

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

Cálculos de Energias de Ligação de Camada Interna pelo Uso da
Teoria do Funcional de Densidade e suas Aplicações

Maximiliano Segala

Orientador: Prof. Dr. Yuji Takahata

Tese de Doutorado

Campinas 30 de novembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

Se37c Segala, Maximiliano.
 Cálculos de energias de ligação de camada interna
 pelo uso da teoria do funcional de densidade e suas
 aplicações / Maximiliano Segala. -- Campinas, SP: [s.n],
 2005.

 Orientador: Yuji Takahata.

 Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto
 de Química.

 1. DFT. 2. CEBE. 3. XPS. 4. Hammett Sigma.
 I. Takahata, Yuji. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Density functional theory calculations of core-electron binding energies and applications

Palavras-chaves em inglês: DFT, CEBE, XPS, Hammett Sigma

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Yuji Takahata (Orientador), Fernando Rei Ornellas, George Gershon Kleiman, Adalberto Bono Maurizio Sacchi Bassi, Rogério Custódio

Data de defesa: 30/11/2005

Agradecimentos

- Agradeço de maneira especial ao Professor Yuji Takahata pela orientação;
- Ao Professor Delano P. Chong pela inestimável contribuição ao trabalho;
- Ao amigo Cristiano Krug pela grande ajuda prestada;
- Aos amigos Ataulpa Albert Carmo Braga, Edilson Grunheidt Borges, Marlon Martins dos Reis, Pedro Antônio Muniz Vazquez e Rogério Custódio;
- Ao meu pai Nilo Segala e ao meu irmão João Luís Segala;
- À Josi Dantas pelo carinho e atenção;
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa pelo projeto 01/00794-0;
- Ao corpo de professores e funcionários do Instituto de Química;
- A todos os desenvolvedores de programas livres, em especial aos do L^AT_EX;
- Ao assessor do projeto pelas excelentes sugestões dadas;
- Ao Centro Nacional de Supercomputação no Rio Grande do Sul e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo pelos recursos computacionais.

Currículo

Formação

- Mestre em Química pela Universidade Estadual do Campinas em 2001: Estudos Teóricos da Relação entre Estrutura Química e Atividade Biológica de uma Série de Derivados de Hexaidroindenopiridinas como Contraceptivos Masculinos. Orientador: Prof. Dr. Yuji Takahata;
- Bacharel em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul em 1999: Estudo Teórico do Efeito de Substituintes em Benzoxazóis. Orientador: Prof. Dr. Valter Stefani.

Publicações

- Segala, M.; Takahata, Y.; Chong, D. P. *Geometry, Solvent, and Polar Effects on the Relationship Between Calculated Core-Electron Binding Energy Shifts (Δ CEBE) and Hammett Substituent (σ) Constants. Journal Of Molecular Structure: THEOCHEM, in press, 2005;*
- Segala, M.; Takahata, Y.; Chong, D. P. *Density functional theory calculation of 2p core-electron binding energies of Si, P, S, Cl, and Ar in gas phase. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press, 2005;*
- Takahata, Yuji; Chong, D. P.; Segala, M. *Is HAM/3 (Hydrogenic Atoms in Molecules, Version 3) a semiempirical version of DFT (Density Functional Theory) for ionization processes?. Journal Of The Brazilian Chemical Society, v. 15, n. 2, p. 282-291, 2004;*
- Rodembusch, F. S.; Buckup, T.; Segala, M.; Tavares, L.; Correia, R. R. B.; Stefani, V. *First hyperpolarizability in a new benzimidazole derivative. Chemical Physics, v. 305, p. 115-121, 2004;*
- Segala, M.; Takahata, Y. *Conformational Analyses and SAR Studies of Antispermatogetic Hexahydroindenopyridines. Journal Of Molecular Structure: THEOCHEM. v. 633, p. 93-104, 2003;*
- Iglesias, R. S.; Segala, M.; Nicolau, M.; Cabezón, B.; Stefani, V.; Torres, T.; Livotto, P. R. *Computational study of the geometry and electronic structure of triazolephthalocyanines. Journal of Materials Chemistry. v. 12, n. 5, p. 1256-1261, 2002;*
- Custódio, R.; Politi, J. R. S.; Segala, M.; Haiduke, R. L. A.; Cyrillo, M. *Quatro Alternativas para Resolver a Equação de Schrödinger. Química Nova. v. 25, n. 1, p. 159-170, 2002;*
- Hillebrand, S.; Segala, M.; Buckup, T.; Correia, R. R. B.; Horowitz, F.; Stefani, V. *First hyperpolarizability in proton-transfer benzoxazoles: computer-aided design, synthesis and study of a new model compound. Chemical Physics. v. 273, p. 1-10, 2001;*

- Segala, M.; Domingues Jr, N. S.; Livotto, P. R.; Stefani, V. *Heterocyclic Dyes Displaying Excited-State Intramolecular Proton-Transfer Reactions (ESIPT): Computational Study of the Substitution Effect on the Electronic Absorption Spectra of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole Derivatives*. *Journal of The Chemical Society-Perkin Transactions 2*. n. 6, p. 1123-1127, 1999.

Atuação Profissional

- Universidade Estadual do Rio Grande do Sul
 - Período: março de 2002 a março de 2004;
 - Cargo: Professor 40 horas;
 - Ensino: Disciplinas de Física 1, 2 e 3; Informática 1 e 2 para o curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia;
 - Pesquisa: Cálculos de energias de ligação de camada interna pelo uso da teoria do funcional de densidade e suas aplicações;
 - Extensão: Exposição Imagens Múltiplas do SESC-RS; assessoria à escolas públicas;
 - Trabalhos técnicos: Projeto e montagem dos laboratórios de física.

Resumo

CÁLCULOS DE ENERGIAS DE LIGAÇÃO DE CAMADA INTERNA PELO USO DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E SUAS APLICAÇÕES: Neste trabalho calculou-se os valores de energias de ligação de camada interna (CEBE) para 55 derivados do benzeno e 161 derivados do fenol. Lindberg demonstrou que os deslocamentos de CEBE (ΔCEBE) experimentais são linearmente correlacionados com as constantes de substituintes σ de Hammett. Aqui investigou-se a equação de Lindberg através das relações entre os CEBEs calculados pelo método da diferença de energia total ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} e as constantes σ em benzenos e fenóis substituídos. Separou-se também os efeitos indutivo (I) e de ressonância (R) como proposto por Taft. A qualidade das regressões para as constantes nas posições *para* e *meta* são melhores do que em *orto*, onde *orto*, *meta* e *para* indicam a posição do substituinte *S* em relação ao carbono no qual foi calculado o CEBE. Os valores de σ determinados experimentalmente em água apresentam melhores correlações que os determinados em uma mistura de etanol-água. Observou-se que a posição *meta* e o efeito I sofrem pouca influência do substituinte OH (fenóis) e do solvente (benzenos), comportamento bem diverso do efeito R o qual é fortemente influenciado por estes fatores. A posição *para* tem um comportamento intermediário, provavelmente por ser composta por porções iguais de R e I, segundo o modelo de Taft. Estimou-se 69 valores de σ_p e σ_m não descritos na literatura. Os resultados demonstram que os ΔCEBE podem estimar valores de σ de forma prática. Adicionalmente aos cálculos de CEBE em carbonos, procurou-se o melhor método de ΔE_{KS} para o cálculo de orbitais 2p dos elementos Si, P, S, Cl e Ar em fase gasosa. Para tanto, testou-se 51 funcionais (E_{xc}), muitos dos quais combinados com o potencial (V_{xc}) conhecido como SAOP, utilizando-se 145 moléculas contendo os elementos listados acima. Cada E_{xc} foi avaliado através do desvio médio absoluto (AAD) entre os valores teóricos e os experimentais para cada elemento. A melhor metodologia obtida para os elementos do Si ao Ar foi ΔE_{KS} (*scalar*-ZORA+OPTX-LYP)/TZP//HF/6-31G(d) com um AAD ponderado de 0,26 eV para as 145 moléculas testadas; entretanto, pode-se obter melhores resultados individualmente para cada elemento; pois, os E_{xc} = Becke88x-Perdew86 ou mPW91x-PBEC produzem um AAD = 0,10 eV para as moléculas contendo Si e o E_{xc} = OPTX-Perdew reproduz exatamente o valor experimental médio para o Ar. A metodologia ΔE_{KS} (*scalar*-ZORA-SAOP+TPSS)/TZP//HF/6-31G(d) produz AAD = 0,18 e 0,17 eV respectivamente para moléculas contendo P e Cl. Com os melhores E_{xc} obtidos para o cálculo de CEBE 2p estimou-se os valores da função trabalho para derivados de silício, calculou-se dos ΔCEBE para o óxido de silício utilizado como dielétricos de porta em dispositivos MOSFET e estimou-se energias de excitação a partir do orbital 2p. Todos os resultados estão em boa concordância com os valores experimentais.

Abstract

DENSITY FUNCTIONAL THEORY CALCULATIONS OF CORE-ELECTRON BINDING ENERGIES AND APPLICATIONS: We calculated core-electron binding energies (CEBE) for 55 benzene and 161 phenol derivatives. Lindberg demonstrated that experimentally observed CEBE shifts (ΔCEBE) are linearly correlated to the Hammett substituent constants σ . We investigated Lindberg's equation through the relationships between CEBEs calculated by the method of total energy difference ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} and the σ constants for substituted benzene and phenol. We also separated the inductive (I) and resonance (R) effects as proposed by Taft. The goodness of fit for the constants in *para* and *meta* is better than that for the constants in *ortho*, where *ortho*, *meta*, and *para* indicate the position of the substituent S with respect to the carbon atom for which CEBE was calculated. The values of σ experimentally determined in water yield better correlations than those determined in an ethanol-water mixture. We observed that the *meta* position and the I effect are weakly affected by the OH substituent (phenols) and the solvent (benzenes), as opposed to the R effect, which is strongly influenced by these factors. The *para* position shows an intermediate behavior, probably because it is composed of equal portions of R and I according to Taft's model. We estimated 69 values of σ_p and σ_m not described in the literature. Our results demonstrate that ΔCEBE can provide σ values in a practical manner. In addition to performing CEBE calculations on carbon, we searched the best ΔE_{KS} model for calculations involving 2p orbitals from Si, P, S, Cl, and Ar in the gas phase. To that end we tested 51 functionals (E_{xc}), many of them combined with the potential (V_{xc}) known as SAOP, using 145 molecules containing the elements listed above. Each E_{xc} was evaluated based on the absolute average deviation (AAD) between the calculated and observed values for each element. The best methodology obtained for the series from Si to Ar was ΔE_{KS} (*scalar*-ZORA+OPTX-LYP)/TZP//HF/6-31G(d), yielding a weighted average of 0.26 eV for the 145 molecules tested; however, better results were obtained for individual elements. E_{xc} = Becke88x-Perdew86 or mPW91x-PBec yielded AAD = 0.10 eV for the Si compounds, and E_{xc} = OPTX-Perdew exactly reproduced the average experimental value for Ar. The methodology ΔE_{KS} (*scalar*-ZORA-SAOP+TPSS)/TZP//HF/6-31G(d) yielded AAD = 0.18 and 0.17 eV, respectively, for P and Cl compounds. Using the best E_{xc} obtained for CEBE 2p we estimated the work function of silicon compounds, calculated ΔCEBE for silicon oxide used as gate dielectric in MOSFET devices, and estimated excitation energies from the 2p orbital. All results are in good agreement with experimentally observed values.

