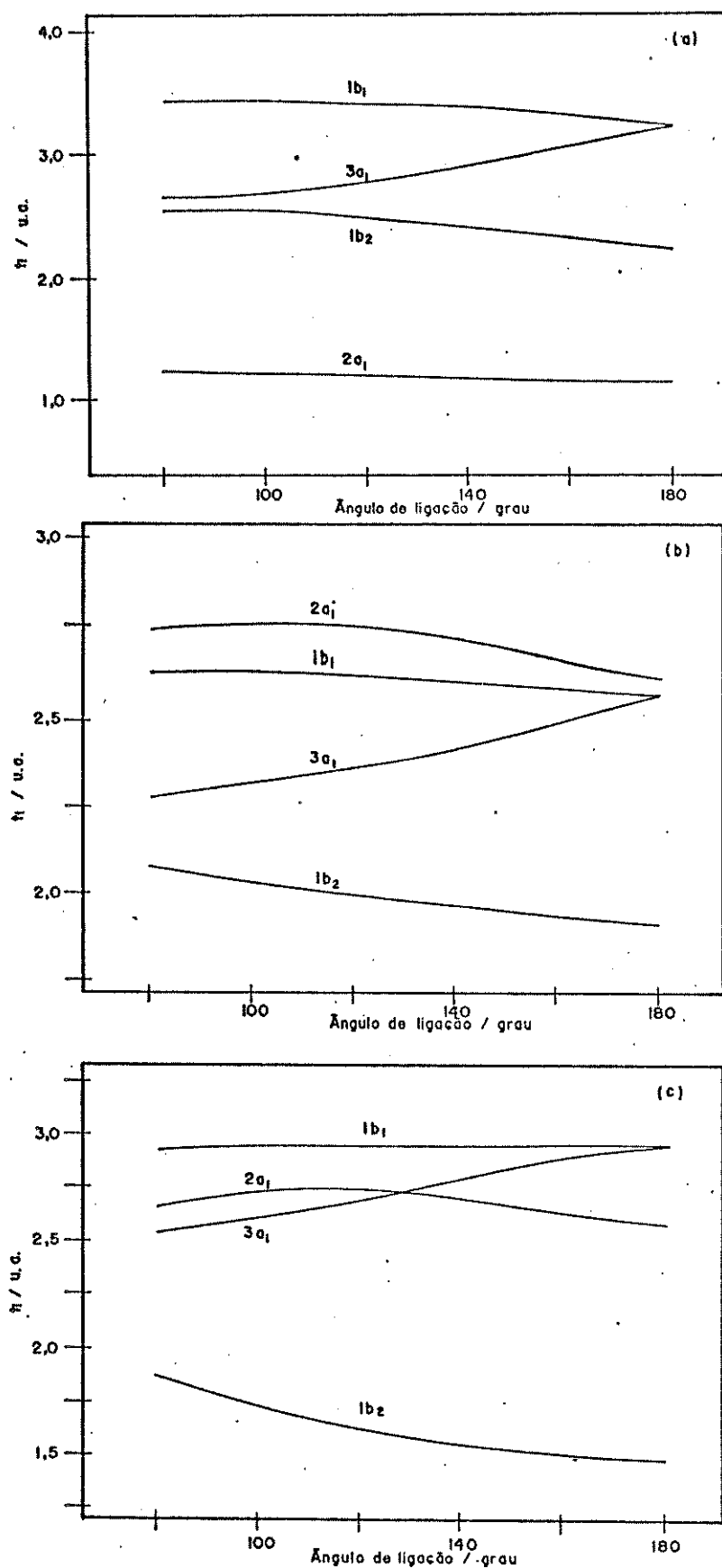


Figura 40. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares da molécula de  $H_2O$  obtidos com o: a) CNDO/2 sem ortogonalização (CNDO/2), b) ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e c) ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw).

de Schmidt/Löwdin,  $1b2 < 3a1 = 2a1 < 1b1$  (fig.40.c). Resultados "ab initio" (fig.18) apresentam a mesma ordem das energias cinéticas obtidas pelo CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt. Qualitativamente percebemos que não existem diferenças nas tendências dos orbitais  $3a1$  e  $1b2$  para os resultados com ou sem ortogonalização. O orbital  $2a1$  apresenta um máximo em torno de  $100^\circ$  para o CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e por volta de  $120^\circ$  para o CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt/Löwdin. Sem ortogonalização (fig.40.a) percebemos uma tendência ao máximo em ângulos menores do que  $90^\circ$ . Resultados "ab initio" mostram um máximo por volta de  $110^\circ$  (fig.18).

Para o orbital  $1b1$ , o CNDO/2 sem ortogonalização e com ortogonalização de Schmidt apresentam um mínimo a  $180^\circ$ . Com ortogonalização de Schmidt/Löwdin o orbital  $1b1$  apresenta-se praticamente insensível a variações no ângulo de ligação. Cálculos "ab initio" mostram-se semelhantes aos diagramas CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt/Löwdin (fig.18).

Nas fig.41.a e 41.b vemos diagramas de energia cinética para a molécula de  $BeH_2$ , que possui os orbitais moleculares  $2a1$  e  $1b2$  preenchidos, ortogonalizados pelo método de Schmidt e Schmidt/Löwdin, respectivamente. O diagrama obtido com o CNDO/2 sem ortogonalização é qualitativamente idêntico ao obtido com o CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt. Nestes diagramas percebemos uma mudança drástica na tendência das energias cinéticas dos orbitais moleculares  $2a1$  e  $1b2$ . Na fig.39.a a energia cinética do orbital

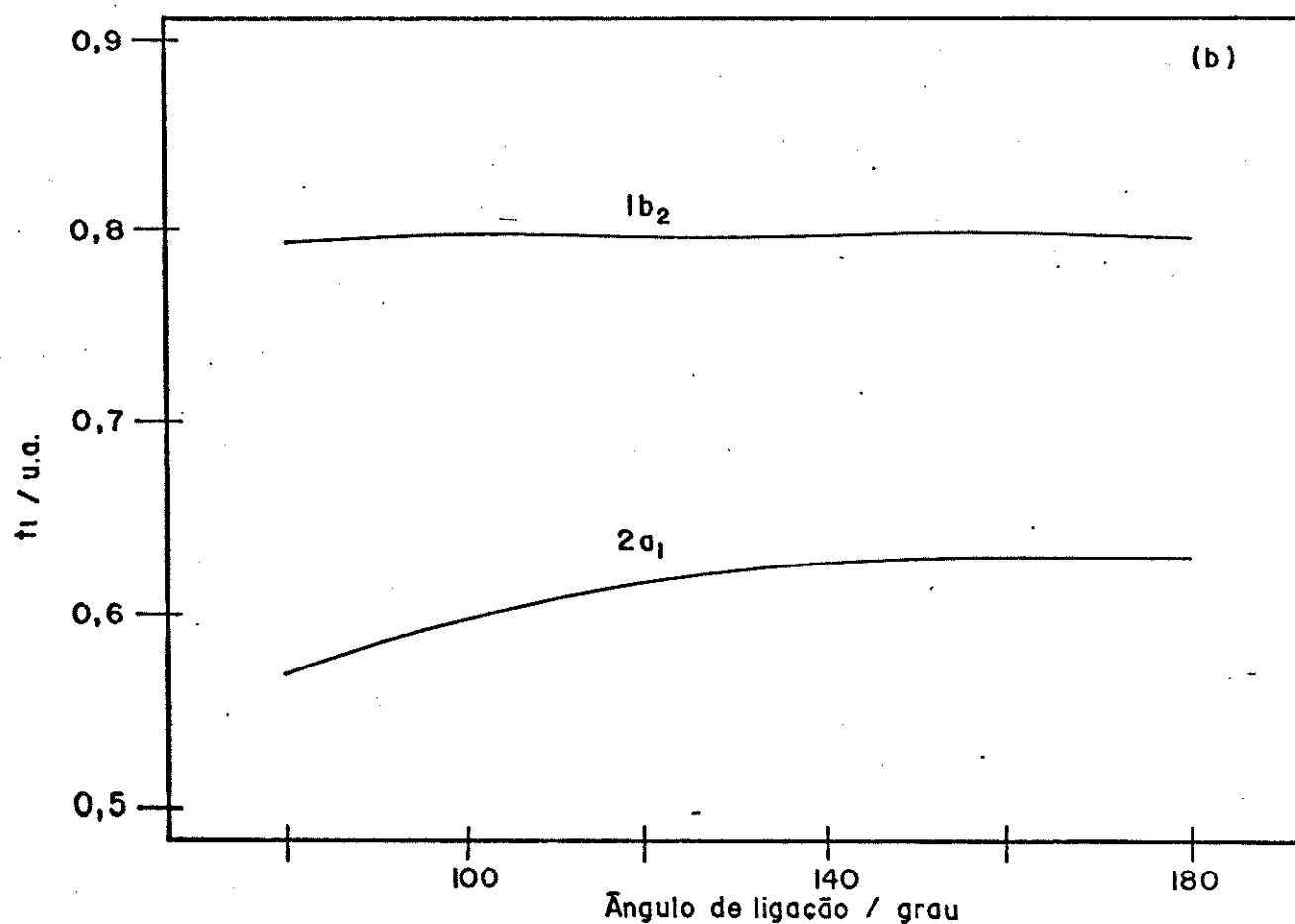
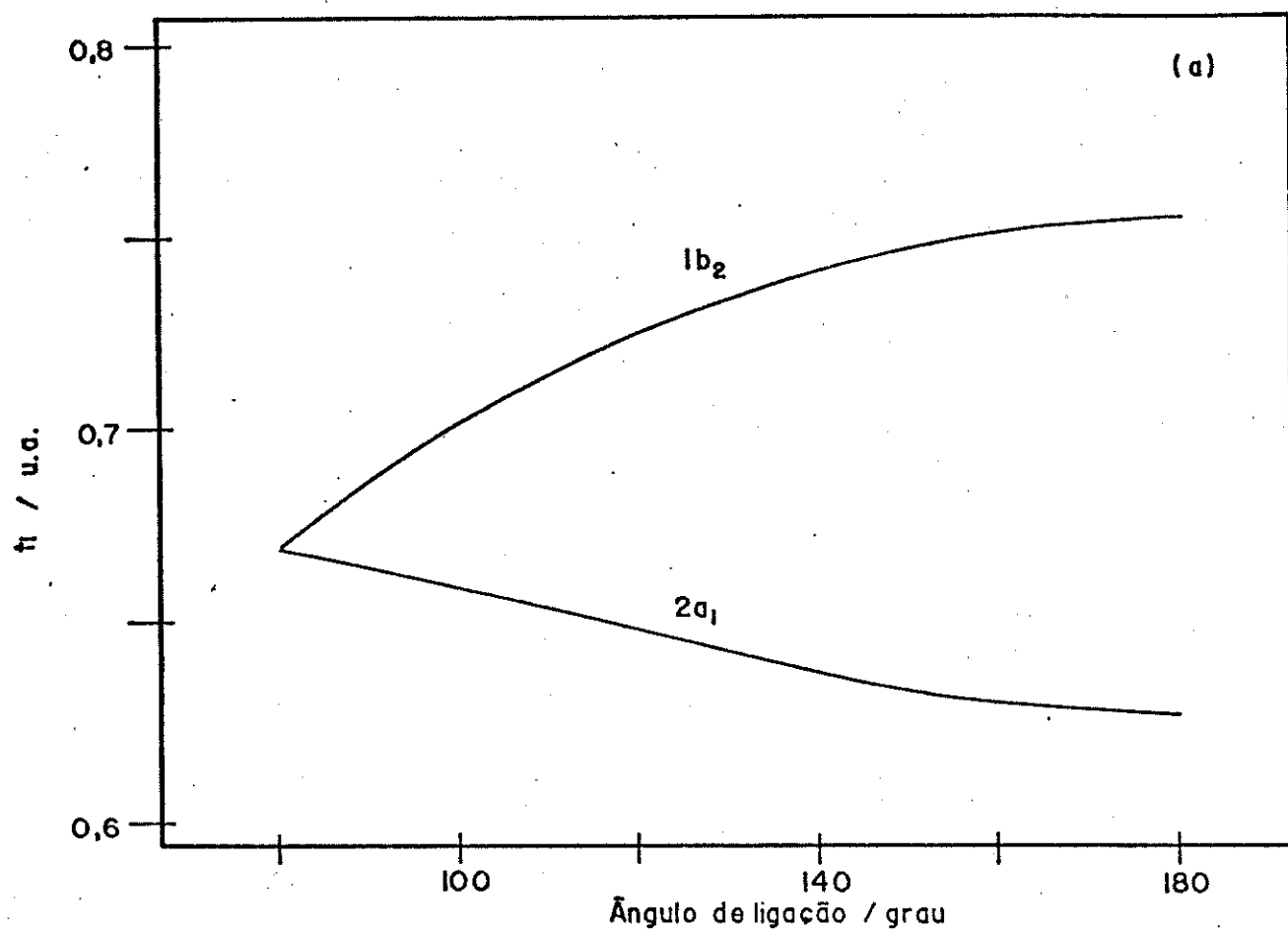


Figura 41. Diagrama de correlação de energias cinéticas dos orbitais moleculares da molécula de  $\text{BeH}_2$  obtidos com o: a) CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt (CNDO/Sch) e b) ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw).

$2a_1$  apresenta mínimo a  $180^\circ$  e o  $1b_2$  apresenta um máximo nesse ângulo. Na fig.41.b o comportamento do orbital  $2a_1$  é exatamente o oposto, ou seja, a  $180^\circ$  a energia cinética apresenta um máximo. Para o  $1b_2$  percebemos um valor constante para a energia cinética em função do ângulo de ligação. Assim, verificamos que o diagrama obtido pelo CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt/Löwdin apresenta maior semelhança qualitativa com o obtido através de cálculo "ab initio" (fig.22) do que o diagrama construído com o CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt ou sem ortogonalização.