Sumário

Lista de Tabelas

xv

Lista de Figuras

xviii

1	Introdução	1
1.1	Espectroscopia de Fotoelétrons (PES)	1
1.1.1	Características	1
1.1.2	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)	4
1.1.3	Fonte de radiação síncrotron	5
1.1.4	Analisadores de energia de fotoelétrons	6
1.2	Cálculos Teóricos de CEBE	7
1.2.1	Teorema de Koopmans	7
1.2.2	Método do estado de transição baseado no DFT	8
1.2.3	Método da diferença de energia total	9
1.3	Objetivos da Tese	10
2	Materiais e Métodos	11
2.1	Método Hartree-Fock (HF)	11
2.1.1	Método do campo auto-consistente (SCF)	12
2.1.2	Princípio de Pauli	12
2.1.3	Equações de Roothaan-Hall	12
2.1.4	Limite Hartree-Fock	13
2.1.5	Energia de correlação	14
2.1.6	Considerações finais	14
2.2	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	14
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	15
2.2.2	Equações de Kohn-Sham	15
2.2.3	Funcionais E_{xc} e potenciais V_{xc}	16
2.2.4	Considerações finais	19
2.3	Funções de Base	20
2.3.1	Funções do tipo GTO	20
2.3.2	Funções do tipo STO	20
2.4	Cálculo de CEBE com o ADF	22
2.5	Desvios Médios Absolutos (AAD)	23
2.6	Regressões Lineares	23

3	Correlação entre ΔCEBE e as Constantes σ de Hammett	25
3.1	Introdução	25
3.1.1	Equação de Hammett	25
3.1.2	Correlação entre Δ CEBE e σ de Hammett	26
3.2	Objetivos do Capítulo	31
3.3	Métodos de Cálculo	31
3.3.1	Otimização geométrica	31
3.3.2	Cálculos dos CEBEs	31
3.3.3	Separação dos efeitos indutivo e de ressonância	31
3.4	Derivados do Benzeno	32
3.4.1	CEBE para o orbital 1s do carbono	33
3.4.2	Análises com os valores de σ determinados em água	33
3.4.3	Análises com os valores de σ determinados na mistura etanol-água	42
3.4.4	Conclusões	44
3.5	Derivados do Fenol	46
3.5.1	CEBE para os orbitais 1s do oxigênio e do carbono	46
3.5.2	Efeito da hidroxila nas correlações de Lindberg e Taft	47
3.5.3	Extensão da correlação de Lindberg para fenóis monossubstituídos	52
3.5.4	Conclusões	53
4	Desenvolvimento da Técnica de Cálculo para CEBE 2p	55
4.1	Introdução	55
4.2	Objetivos do Capítulo	59
4.3	Métodos de Cálculo	59
4.3.1	Otimização geométrica	59
4.3.2	Cálculos dos CEBE	59
4.4	Avaliação dos E_{xc} e V_{xc} para os Cálculos de CEBE	60
4.4.1	Silício	64
4.4.2	Fósforo	67
4.4.3	Enxofre	69
4.4.4	Cloro	71
4.5	Comparação entre ΔE_{KS} e uGDI	72
4.6	Avaliação da Base e da Correção Relativística	74
4.7	Conclusões	75
5	Aplicações para os CEBEs Calculados	77
5.1	Introdução	77
5.2	Objetivos do Capítulo	78
5.3	Determinação Empírica da Função Trabalho	78
5.4	Cálculos de Δ CEBEs para Dielétricos de Porta	80
5.4.1	Lei de Moore	80
5.4.2	Dispositivos MOSFET	80
5.4.3	Resultados	81
5.4.4	Conclusões	83
5.5	Cálculo de Energias de Excitação	84
5.5.1	Aproximação de multiplete	84

5.5.2	Resultados	84
5.5.3	Conclusões	85
5.6	Relações entre a Estrutura Química e a Atividade Biológica	86
5.6.1	Toxicidade de fenóis sobre a <i>murine leukemia</i>	86
5.6.2	Toxicidade de fenóis sobre a <i>thetrahymena pyriformis</i>	87
5.6.3	Conclusões	87
6	Conclusões	89
A	Espectroscopia Eletrônica Auger (AES)	91
B	CEBE 1s do Oxigênio e Carbono	93
C	ΔCEBE <i>versus</i> σ Hammett para Fenóis	99
D	Avaliação dos E_{xc} e V_{xc}	107
E	Avaliação da Base e da Correção Relativística	109
F	Toxicidade de Fenóis para Estudos de SAR	115
	Referências Bibliográficas	119
	Índice Remissivo	129

Lista de Tabelas

2.1	Funcionais de troca e de correlação (E_{xc}) implementados com os potenciais (V_{xc}) derivados dos funcionais de energia.	18
2.2	Funcionais de troca e de correlação (E_{xc}) implementados com o potencial (V_{xc}) SAOP. . .	18
2.3	Comparação do tamanho das funções de base STOs utilizadas neste trabalho.	21
3.1	Avaliação da influência das geometrias DFT(PW86x-PW91c)/TZP, HF/6-31G(d) e experimentais no cálculo de CEBE de benzenos monosubstituídos.	34
3.2	Δ CEBEs calculados (eV) e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).	35
3.3	Constantes de ressonância e indutiva para as moléculas com valores de σ determinados em água. Os valores de $\sigma_{I,puro}$ foram obtidos da literatura.	40
3.4	Δ CEBE calculado (eV) e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em uma mistura 1:1 de etanol-água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).	43
3.5	Constantes de ressonância e indutiva para as moléculas com valores de σ determinados em etanol-água. Os valores de $\sigma_{I,puro}$ foram obtidos da literatura.	45
3.6	Quadro resumo dos valores de variância (v) para descrição do efeito da hidroxila fenólica nas correlações de Lindberg e Taft.	51
3.7	Quadro resumo dos valores de variância (v) nas extensões das correlações de Lindberg para fenóis.	53
4.1	Valores experimentais de CEBE e δ (eV) para moléculas contendo átomos de Si, P, S, Cl e Ar.	57
4.2	Seleção de valores de AAD utilizados para a avaliação dos funcionais (E_{xc}) para o cálculo de CEBE 2p.	61
4.3	CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de silício. . .	65
4.4	CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de silício e de iodo.	67
4.5	CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de fósforo. . .	68
4.6	CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de enxofre. .	70
4.7	CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de cloro. . .	71
4.8	Comparação entre a metodologia ΔE_{KS} e a uGDI para derivados de silício e enxofre. . .	73
4.9	Valores de AAD para variação da base e da correção relativística, onde C_{rel}^{2p} é obtido na literatura.	74
5.1	Determinação empírica da função trabalho e outras energias (ϕD).	79

5.2	Valores de AAD e Δ CEBEs teóricos e experimentais, em eV, para as moléculas modelo do SiO_2	83
5.3	Energias de excitação, em eV, calculadas pela aproximação de multipletto para SiH_4 , onde o E_{xc} = Becke88x-Perdew86.	85
5.4	Energias de excitação, em eV, calculadas pela aproximação de multipletto para Ar, onde E_{xc} = OPTX-Perdew86.	85
B.1	CEBE 1s em eV para os carbonos do anel benzênico calculados com ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel}	93
B.2	CEBE 1s em eV para o oxigênio e os carbonos do anel fenílico calculados com ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel}	95
C.1	Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 2 e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).	99
C.2	Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 3 e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).	101
C.3	Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 4 e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).	102
C.4	Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 2 e constantes de substituinte σ de Hammett. Os valores de σ_o , σ_m e σ_p foram obtidas de diversas fontes.	103
C.5	Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 3 e constantes de substituinte σ de Hammett. Os valores de σ_o , σ_m e σ_p foram obtidas de diversas fontes.	104
C.6	Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 4 e constantes de substituinte σ de Hammett. Os valores de σ_o , σ_m e σ_p foram obtidas de diversas fontes.	105
D.1	AADs para a avaliação dos funcionais (E_{xc}) implementados para potenciais (V_{xc}) derivados dos funcionais.	107
D.2	AADs para a avaliação dos funcionais (E_{xc}) implementados com o potencial (V_{xc}) SAOP.	108
E.1	CEBEs 2p em eV calculados com ΔE_{KS} (OPTX-LYP)/base+ C_{rel}^{2p} //HF/6-31G(d).	109
E.2	CEBEs 2p em eV calculados com ΔE_{KS} (scalar-ZORA+OPTX-LYP)/base//HF/6-31G(d).	110
E.3	CEBEs 2p _{3/2} em eV calculados com ΔE_{KS} (spin-órbita-ZORA+OPTX-LYP)/base //HF/6-31G(d).	111
E.4	CEBEs 2p _{1/2} em eV calculados com ΔE_{KS} (spin-órbita-ZORA+OPTX-LYP)/base //HF/6-31G(d).	112
E.5	Média ponderada de CEBEs 2p em eV.	113
F.1	Toxicidade de fenóis sobre o crescimento celular da <i>murine leukemia</i> e da <i>thetrahymena pyriformis</i>	115

Lista de Figuras

1.1	Arranjo básico de um espectrômetro de fotoelétrons.	2
1.2	Relação entre os níveis de energia em um sólido e a distribuição de energia eletrônica produzida pelos fótons de energia $\hbar\omega$	3
1.3	CEBEs de carbono 1s para o trifluoracetato de etila.	4
1.4	Representação esquemática de uma fonte de raios X produzida com ânodo de Mg e Al utilizada em XPS.	5
1.5	Desenho esquemático de um anel de armazenamento de elétrons para a produção de radiação síncrotron.	6
2.1	Comparação dos potenciais SAOP, $LB\alpha$ e GLLB com o potencial preciso para o átomo de Ne.	19
3.1	Esqueleto base para os derivados do benzeno.	27
3.2	Curvas de potencial ilustrando a relação entre ΔH e CEBE.	30
3.3	Gráfico de $\Delta CEBE(C3)$ <i>versus</i> σ_m com a barra de erro experimental para derivados do benzeno.	37
3.4	Gráfico de σ_R <i>versus</i> $\Delta CEBE(R)$ para derivados do benzeno.	41
3.5	Estruturas e numeração dos fenóis monosubstituídos respectivamente para as posições 2, 3 e 4.	47
3.6	Gráfico de $\Delta CEBE(C3)$ <i>versus</i> σ_m para derivados do fenol com S na posição 4.	50
3.7	Gráfico de σ_R <i>versus</i> $\Delta CEBE(R)$ para derivados do fenol com S na posição 4.	50
4.1	Estruturas de algumas moléculas que contêm enxofre.	69
5.1	Corte esquemático de um dispositivo MOSFET mostrando os contatos elétricos.	81
5.2	Espectros de XPS obtidos com luz síncrotron para filmes de SiO_2 de 5 Å sobre as faces (100) e (111) do silício monocristalino.	82
A.1	Transições eletrônicas envolvidas em uma emissão de um elétron Auger LMM para o cobre.	91

Capítulo 1

Introdução

1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons (PES)

1.1.1 Características

A espectroscopia de fotoelétrons (*Photoelectron Spectroscopy*, PES) baseia-se no princípio fotoelétrico descrito por Albert Einstein, trabalho que lhe conferiu o prêmio Nobel de física em 1921. Nesta técnica faz-se incidir radiação eletromagnética (fótons) sobre um material e esta faz com que fotoelétrons sejam ejetados. A Figura 1.1 apresenta o arranjo básico de um espectrômetro de fotoelétrons onde E_{kin} representa a energia cinética dos fotoelétrons. A fonte de radiação pode ser uma lâmpada de ultravioleta, uma fonte de raios X ou uma fonte de radiação síncrotron. Na figura observa-se que a radiação de energia $\hbar\omega$ incide sobre a amostra, liberando fotoelétrons (e^-), os quais são analisados segundo sua energia cinética. Determinando-se a energia cinética, pode-se caracterizar o nível de energia original (energia de ligação) dos fotoelétrons através da Equação 1.1

$$E_{\text{ligação}} = \hbar\omega - \phi - E_{\text{cinética}}, \quad (1.1)$$

onde \hbar é a constante de Plank dividida por 2π , ω é a frequência dos fótons incidentes, ϕ é a função trabalho e $E_{\text{cinética}}$ é medida pelo detector. Para medidas em amostras gasosas ϕ é igual a zero, o que simplifica a equação acima.

A função trabalho é a mínima energia necessária para remover um elétron da superfície de um condutor, colocando esse elétron “perto” do condutor e com energia cinética nula. É a diferença entre o nível de Fermi¹ e o nível de vácuo,² como pode ser visto na Figura 1.2. Em princípio, a função trabalho é característica

¹O nível de Fermi é o termo usado para descrever o topo dos níveis de energia dos elétrons na temperatura do zero absoluto. Como os elétrons são férmions, pelo princípio da exclusão de Pauli estas partículas não podem ter estados idênticos. Desta forma, no zero absoluto, os elétrons empacotam nos estados disponíveis de menor energia formando o “mar de Fermi” cuja superfície é o nível de Fermi.

²O nível de vácuo é a energia de um elétron que está distante da influência do potencial do sólido e que tem energia cinética zero.

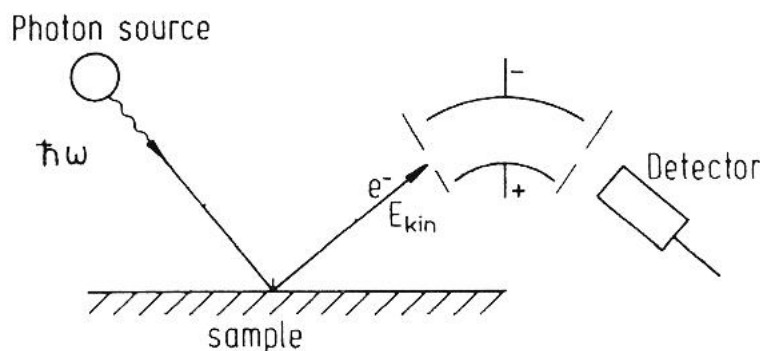


Figura 1.1: Arranjo básico de um espectrômetro de fotoelétrons (adaptado de [1]).

de um material, mas ela é influenciada pelas propriedades óticas, eletrônicas e mecânicas da superfície. Mesmo a adsorção de uma pequena quantidade de impurezas pode alterar o seu valor.