Com estes dados e os já apresentados anteriormente percebemos que o efeito de ortogonalização de Schmidt deve ser efetuado principalmente para estabelecer uma ordem quantitativa mais correta nos diagramas de energias cinéticas dos orbitais moleculares. O método de Löwdin, por sua vez, deve ser empregado para ajustes qualitativos na tendência das energias cinéticas com o aumento ou diminuição do ângulo de ligação. Outro aspecto que observamos foi a maior semelhança dos diagramas de energia cinética de cátions do que de outros hidretos, obtidos com o CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt/Löwdin, quando comparados com diagramas "ab initio". O diagrama de energia cinética para  $BH_2^+$ , por exemplo, que é isoeletrônico com  $BeH_2$ , mostrou mesmo comportamento qualitativo, tanto para o orbital  $2a_1$ , quanto para  $1b_2$ , em completa concordância com resultados "ab initio". Em uma série isoeletrônica, quanto mais difuso for o hidreto, menor a semelhança do diagrama de energia cinética semi-empírico com o "ab initio". Da mesma maneira como ocorreu para os hidretos diatômicos, as

energias cinéticas obtidas pelo CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt/Löwdin apresentam maior concordância com aquelas obtidas por método "ab initio", quando não efetuamos o escalonamento, ou seja, não forçando o teorema virial a ser obedecido.

Os diagramas de relaxação cinética e de função de trabalho, ao contrário dos de energia cinética, não apresentaram alterações qualitativas tão drásticas comparando-se àqueles obtidos através do CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Schmidt/Löwdin. Apenas a título de ilustração mostramos nas fig.42.a e 42.b os diagramas de relaxação cinética do  $\text{BeH}_2$  e de função de trabalho para a  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, obtidos através do CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt/Löwdin. Se compararmos o diagrama de relaxação cinética (fig.42.a) com o correspondente obtido por método "ab initio" (fig.26.b), notamos que a semelhança entre os dois não é completa. Ela depende do tipo de orbital molecular de onde estamos efetuando a ionização no hidreto. Para o diagrama com a função de trabalho, ao compararmos a fig.42.b com o diagrama "ab initio" (fig.27.b) percebemos, uma mesma tendência qualitativa em ambos os diagramas. Entretanto, nos diagramas de função de trabalho, mais importante do que o comportamento qualitativo é o sinal de função de trabalho, pois é através do sinal que caracterizamos os orbitais moleculares como ligantes, anti-ligantes ou não-ligantes. Se observarmos o sinal de  $\Delta W$  percebemos que o mesmo encontra-se em concordância com dados "ab initio". Este fato repetiu-se para todos os hidretos estudados.



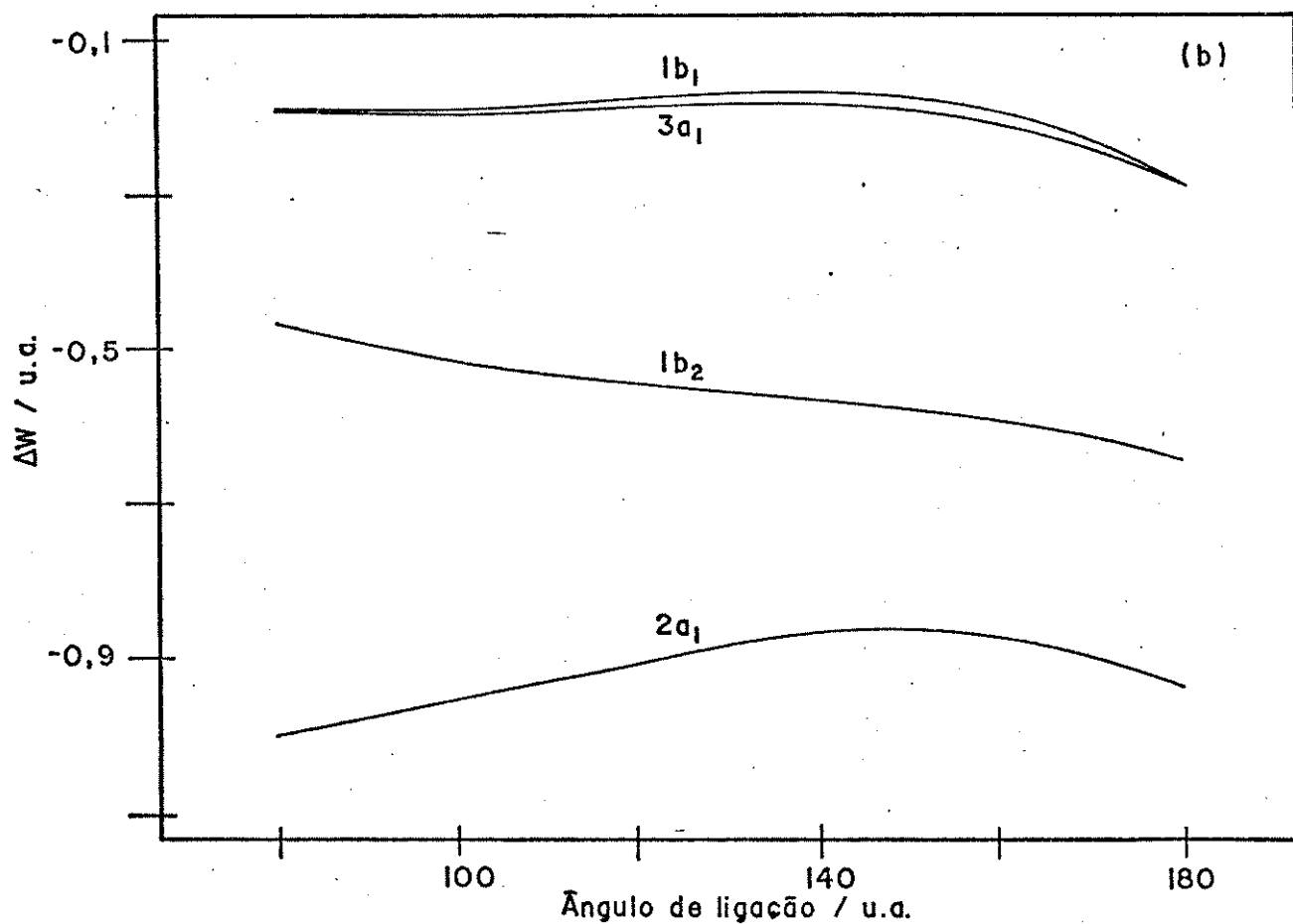
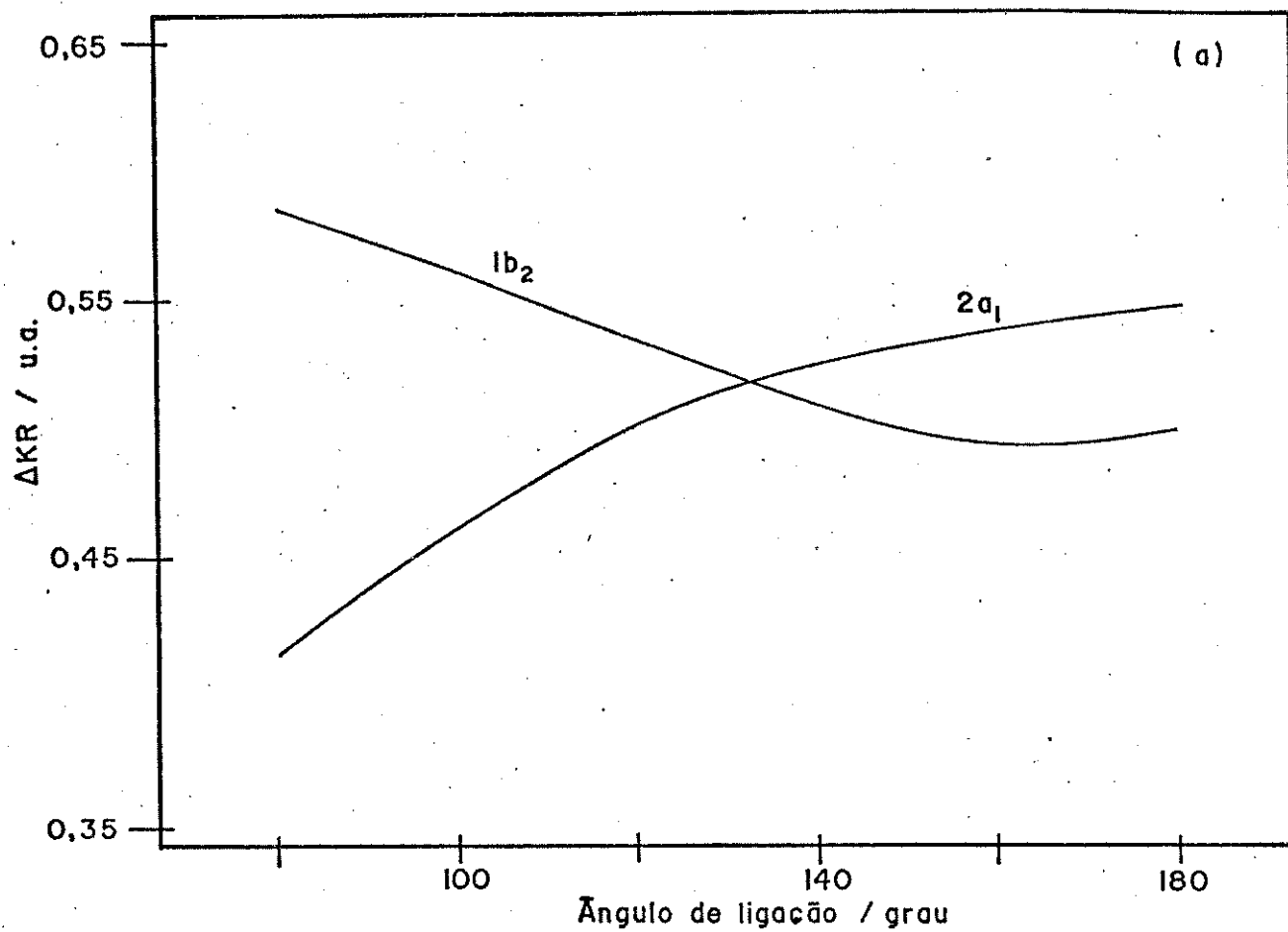


Figura 42. Diagrama de correlação a) de relaxação cinética da molécula  $\text{BeH}_2$  e b) da função de trabalho da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  obtidos com o CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (CNDO/Sch/Löw).

As diferenças entre os diagramas de relaxação e de função de trabalho obtidos através do CNDO/2 com ortogonalização de Schmidt e Schmidt/Löwdin podem ser explicados pela sua dependência do parâmetro de escalonamento e das energias totais, não só do hidreto em estudo, mas também da sua espécie ionizada, fato que não ocorre com as energias cinéticas dos orbitais moleculares.

Além destas partições podemos efetuar também partições de energias cinéticas em termos de componentes atômicas e de ligações (Apêndice 2). Nas fig. 43.a e 43.b as curvas relativas da partição efetuada para o  $\text{BH}_2^+$  mostram uma excelente concordância entre a tendência qualitativa obtida através do CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt/Löwdin com o obtido por método "ab initio". O mesmo ocorrendo com este tipo de partição a nível de orbitais moleculares.

Diagramas de correlação das energias potenciais de atração nuclear a nível de orbitais moleculares, ou em termos de componentes atômicas e de ligações, ou ainda em termos de componentes atômicas e de ligações dos orbitais moleculares apontam, exatamente como ocorreu com a energia cinética, os resultados obtidos através do CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt/Löwdin como aqueles qualitativamente mais semelhantes aos obtidos por método "ab initio". Como exemplo, nas fig. 44.a, 44.b e 44.c percebemos uma maior semelhança entre o comportamento qualitativo das curvas obtidas pelo CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin (fig. 44.b) com o "ab initio" (fig. 44.c), do que entre aquele ob-

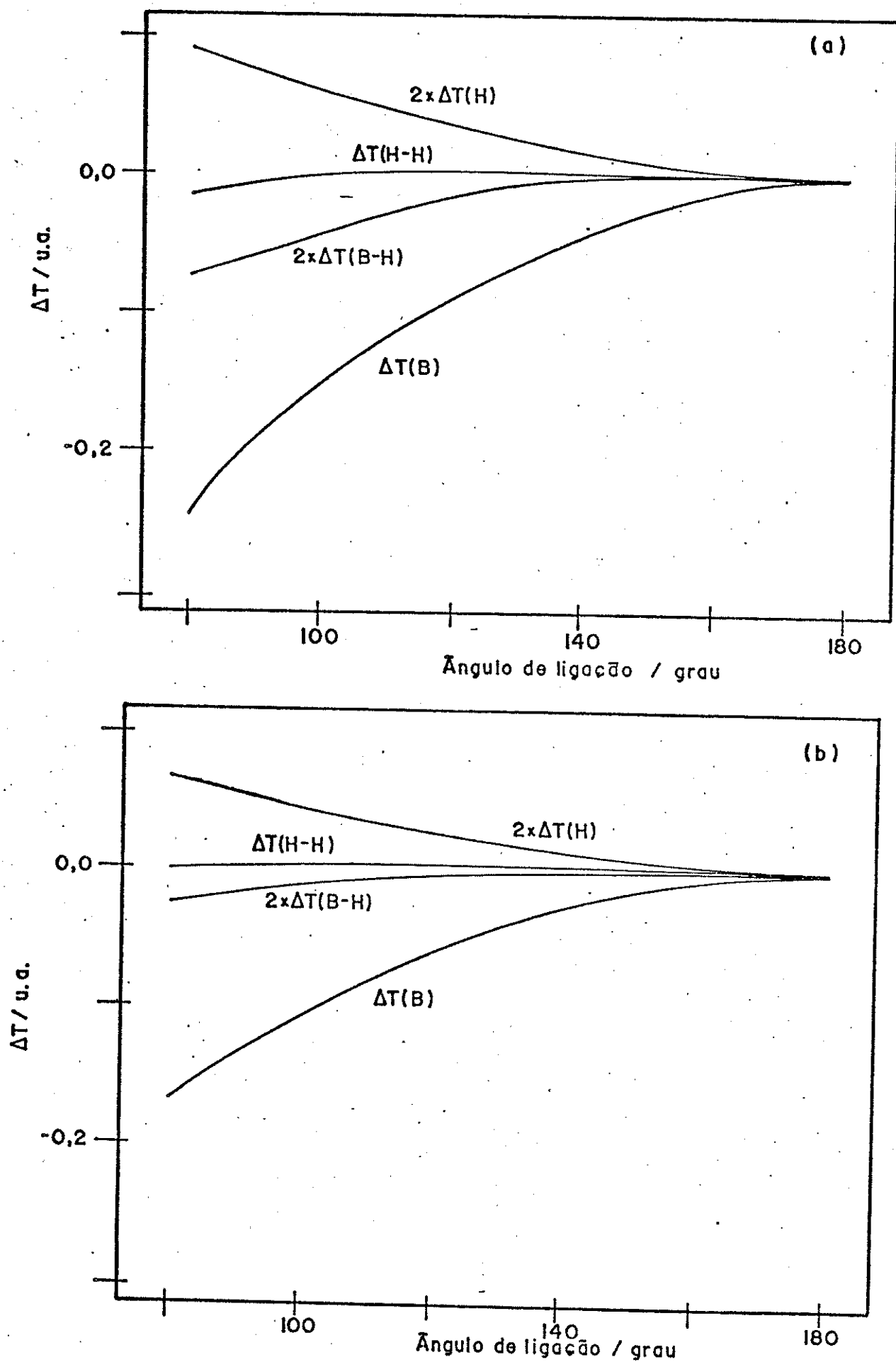


Figura 43. Diagrama das componentes de energia cinética relativa em termos de átomos e ligações para o  $\text{BH}_2^+$  obtidas através a) do CNDO/2 ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin e b) de método "ab initio".