A relação entre os níveis de energia dos orbitais e a distribuição de energia cinética produzida pelos fótons $\hbar\omega$ para sólidos pode ser vista na Figura 1.2. Da figura observa-se que a energia de ligação descreve o ambiente eletrônico ao qual o fotoelétron estava sujeito quando estava ligado à amostra; pois, está relacionada com a energia do orbital estudado. Para o caso específico da figura, a energia de ligação (E_B) apresentada é dita de camada interna e este tipo será tratado aqui como *Core-Electron Binding Energy* (CEBE).³ Na figura também podem ser observados os níveis de Fermi e de vácuo.

Um fóton ao colidir com um elétron nem sempre interage completamente com este;⁴ pois, ele pode ser espalhado com perda parcial de energia como ocorre no efeito Compton. A absorção dos fótons pelo material é descrita pela seção de choque (σ)

$$\sigma = \mu/D, \quad (1.2)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear e D é a densidade de átomos do material [4].

Uma vez que a energia de ligação dos elétrons nos níveis internos é característica de cada elemento químico, pode-se identificar a amostra (análise elementar) pela espectroscopia de fotoelétrons. Por essa característica a técnica é conhecida como *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA). Em verdade, a técnica é sensível à presença de diferentes espécies químicas do mesmo elemento, o que aparece como pequenos deslocamentos na energia de ligação (ΔCEBE) [5], como pode ser visto na Figura 1.3 para os carbonos do trifluoracetato de etila.

A espectroscopia de fotoelétrons tem uma grande capacidade de quantificar espessuras de filmes finos de até 10 nm. Esta limitação ocorre, pois os raios X de 1 keV (energia típica para ESCA) penetram aproximadamente 1000 nm na matéria, mas elétrons com esta mesma energia só percorrem 10 nm. Para

³Segundo o modelo de Hartree-Fock, o potencial de ionização (PI) é a diferença entre as energias do orbital e do nível de vácuo. Por sua vez, o CEBE é a diferença entre as energias do orbital e do nível de Fermi. Assim, $\text{PI} = \text{CEBE} + \phi$ [3].

⁴Completa transferência de energia.

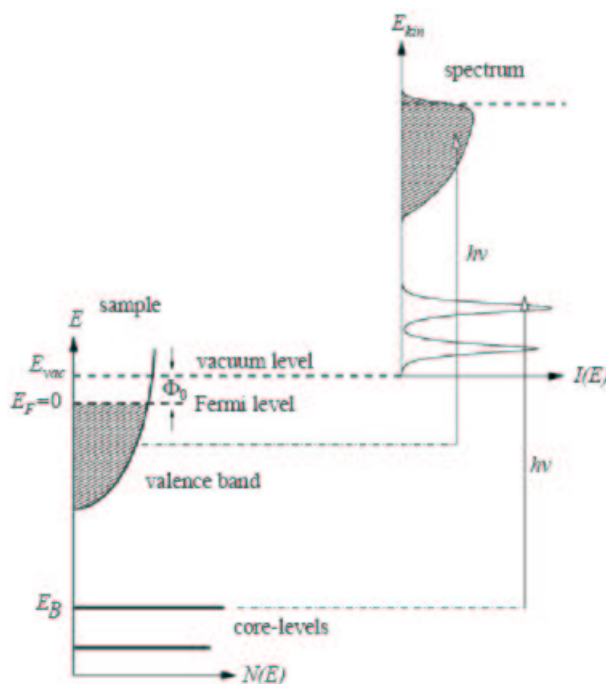


Figura 1.2: Relação entre os níveis de energia em um sólido e a distribuição de energia eletrônica produzida pelos fótons de energia $\hbar\omega$. A ordenada para os fotoelétrons é a energia cinética com o zero no nível de vácuo (adaptado de [2]).

elétrons com energia no intervalo de 100 a 1000 eV, a distância que eles podem viajar antes de sofrerem uma colisão inelástica, conhecida como livre caminho médio inelástico, é tipicamente de 2 a 3 nm, o que representa para muitos materiais aproximadamente 10 camadas de átomos [5]. O livre caminho médio inelástico depende, entre outros fatores, da energia inicial do fotoelétron e da natureza do material em análise. Muitos experimentos já foram realizados para se determinar com precisão a distância percorrida por um elétron em função da natureza do material e de sua energia cinética. Os ajustes de funções com base nos dados obtidos experimentalmente dão origem a diversos modelos, onde os melhores têm incerteza da ordem de 10 % [7].

Para caracterização de superfícies e interfaces, nenhum método se compara a esta técnica em termos de abundância de informações que podem ser obtidas, confiança nos dados e facilidade na interpretação. A habilidade para identificar estruturas quimicamente semelhantes e a razoável capacidade para quantificação de elementos químicos são outras capacidades muito exploradas. A estereoquímica é determinada pela área do pico, corrigida pela seção de choque [8]. O limite de detecção é de aproximadamente 0,1 % em átomos, exceto para H e He, para os quais a seção de choque é muito baixa [9]. A largura dos picos dos espectros é influenciada por fatores como a largura intrínseca na energia dos níveis envolvidos, o limite instrumental devido à resolução finita na medida da energia dos fotoelétrons por parte do detector e devido à largura natural dos raios X de excitação [5].

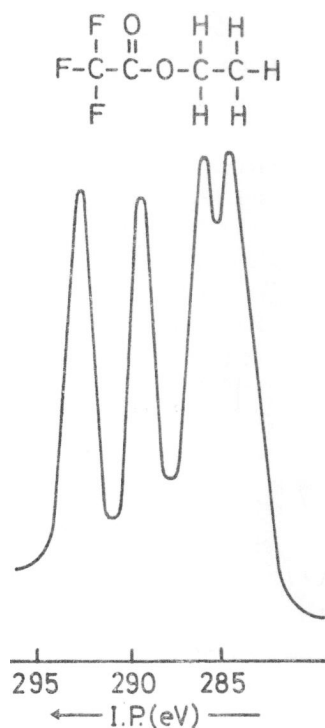


Figura 1.3: CEBEs de carbono 1s para o trifluoroacetato de etila [6].

A espectroscopia de fotoelétrons é designada em variações de acordo com a fonte de radiação utilizada. *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) para fontes de raios X convencionais como ânodos metálicos irradiados com elétrons energéticos e *Ultraviolet Electron Spectroscopy* (UPS) para fontes de luz ultravioleta baseadas em lâmpadas de hélio ionizado. Os raios X mais energéticos originam fotoelétrons na camadas internas dos átomos, ditos do *core*, os ultravioleta originam fotoelétrons a partir da banda de valência. O funcionamento das diversas técnicas é muito semelhante, ficando as variações basicamente na fonte de radiação.

1.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

Para a obtenção da radiação em XPS se polariza positivamente o ânodo da fonte de radiação, feito geralmente de magnésio ou alumínio, e coloca-se ao lado deste um filamento de tungstênio por onde passa uma corrente. Elétrons são emitidos do filamento e acelerados em direção ao ânodo. Quando atingem o ânodo, os elétrons provocam excitações eletrônicas de camada interna, as quais desencadeiam o processo de relaxação onde ocorre a emissão de raios X. Os raios X que são usados em XPS são os raios X característicos (veja Apêndice A) do elemento que constitui o ânodo [7]. Fontes como esta produzem raios X de 1253 eV para magnésio e de 1486 eV para alumínio em um fluxo de aproximadamente 10^{12} fótons/segundo em uma área de 1 cm^2 na amostra. A diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo é de aproximadamente 15 kV e a corrente é de 5 a 6 A [5]. Uma representação esquemática deste tipo de fonte é apresentada da

Figura 1.4.

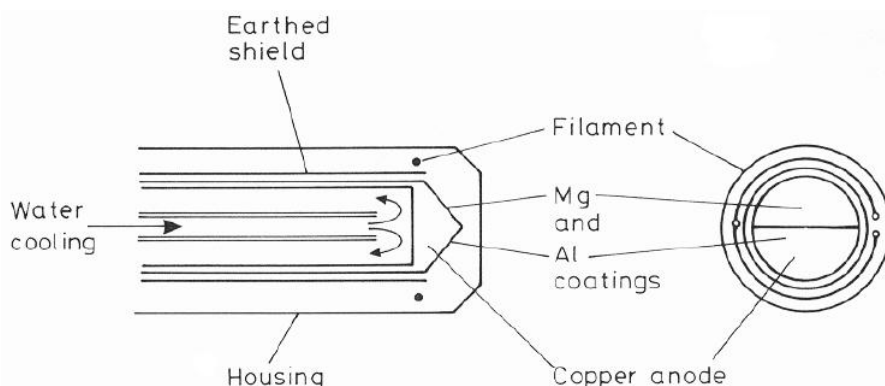


Figura 1.4: Representação esquemática de uma fonte de raios X produzida com ânodo de Mg e Al utilizada em XPS [10].

1.1.3 Fonte de radiação síncrotron

As fontes de radiação síncrotron têm se mostrado como um grande avanço em muitas áreas do conhecimento sendo a espectroscopia de fotoelétrons uma das áreas que mais se beneficiou deste recurso. As grandes vantagens da luz síncrotron são o aumento da intensidade e a possibilidade de se escolher o comprimento de onda a ser utilizado. Dependendo das características do anel de armazenamento e do monocromador na linha de luz, dá para ir do ultravioleta (UPS) aos raios X (XPS) [11].

Há duas classes de fontes, os síncrotron e os anéis de armazenamento (Figura 1.5). Nos síncrotrons os elétrons são acelerados por um período de aproximadamente 10 ms e então ejetados para serem usados tipicamente em experimentos de alta energia. Radiação síncrotron forte só é emitida ao final do ciclo de aceleração e a energia do espectro é uma função do tempo de aceleração. Em um anel de armazenamento, os elétrons são acelerados e então armazenados a uma determinada energia.⁵ Se a pressão for suficientemente baixa (tipicamente 10^{-9} a 10^{-10} torr) os elétrons podem ser mantidos por muitas horas. Uma das vantagens dos anéis de armazenamento, em relação aos síncrotrons, é o fato da fonte ser muito mais constante em termos do espectro de energia e posição do feixe [11].

A Figura 1.5 apresenta o desenho esquemático de um anel de armazenamento de elétrons. A radiação síncrotron é produzida nas curvaturas magnéticas (*bending magnet*) chamados de dipolos, sendo nestes pontos conectados os experimentos. Pode-se observar também na figura a presença de inúmeras bombas de vácuo para manter a baixa pressão. A cavidade de radiofrequência (*RF cavity*) é necessária para repor as perdas de energia, que em um grande anel pode ser da ordem de *megawatts*. O septo (*inflexor*) é o responsável por injetar os elétrons no anel. As outras duas seções retas do anel são os agitadores (*wigglers*), os quais utilizam campos magnéticos periódicos para agitar os elétrons e produzir mais radiação síncrotron sem a necessidade de curvaturas.

⁵O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) chega a uma energia de 1370 MeV [www.lnls.br em 13/05/2005].