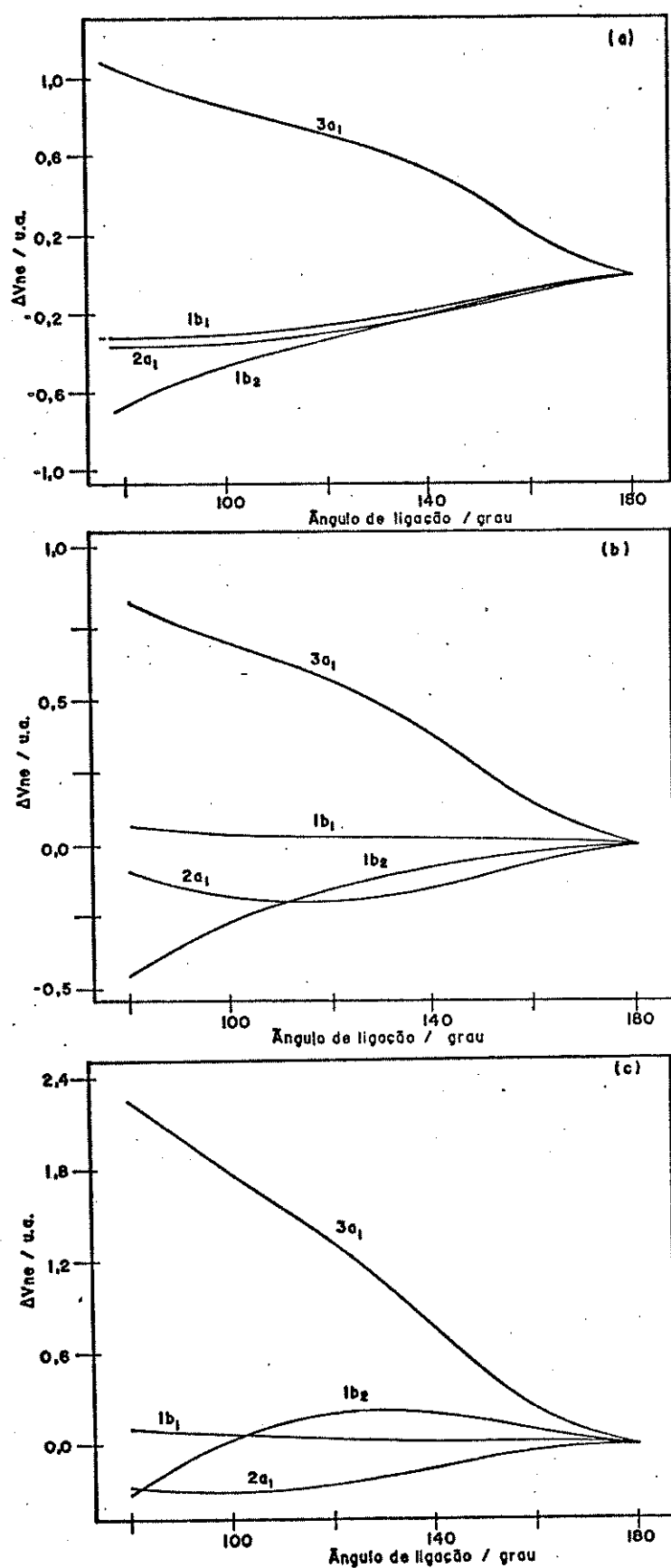


Figura 44. Diagramas das componentes da energia de atração nuclear relativa em termos de orbitais moleculares para  $H_2O$  obtidas através a) do CNDO/2 sem ortogonalização, b) ortogonalizado pelo método de Schmidt/Löwdin e c) através de método "ab initio".

tido pelo CNDO/2 sem ortogonalização (fig.44.a) e este último.

Embora não tenhamos efetuado um tratamento estatístico rigoroso para avaliarmos a real proximidade entre os resultados "ab initio" com os semi-empíricos para os hidretos triatômicos, percebemos aquilo que ficou demonstrado no tratamento para hidretos diatômicos, ou seja, para extrairmos informações do CNDO/2, em termos de energias cinética e potencial de atração nuclear, necessitamos efetuar os dois processos de ortogonalização sobre essas energias, o de Schmidt sobre cada átomo e o de Löwdin sobre a molécula.

A grande semelhança qualitativa entre os resultados calculados utilizando o CNDO/2 ortogonalizado por Schmidt/Löwdin com os "ab initio", vêm apenas justificar a maneira razoável pela qual foi efetuada a parametrização neste método semi-empírico.

**Um  
Novo  
Modelo  
de  
Carga  
Pontual.**

Tentativas de generalizar regras qualitativas que possam ser utilizadas para prever a geometria de sistemas poliatômicos simples tornaram-se alvo de muitos estudos cujo principal objetivo corresponde a avaliar quantitativamente a natureza destas regras.

Dentre os métodos empregados com este propósito, deparâmo-nos com alguns modelos eletrostáticos[47-49] de extrema simplicidade que permitem a previsão quantitativa de ângulos de ligação. Dos métodos existentes, o modelo de Takahata, Schnuelle e Parr (que denominaremos de MCP/1, da abreviação de Modelo de Carga Pontual)[49] destaca-se dos demais por apresentar características muito interessantes como: a. permite a previsão de ângulos de ligação no estado fundamental e excitado com boa concordância com dados experimentais; b. interpreta as regras numéricas de Walsh; c. utiliza aspectos qualitativos da teoria do campo cristalino para justificar a ordem dos níveis dos orbitais híbridos do átomo central[50]; d. invoca o teorema virial para justificar a utilização apenas da energia potencial no cálculo dos ângulos de ligação e e. procura explicar a viabilidade do método, correlacionando-o com o método INDO[51].

Apesar disto, verificamos a existência de dois aspectos criticáveis no modelo. O primeiro diz respeito ao fato de que o centro de carga dos orbitais híbridos é mantido constante com a variação do ângulo de ligação. O outro está baseado no fato de que apesar do método demonstrar a grande influência dos pares isolados no comportamento da geometria molecular, ele não fornece

maiores informações sobre quais interações na molécula são mais importantes, pois não há distinção entre os elétrons de ligação e elétrons que localizam-se sobre os átomos.

Na tentativa de aproveitar a simplicidade e as vantagens do MCP/1 e eliminar os inconvenientes acima, procuramos nesta etapa do trabalho desenvolver um novo modelo de carga pontual. Concentraremos este estudo em moléculas possuindo um átomo central e dois e três ligantes.

#### 6.A. ASPECTOS TEÓRICOS

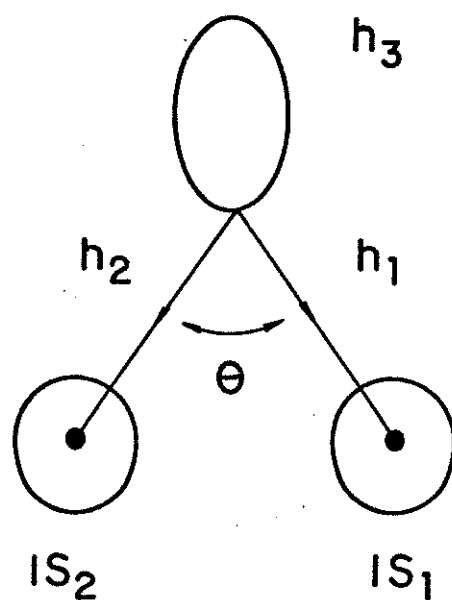
As características de hibridização do átomo central seguem as sugeridas pelo MCP/1, ou seja, um par de elétrons isolados é colocado em um orbital híbrido do átomo central representado pela função:

$$\psi = (s + a_{MCP} p) / (1 + a_{MCP}^2)^{1/2} \quad (28)$$

A razão para a utilização da eq.28 para alojar um par isolado pode ser visualizada se compararmos o modelo de Ligação de Valência (MLV) e o MCP/1. O MLV para  $H_2O$  foi descrito em detalhes por McWeeny [17]. A fig.45.a é essencialmente equivalente à fig.77 de McWeeny[17]. O orbital híbrido ( $h_3$ ) na fig.45.a tem forma idêntica à eq.28. A única diferença reside na escolha do



(a)



(b)

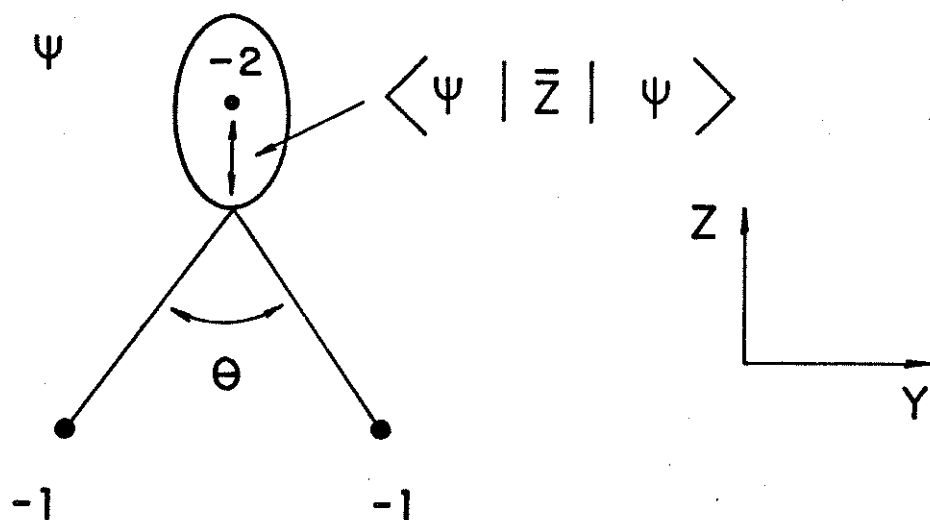


Figura 45. Comparação entre a) modelo de ligação de valência e b) modelo de carga pontual PCM/1 para a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

parâmetro  $a$ . No MLV o parâmetro  $a_{MCP}$  é substituído pelo  $a_{MLV}$  na eq.28.  $h_1$  e  $h_2$  na fig.45.a são orbitais híbridos para as ligações O-H. Da argumentação fornecida por McWeeny[17], podemos derivar facilmente a eq.29 que expressa  $a_{MLV}$  como função do ângulo de ligação H-O-H:

$$a_{MLV} = [-\cos\theta]^{1/2} [\cos(\theta/2)]^{-1} \quad (29)$$

Se  $\theta$  for conhecido, determinaremos  $a_{MLV}$  e vice-versa. A linha contínua na fig.46 representa um diagrama de  $a_{MLV}$  vs.  $\theta$ .

O valor de  $a_{MCP}$  na eq.28 foi fixado em 1,0 no MCP/1[49]. Experimentos de ressonância de spin eletrônico permitem determinar a razão entre a densidade de spin-p e spin-s ( $C_p^2/C_s^2$ ) de radicais  $AH_2$  e  $AB_2$ . Assumindo-se que  $C_p^2/C_s^2 = a_{MCP}^2$ , ângulos de ligação de vários radicais livres têm sido determinados através do MCP[51] proporcionando resultados em excelente concordância com dados experimentais. Entretanto,  $C_p^2/C_s^2 = a_{MCP}^2$  existe apenas para alguns radicais livres, não havendo método experimental para determinar esta razão para moléculas com camada fechada. Uma maneira de prevermos  $a_{MLV}$  é considerá-lo como sendo aproximadamente igual a  $a_{MCP}$ . Entretanto, podemos considerar  $a_{MCP}$  apenas como um parâmetro empírico sem vinculá-lo diretamente ao MLV sugerido por McWeeny. Desta forma, qualquer escolha de  $a_{MCP}$  pode ser considerada como aceitável, se houver concordância entre os ângulos de ligação calculados e experimentais. Sabendo-se que  $a_{MCP}$  deve variar com o ângulo de ligação, apoiamo-nos nos seguintes critérios

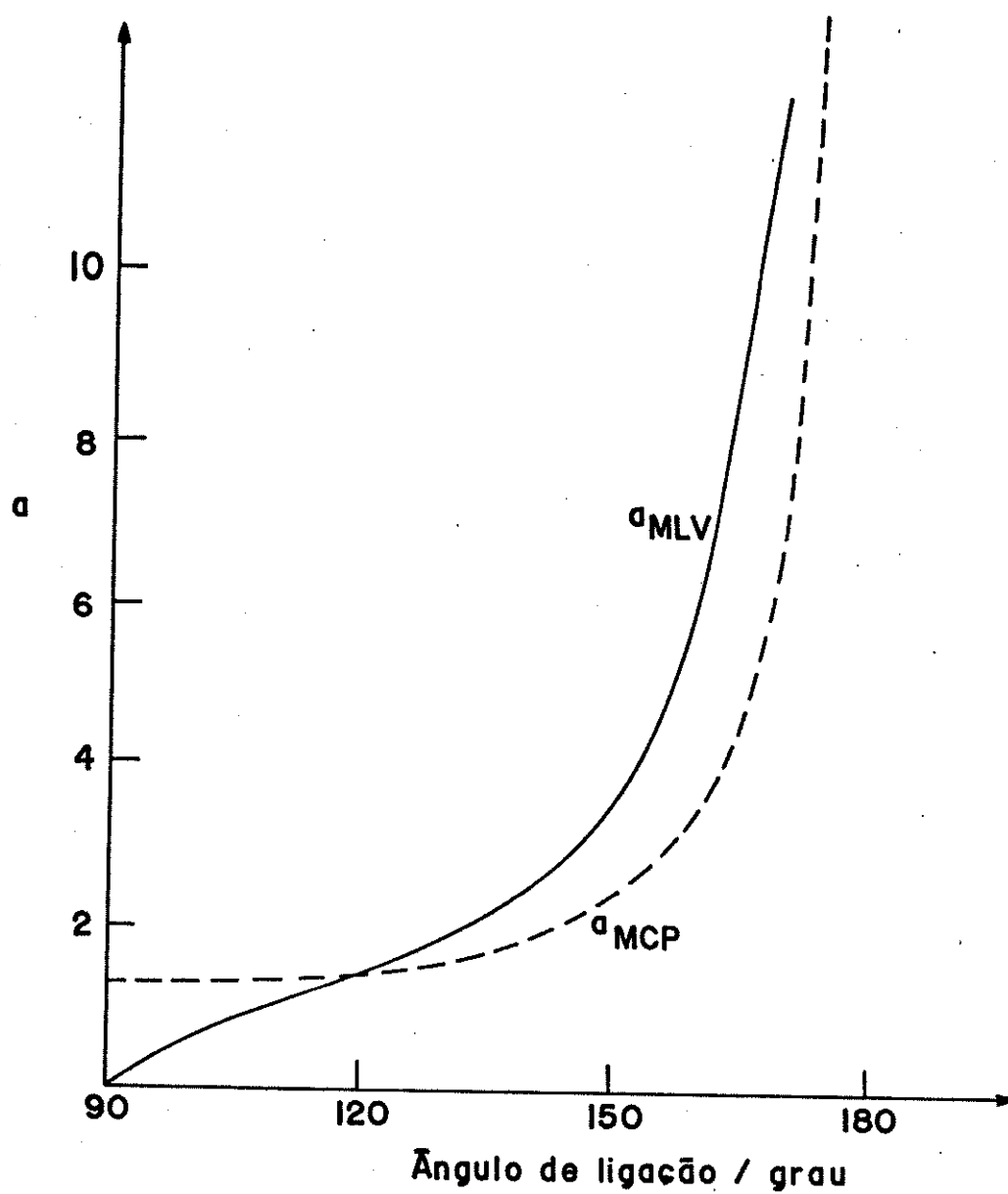


Figura 46. Comportamento do parâmetro  $a_{MCP}$  (linha tracejada) e  $a_{MLV}$  (linha contínua) em função do ângulo de ligação.

para definir uma equação matemática para este parâmetro: 1. quando a molécula apresentar ângulo de ligação de  $180^\circ$ , o orbital híbrido não-ligante será igual a um orbital p puro e 2. a medida que o ângulo de ligação diminui, aumenta o caráter s. Assim sendo, dentre várias alternativas, verificamos que a expressão mais conveniente para representar este comportamento em moléculas triatômicas é:

$$a_{MCP} = 1/[K_a \cdot \tanh(\pi - \theta)] \quad (30)$$

onde:  $K_a$  é uma constante arbitrária e  $\theta$  o ângulo de ligação. Para moléculas tetratômicas utilizamos uma expressão semelhante:

$$a_{MCP} = 1/[K_t \cdot \tanh(\pi/2 - w)] \quad (31)$$

onde:  $w$  representa o ângulo entre as ligações com o átomo central e o versor que corresponde à orientação do orbital híbrido. Este versor será sempre perpendicular a um plano que cortará as três ligações em pontos equidistantes do átomo central. As constantes  $K_a$  e  $K_t$  foram determinadas a partir da otimização do ângulo de ligação de uma molécula qualquer. Procuramos escolher aquelas cuja geometria tenham sido intensivamente estudadas. Assim, para moléculas triatômicas e tetratômicas otimizamos  $K_a$  e  $K_t$  para reproduzir o ângulo de ligação das moléculas de  $H_2O$  e  $NH_3$ . A boa concordância dos ângulos calculados com os experimentais, como veremos abaixo, não determina que esta seja uma escolha rigorosa. Com estes dados, calculamos o centro de carga dos orbitais híbridos.

dos através da equação:

$$z = [(2.n + 1)/(3^{1/2} \cdot \zeta)] \cdot [a/(1 + a^2)] \quad (32)$$

onde  $n$  representa o número quântico principal da camada de valência do átomo central e  $\zeta$  o parâmetro de Slater dos orbitais  $s$  e  $p$  do respectivo nível.

No MCP/1 o valor de  $a_{MCP}$  possui um valor fixo independente do ângulo de ligação. A introdução de  $a_{MCP}$  dependente do ângulo de ligação, segundo a eq.30 ou 31, representa um novo modelo que denominamos MCP/2. Ambos os modelos, MCP/1 e MCP/2, assumem que a distribuição eletrônica está concentrada como cargas pontuais sobre os átomos que constituem a molécula. Estes métodos assumem uma estrutura iônica para a molécula[49]. Uma molécula é considerada como consistindo de átomos e ligações, ou seja, contém uma certa concentração eletrônica na região atômica e de ligação. Portanto, um modelo mais realista do que MCP/1 e MCP/2 deve considerar que uma molécula é constituída de átomos e ligações.

Baseado nestas considerações, propomos um outro modelo que denominamos de MCP/3. Para diferenciarmos os elétrons de ligação dos elétrons que permanecem sobre os átomos, estabelecemos as seguintes regras:

1. Utilizar apenas os elétrons da camada de valência, tanto dos ligantes quanto do átomo central.

2. Devemos retirar do átomo central o número de elétrons que faltam para que os ligantes adquiram a estrutura de camada fechada.

3. Da mesma forma que no modelo MCP/1, os elétrons que restaram sobre o átomo central deverão ser distribuídos nos orbitais híbridos deste.

4. Devemos retirar de cada ligante o mesmo número de elétrons que este precisa adquirir para completar a camada fechada. Este número de elétrons deve ser multiplicado por 2 e o número resultante colocado como sendo uma carga pontual em algum ponto entre o ligante e o átomo central.

A posição dos elétrons na ligação é determinada pela expressão:

$$R_V = R_Y \cdot X_Y^i / (X_Y^i + X_C^i) \quad (33)$$

onde  $R_V$  representa a posição dos elétrons de ligação em relação ao átomo central;  $R_Y$  é o comprimento de ligação do átomo central ao ligante  $y$ ;  $X_Y$  e  $X_C$  são as eletronegatividades do ligante  $y$  e do átomo central, respectivamente, segundo a escala de Pauling[52] e " $i$ " é uma potência qualquer e que será escolhida em função da análise de variância das moléculas estudadas. O valor

1/3 foi utilizado neste trabalho para todas as moléculas e observamos que variações neste valor para 1/2 ou 1/4 não alteram significativamente os ângulos de ligação.

A justificativa para a utilização da eq.33 pode ser argumentada da seguinte maneira: os elétrons da ligação estarão mais próximos dos átomos que apresentarem maior eletronegatividade, portanto a distância  $R_V$  será inversamente proporcional à eletronegatividade do átomo central, elevado a uma potência "i". Esta potência tem a função de introduzir uma certa flexibilidade no valor da eletronegatividade. Da mesma forma, o raciocínio poderá ser aplicado para a distância  $(R_Y - R_V)$ , isto é, dos elétrons de ligação ao ligante y. Executamos uma razão entre as proporcionalidades e obtivemos a eq.33. Com o conhecimento da posição de todos os centros de carga, determinamos a geometria de equilíbrio minimizando as interações coulômbicas entre todas as cargas pontuais.

#### 6.B. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 18 mostra resultados de ângulos de ligações obtidos experimentalmente ou através do método INDO com o qual o MCP/1 apresenta alguma semelhança; calculados pelo MCP/1; pelo MCP/2 e pelo MCP/3. A tabela 19 exclue apenas os resultados obtidos com o

Tabela 18. Comparação dos ângulos de ligação (em grau) de moléculas triatômicas calculados com os métodos MCP/1, MCP/2, MCP/3 com dados experimentais.

Molécula	Exp (a)	Ângulo de Ligação		
		MCP/1	MCP/2	MCP/3
H <sub>2</sub> O	105	102	105	105
NH <sub>2</sub>	103	101	104	105
CH <sub>2</sub>	102	100	103	105
HCO	120	131	127	122
HNO	108	113	112	109
HCF	102	101	105	102
HCCl	103	101	101	99
HPO	105	110	111	110
HSiCl	103	99	102	101
O <sub>3</sub>	117	128	124	117
SO <sub>2</sub>	120	120	120	116
NO <sub>2</sub>	134	144	135	129
F <sub>2</sub> O	103	107	109	103
Cl <sub>2</sub> O	111	110	112	105
CF <sub>2</sub>	105	102	104	102
SiF <sub>2</sub>	101	99	105	102
NF <sub>2</sub>	104	105	106	103
ClO <sub>2</sub>	118	122	121	116
FNO	110	119	110	105
PH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> B <sub>1</sub> )	92	99	103	105
PH <sub>2</sub> ( <sup>2</sup> A <sub>1</sub> )	123	118	120	117
H <sub>2</sub> S	92	99	103	105
AlH <sub>2</sub>	119	117	119	118
CH <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> B <sub>1</sub> )	134	120	120	117
BH <sub>2</sub>	131	118	119	117
Coef. de Correl.	1,0000	0,8479	0,8801	0,8549
Er(x.y)	0,0000	6,5138	4,4920	4,1846
Er(y.x)	0,0000	6,3658	5,7019	6,2301

a) Dados extraídos da referência [E2] ou [E15], exceto CF<sub>2</sub> que foi extraído da referência [E16].



Tabela 19. Comparação dos ângulos de ligação (em grau) de moléculas tetratômicas calculados pelo método MCP/1 e MCP/3 com dados experimentais ou determinados por outros métodos teóricos

Molécula	Exp.		MCP/1		MCP/3		Ref.
	$\theta_{BAB}$	$\theta_{XAB}$	$\theta_{BAB}$	$\theta_{XAB}$	$\theta_{BAB}$	$\theta_{XAB}$	
PIRAMIDAL							
NH <sub>3</sub>	107	-	-	-	107	-	[E2]
NF <sub>3</sub>	102	-	-	-	106	-	[E17]
NC1 <sub>3</sub>	107	-	-	-	106	-	[E18]
CF <sub>3</sub>	112	-	111	-	109	-	[E21]
CH <sub>3</sub>	120	-	120	-	110	-	[E2]
OC1 <sub>3</sub>	116	-	113	-	106	-	[E19]
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	107	-	-	-	110	-	[E20]
PF <sub>3</sub>	98	-	-	-	106	-	[E22]
PC1 <sub>3</sub>	100	-	-	-	107	-	[E23]
SiF <sub>3</sub>	107	-	111	-	110	-	[E19]
SiH <sub>3</sub>	111	-	109	-	110	-	[E19]
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	106	-	-	-	110	-	[E24]
H <sub>2</sub> CF	120	114	109	111	115	107	[E19]
HCF <sub>2</sub>	110	116	113	110	107	111	[E19]
H <sub>2</sub> CC1	119	117	110	112	119	105	[E19]
HCC1 <sub>2</sub>	118	115	120	109	108	110	[E19]
HSiF <sub>2</sub>	104	110	113	109	107	112	[E19]
H <sub>2</sub> SiF	114	106	109	110	115	108	[E19]
PLANAR							
OCF <sub>2</sub>	108	-	-	-	101	-	[E15]
OCH <sub>2</sub>	117	-	-	-	103	-	[E2]
SCF <sub>2</sub>	112	-	-	-	103	-	[E26]
SCC1 <sub>2</sub>	111	-	-	-	101	-	[E26]
OCC1 <sub>2</sub>	111	-	-	-	101	-	[E15]
SCH <sub>2</sub>	117	-	-	-	111	-	[E25]
Coef. de Correl.	1,0000		0,2829		0,3241		
Er(x,y)	0,0000		3,4094		4,0173		
Er(y,x)	0,0000		4,8544		5,6925		

MCP/2. Os comprimentos de ligação utilizados nos cálculos são sempre que possível aqueles obtidos experimentalmente, caso contrário representam comprimentos de ligação padrão[52]. Esta não rigorosidade na escolha dos comprimentos de ligação é justificada pelo fato de que variações em torno de  $0,4 \text{ u.a.}$  no comprimento de ligação de equilíbrio acarretam variações de apenas  $2^\circ$  no ângulo de ligação, aproximadamente.