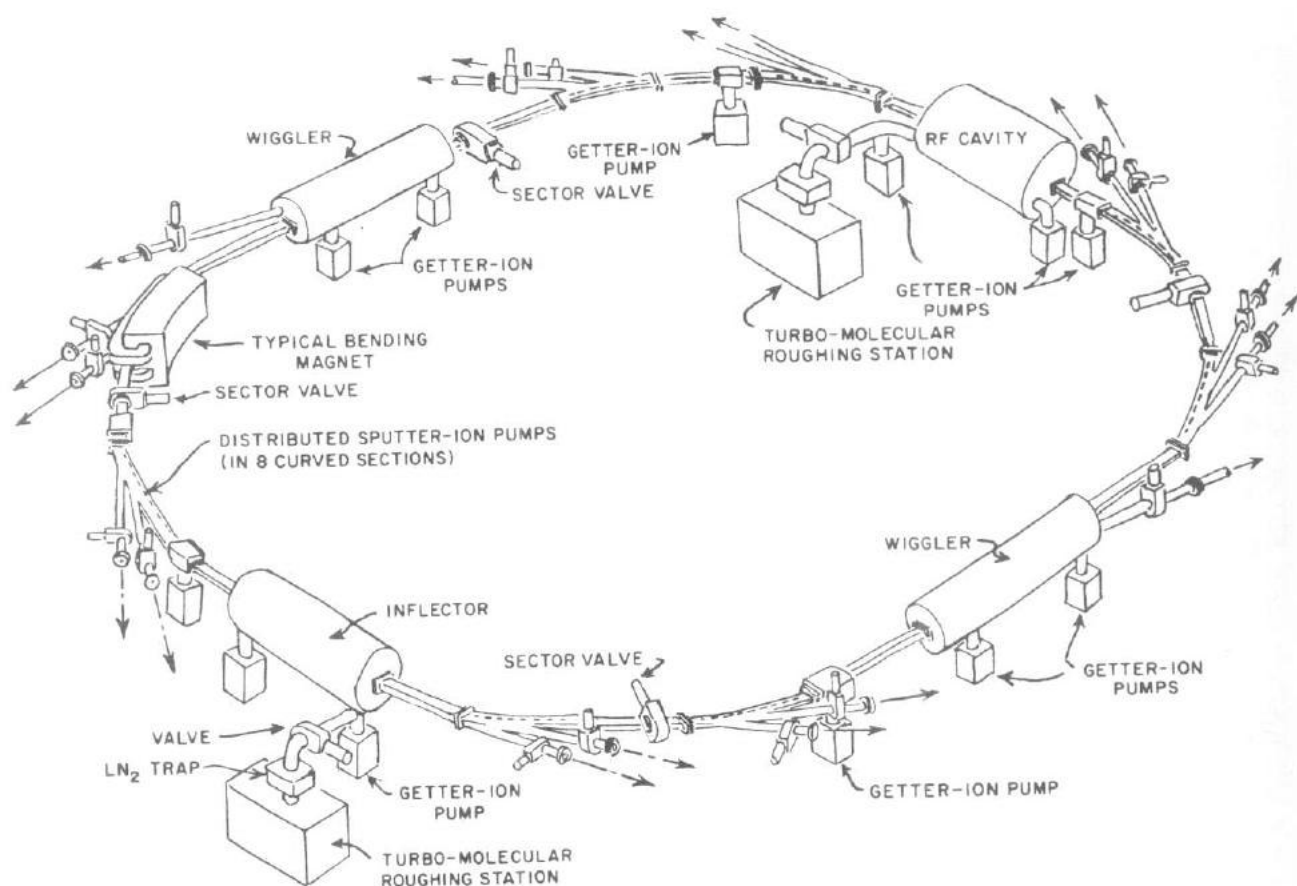


Figura 1.5: Desenho esquemático de um anel de armazenamento de elétrons para a produção de radiação síncrotron [11].

1.1.4 Analisadores de energia de fotoelétrons

Como apresentado acima, a espectroscopia de fotoelétrons consiste em medir a energia cinética dos fotoelétrons a fim de convertê-la em energia de ligação. Geralmente, antes da energia dos fotoelétrons ser avaliada, o feixe emitido da amostra é filtrado por um sistema de lentes com o objetivo de focar sinais fracos ou produzir uma varredura espacial. Para o XPS geralmente se coleta os fotoelétrons em intervalos de 1 a 2 eV. Os analisadores eletrostáticos de energia utilizados para determinar a energia cinética dos fotoelétrons podem ser divididos genericamente em dois tipos, os *Cylindrical Mirror Analyzer* (CMA) e os *Hemispherical Sector Analyzer* (HSA) [5]. Mesmo com estes aparatos, o erro experimental em XPS é da ordem de 0,1 eV.

- *Cylindrical Mirror Analyzer* (CMA)

A construção básica consiste em um par de cilindros coaxiais com entrada e saída para os fotoelétrons e um detector na extremidade. Um campo elétrico entre os dois cilindros deflete os fotoelétrons de

acordo com suas energias cinéticas, possibilitando assim a caracterização. Em geral, o CMA dá melhores resultados que o HSA para resolução médias e baixas; pois a altas resoluções sofre uma perda de intensidade devido a problemas de alinhamento e acesso ao feixe de fotoelétrons da amostra. Sua resolução intrínseca não é alta e degrada quando o feixe de elétrons que será analisado é largo, situação comum no XPS.

- *Hemispherical Sector Analyzer* (HSA)

O HSA consiste de dois condutores, um interno e outro externo, formando um canal. O fotoelétron entra neste canal e é defletido por um campo elétrico, de forma que, variando-se o campo, pode-se selecionar elétrons através da sua energia cinética. Sua geometria possibilita o uso de lentes o que melhora a resolução.

1.2 Cálculos Teóricos de CEBE

São cinco os principais termos de energia (E) que devem ser considerados para o cálculo das energias de ionização:

1. E_r : devido à relaxação ou relaxação orbital causada pelo *core-hole*;
2. E_{cc} : devido à correlação (quebra do par correlacionado);
3. E_{cr} : mudança na correlação induzida pela relaxação (relaxação do par);
4. E_{rel} : devido à correção relativística;
5. E_v : devido aos efeitos vibrônicos.

Ao longo do tempo muitos métodos foram propostos para se calcular energias de ligação,⁶ os quais avaliam os termos de energia de diversas formas, variando de tratamento rigoroso até o completo negligenciamento. São três os métodos mais utilizados para este fim: o teorema de Koopmans, o método do estado de transição e o método da diferença de energia total, sendo as características de cada um apresentadas nas seções abaixo.

1.2.1 Teorema de Koopmans

Em 1933 Tjalling C. Koopmans disse que a energia requerida para remover ou colocar um elétron em um átomo ou molécula de camada fechada é razoavelmente bem aproximada pelo negativo da energia do orbital atômico ou molecular calculado pelo método Hartree-Fock (HF) do qual este elétron foi removido ou colocado.⁷ Essa aproximação de orbitais congelados assume que os *spin*-orbitais nos estados $N \pm 1$ são idênticos ao estado de N elétrons. Assim, esta aproximação negligencia a relaxação dos *spin*-orbitais

⁶Artigos bem recentes [12] ainda se propõem a isso.

⁷A variável ϵ na Equação 2.3 do Capítulo 2.

(E_r) nos estados $N\pm 1$, ou seja os íons positivos e negativos, não são otimizados para os estados $N\pm 1$. Negligenciando a relaxação dos orbitais o teorema de Koopmans tende a produzir potenciais de ionização muito positivos e eletroafinidades muito negativas.

Da teoria HF temos o erro de correlação, o qual ocorre pelo fato do método HF negligenciar a correlação eletrônica ($E_{cc} + E_{cr}$). Este erro é maior quanto maior o número de elétrons do sistema. O erro de correlação tende a cancelar o erro de relaxação para o caso do potencial de ionização, mas adiciona erro de relaxação para a eletroafinidade [13]; desta forma, o teorema de Koopmans é mais indicado para o cálculo da primeira propriedade.

1.2.2 Método do estado de transição baseado no DFT

O método generalizado do estado de transição (*Generalized Transition-State*, GTS) [14] baseado na teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é sucintamente apresentado abaixo.

Expandindo-se a energia total $E(x)$ de um sistema molecular em uma série e assumindo-se a variável x ($0 \leq x \leq 1$) como sendo contínua, a seguinte equação para a energia pode ser escrita:

$$E(x) = \sum_{k=0}^{\infty} x^k E_k = E_0 + x E_1 + x^2 E_2 + x^3 E_3 + x^4 E_4 + \dots \quad (1.3)$$

Desta forma, a energia de ionização de um elétron I_k para o k -ésimo orbital é aproximada por:

$$I_k \approx \frac{1}{4} \left(\frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{x=0} + \frac{3}{4} \left(\frac{\partial E(x)}{\partial x} \right)_{x=2/3} \quad (1.4)$$

como proposto por Williams e seus colaboradores [15]. Para a ionização de um elétron, x representa o número de ocupação do orbital Kohn-Sham (KS) ψ_k e, de acordo com o teorema de Janak [16], $\partial E/\partial x$ é o negativo da energia do orbital KS.⁸

Para o cálculo de CEBE, o método GTS tem sido aplicado [17–25] na forma *unrestricted* (uGTS), onde 2/3 da ocupação eletrônica α são removidos do orbital KS de camada interna. No caso para a região de valência (*Valence Ionization Potential*, VIP) a ionização difusa (*Diffuse Ionization*, DI) é utilizada [21–24]. Este procedimento resulta no método *restricted Generalized Diffuse Ionization* (rGDI), onde 2/3 da ocupação eletrônica são removidos de todos os orbitais KS α e β . Uma metodologia uGDI também foi testada para cálculos de CEBE [25] com bons resultados. Apesar da precisão do método GTS, membros do grupo têm demonstrado que o método da diferença de energia total apresenta melhores resultados que este [26, 27].

⁸Este teorema é uma conexão entre a energia total e o correspondente número de ocupação dos estados.

1.2.3 Método da diferença de energia total

Mesmo com os esforços apresentados acima, só recentemente [26] obteve-se uma metodologia que provê valores de CEBE com grande exatidão. Esta metodologia é baseada no método da diferença de energia do campo auto-consistente (Equação 1.5) [28], só que adaptada para DFT (ΔE_{KS}).

$$\Delta E = E_{\text{Final}} - E_{\text{Inicial}} \quad (1.5)$$

Comparando-se os métodos GTS e o ΔE_{KS} observa-se que este último tem uma dependência menor com o funcional de troca-correlação do que o primeiro [29]. No caso do uGTS (Becke88x-Perdew86), há um fortuito cancelamento de erros de duas principais fontes, o erro positivo do modelo uGTS e o erro negativo dos funcionais Becke88x-Perdew86 [30]. No caso da metodologia ΔE_{KS} , a relaxação orbital causada pelo *core-hole* (E_r), a energia de correlação causada pela quebra dos pares correlacionados (E_{cc}) e a mudança na correlação induzida por relaxação (E_{cr}) são tratadas adequadamente [29].

O relativo sucesso do método da diferença de energia total baseado na teoria HF (ΔE_{HF}) é muitas vezes resultado de cancelamentos de erros; pois, a falta de um bom tratamento para a relaxação eletrônica (E_r) pode ser compensado pela falta da correlação eletrônica ($E_{cc} + E_{cr}$), da correção relativística (E_{rel}) e dos efeitos vibrônicos (E_v) [31]. Sob este aspecto o uso de DFT apresenta uma grande vantagem sobre o método HF, pois enquanto com o ΔE_{HF} obtém-se somente E_r , com o ΔE_{KS} a princípio pode-se obter E_r , E_{cc} e E_{cr} de forma mais barata que os métodos pós-HF, como o *Configuration Interaction* (CI), necessários para a incorporação destas energias no ΔE_{HF} . Por exemplo, para os CEBEs de carbono e nitrogênio 1s na piridina, cálculos com $\Delta E_{HF} + \text{CI}$ apresentaram resultados muito próximos aos ΔE_{KS} e experimentais [32].

A metodologia do cálculo da diferença de energia total também é aplicada em métodos semi-empíricos como o *Hydrogenic Atoms in Molecules* versão 3 (HAM/3) [33–35], o qual é baseado no modelo de átomos hidrogenóides obtido pelo uso de constantes de blindagem proposto por Slater. Apesar do sucesso nos cálculos de CEBE [36–40] e de sua maior rapidez em relação aos métodos ΔE_{HF} e ΔE_{KS} , este método é parametrizado somente para um pequeno número de átomos.⁹ Este método fica então como uma opção para estudos onde o número de compostos é elevado, ou onde estes compostos são demasiadamente grandes.

Baseado no apresentado acima, a metodologia ΔE_{KS} tem uma melhor relação custo/benefício comparativamente as demais e assim será utilizada em todo este trabalho. A forma de cálculo será apresentada na Seção 2.4 do Capítulo 2.

1.3 Objetivos da Tese

- Utilizar a metodologia de cálculo de CEBE desenvolvida para os elementos do segundo período da tabela periódica [41] para se obter valores de ΔCEBE e, com estes, testar as correlações com as

⁹Parametrizado para H, C, N, O e F.

constantes σ de Hammett através das equações de Lindberg e Taft para derivados de benzeno e de fenóis monosubstituídos (Capítulo 3).

Com isso pretende-se determinar qual o comportamento destas correlações em anéis mais complexos, sob o efeito de solventes, da geometria molecular e verificar a possibilidade de se substituir e/ou estimar as constantes σ para trabalhos de correlação entre a estrutura química e a atividade biológica (*Structure-Activity Relationships*, SAR) [42];

- Desenvolver uma metodologia de cálculo de CEBE 2p, baseada no método de diferença de energia total (ΔE_{KS}), para os elementos Si, P, S, Cl e Ar do terceiro período da tabela periódica (Capítulo 4);
- Aplicar os valores de CEBE obtidos teoricamente para o cálculo de propriedades como o deslocamento de energia de ligação em materiais isolantes utilizados na indústria microeletrônica, estimar a função trabalho em estado sólido, calcular energias de excitação e correlações de SAR (Capítulo 5).