Os ângulos de ligação calculados com o MCP/2 (tabela 18) mostram-nos que estes são semelhantes aos obtidos pelo MCP/1, embora possamos perceber um pequeno melhoramento nos resultados obtidos através do MCP/2 em relação aos experimentais. Podemos verificar também que existe uma compatibilidade muito grande entre os resultados calculados pelo método MCP/3 com o MCP/1 (tabela 18 e 19) e consequentemente, com os dados experimentais, principalmente para moléculas triatômicas. A maior diferença nos resultados obtidos para moléculas tetratômicas ocorre devido provavelmente à aproximação dos elétrons de ligação pela eq.33. Como podemos ver na tabela 19, os resultados dos ângulos de ligação para moléculas planares apresentam um desvio dos resultados experimentais e como nestas moléculas não existem elétrons não-ligantes no átomo central, concluimos que o desvio se dá pelas outras aproximações. Mas, levando-se em conta a natureza do modelo podemos considerar os resultados como satisfatórios.

A principal vantagem do MCP/3 está na possibilidade de efetuarmos uma análise detalhada da natureza da energia potencial.

Como fizemos distinção entre elétrons de ligação e elétrons que ficam sobre os átomos, podemos fragmentar as energias potenciais coulombicas e verificar quais interações determinam a geometria molecular.

Iniciamos a investigação pela molécula  $\text{NH}_2$  que possui 7 elétrons de valência, sendo 3 deles distribuídos em orbitais não-ligantes sobre o nitrogênio. A fig.47 mostra o comportamento relativo da energia potencial total(VT), bem como de suas componentes. O comportamento de VT é dominado quase que totalmente pela repulsão eletrônica(Vee) que apresenta um comportamento quase que paralelo a VT. Por outro lado, a energia de atração nuclear (Vne) e de repulsão nuclear (Vnn) praticamente se cancelam, variando muito pouco com o ângulo de ligação. Concluimos com estes dados que a geometria angular do  $\text{NH}_2$  se deve à tendência do sistema de procurar o mínimo de Vee. A fragmentação de Vee(fig.48,  $V_{ee} = V_{ee}(\text{LP}, Q_b) + V_{ee}(Q_b, Q_b)$ ) mostra que o termo responsável pela tendência de Vee em ângulos menores do que  $180^\circ$  é o termo de repulsão entre o par isolado e os elétrons de ligação,  $V_{ee}(\text{LP}, Q_b)$ . Este termo de energia diminui mais efetivamente com a diminuição do ângulo de ligação, do que o termo de repulsão entre os elétrons de ligação,  $V_{ee}(Q_b, Q_b)$ , consegue aumentar até aproximadamente  $115^\circ$ , quando então as repulsões entre os elétrons de ligação começam a aumentar mais intensamente, determinando um aumento em Vee. Este fato é bastante curioso pela concordância com o modelo USEPR, como já observado em capítulos anteriores desta tese.

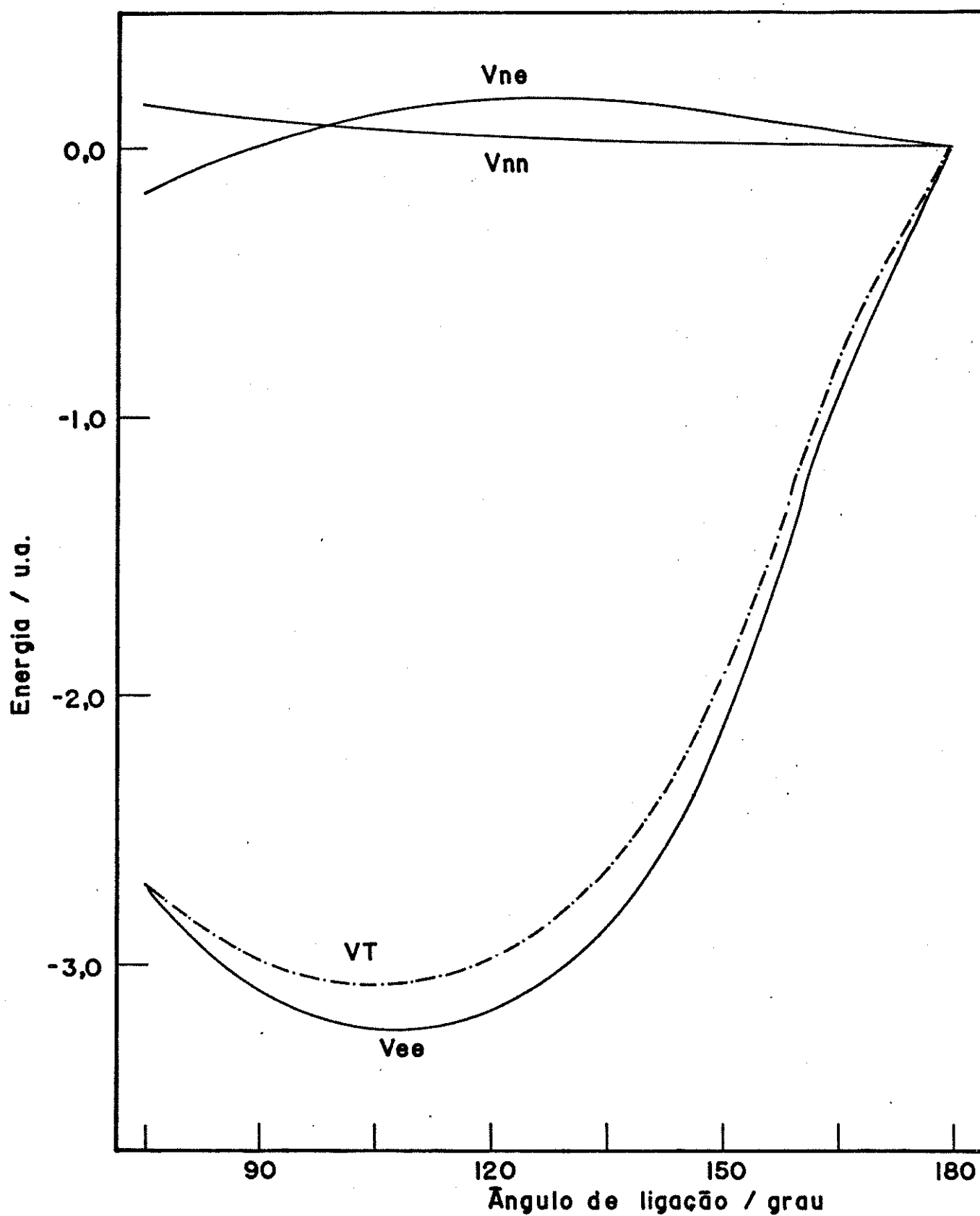


Figura 47. Energias potenciais relativas obtidas através do modelo MCP/3 em função do ângulo de ligação para a molécula de  $\text{NH}_2$ .

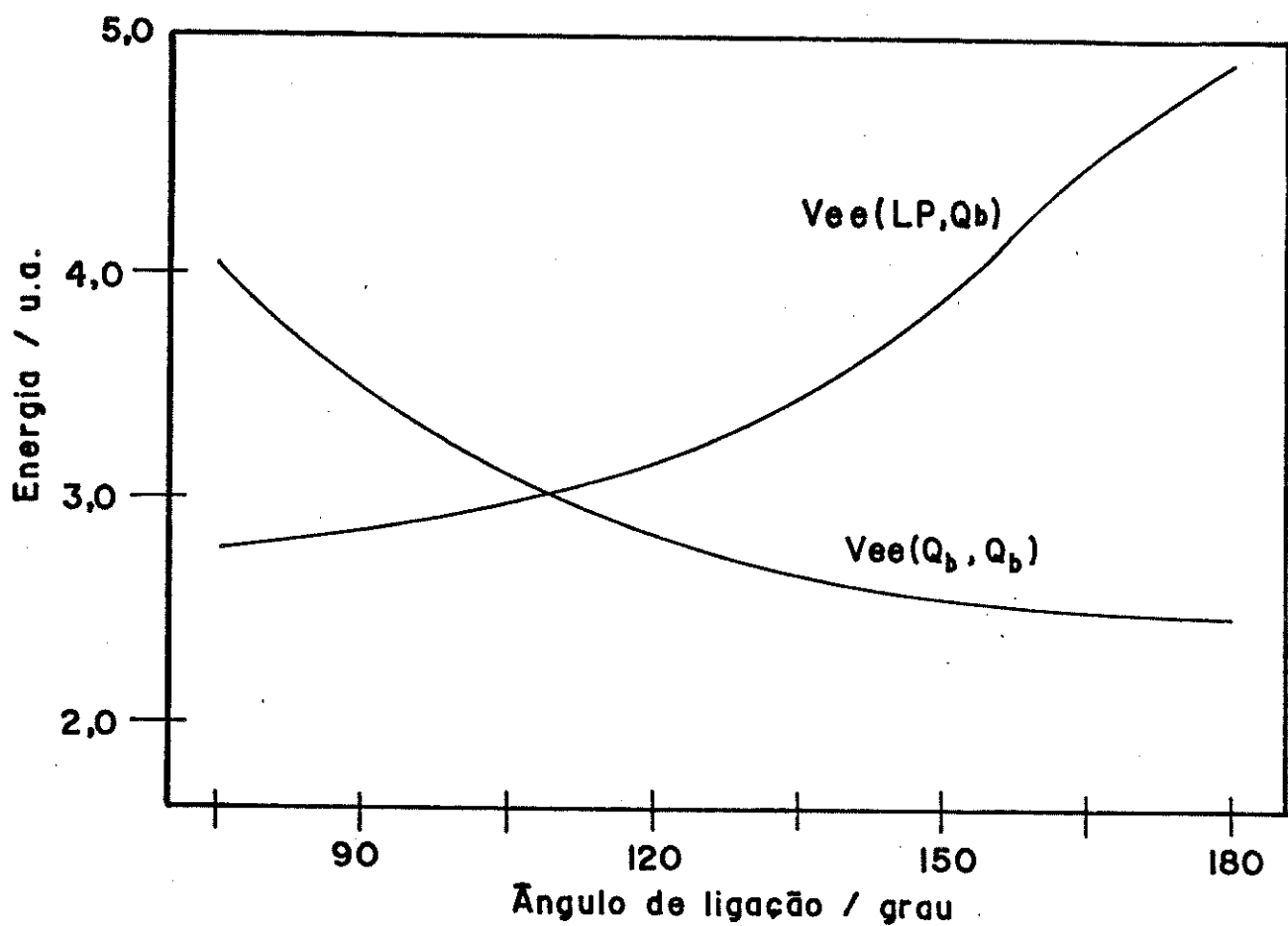


Figura 48. Componentes da energia de repulsão eletrônica relativa em função do ângulo de ligação para o  $NH_2$ .

A molécula  $\text{NF}_2$  possui alguma semelhança com a molécula  $\text{NH}_2$ , uma vez que ambas são radicais e possuem estruturas eletrônicas semelhantes nas camadas mais externas. As duas moléculas possuem quase que o mesmo ângulo de ligação,  $103^\circ$  ( $\text{NH}_2$ ) versus  $104^\circ$  ( $\text{NF}_2$ ). Os ângulos de ligação calculados com o MCP/3 são  $105^\circ$  ( $\text{NH}_2$ ) e  $103^\circ$  ( $\text{NF}_2$ ). Logo, é interessante efetuarmos uma análise cuidadosa em  $\text{NF}_2$ . A energia potencial total ( $V_T$ ) pode ser convenientemente dividida da seguinte maneira:  $V_T = V_{LP} + V_1(Q, Q_b) + V_2(Q_1, Q_2) + V_3(Q_{b1}, Q_{b2})$ , onde  $V_{LP}$  representa a energia potencial coulombica entre os elétrons do par isolado com os elétrons de ligação;  $V_1(Q, Q_b)$  representa a interação entre a carga líquida ( $Q$ ) dos átomos de flúor e as cargas das ligações ( $Q_b$ );  $V_2(Q_1, Q_2)$  representa a interação entre as cargas líquidas  $Q_1$  e  $Q_2$  dos dois átomos de flúor;  $V_3(Q_{b1}, Q_{b2})$  é a interação entre as duas cargas nas ligações  $Q_{b1}$  e  $Q_{b2}$ . As curvas da fig. 49 correspondem a esses potenciais. Verificamos que o comportamento das interações com os pares isolados ( $V_{LP}$ ) é quase paralelo à curva de energia potencial total relativa até aproximadamente  $120^\circ$ . É esta a interação que torna a molécula  $\text{NF}_2$  angular. A curva correspondendo ao potencial  $V_3(Q_{b1}, Q_{b2})$  indica que a interação entre os elétrons de ligação é a principal componente que procura linearizar a molécula. A adição,  $V_1 + V_2 + V_3$  (linha tracejada na fig. 49), representa a energia potencial sem a inclusão de  $V_{LP}$ . Percebemos que há um aumento em  $V_1 + V_2 + V_3$  com a diminuição do ângulo de ligação. Desta forma percebemos que o ângulo de  $103^\circ$  para o  $\text{NF}_2$  é obtido como uma consequência de duas forças opostas,  $V_{LP}$  versus  $(V_1 + V_2 + V_3)$ .