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se as metodologias de cálculo utilizadas na tese; entretanto, apesar de extenso ele não apresenta todos os métodos utilizados. A descrição rigorosa de todos seria inviável em um trabalho como este.

2.1 Método Hartree-Fock (HF)

Conforme Erwin Schrödinger postulou em 1926, o movimento dos elétrons é descrito por uma equação diferencial conhecida com Equação de Schrödinger, sendo a Equação 2.1 sua forma independente do tempo

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

sendo Ψ a função de onda do sistema, E a energia total e \hat{H} o operador Hamiltoniano.

Assumindo-se a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se desacoplar o movimento nuclear e eletrônico. Dentro desta aproximação, o operador \hat{H}_{el} eletrônico é o somatório dos termos de energia cinética e de potencial dos elétrons do sistema como apresentado pela Equação 2.2.

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

sendo n o número total de elétrons do sistema, Z a carga nuclear, r_i a distância do elétron i ao núcleo Z e r_{ij} a distância entre os elétrons i e j . Assim, o primeiro termo à direita da equação trata da energia cinética, o segundo da atração elétron-núcleo e o terceiro da repulsão eletrônica.

Devido ao problema da inseparabilidade de variáveis, existente no termo de repulsão eletrônica (r_{ij}), a equação de Schrödinger só tem solução analítica [43] para átomos hidrogenóides.¹ Desta forma, quando se trabalha com sistemas multieletrônicos, algumas aproximações precisam ser feitas sendo a mais importante delas o campo auto-consistente proposto por Douglas Hartree em 1928.

¹Átomos que apresentem apenas um elétron.

2.1.1 Método do campo auto-consistente (SCF)

De acordo com o modelo de Hartree, a movimentação de um elétron em um campo efetivo dos outros $N - 1$ elétrons e dos núcleos é governada por uma equação de Schrödinger de uma partícula sujeita a esse campo. Assim, a auto-consistência da distribuição de carga no campo produz uma série de equações acopladas, ditas Equações de Hartree, para N funções de onda de uma partícula. Em outras palavras, o método do campo auto-consistente substitui a equação de Schrödinger para N partículas por N equações acopladas de uma partícula, as quais têm solução. Desta forma, precisa-se resolver estas N equações até que a distribuição de carga não varie significativamente; quando isso ocorre, diz-se que o campo atingiu a auto-consistência (*Self-Consistent Field*, SCF) [44].

2.1.2 Princípio de Pauli

Como a equação de Schrödinger não tem solução analítica exata para sistemas multieletrônicos, pela Equação 2.1 não se pode determinar as funções de onda para estes mesmos sistemas. Desta forma, precisa-se supor uma função de onda para o processo de SCF, sendo o determinante de Slater o procedimento mais utilizado para esse fim. Isso ocorre porque este determinante garante a anti-simetrização da função de onda, de acordo com o princípio de Pauli, como apontado por John C. Slater em 1929. No determinante as colunas envolvem um dado *spin*-orbital enquanto que as linhas envolvem um dado elétron. Neste trabalho este determinante será representado por Φ . Outra modificação feita no método proposto, originalmente por Hartree, é a adição do termo de troca ao operador hamiltoniano, sendo esta modificação proposta em 1930 por Vladimir Alexandrovich Fock. Neste ponto já se tem estruturado o método dito Hartree-Fock (HF).

2.1.3 Equações de Roothaan-Hall

Com o método HF, os cálculos de orbitais moleculares tornaram-se equivalentes ao problema de resolver a equação

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) \quad (2.3)$$

a qual é uma equação de autovalor-autovetor, a exemplo da Equação 2.1, só que trocando-se o operador hamiltoniano (Equação 2.2) pelo operador de Fock (Equação 2.4). Ela pode ser interpretada como a equação de Schrödinger de uma partícula submetida a um campo efetivo.

$$\hat{F}(1) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \quad (2.4)$$

sendo os dois primeiros termos respectivamente a energia cinética dos elétrons e a energia potencial de atração elétrons-núcleos. O termo \hat{J} é dito operador de Coulomb e o termo \hat{K} é dito operador de troca eletrônica. Considerando-se como exemplo a interação entre as distribuições eletrônicas dos elétrons 1 e

2 nos orbitais ϕ_i e ϕ_j , estes operadores determinam as integrais de Coulomb (Equação 2.5) e de troca (Equação 2.6) apresentadas abaixo.

$$J_{ij} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.5)$$

$$K_{ij} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.6)$$

Como a resolução da Equação 2.3 é muito custosa computacionalmente, a contribuição de Clemens C. J. Roothaan em 1951 [45] foi mostrar que, pela introdução de um conjunto de funções de base (Seção 2.3) conhecidas, esta equação diferencial poderia ser convertida a um conjunto de equações algébricas que seriam resolvidas por técnicas de operações matriciais. A expansão dos orbitais em termos das funções de base é apresentada na Equação 2.7

$$\psi_i = \sum_{\nu}^k c_{\nu i} \phi_{\nu}(1). \quad (2.7)$$

Substituindo-se 2.7 em 2.3 tem-se

$$\hat{F} \sum_{\nu}^k c_{\nu i} \phi_{\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^k c_{\nu i} \phi_{\nu}, \quad (2.8)$$

a qual multiplicando-se por ϕ_{μ}^* e integrando-se resulta em

$$\sum_{\nu}^k c_{\nu i} \underbrace{\int \phi_{\mu}^* \hat{F} \phi_{\nu} d\tau}_{F_{\mu\nu}} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^k c_{\nu i} \underbrace{\int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} d\tau}_{S_{\mu\nu}}, \quad (2.9)$$

ou equivalentemente em

$$\sum_{\nu}^k F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^k S_{\mu\nu} c_{\nu i}. \quad (2.10)$$

A Equação 2.10 é conhecida como equação de Roothaan-Hall, a qual é a forma matricial, com base na expansão em orbitais atômicos, da equação de Hartree-Fock. A grande vantagem desta formulação é a maior facilidade na implementação computacional por ter uma resolução através de técnicas matriciais.

2.1.4 Limite Hartree-Fock

Pelo método da expansão em funções de base dada pela Equação 2.7, quanto mais completo for o ajuste das funções de bases ϕ_{ν} , maior será a flexibilização na expansão dos *spin*-orbitais e, conseqüentemente, menor será o valor esperado da energia eletrônica, descrito pela Equação 2.11.

$$E_{HF} = \langle \Phi | \hat{H}_{el} | \Phi \rangle, \quad (2.11)$$

sendo Φ normalizado.

Aumentando-se a expansão das bases, mantém-se a tendência de diminuição da energia E_{HF} , até se chegar a um limite, chamado limite Hartree-Fock. Na prática, um conjunto finito de bases produz uma energia acima do limite HF [13].

2.1.5 Energia de correlação

A energia de correlação é definida pela diferença entre a energia exata de um hamiltoniano não relativístico e a obtida no limite HF

$$E_{\text{correlação}} \equiv E_{\text{exata}} - E_{HF}. \quad (2.12)$$

Este erro é causado justamente pela troca da equação para N partículas por N equações de uma partícula apresentada na Seção 2.1.1. Com essa aproximação, cada elétron só sente um campo médio causado pelos outros $N - 1$ elétrons e dos núcleos, não sendo possível descrever interações instantâneas. Como resultado, tem-se um erro da ordem de 1 % na energia. Aparentemente, esse erro é pequeno; no entanto, a energia total do átomo de carbono é aproximadamente 1000 eV, sendo 0,5 % disso 5 eV. 5 eV/molécula corresponde ao valor de uma ligação simples, de modo que, sem a energia de correlação, não se pode calcular energias de ligação corretamente.

2.1.6 Considerações finais

Neste ponto, encerra-se a breve apresentação dos fundamentos do método HF. O método acima é conhecido como aproximação *ab initio*,² ou primeiros princípios, pois nele só são utilizadas constantes fundamentais da natureza como, por exemplo, a carga e a massa do elétron. Existem também métodos ditos semi-empíricos (não empregados neste trabalho), os quais são muito utilizados por apresentarem um custo computacional menor, isso porque, as etapas mais caras do método *ab initio* são substituídas por expressões parametrizáveis. Assim, toda arte destes métodos está em estimar as integrais de recobrimento ($S_{\mu\nu}$) e em modificar os elementos da matriz de Fock ($F_{\mu\nu}$) na Equação 2.10.

Todos os cálculos do tipo *ab initio* foram realizados com o programa *The General Atomic and Molecular Electronic Structure System* (GAMESS) [46] livremente distribuído [47] para o meio acadêmico pelo grupo de pesquisa do professor Mark Gordon da, *Iowa State University*, nos Estados Unidos da América.

2.2 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

O uso da teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT) [48] em cálculos de átomos, moléculas e fase condensada tem se mantido crescente a cada ano, sendo esta teoria é baseada nos teoremas de Hohenberg e Kohn apresentados abaixo.

²Do latim: do começo

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Pierre Hohenberg e Walter Kohn³ provaram, em 1964, que o potencial externo é função da densidade eletrônica (primeiro teorema de Hohenberg-Kohn). Eles mostraram também que a energia e outras propriedades moleculares são univocamente determinadas por essa densidade de probabilidade eletrônica $\rho(x, y, z)$ (segundo teorema de Hohenberg-Kohn) [49]. A energia para o estado fundamental é dada pela expressão

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(1) | \nabla_1^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} d\nu_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 + E_{xc}(\rho), \quad (2.13)$$

onde $\psi_i(1), i = 1, 2, \dots, n$ são os orbitais Kohn-Sham (KS) e $E_{xc}(\rho)$ é a energia de troca-correlação [50].

Kohn e Sham também mostraram que ρ exato para o estado fundamental pode ser determinado pelos orbitais ψ_i

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (2.14)$$

e que $E_0(\rho) \leq E_0(\tilde{\rho})$, onde ρ é a densidade exata e $\tilde{\rho}$ a densidade aproximada pela expansão 2.14 para n finito. Esta demonstração é equivalente ao teorema variacional da teoria HF.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

A implementação computacional do DFT é muito similar à do HF, como se apresenta a seguir. Os orbitais KS podem ser determinados pela expressão

$$\hat{F}_{KS}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_{i,KS}\psi_i(1), \quad (2.15)$$

onde se pode notar a direta comparação com a Equação 2.3 do método HF. Uma excelente discussão sobre o significado físico dos orbitais KS (ψ_i) e de seus autovalores ($\varepsilon_{i,KS}$) pode ser encontrada na literatura [51]. \hat{F}_{KS} é o operador de Kohn-Sham apresentado pela Equação 2.16.

$$\hat{F}_{KS}(1) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^n \hat{J}_j(1) + V_{xc}(1), \quad (2.16)$$

onde o potencial V_{xc} (Seção 2.2.3) é a principal diferença entre os métodos HF (Equação 2.4) e DFT.

De forma análoga ao método HF, a resolução da Equação 2.15 é muito custosa computacionalmente e a expansão dos orbitais em termos das funções de base como apresentado na Equação 2.7 pode convertê-la em um conjunto de equações algébricas as quais são resolvidas por técnicas de operações matriciais. Este processo produz equações análogas à 2.10 para o método DFT. Por fim, minimiza-se a energia em relação

³Ganhador do prêmio Nobel de química em 1998 pelo desenvolvimento do DFT.

à densidade eletrônica

$$\frac{\partial E_0}{\partial \bar{\rho}} = 0 \quad (2.17)$$

através das condições de contorno $\int \bar{\rho} dr = N$, onde N é o número de elétrons do sistema.

2.2.3 Funcionais E_{xc} e potenciais V_{xc}

O funcional mais simples é a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), no qual o funcional de um gás homogêneo de elétrons, de densidade $\rho(\mathbf{r})$, é integrado sobre todo o espaço. Essa aproximação é geralmente⁴ construída no programa *Amsterdam Density Functional* (ADF) [52] a partir dos funcionais de troca (Equação 2.18) e correlação (Equação 2.20) de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [53]

$$E_x^{VWN} = E_x^P + [E_x^F - E_x^P]f(\zeta), \quad (2.18)$$

onde P e F denotam os estados *para-* e *ferro-*magnéticos com $E_x^P = -3/2\pi\alpha r_s = E_x^F/2^{1/3}$, $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$, $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$, $\zeta = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$, n é o número total de elétrons e $f(\zeta)$ é dado pela Equação 2.19

$$f(\zeta) = \frac{[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2]}{2(2^{1/3} - 1)}. \quad (2.19)$$

$$E_c^{VWN} = A_x \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.20)$$

onde $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ e $x = r_s^{1/2}$ e

$$A_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.21)$$

A aproximação LDA subestima a energia de troca em aproximadamente 10 % [54–56] e por este motivo várias correções não locais têm sido propostas ao longo do tempo. A que tem obtido maior sucesso devido a sua simplicidade é a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), na qual os E_{xc} também dependem do gradiente da densidade de elétrons. A parte de troca desta aproximação é apresentada na Equação 2.22

$$E_x^{\text{GGA}} = E_x^{\text{LDA}} - \sum_{\sigma} \int F[x_{\sigma}] \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.22)$$

onde diversas funções $F[x_{\sigma}]$ já foram propostas, sendo alguns exemplos apresentados nas Equações 4.11, 4.12 e 4.13 do Capítulo 4. O termo x_{σ} é o gradiente reduzido para o *spin* σ (α ou β) dado pela Equação 2.23

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}. \quad (2.23)$$

⁴Exceto quando $E_c = \text{LYP}$, neste caso utiliza-se somente a parte de troca $X\alpha$.

As aproximações GGA incluem aproximadamente 99 % da energia de troca [54]. Todos os funcionais da Tabela 2.1, além de alguns da Tabela 2.2 como os HCTH [57–59], são do tipo GGA.

Uma forma de continuar aprimorando os funcionais é incluir a densidade de energia cinética não integrante ($\sum |\nabla \phi_i|^2$) e/ou o Laplaciano da densidade de elétrons ($\nabla^2 \rho$) como parâmetros. Estes funcionais são referidos como meta-GGA⁵ e, a princípio, são indicados para sistemas com baixa variação na densidade. Alguns exemplos destes funcionais são: KCIS [60], PKZB [61, 62], VS98 [63], LAP3 [64], Becke00x [65], Becke88c [66], BR89x [67], e TPSS [68, 69].

As aproximações apresentadas acima; LDA, GGA e meta-GGA; são os três primeiros degraus da chamada escada de Jacob, a qual leva para a determinação do E_{xc} exato. O quarto degrau seria o tratamento da parte de troca de forma exata e o quinto e último seria a avaliação da parte de correlação de forma exata [70]. Estes dois últimos degraus ainda estão em desenvolvimento.

Uma outra estratégia para a melhoria dos E_{xc} é pelo uso de funcionais híbridos, obtidos pela mistura da troca exata do HF. O problema é que a mistura é determinada pelo ajuste de propriedades de um determinado grupo de moléculas, sendo o B3 [71] de Becke o funcional híbrido mais conhecido. Funcionais híbridos não são utilizados neste trabalho por questões técnicas do programa ADF.

O principal problema do método DFT é a falta de um processo sistemático para se determinar as $F[x_\sigma]$ ⁶ e, em consequência, os $E_{xc}(\rho)$. Assim, vários tipos de funcionais já foram propostos, sendo estes, na verdade, um somatório de duas partes, uma de troca e outra de correlação como mostra a Equação 2.24.

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.24)$$

Potenciais derivados de funcionais de energia

Muitos dos funcionais de densidade examinados neste trabalho são auto-consistentes, no sentido de que o potencial de troca-correlação (V_{xc}) é derivado de um funcional de troca-correlação (E_{xc}) para a energia como mostra a Equação 2.25.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.25)$$

Oito funcionais de troca (E_x) e quatro funcionais de correlação (E_c), apresentados na Tabela 2.1, têm esta característica. Por questões técnicas utilizou-se aqui somente 26 combinações de funcionais das 32 possíveis entre os E_x e os E_c .

Potencial SAOP

Também utilizou-se neste trabalho um V_{xc} conhecido como *Statistical Average of Orbital Potentials* (SAOP) [86], o qual não foi derivado a partir de um E_{xc} , em vez disso, o SAOP é uma interpolação

⁵O “meta” é utilizado aqui no sentido de “além” do GGA, ou seja, um passo adiante no GGA.

⁶Geralmente otimizadas a partir de propriedades como entalpia de formação, potencial de ionização, eletroafinidade ou afinidade por próton.

Tabela 2.1: Funcionais de troca e de correlação (E_{xc}) implementados com os potenciais (V_{xc}) derivados dos funcionais de energia (Equação 2.25).

E_x	Referências	E_x	Referências	E_c	Referências
Becke88x	[56]	PW86x	[72]	Perdew86	[73, 74]
PW91x	[75–77]	PBEx	[78, 79]	PBEC	[78, 79]
RPBEx	[80]	revPBEx	[81]	PW91c	[75–77, 82]
mPW91x	[55]	OPTX	[54]	LYP	[83–85]

estatisticamente ponderada conectando o potencial de Gritsenko-Leeuwen-Lenthe-Baerends (GLLB) [87, 88] ao potencial modificado Leeuwen-Baerends ($LB\alpha$) [86, 89]. A interpolação estatisticamente ponderada faz com que o potencial SAOP seja bem balanceado tanto nas camadas internas (com o GLLB) como nas externas (com o $LB\alpha$). Nesta metodologia, após se obter a densidade eletrônica com o $V_{xc} = \text{SAOP}$, calcula-se a energia com o E_{xc} . Este potencial tem implementado consigo 36 combinações de E_{xc} apresentados na Tabela 2.2, muitas das quais são combinações dos E_x e E_c apresentados na Tabela 2.1. Uma comparação do SAOP, $LB\alpha$ e GLLB com um V_{xc} preciso obtido para o átomo de Ne [86] é apresentada na Figura 2.1.

Tabela 2.2: Funcionais de troca e de correlação (E_{xc}) implementados com o potencial (V_{xc}) SAOP. Entre parênteses são apresentadas as notações compactadas algumas vezes encontradas na literatura.

E_{xc}	Referências	E_{xc}	Referências
KCIS-modified	[90]	KCIS-original	[60]
PKZB	[61, 62]	VS98	[63]
VWN	[53]	PW91x-PW91c (PW91)	
Becke88x-LYP (BLYP)		Becke88x-Perdew86 (BP)	
PBEx-PBEC (PBE)		RPBEx-PBEC (RPBE)	
revPBEx-PBEC (revPBE)		OPTX-LYP (OLYP)	
FT97	[91]	Becke88x-LAP3 (BLAP3)	[64]
HCTH/93	[57]	HCTH/120	[58]
HCTH/147	[58]	HCTH/407	[59]
BmTau1	[92]	Becke88x-OP (BOP)	[93]
PKZBx-KCIScor	[61, 62, 94]	VS98-x(xc)	[63]
VS98-x-only	[63]	Becke00x-Becke88c	[65, 66]
Becke00x(xc)	[65]	Becke00-x-only	[65]
BR89x-Becke88c	[66, 67]	OPTX-LAP3 (OLAP3)	[64]
TPSS	[68, 69]	mPBEx-PBEC (mPBE)	[95]
OPTX-PBEC (OPBE)		OPTX-Perdew86 (OPerdew)	
mPBEx-KCIScor (mPBEKCIS)	[96]	mPW91x-PW91c (mPW)	
tau-HCTH	[97]	Becke88x-PW91c	

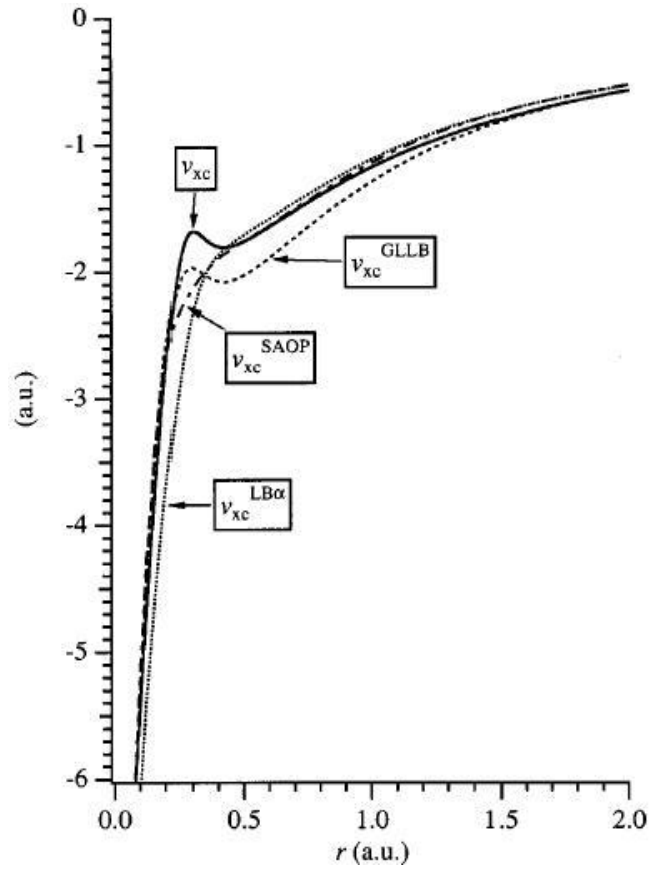


Figura 2.1: Comparação dos potenciais SAOP, LB α e GLLB com o potencial preciso para o átomo de Ne [86].

2.2.4 Considerações finais

Exceto para a determinação dos E_{xc} , o DFT não utiliza parâmetros além de constantes universais da física e assim pode ser considerado um método do tipo *ab initio* a exemplo do método HF descrito na Seção 2.1. Por introduzir a correlação eletrônica através dos E_{xc} sem alterar drasticamente o aspecto formal do modelo, o DFT tem grande vantagem sobre os métodos baseados nas equações de HF que também incorporam correlação eletrônica, pois estes geralmente são mais custosos computacionalmente. Com relação aos métodos semi-empíricos, a vantagem está no fato do hamiltoniano do DFT ser bem definido e suas características não serem obscurecidas por freqüentes e injustificáveis aproximações no procedimento computacional [98].

Todos os cálculos de DFT foram realizados com o programa ADF, adquirido da *Scientific Computing & Modelling* (SCM) [99]. Este programa é especialmente próprio para cálculos de *Core-Electron Binding Energy* (CEBE), pois constrói as moléculas a partir de fragmentos (veja Seção 2.4) o que facilita a localização dos *core-holes*.

2.3 Funções de Base

Neste trabalho utilizou-se dois tipos de funções de base, as *Gaussian-type Orbital* (GTO) para os cálculos HF e as *Slater-type Orbital* (STO) para os cálculos de DFT, sendo a principal diferença entre elas o termo exponencial que depende de $-r^2$ nas GTOs (Equação 2.26) e de $-r$ nas STOs (Equação 2.27). Estas funções são justamente as ϕ_ν utilizadas na Equação 2.7.

O termo e^{-r^2} trás para as GTOs a possibilidade da separação das variáveis espaciais⁷ e a possibilidade de se representar o produto de duas gaussianas como uma terceira função.⁸ Estas duas propriedades possibilitam que se implementem soluções analíticas nas diversas etapas do cálculo HF. Já o termo e^{-r} atribui às STOs um comportamento correto tanto para a região próxima ao núcleo como para o decaimento a longas distâncias. Por esta característica, um número aproximadamente três vezes menor de STOs é necessário para a mesma qualidade dos cálculos realizados com as GTOs [52].

2.3.1 Funções do tipo GTO

As funções de base do tipo GTO são funções gaussianas (GF) como a apresentada na Equação 2.26 e o número de gaussianas utilizadas varia conforme a precisão que se deseja descrever o sistema. Os índices i, j e k são inteiros. Neste trabalho utilizou-se as funções de base do tipo Pople 3-21G [100–102] e 6-31G(d) [103,104] nos cálculos HF.

$$\phi^{GF}(\alpha, r) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.26)$$

2.3.2 Funções do tipo STO

Funções de base do tipo STO são funções de Slater (SF) cuja parte radial é apresentada na Equação 2.27 e, mais uma vez, o número de funções varia conforme o grau de precisão que se deseja descrever o sistema.

$$\phi^{SF}(\zeta, r) = Nx^i y^j z^k r^{(n-l-1)} e^{-\zeta r} \quad (2.27)$$

Cinco bases do tipo STO foram usadas neste trabalho Dupla- ζ Polarizada (DZP) [105,106], Tripla- ζ Polarizada (TZP) [105,106], Tripla- ζ Duplamente Polarizada (TZ2P) [105,106], *Even-Tempered* Quádrupla- ζ Polarizada na Valência (ET-pVQZ) [107] e Quádrupla- ζ Quadruplamente Polarizada (QZ4P) [106]. As bases DZP, TZP, TZ2P e ET-pVQZ são dupla- ζ no *core* e a QZ4P é tripla- ζ no *core*. Na região da valência a DZP é dupla- ζ , as TZP e TZ2P são tripla- ζ e as ET-pVQZ e QZ4P são quádrupla- ζ .⁹

⁷Nota: $e^{-\alpha r^2} = e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} = e^{-\alpha x^2} \cdot e^{-\alpha y^2} \cdot e^{-\alpha z^2}$

⁸Nota: $e^{-\alpha_1 x^2} \cdot e^{-\alpha_2 x^2} = e^{-(\alpha_1+\alpha_2)x^2} = e^{-\beta x^2}$

⁹Os termos dupla- ζ , tripla- ζ e quádrupla- ζ dizem que cada orbital atômico é representado por duas, três ou quatro SFs respectivamente. Por exemplo, a base TZP para o C tem duas SFs para o orbital 1s (dupla- ζ no *core*) + três SFs para o orbital 2s (tripla- ζ na valência) = 5 funções s apresentadas na Tabela 2.3. Completando a valência há três SFs para cada orbital 2p e a polarização é descrita por uma SFs para cada orbital do tipo d.