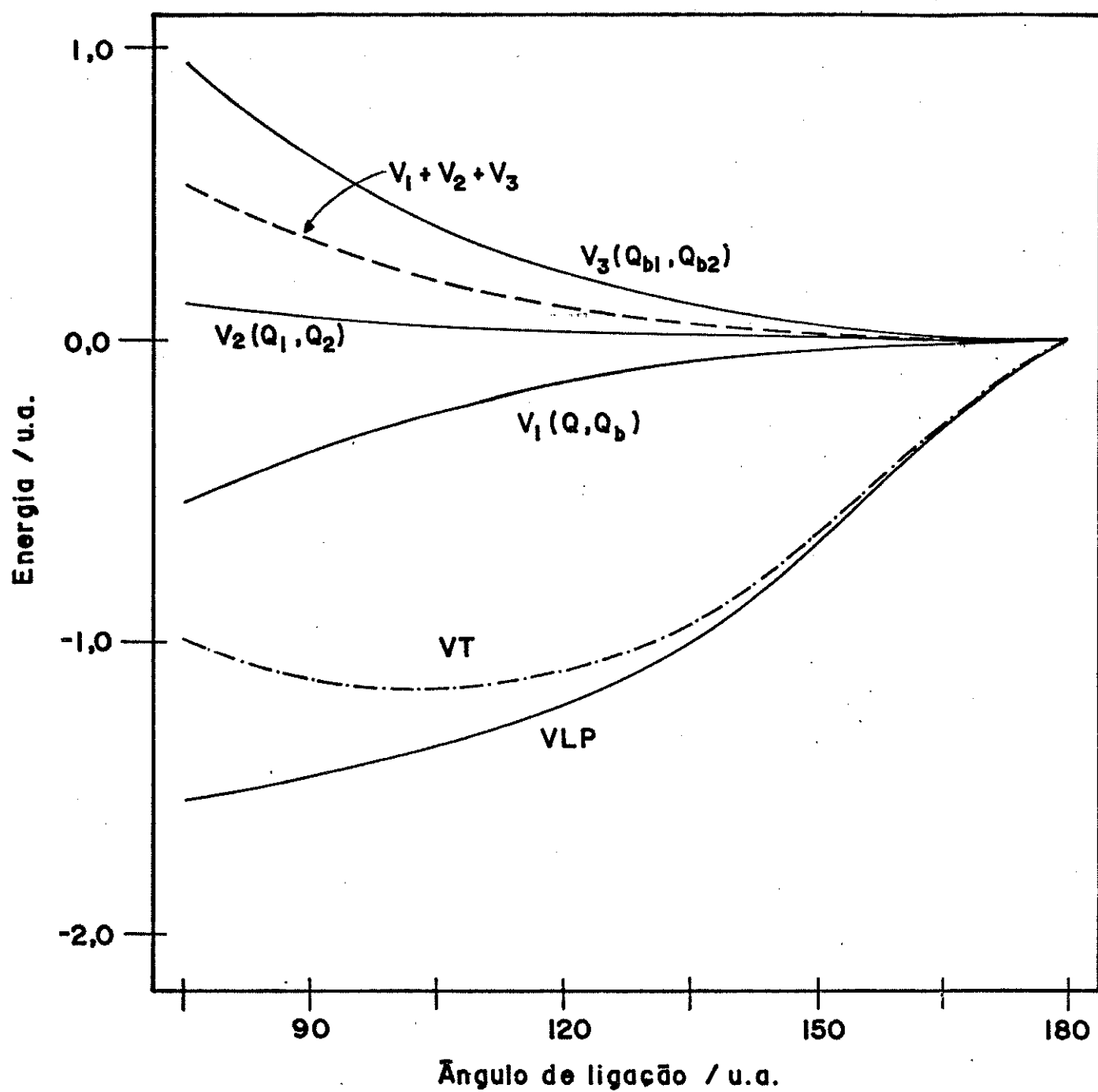


Figura 49. Energia potencial relativa e suas componentes obtidas através do modelo MCP/3 para a molécula de  $\text{NF}_2$ .

Para avaliarmos a natureza das interações com o par isolado (VLP), executamos a seguinte partição :  $VLP = V(LP, Q_b) + V(LP, Q)$ , onde  $V(LP, Q_b)$  é a energia potencial entre o par isolado e as cargas de ligação e  $V(LP, Q)$  é a energia potencial entre o par isolado e a carga líquida sobre os dois átomos de flúor. A fig.50 mostra-nos que a curva  $V(LP, Q_b)$  segue paralelamente a curva VLP, indicando que a principal componente de VLP é  $V(LP, Q_b)$ . E a repulsão entre os pares isolados e as cargas de ligação,  $V(LP, Q_b)$ , que determinam a geometria angular de  $NF_2$ . Novamente verificamos que o MCP/3 confirma numericamente alguns postulados sugeridos pelo modelo VSEPR. Para moléculas tetratômicas as mesmas observações foram efetuadas.

#### 6.C. COMPARAÇÕES COM OUTROS MODELOS

Outros métodos baseados no princípio de minimização de energia eletrostática têm sido propostos por vários autores. Searcy[47] sugeriu que cada par ligado ou isolado possui uma carga eletrostática característica concentrada em pontos específicos da molécula. Ele propôs um método para encontrar o que foi denominado de "número de repulsão eletrostática". O ângulo de ligação de equilíbrio é aquele que minimiza as interações eletrostáticas entre estas cargas. Excelente concordância entre valores de ângulos de ligação previstos pelo modelo com experimentais foi observada para diversas moléculas.



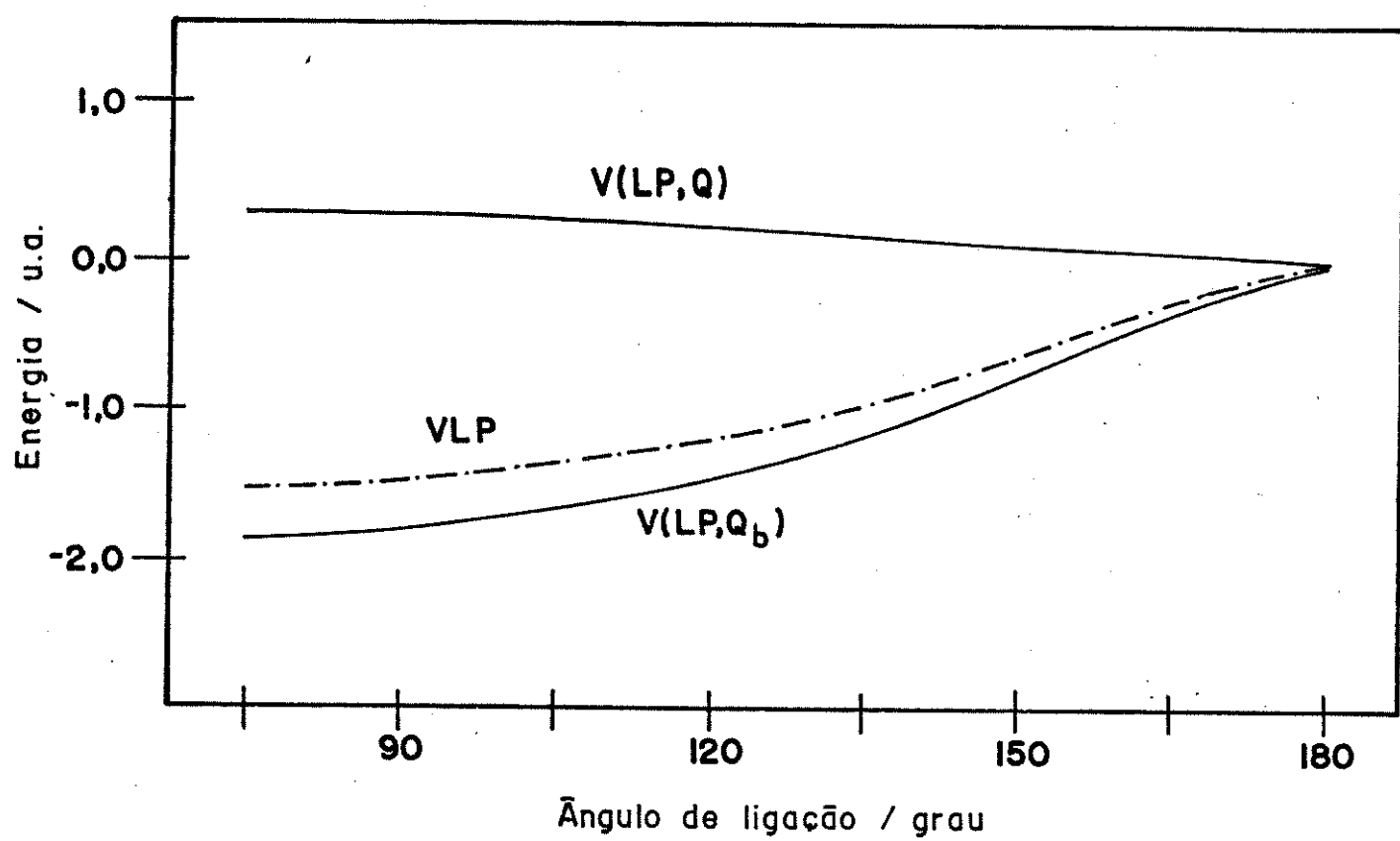


Figura 50. Energias potenciais relativas de interação com o par isolado para a molécula  $NF_2$ .

Thompson[48] assumiu que os pares ligantes e pares isolados eram cargas pontuais distribuídas em uma superfície esférica. Assumiu ainda que estas cargas pontuais estavam a um raio  $r$  e a posição de equilíbrio determinada pela minimização do potencial de repulsão do tipo  $1/r^n$ .

Estes dois modelos permitem a previsão de ângulos de ligação com acuracidade comparáveis. Embora ambos concordem com a importância dos pares isolados na determinação da geometria molecular, eles não são capazes de fornecer detalhes sobre a natureza das interações envolvidas. O MCP/3 não somente permite prever a geometria molecular, mas ainda fornece informações adicionais sobre a natureza da geometria molecular. A explicação da natureza das interações é obtida pela linguagem familiar ao químico, tais como, interação com pares isolados e/ou pares ligados.

Percebemos ainda uma semelhança entre o MCP/3 e o método "ab initio" "Floating Spherical Gaussian Orbital"-FSGO (ou Método dos Orbitais Gaussianos Esféricos Flutuantes) desenvolvido por Frost[53]. O MCP/3 pode ser considerado como uma simplificação do FSGO. No modelo FSGO, cada par de elétrons é representado por um orbital gaussiano esférico. Se considerarmos cada par de elétrons como cargas pontuais teremos o MCP/3. Os modelos FSGO e PCM/3 possuem dois parâmetros para serem ajustados. No FSGO ajustamos o raio e a posição do centro de cada gaussiana. No MCP/3 estes parâmetros são  $K$  ( $K_a$ -eq.30 ou  $K_t$ -eq.31), que reflete o tamanho do

par isolado, e o parâmetro  $i$  (eq.33) que determina a posição dos pares ligados. Uma comparação entre os resultados calculados com MCP/3 e FSGO mostra uma semelhança qualitativa no comportamento de certos fragmentos de energia[54]. Por exemplo,  $V_{ee}(Q_b, Q_b)$ ,  $V_{ee}(LP, Q_b)$  e outros termos obtidos para a molécula  $H_2O$  com cálculos FSGO apresentam uma tendência qualitativa semelhante àquela demonstrada pelas energias calculadas pelo MCP/3. A concordância não tão razoável dos ângulos de ligação calculados pelo modelo FSGO com os experimentais para hidretos triatômicos[55] reflete a necessidade de uma melhor representação dos pares eletrônicos do que aquela oferecida pelo uso apenas de gaussianas esféricas[56].

Uma vantagem do MCP/3, em relação ao FSGO, é que este pode ser utilizado por um maior número de moléculas com camada aberta ou fechada, ou contendo átomos pesados como Br, I, etc. Em contraste, os cálculos de moléculas contendo átomos pesados pelo FSGO é muito difícil, necessitando o uso de pseudopotencias para os elétrons internos[57]. O modelo FSGO não foi desenvolvido para cálculos de moléculas com camadas abertas.

A principal vantagem do MCP/3 é que podemos analisar o comportamento energético de moléculas ou íons através de fragmentos de energia. A concordância qualitativa em muitos aspectos entre os modelos FSGO e MCP/3 fornece-nos confiança nos resultados e conclusões obtidas por este modelo de carga pontual. O MCP/3 pode ser visualizado como um modelo matemático que incorpora, de uma certa forma, as idéias qualitativas do modelo VSEPR.

Cálculos "ab initio" mais rigorosos para uma série de moléculas tri- e tetratômicas[4] têm mostrado-nos que a ordem de importância das interações moleculares concorda com as previsões do modelo VSEPR e consequentemente com o MCP/3, ou seja,  $(LP-Q_b) > (Q_b-Q_b)$ .

Podemos ainda procurar uma outra justificativa de por que um modelo tão simples proporciona ângulos de ligação quantitativamente tão próximos dos dados experimentais? A resposta não foi encontrada até o momento, mas relembando as relações estabelecidas pelo teorema virial verificaremos que a energia total(E) está diretamente relacionada com a energia potencial(V) (Apêndice 1), desde que os comprimentos de ligação sejam os de equilíbrio. Desta forma se pudermos estabelecer qual a forma da energia potencial, poderemos determinar a conformação mais estável de uma molécula, uma vez que, a energia potencial será dependente apenas dos ângulos de ligação. Escolhemos o potencial mais simples que poderíamos imaginar e estabelecemos uma distribuição de cargas pontuais em função de antigos conceitos qualitativos de estrutura atômico-molecular. Os resultados coerentes com os dados experimentais mostram-nos que apesar de grosseiro, esta energia potencial não deve ser absurda e que provavelmente a relação estabelecida pelo teorema virial deve estar sendo obedecida.

# Conclusões

Neste capítulo apresentamos um resumo de alguns dos resultados e conclusões mais relevantes obtidos:

1. As energias repulsivas ( $T + V_{ee} + V_{nn}$ ) são as responsáveis pela tendência da deformação angular dos hidretos estudados.
2. A repulsão eletrônica ( $V_{ee}$ ) pode ser apontada como a responsável pela tendência da geometria molecular (deformação angular), não o máximo recobrimento dos orbitais atômicos.
3. Sem considerar o efeito de hibridização, não é possível determinarmos corretamente a geometria molecular.
4. A análise de  $V_{ee}$  mostra que as interações com os pares isolados determinam as deformações angulares e no caso de hidretos sem pares isolados, as interações com os elétrons das ligações são apontadas como as responsáveis pela geometria molecular. Estes dados estão em concordância com algumas regras estabelecidas pelo modelo VSEPR.
5. Através da análise efetuada de  $V_{ee}$ , verificamos que nem sempre o orbital HOMO pode ser apontado como o responsável pela deformação angular. O NHOMO apresenta grande participação na determinação da geometria molecular. A grande participação do NHOMO é levada em consideração nas regras de Walsh apenas para alguns dos hidretos estudados.