Tabela 2.3: Comparação do tamanho das funções de base STOs utilizadas neste trabalho [107]. *Core* do iodo relativístico (12s 9p 6d).

Funções	STOs por orbital	Número total
Elementos do C ao F		
DZP	4s 2p 1d	$4 + 6 + 5 = 15$
TZP	5s 3p 1d	$5 + 9 + 5 = 19$
TZ2P	5s 3p 1d 1f	$5 + 9 + 5 + 7 = 26$
ET-pVQZ	6s 4p 2d 1f	$6 + 12 + 10 + 7 = 35$
QZ4P (C)	7s 4p 2d 2f	$7 + 12 + 10 + 14 = 43$
QZ4P (N ao F)	8s 4p 2d 2f	$8 + 12 + 10 + 14 = 44$
Elementos do Si ao Ar		
DZP	6s 4p 1d	$6 + 12 + 5 = 23$
TZP	7s 5p 1d	$7 + 15 + 5 = 27$
TZ2P	7s 5p 1d 1f	$7 + 15 + 5 + 7 = 34$
ET-pVQZ	8s 6p 2d 1f	$8 + 18 + 10 + 7 = 43$
QZ4P (Si e P)	10s 7p 3d 2f	$10 + 21 + 15 + 14 = 60$
QZ4P (S ao Ar)	11s 7p 3d 2f	$11 + 21 + 15 + 14 = 61$
Elemento Br		
DZP	7s 6p 3d	$7 + 18 + 15 = 40$
TZP	8s 7p 4d	$8 + 21 + 20 = 49$
TZ2P	9s 7p 4d 1f	$9 + 21 + 20 + 7 = 57$
ET-pVQZ	11s 9p 5d 1f	$11 + 27 + 25 + 7 = 70$
QZ4P	14s 11p 6d 3f	$14 + 33 + 30 + 21 = 98$
Elemento I com <i>frozen core</i>		
TZP (só valência)	7s 6p 4d	$7 + 18 + 20 = 45$

Especialmente para os átomos de iodo, utilizou-se a base TZP *frozen core*, assim todos os orbitais entre o 1s e o 4p são congelados e seus elétrons não são explicitamente considerados. Esta base usa uma função de ortogonalização, resultado de cálculos atômicos de alta precisão, por orbital congelado na região do *core*. Na região da valência estas bases são idênticas as bases onde todos os elétrons são considerados [106].

Para os cálculos relativísticos com a base QZ4P ou com o elemento iodo, há necessidade de funções extras no *core*; pois, especialmente os elétrons de valência do tipo “s” não têm um comportamento de orbitais do tipo Slater próximos ao núcleo, mas mais parecido com orbitais do tipo Dirac.¹⁰ Para os elementos mais leves compreendidos entre o H e o Kr os expoentes otimizados não relativisticamente [105] são usados nas bases DZP, TZP e TZ2P; pois, estas bases já são suficientemente flexíveis para representar os orbitais relativísticos da aproximação *Zeroth-order Regular Approximated* (ZORA) [109,110] de forma razoavelmente precisa [106]. A Tabela 2.3 apresenta a comparação do tamanho das funções de base utilizadas neste trabalho.

¹⁰Nota: $r^{\eta-1}e^{-\zeta r}$, onde η é necessariamente um inteiro para Slater (Equação 2.27), mas não para Dirac [108].

2.4 Cálculo de CEBE com o ADF

Como apresentado na Seção 1.2.3, neste trabalho utilizou-se o método da diferença de energia total para os cálculos de CEBE. O programa ADF, por utilizar a aproximação por fragmentos [52], não calcula diretamente energia total do sistema, não sendo possível assim avaliar o CEBE pela Equação 2.28.

$$\text{CEBE} = E_{\text{ionizada}} - E_{\text{neutra}} \quad (2.28)$$

Para o ADF uma molécula é representada pelo somatório de seus fragmentos, cujos fragmentos mais simples são os átomos. A diferença entre as energias dos fragmentos isolados e a energia da molécula completa é dita energia de ligação. Por exemplo, para a molécula de água tem-se

$$\Delta E = E_{\text{H}_2\text{O}} - 2E_{\text{H}} - E_{\text{O}}, \quad (2.29)$$

onde ΔE é a energia de ligação da molécula de água, E_{H} é a energia do fragmento H isolado, E_{O} é a energia do fragmento O isolado e $E_{\text{H}_2\text{O}}$ é a energia resultante da interação entre os dois fragmentos H e o fragmento O. Da mesma forma, pode-se escrever uma equação de energia de ligação para uma molécula de água que teve um elétron retirado do orbital 1s do oxigênio (representado aqui por um *).

$$\Delta E^* = E_{\text{H}_2\text{O}^*} - 2E_{\text{H}} - E_{\text{O}^*} \quad (2.30)$$

Subtraindo-se as Equações 2.30 e 2.29 tem-se

$$\Delta E^* - \Delta E = E_{\text{H}_2\text{O}^*} - 2E_{\text{H}} - E_{\text{O}^*} - E_{\text{H}_2\text{O}} + 2E_{\text{H}} + E_{\text{O}}. \quad (2.31)$$

Por serem o ponto de referência dos cálculos [52], a energia dos fragmentos atômicos é zero, assim E_{H} e E_{O} somem da expressão. Reescrevendo-se a Equação acima tem-se

$$\Delta E^* - \Delta E = \underbrace{E_{\text{H}_2\text{O}^*} - E_{\text{H}_2\text{O}}}_{\text{CEBE}} - E_{\text{O}^*}, \quad (2.32)$$

onde podemos observar a relação com a Equação 2.28.

Desta forma, como os valores ΔE^* , ΔE e E_{O^*} são obtidos diretamente dos cálculos com o ADF o valor do CEBE pode ser facilmente obtido a partir da Equação 2.33.

$$\text{CEBE} = \Delta E^* - \Delta E + E_{\text{O}^*} \quad (2.33)$$

Computou-se todos os cálculos somente na geometria teórica¹¹ de equilíbrio do estado fundamental da molécula neutra. Também assumiu-se que o *core-hole* é localizado sobre o átomo, mesmo em sistemas

¹¹Exceto na Tabela 3.1 do Capítulo 3.

moleculares, e que este é distribuído igualmente sobre os três orbitais “p”, conhecida com ocupação esférica [111]. Em outras palavras, cada orbital $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ tem 1/3 do *core-hole*.

A notação propriedade//geometria será utilizada para descrição dos cálculos de CEBE, assim estes serão apresentados como ΔE_{KS} (correção relativística- $V_{xc}+E_{xc}$)/base//geometria. O termo ΔE_{KS} indica que se trata de um cálculo baseado na diferença de energia total KS (Seção 1.2.3). A correção relativística pode ser a empírica C_{rel} [112,113] ou o cálculo relativístico ZORA. Os termos V_{xc} e E_{xc} são os potenciais e funcionais de densidade (Seção 2.2.3). Somente o $V_{xc} = \text{SAOP}$ será apresentado explicitamente, quando não representado assume-se que o potencial é derivado do funcional como descrito pela Equação 2.25. O termo base indica a função de base (Seção 2.3) do tipo STO utilizado no cálculo. Finalmente o termo geometria indica a geometria molecular utilizada, geralmente HF. A não apresentação do termo “//geometria” indica que esta foi obtida com a mesma metodologia da propriedade, ou seja, por DFT.

2.5 Desvios Médios Absolutos (AAD)

O critério escolhido para se avaliar a qualidade dos valores de CEBE calculados teoricamente foi o desvios médios absolutos (*Average Absolute Deviation*, AAD) dado pela Equação 2.34

$$AAD = \sum_{i=1}^n \frac{|\text{CEBE}_{\text{teórico}}^i - \text{CEBE}_{\text{experimental}}^i|}{n}, \quad (2.34)$$

onde n é o número de amostras estudadas. Esta metodologia é extremamente funcional por ser simples e descrever a diferença média entre os valores teóricos e os experimentais sem que os erros positivos e negativos se anulem.

2.6 Regressões Lineares

Para os cálculos de regressão linear utilizou-se um programa [114,115] que prove regressão por mínimos quadrados com erros nos dois eixos [116]. Os cálculos dos CEBEs através da Equação 2.33 foram realizados com o auxílio de programas em *Practical Extraction and Report Language* (PERL) [117] de forma a evitar erros manuais e utilizando-se todas as decimais fornecidas pelo ADF. Para as regressões lineares estes valores foram cortados na terceira casa decimal, assim todos os dados teóricos têm erro de 0,0005 eV. De forma a facilitar a comparação com os valores experimentais, nas tabelas deste trabalho os CEBEs são apresentados com duas casas decimais. Para os valores experimentais o erro é declarado quando do uso.

Capítulo 3

Correlação entre ΔCEBE e as Constantes σ de Hammett

3.1 Introdução

3.1.1 Equação de Hammett

Ainda que muitas vezes apenas qualitativamente, os efeitos indutivo e mesomérico são grandemente utilizados no entendimento dos mecanismos de reações orgânicas. A forma de avaliar estes efeitos quantitativamente é através da equação de Hammett [118]. O efeito polar de substituintes nas posições *para* ou *meta* para a acidez do ácido benzóico em termos de pK_a é a idéia básica do trabalho de Hammett e a medida quantitativa deste efeito é dada pela diferença entre o pK_a do ácido benzóico substituído e o $(pK_a)_0$ do ácido benzóico, ambos medidos nas mesmas condições.¹ Desta forma, a constante $\sigma(S)$ de Hammett para um determinado substituinte S é dada pela Equação 3.1.

$$\sigma(S) = \log K - \log K_0 = -pK_a + (pK_a)_0 \quad (3.1)$$

Pela análise da equação acima percebe-se que substituintes eletroretiradores diminuem o pK_a , por estabilizarem o íon carboxilato, e assim têm valores positivos de σ , os eletrodoadores conseqüentemente têm valores negativos de σ . Como as constantes de equilíbrio são afetadas pela temperatura e pelo solvente, definiu-se como padrão as medidas a 25 °C e em solução aquosa. Neste trabalho, utiliza-se três grupos de dados experimentais:

- Constantes de Hammett na posição *meta* (σ_m) e *para* (σ_p) determinadas em solução aquosa a 25 °C e recomendadas pela união internacional de química pura e aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) [119];

¹A carboxila do ácido benzóico é, a princípio, apenas a forma de observação da influência do substituinte.

- σ_m e σ_p determinadas também a 25 °C em uma mistura 1:1 em volume de etanol-água e recomendadas pela IUPAC [120];
- Constantes de Hammett na posição *orto* (σ_o), σ_m e σ_p obtidas de outras fontes [121–123].

Não só pela hidrólise do ácido benzóico se pode obter valores de σ ; pois, a princípio as constantes de Hammett são independentes da forma de obtenção [121] (são características do *S*); entretanto, isso nem sempre é observado [124]. Para determinar-se σ em outros meios, reescreve-se a Equação 3.1 como apresentada abaixo

$$\log(K/K_0) = \rho\sigma, \quad (3.2)$$

sendo ρ a constante da reação, a qual é a medida da sensibilidade da constante de velocidade de reação ou equilíbrio químico ao efeito da temperatura, solvente e tipo de reação. Por definição ρ vale 1,000 para a ionização do ácido benzóico em água a 25 °C.

Analizando-se a Equação 3.2 percebe-se que, para o caso de equilíbrio químico à temperatura constante, o lado esquerdo é linearmente proporcional à diferença da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta\Delta G$), o que pode explicar o sucesso destas constantes para a determinação de reatividade química. Este tipo de relação é conhecida como relação linear com a energia livre (*Linear Free Energy Relationships*, LFER) [124].

3.1.2 Correlação entre ΔCEBE e σ de Hammett

Pelo apresentado acima, percebe-se que a obtenção de valores de σ é um processo trabalhoso; pois, envolve a medida da constante de equilíbrio de diversas reações em condições bem determinadas. Muitas propriedades apresentam correlações com as constantes σ de Hammett como a energia de interação de substituinte [125], o índice de eletrofilicidade eletrônica [126], a energia de dissociação de ligação homolítica [127], o momento espacial [128], as medidas de auto-similaridade molecular quântica [129] e os índices topológicos [130], mas nenhuma delas tão bem quanto os deslocamentos de energia de ligação de camada interna (*Core-Electron Binding Energy shifts*, ΔCEBE).