6. A adição de elétrons sobre um átomo aumenta a magnitude de  $V_{ee}$  forçando a migração de elétrons para regiões da molécula que minimizem  $V_{ee}$ . Este efeito proporciona uma diminuição nos ângulos e um aumento nos comprimentos de ligação.
7. O aumento da carga nuclear de um átomo tende a atrair os elétrons para si, dificultando a migração eletrônica para outras regiões da molécula. Para séries isoeletrônicas, o aumento da carga nuclear aumenta o ângulo e diminui os comprimentos de ligação.
8. A análise complementar de 6 e 7 mostrou-nos que os núcleos tendem a "seguir" a nuvem eletrônica e embora esta situação mostre um comportamento sistemático, não podemos generalizar regras para prever uma ordem quantitativa para ângulos de ligação de um conjunto de moléculas.
9. Potenciais de ionização obtidos através do teorema de Koopmans podem ser corrigidos através do uso do teorema virial. Esta correção permite fragmentar a energia de ionização em três componentes: a) energia cinética do orbital molecular de onde estamos removendo o elétron, b) relaxação cinética e c) função de trabalho. O primeiro termo fornece informações sobre o caráter contraído ou difuso dos orbitais moleculares, o segundo sobre o efeito de relaxação da nuvem eletrônica após a ionização e o terceiro sobre o caráter ligante, não-ligante ou anti-ligante dos orbitais moleculares.

10. A análise dos termos de relaxação cinética mostraram que o processo de formação de íons é sempre acompanhado por uma contração da nuvem eletrônica.
11. Os diagramas correlacionando ângulos de ligação com as energias cinéticas dos orbitais moleculares, relaxação cinética e função de trabalho dependem do tipo de molécula ou íon em estudo e não podem ser generalizados como os de Walsh, embora complementem estes com informações sobre a estrutura eletrônica antes e após a ionização.
12. Os diagramas de energia cinética podem ser compreendidos qualitativa e quantitativamente levando-se em consideração as características das energias cinéticas dos orbitais atômicos e a migração eletrônica entre esses orbitais. Os diagramas de relaxação cinética e de função de trabalho não podem ser explicados devido ao comportamento aleatório de variáveis que determinam estas grandezas.
13. Podemos efetuar partições de energia em termos de energias cinéticas e de atração nuclear com o método CNDO/2. A análise destas energias obtidas para hidretos di e triatômicos mostraram que devemos utilizar funções de Slater ortogonalizadas em relação aos orbitais internos de cada átomo e também entre os orbitais atômicos de valência, ou seja, utilizar o método de Schmidt para ortogonalizar os orbitais atômicos de valência em



relação aos orbitais internos em cada átomo e o método de Löwdin para ortogonalizar os orbitais atômicos de valência na molécula. Desta forma, podemos verificar grandes semelhanças qualitativas entre energias calculadas pelo método CNDO/2 e "ab initio", desde que não sofram escalonamento.

14. A aplicação do escalonamento de Löwdin no método CNDO/2 apresenta duas implicações: a) A procura do mínimo de energia total escalonada com relação ao comprimento de ligação pode ser efetuado com a energia total escalonada pelo parâmetro,  $n = -V/2.T$  e b) O parâmetro de escalonamento calculado via CNDO/2 tende a exagerar o comportamento qualitativo das energias por não considerar o efeito dos orbitais internos no processo de escalonamento.
15. Energias de ionização e partições desta energia através do vínculo estabelecido entre o teorema virial e o teorema de Koopmans utilizando o método CNDO/2 mostraram que os dados ortogonalizados pelo método de Schmidt/Löwdin também estão mais próximos dos "ab initio"
16. Modelos de carga pontual podem fornecer informações a respeito da natureza da geometria molecular. Estas informações apresentaram uma concordância com o modelo VSEPR e algumas informações são semelhantes aquelas obtidas por método "ab initio".

# Referências

B.A. REFERENCIAS GERAIS

1. a) SIDGWICK, N. V.; POWELL, H. M.; Proc. Roy. Soc. A176(1940)153.  
 b) GILLESPIE, R. J.; NYHOLM, R. S.; Quart. Rev. 11(1957)339.  
 c) GILLESPIE, R. J.; J. Chem. Educ. 40(1963)295.  
 d) GILLESPIE, R. J.; Angew. Chem. 10(1967).  
 e) GILLESPIE, R. J.; J. Chem. Educ. 47(1970)18.
2. MULLIKEN, R. S.; Rev. Mod. Phys. 14(1942)204.
3. WALSH, A. D.; J. Chem. Soc. (1953)2260, 2266, 2288, 2301, 2306, 2321.
4. SCHMIEDEKAMP, A.; CRUICKSHANK, D. W. J.; SKAARUP, S.; PULAY, P.; ITARGITAI, I.; BOGGS, J. E.; J. Am. Chem. Soc. 101(1979)2002.
5. a) WULFMAN, C. E.; J. Chem. Phys. 31(1959)381.  
 b) WULFMAN, C. E.; J. Chem. Phys. 33(1960)1567.  
 c) BINGEL, W. A.; "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", P. O. Löwdin and B. Pullmann, Ed., Academic Press, New York (1964)191.
6. a) SCHMIDTKE, H. H.; PREUSS, H.; Z. Naturforsch. A 16(1961)790.  
 b) SCHMIDTKE, H. H.; Z. Naturforsch. A 17(1962)121.  
 c) SCHMIDTKE, H. H.; Z. Naturforsch. A 18(1963)496.
7. a) COULSON, C. A.; NEILSON, A. H.; Discuss. Faraday Soc. 35(1963)35.  
 b) COULSON, C. A.; NEILSON, A. H.; Discuss. Faraday Soc. 35(1963)271.
8. PETERS, D.; Trans. Faraday Soc. 62(1966)1353.
9. a) PEYERIMHOFF, S. D.; BUENKER, R. J.; ALLEN, L. C.; J. Chem. Phys. 45(1966)734.  
 b) BUENKER, R. J.; PEYERIMHOFF, S. D.; ALLEN, L. C.; WHITTEN, J. L.; J. Chem. Phys. 45(1966)2835.  
 c) BUENKER, R. J.; PEYERIMHOFF, S. D.; J. Chem. Phys. 45(1966)3682.  
 d) PEYERIMHOFF, S. D.; BUENKER, R. J.; J. Chem. Phys. 47(1967)1953.  
 e) LECLERC, J. C.; LORQUET, J. C.; Theoret. Chim. Acta 6(1966)91.  
 f) ALLEN, L. C.; RUSSELL, J. D.; J. Chem. Phys. 46(1967)1029.  
 g) BUENKER, R. J.; PEYERIMHOFF, S. D.; Chem. Rev. 74(1974)127.
10. a) DAVIDSON, E. R.; J. Chem. Phys. 57(1972)1999.  
 b) ELBERT, S. T.; LANGHOFF, S. R.; DAVIDSON, E. R.; J. Chem. Phys. 57(1972)2005.
11. a) COULSON, C. A.; DEB, B. M.; Int. J. Quantum Chem. 5(1971)411.  
 b) DEB, B. M.; "The Force Concept in Chemistry", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1981).
12. a) TAKAHATA, Y.; PARR, R. G.; Chem. Phys. Letters 4(1969)109.  
 b) TAKAHATA, Y.; PARR, R. G.; Bull. Chem. Soc. Japan 47(1974)1380.

13. a) GOPINATHAN, M.S.; RAVIMOHAN, C.; Chem. Phys. Letters 85(1982) 307.  
 b) RAVIMOHAN, C.; GOPINATHAN, M.S.; Theoret. Chim. Acta 62(1985) 199.  
 c) GOPINATHAN, M.S.; SIDDARTH, P.; RAVIMOHAN, C.; Theoret. Chim. Acta 70(1986)303.
14. PAULING, L.; "The Nature of the Chemical Bond", 3a.ed., Cornell University Press, New York(1960)108.
15. PIMENTEL, G.C.; SPRATLEY, R.D.; "Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics", Holden-Day, San Francisco (1970)162.
16. MARON, S.H.; PRUTTON, C.F.; "Principles of Physical Chemistry", 4a.ed., Macmillan Company, New York(1967)672.
17. McWEENY, R.; "Coulsons Valence", 3a.ed., Oxford University Press(1979)182.
18. STEWART, R.F.; J.Chem.Phys. 52(1970)431.
19. MULLIKEN, R.S.; J.Chem.Phys. 23(1955)1833, 1841.
20. DRVILLE-THOMAS, W.J.; "Internal Rotation in Molecules", John Wiley & Sons, London(1974)403.
21. RUEDENBERG, K.; Rev.Mod.Phys. 34(1962)326.
22. POPL, J.A.; BEVERIDGE, D.L.; "Approximate Molecular Orbital Theory"; McGraw Hill Book Co., New York(1970).
23. KOOPMANS, T.; Physica 1(1934)104.
24. a) CEDERBAUM, L.S.; DOMKE, W.; Adv.Chem.Phys. 36(1977)205  
 b) von NIESSEN, W.; DIERCKSEN, G.H.F.; CEDERBAUM, L.S.; J.Chem. Phys. 67(1977)4124.  
 c) CEDERBAUM, L.S.; J.Chem.Phys. 62(1975)2160.  
 d) CEDERBAUM, L.S.; Theoret.Chim.Acta 31(1973)239.  
 e) CEDERBAUM, L.S.; HOHNEICHER, G.; von NIESSEN, W.; Chem.Phys. Lett. 18(1973)503.  
 f) ECKER, F.; HOHNEICHER, G.; Theoret.Chim.Acta 25(1972)289.  
 g) CEDERBAUM, L.S.; HOHNEICHER, G.; G.PEYERIMHOFF; Chem.Phys. Lett. 11(1971)44.
25. a) GRIFFING, K.M.; SIMONS, J.; J.Chem.Phys. 62(1975)535.  
 b) SIMONS, J.; Chem.Phys.Lett. 25(1974)122.
26. a) CHONG, D.P.; HERRING, F.G.; TAKAHATA, Y.; J.Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 13(1978)39.  
 b) CHONG, D.P.; McWILLIAMS, D.; J.Chem.Phys. 61(1974)78, 958, 3567.
27. NELANDER, B.; J.Chem.Phys. 51(1969)469.

28. KATRIEL, J.; TAL, Y.; Theoret. Chim. Acta 46(1977)173.
29. FISCHER, C.F.; Comp. Phys. Commun. 14(1978)145.
30. ROBIN, M.B.; "Higher Excited States of Polyatomic Molecules", Academic Press, New York, vol. 1(1982)71.
31. a) BRUNDLE, C.R.; ROBIN, M.B.; BASCH, H.; J. Chem. Phys. 53(1970)2186.  
b) BRUNDLE, C.R.; ROBIN, M.B.; BASCH, H.; PINSKY, M.; BOND, A.; J. Amer. Chem. Soc. 92(1970)3863.
32. RANSIL, B.J.; Rev. Mod. Phys. 32(1960)235, 245.
33. LINDHOLM, E.; ASBRINK, L.; "Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method", Springer-Verlag, Berlin, vol. 38(1985).
34. TAL, Y.; KATRIEL, J.; Phys. Lett. 61A(1977)288.
35. a) ELLISON, F.O.; CHEN, C.; J. Chem. Phys. 81(1984)5855.  
b) KATRIEL, J.; DAVIDSON, E.R.; Int. J. Quantum Chem. 18(1980)1049.
36. NAKATSUJI, H.; KANDA, K.; HADA, M.; YONEZAWA, T.; J. Chem. Phys. 77(1982)3109.
37. CUSTODIO, R.; Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1982).
38. CUSTODIO, R.; TAKAHATA, Y.; Theoret. Chim. Acta 67(1985)413.
39. KOGA, T.; KOBAYASHI, H.; Theoret. Chim. Acta 65(1984)303.
40. GIMARCK, B.M.; "Molecular Structure and Bonding, The Qualitative Molecular Orbital Approach"; Academic Press, New York(1979).
41. TAKAHATA, Y.; Chem. Phys. Lett. 59(1978)472.
42. a) FISCHER, H.; KOLLMAR, H.; Theoret. Chim. Acta 16(1970)163.  
b) MOLINO, L.M.; CANADELL, E.; Theoret. Chim. Acta 60(1981)299.
43. a) FISCHER-HJALMARS, I.; J. Chem. Phys. 42(1965)1962.  
b) FISCHER-HJALMARS, I.; Int. J. Quantum Chem. 2(1965)25.
44. a) de BRUIJN, S.; Int. J. Quantum Chem. 25(1984)367.  
b) de BRUIJN, S.; "Current Aspects of Quantum Chemistry", R. Carbó, Ed.; North-Holland, Amsterdam 21(1982)251.
45. COOK, D.B.; "Ab-Initio Valence Calculations in Chemistry"; Butterworth(1974)144.
46. CUSTODIO, R.; Química Nova 9(1986)89.
47. SEARCY, A.W.; J. Chem. Phys. 28(1958)1237.

48. THOMPSON, H. B.; J. Am. Chem. Soc. 93(1971)4609.
49. TAKAHATA, Y.; SCHNUELLE, G. W.; PARR, R. G.; J. Am. Chem. Soc. 93(1971)593.
50. SCHNUELLE, G. W.; PARR, R. G.; J. Am. Chem. Soc. 94(1972)8974.
51. TAKAHATA, Y.; ERI, T.; I HAYA, Y. J.; Chem. Phys. Lett. 26(1974)557.
52. HUHEEY, J. E.; "Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"; Harper & Row, London(1975).
53. FROST, A. A.; J. Chem. Phys. 47(1967)3707, 3714.
54. AFZAL, M.; FROST, A. A.; Int. J. Quantum Chem. Z(1973)51.
55. FROST, A. A.; J. Phys. Chem. 72(1968)1289.
56. ROUSE, R. A.; FROST, A. A.; J. Chem. Phys. 50(1969)1705.
57. TOMAN, J. J.; FROST, A. A.; TOPIOL, S.; JACOBSON, S.; RATNER, M. A.; Theoret. Chim. Acta 58(1981)285.
58. LOWDIN, P. O.; J. Mol. Spectrosc. 3(1959)46.
59. ROTHMAN, C. C. J.; Rev. Mod. Phys. 23(1951)161.

#### B. B. REFERÊNCIAS DE DADOS EXPERIMENTAIS

- E1. von HIRSCHAUSEN, H; ILTEN, D. F.; ZEECK, E.; Chem. Phys. Lett. 40, (1976)80.
- E2. SUTTON, L. E.; "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules", Chem. Soc. Spec. Publ., no. 18 (1965).
- E3. BEWS, J. R.; GLIDEWELL, C.; Inorg. Chim. Acta 39(1980)217.
- E4. CHU, S. Y.; SIV, A. K. Q.; HAYES, E. F.; J. Am. Chem. Soc. 94(1972)2969.
- E5. HERZBERG, G.; JOHNS, K. W. C.; J. Chem. Phys. 54(1971)2276.
- E6. HERZBERG, G.; JOHNS, K. W. C.; Proc. Roy. Soc. London A298(1967)142.
- E7. BAKER, A. D.; BETTERIDGE, D.; "Photoelectron Spectroscopy - Chemical and Analytical Aspects"; Pergamon Press, Oxford (1972)156.
- E8. WEAST, R. C.; "Handbook of Chemistry and Physics"; 58a. ed. CRC Press(1977)E-68.

- E9. HERZBERG, G.; "Diatomic Molecules", 2a.ed., Van Nostrand, Princeton(1955).
- E10. ROSENFELD, J. L. J.; J. Chem. Phys. 40(1964)384.
- E11. SCHULZ, P. A.; MEAD, R. D.; JONES, P. L.; LINEBERGER, W. C.; J. Chem. Phys. 77(1982)1153.
- E12. JOLLY, W. L.; BOMBEN, K. D.; EYERMAN, C. I.; "Atomic Data and Nuclear Data Tables" 31(1984)433.
- E13. BANNA, M. S.; SHIRLEY, D. A.; Chem. Phys. Lett. 33(1975)441.
- E14. GEWURTZ, S.; LEW, H.; FLANEK, P.; Can. J. Phys. 53(1975)1097.
- E15. HERZBERG, G.; "Electronic Spectra of Polyatomic Molecules"; Van Nostrand, Princeton, New Jersey(1966).
- E16. CALDER, V.; MANN, D. E.; SESHADRI, K. S.; ALLAVENA, M.; WHITE, D.; J. Chem. Phys. 51(1969)2093.
- E17. OTAKE, M.; MATSUMURA, C.; MORINO, Y.; J. Mol. Spectrosc. 28(1968) 316.
- E18. BURGI, H. B.; STEDMAN, D.; BARTELL, L. S.; J. Mol. Spectrosc. 53 (1974)37.
- E19. BIDDLES, I.; HUDSON, A.; Mol. Phys. 25(1973)707.
- E20. BURKE, M. E.; TRUEBLOOD, K. N.; Acta Crystallogr. B33(1977)2698.
- E21. FESSENDER, R. W.; SCHULER, R. H.; J. Chem. Phys. 43(1965)2704.
- E22. KAWASHINA, Y.; COX, A. P.; J. Mol. Spectrosc. 65(1977)319.
- E23. KISKIUK, P.; TOWNES, C. A.; J. Chem. Phys. 18(1950)1109.
- E24. MIINISTO, L.; LARSON, L. D.; Acta Crystallogr. B29(1973)623
- E25. JOHNSON, D. R.; POWELL, F. X.; KIRCHOFF, W. H.; J. Mol. Spectrosc. 39 (1971)136.
- E26. HOPER, M. J.; RUSSEL, J. W.; OVEREND, J.; Spectrochim. Acta 28A (1972)1215.

# Apêndice



# APÊNDICE 1: O PROCESSO DE ESCALONAMENTO E O TEOREMA VIRIAL

A apresentação que se segue é uma generalização do tratamento de Löwdin para moléculas diatômicas[58,27].

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda de um sistema poliatômico qualquer contendo N-elétrons, M-ligações e K-ângulos de ligação pode ser descrita como:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, R_1, R_2, \dots, R_M, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_K) \quad (A.1)$$

$$\Psi = \Psi(\underline{r}, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (A.2)$$

onde:  $\underline{r}$  representa os vetores de posição dos N-elétrons,  $\underline{R}$  os vetores dos M-núcleos e  $\underline{\theta}$  os K-ângulos de ligação. Podemos introduzir um parâmetro variacional  $n$ , denominado parâmetro de escalonamento, que multiplicando os vetores dos elétrons e núcleos fornecerá uma função de onda escalonada:

$$\Psi = n^{3N/2} \Psi(n\underline{r}, n\underline{R}, \underline{\theta}) \quad (A.3)$$

Este parâmetro  $n$  aumenta ou diminui o comprimento dos vetores  $\underline{r}$  e  $\underline{R}$ , mas não muda sua orientação.

As energias cinética e potencial associadas à função de onda escalonada podem ser descritas como:

$$\begin{aligned} T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) &= \int \Psi_n^* \hat{T}(1) \Psi_n d\underline{v} = n^2 \int \Psi_n^* \hat{T}(n) \Psi_n d\underline{v}_n = \\ &= n^2 \cdot T(1, n\underline{R}, \underline{\theta}) \end{aligned} \quad (A.4)$$

$$\begin{aligned} V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) &= \int \Psi_n^* \hat{V}(1) \Psi_n d\underline{v} = n \int \Psi_n^* \hat{V}(n) \Psi_n d\underline{v}_n = \\ &= n \cdot V(1, n\underline{R}, \underline{\theta}) \end{aligned} \quad (A.5)$$

onde por conveniência definiremos  $\underline{p} = n\underline{R}$ . Assim,

$$T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = n^2 \cdot T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) \quad (\text{A.6})$$

e 
$$V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = n \cdot V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) \quad (\text{A.7})$$

As equações A.6 e A.7 permitem que a energia total escalonada seja escrita como:

$$E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) \quad (\text{A.8})$$

$$= n^2 \cdot T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + n \cdot V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) \quad (\text{A.9})$$

Como  $n$  é um parâmetro variacional, devemos escolhê-lo de tal maneira que a energia total seja mínima. Desta forma:

$$\begin{aligned} \partial E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) / \partial n = & 2n \cdot T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + \\ & + n^2 \cdot [\partial T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial n] + n \cdot [\partial V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial n] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Considerando-se que  $p_i = n \cdot R_i$ , que:

$$\frac{\partial}{\partial n} = \sum_i \frac{\partial p_i}{\partial n} \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} = \sum_i R_i \cdot \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (\text{A.11})$$

e que para termos um mínimo a derivada da energia deve ser zero, equação A.10 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} 2n \cdot T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + n^2 \cdot \sum_i R_i [\partial T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_i] + \\ + n \cdot \sum_i R_i [\partial V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_i] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

ou

$$\begin{aligned} 2n \cdot T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + n \cdot \sum_i p_i [\partial T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_i] + \\ + \sum_i p_i [\partial V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_i] = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

O valor mais adequado para  $n$  será obtido da equação A.13 e será representado pela equação:

$$n = - \left[ \frac{V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + \sum_i p_i \cdot [\partial V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_i]}{2T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) + \sum_i p_i \cdot [\partial T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / \partial p_i]} \right] \quad (A.14)$$

Se multiplicarmos a eq.A.13 por  $n$ , utilizarmos as eq.A.6, A.7 e A.9 e rearranjarmos teremos:

$$2T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + \sum_i p_i \cdot [\partial E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) / \partial p_i] = 0 \quad (A.15)$$

Substituindo-se ainda  $V(n, \underline{R}, \underline{\theta})$  ou  $T(n, \underline{R}, \underline{\theta})$  pela eq.A.9 na eq.A.15 teremos duas outras equações:

$$T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + \sum_i p_i \cdot [\partial E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) / \partial p_i] = 0 \quad (A.16)$$

$$2E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) - V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + \sum_i p_i \cdot [\partial E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) / \partial p_i] = 0 \quad (A.17)$$

As equações A.15-A.17 são representações do teorema virial da mecânica quântica. Se os comprimentos de ligação  $p_i$  forem os de equilíbrio as três equações acima assumem sua forma simplificada:

$$T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = 0 \quad (A.18)$$

$$2T(n, \underline{R}, \underline{\theta}) + V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = 0 \quad (A.19)$$

$$2E(n, \underline{R}, \underline{\theta}) - V(n, \underline{R}, \underline{\theta}) = 0 \quad (A.20)$$

Substituindo-se as equações A.6 e A.7 em A.19 teremos a definição do parâmetro de escalonamento quando os comprimentos de ligação forem os de equilíbrio. Assim:

$$n = - V(1, \underline{p}, \underline{\theta}) / 2T(1, \underline{p}, \underline{\theta}) \quad (A.21)$$

A obediência ao teorema virial por uma função de onda é uma condição necessária, mas não suficiente para que uma função seja considerada de boa qualidade.

## APÊNDICE 2: MÉTODO DE PARTIÇÃO DE ENERGIA

A solução da equação secular através do método de Hartree-Fock-Roothaan[59] fornece-nos um conjunto de autovalores que são representados por:

$$e_i = \langle \phi_i | -1/2 \cdot \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{A=1}^M \langle \phi_i | -Z_A/r_{iA} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^n (2\langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \quad (\text{A.22})$$

onde  $e_i$  e  $\phi_i$  são a energia e a função de onda normalizada do  $i$ -ésimo orbital molecular, respectivamente,  $-1/2 \cdot \nabla^2$  o operador de energia cinética,  $-Z_A/r_{iA}$  o operador de energia de atração nuclear do núcleo A com carga  $Z_A$ ,  $J_j$  e  $K_j$  os operadores de repulsão eletrônica coulômbica e de troca. As integrais da eq.A.22 representam da esquerda para a direita, a primeira a de energia cinética, a segunda a de atração nuclear e a terceira e quarta a de repulsão eletrônica.

Utilizando-se a eq.A.22, a energia eletrônica total pode ser obtida segundo:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \{ e_i - \sum_{j=1}^n (2\langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \} \quad (\text{A.23})$$

$$E = 2 \sum_i \langle \phi_i | -1/2 \cdot \nabla^2 | \phi_i \rangle + 2 \sum_i \sum_{A=1}^M \langle \phi_i | -Z_A/r_{iA} | \phi_i \rangle + \sum_i \sum_j (2\langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle) \quad (\text{A.24})$$

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{A.25})$$

Assim podemos verificar que a energia cinética total e as potenciais de atração nuclear e de repulsão eletrônica podem ser fragmentadas em termos de componentes dos orbitais moleculares.

Considerando-se ainda que a função de onda de cada orbital molecular é obtida como uma combinação linear de orbitais atômicos, ou seja:

$$\phi_i = \sum_a C_{ia} \cdot X_a \quad (A.26)$$

Cada uma das integrais da eq.A.24 são reescritas como:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \phi_i \rangle &= \langle \sum_a C_{ia} \cdot X_a | \sum_b C_{ib} \cdot X_b \rangle \\ &= \sum_a \sum_b C_{ia}^* \cdot C_{ib} \cdot \langle X_a | X_b \rangle \end{aligned} \quad (A.27)$$

A somatória da eq.A.27 pode ser rearranjada de diversas maneiras, uma delas é separando os orbitais atômicos pertencentes a um único átomo(componentes atômicas) daqueles pertencentes a dois átomos(componentes de ligações), ou seja:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \phi_i \rangle &= \sum_B \sum_a^B \sum_b^B C_{ia}^* \cdot C_{ib} \cdot \langle X_a^B | X_b^B \rangle + \\ &+ \sum_C \sum_{B \neq C} \sum_a^B \sum_b^C C_{ia}^* \cdot C_{ib} \cdot \langle X_a^B | X_b^C \rangle \end{aligned} \quad (A.28)$$

Esta partição mostra-nos a participação dos termos energéticos pertencentes a cada átomo e a cada ligação no i-ésimo orbital molecular.

Com esta partição a nível de orbitais moleculares, podemos determinar as componentes em termos de átomos e ligações para energias totais efetuando-se a somatória de cada componente atômica ou de ligação em todos os orbitais moleculares. Desta forma

energia total (eq.A.24) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 E = & \left[ 2 \sum_B \sum_i \sum_a \sum_b^B C_{ia}^* C_{ib} \langle X_a^B | -1/2 \nabla^2 | X_b^B \rangle + \right. \\
 & \left. + 2 \sum_{C \neq B} \sum_i \sum_a \sum_b^C C_{ia}^* C_{ib} \langle X_a^C | -1/2 \nabla^2 | X_b^B \rangle \right] + \\
 & + \left[ 2 \sum_B \sum_i \sum_a \sum_b^B C_{ia}^* C_{ib} \langle X_a^B | -Z_A/r_{iA} | X_b^B \rangle + \right. \\
 & \left. + 2 \sum_{C \neq B} \sum_i \sum_a \sum_b^C C_{ia}^* C_{ib} \langle X_a^C | -Z_A/r_{iA} | X_b^B \rangle \right] + \\
 & + \left[ 2 \sum_B \sum_i \sum_a \sum_b^B C_{ia}^* C_{ib} \langle (2 \langle X_a^B | J_j | X_b^B \rangle - \langle X_a^B | K_j | X_b^B \rangle) \right] + \\
 & + \left[ \sum_{C \neq B} \sum_i \sum_a \sum_b^C C_{ia}^* C_{ib} \langle (2 \langle X_a^C | J_j | X_b^B \rangle - \langle X_a^C | K_j | X_b^B \rangle) \right]
 \end{aligned}$$

(A.29)