Lindberg e seus colaboradores demonstraram [131] que os ΔCEBE experimentais das posições 3 e 4 (Figura 3.1) são linearmente correlacionados respectivamente com as constantes σ_m e σ_p de Hammett em benzenos substituídos.

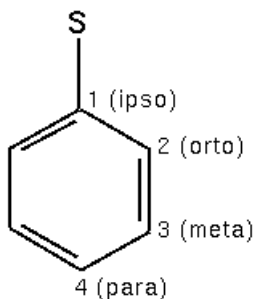


Figura 3.1: Esqueleto base para os derivados do benzeno.

Esta relação é expressa por

$$\Delta\text{CEBE} = \kappa\sigma, \quad (3.3)$$

sendo ΔCEBE descrito pela Equação 3.4 e κ pela Equação 3.5.

$$\Delta\text{CEBE} = \text{CEBE}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}} - \text{CEBE}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{H}} \quad (3.4)$$

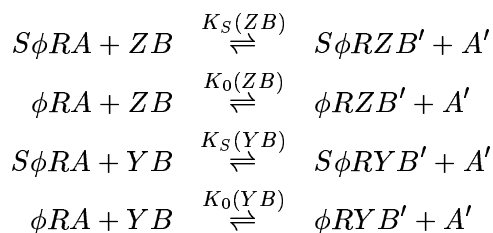
$$\kappa = 2,3kT(\rho - \rho^*), \quad (3.5)$$

sendo κ uma função do tipo de reação, k a constante de Boltzmann, T a temperatura e ρ^* a constante da reação com o *core-hole*.

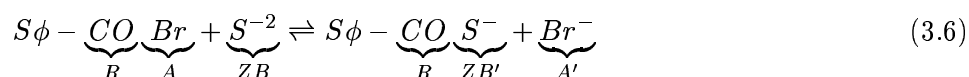
A dedução da Equação 3.3 pode ser dividida em duas etapas: i) determinação de uma equação de Hammett com base na entalpia de reação; ii) transformação da entalpia de reação em ΔCEBE .

Equação de Hammett com base na entalpia de reação

Como a Equação de Hammett é baseada em constantes de equilíbrio, pode-se propor quatro reações químicas como as apresentadas abaixo.



Um exemplo de reação pode ser visto na Equação 3.6.²



Os elementos dos processos acima são:

- $S\phi$ é o esqueleto base com o substituinte (por exemplo anel fenílico com o substituinte S);
- RA é a cadeia com o centro reativo (a cadeia de COBr);
- Y e Z são os átomos principais (qualquer átomo exceto H e He);
- A , B , A' e B' são escolhidos arbitrariamente.

As Equações 3.2 de Hammett para os processos acima são:

$$\log[K_S(ZB)/K_0(ZB)] = \rho_{ZB} \cdot \sigma_S \quad (3.7)$$

²Observe que o S do termo $S\phi$ representa o substituinte e que o S^{-2} representa o elemento enxofre com a carga -2.

$$\log[K_S(YB)/K_0(YB)] = \rho_{YB} \cdot \sigma_S \quad (3.8)$$

Considerando-se constante o termo entrópico de forma análoga a feita por Martin e Shirley,³ a constante de equilíbrio químico fica correlacionada com a entalpia de reação segundo a Equação 3.9.

$$K \approx C \cdot \exp(\Delta H/kT) \quad (3.9)$$

A Equação 3.9 foi mantida com a notação do trabalho original de Lindberg [131]; entretanto, cabe ressaltar que ΔH é em verdade igual a $-\Delta H_R^\ominus/N_A$, onde N_A é o número de Avogadro.

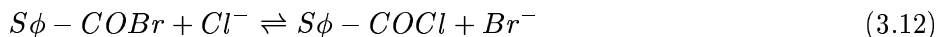
Utilizando-se o conceito da Equação 3.9 e as propriedades dos logaritmos para troca de base, pode-se transformar as Equações 3.7 e 3.8 nas Equações 3.10 e 3.11, as quais estão em termos da entalpia de reação.

$$\Delta\Delta H_{S0}^{ZB} \approx 2, 3kT \cdot \rho_{ZB} \cdot \sigma_S \quad (3.10)$$

$$\Delta\Delta H_{S0}^{YB} \approx 2, 3kT \cdot \rho_{YB} \cdot \sigma_S \quad (3.11)$$

Transformação da entalpia de reação em ΔCEBE

Escolhendo-se Y como sendo o elemento $(Z+1)$ de Z , isto é, o átomo com carga nuclear uma unidade maior que Z , mas que mantém o mesmo número de elétrons de valência, e considerando-se a Equação 3.6, onde $ZB = S^{-2}$, YB tem de ser igual a Cl^- .



As Equações 3.6 e 3.12 representam então os processos químicos descritos respectivamente pelas Equações 3.10 e 3.11. Subtraindo-se 3.11 de 3.10 e trocando-se YB por $(Z+1)$ tem-se

$$\Delta H_S(ZB) - \Delta H_0(ZB) - \Delta H_S((Z+1)B^+) + \Delta H_0((Z+1)B^+) = 2, 3kT(\rho_{ZB} - \rho_{(Z+1)B^+})\sigma_S, \quad (3.13)$$

na qual o lado esquerdo é o modelo termodinâmico para *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA) [133,134] entre as moléculas substituídas e não substituídas quando a ionização do elétron interno é feita no átomo Z . A Figura 3.2 apresenta as curvas de potencial que ilustram esta relação entre ΔH e CEBE. Nas equações abaixo representa-se a energia de ligação de camada interna não pela notação CEBE, mas pela notação E_B a fim de se manter a coerência com a Figura 3.2, originalmente descrita na referência [131].

³Martin e Shirley obtiveram para a afinidade protônica uma relação direta entre o K e a energia de fotoelétron. Para tanto eles utilizaram a analogia entre o processo de ionização de camada interna ($A \rightarrow A^+ + e^-$) e o conceito de ácido-base de Lewis ($A + H^+ \rightarrow AH^+$). Desta analogia eles puderam deduzir duas reações de equilíbrio hipotéticas, sem um equivalente experimental, as quais produziram uma equação semelhante à 3.9 tendo a energia de fotoelétron no lugar de ΔH [132].

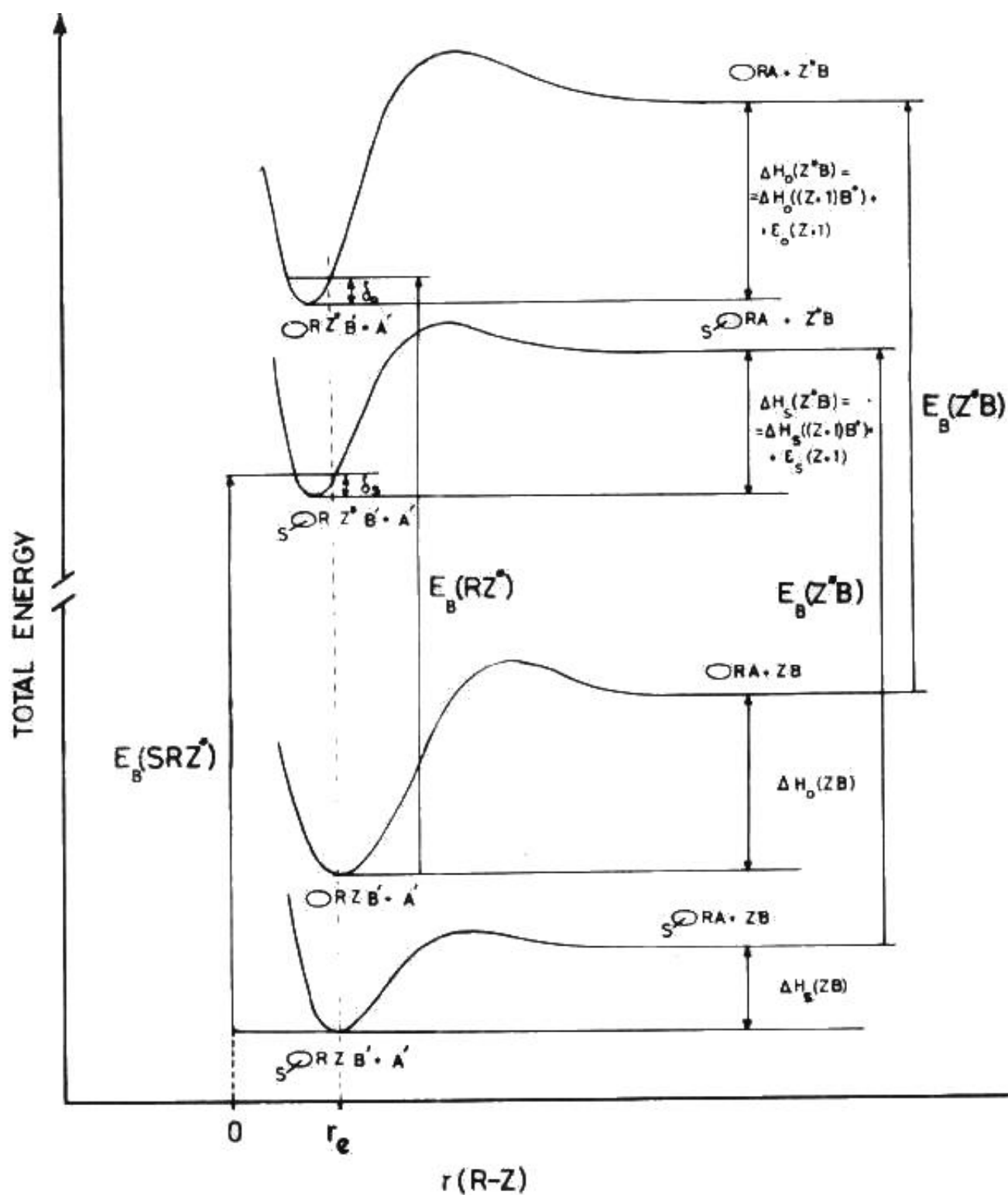


Figura 3.2: Curvas de potencial ilustrando a relação entre ΔH e CEBS [131].

As energias de ionização para o átomo Z podem ser expressas pelas equações

$$E_B(Z^*B) = E_B(SRZ^*) + \Delta H_S(Z^*B) - \delta_S - \Delta H_S(ZB) \quad (3.14)$$

e

$$E_B(Z^*B) = E_B(RZ^*) + \Delta H_0(Z^*B) - \delta_0 - \Delta H_0(ZB), \quad (3.15)$$

onde Z^* denota a localização do *core-hole* no átomo Z . O deslocamento na energia de ligação de camada interna [$\Delta E_B(SZ^*) = E_B(SRZ^*) - E_B(RZ^*)$] provocado pela presença do substituinte S é justamente a diferença entre as Equações 3.14 e 3.15. Após rearranjadas e introduzindo-se a aproximação⁴ $(Z + 1)$ tem-se

$$\Delta E_B(SZ^*) = \Delta H_S(ZB) - \Delta H_0(ZB) - \Delta H_S((Z + 1)B^+) + \Delta H_0((Z + 1)B^+) + \Delta\delta - \Delta\epsilon, \quad (3.16)$$

sendo $\Delta\delta = \delta_S - \delta_0$ e $\Delta\epsilon = \epsilon_S(Z + 1) - \epsilon_0(Z + 1)$.

O valor δ , que representa a diferença entre a transição vertical e a adiabática (veja Figura 3.2), é da ordem de 0,2 eV para ionizações de camada interna. Como os valores de δ_S e δ_0 são da mesma magnitude, o valor $\Delta\delta$ é pelo menos uma ordem de grandeza inferior e assim pode ser desprezado.

O termo $\epsilon(Z + 1)$ ocorre, pois $\Delta H((Z + 1)B^+)$ não é exatamente igual à $\Delta H(Z^*B)$, entretanto este valor é tipicamente menor que 1 eV. Como os valores de $\epsilon_S(Z + 1)$ e $\epsilon_0(Z + 1)$ são muito próximos, a diferença $\Delta\epsilon$ é ainda menor e assim pode ser, a princípio, negligenciada.

Desta forma, reunindo-se as Equações 3.13 e 3.16 e negligenciando-se $\Delta\delta$ tem-se

$$\Delta E_B(SZ^*) = 2, 3kT(\rho_{ZB} - \rho_{(Z+1)B^+})\sigma_S + \Delta\epsilon, \quad (3.17)$$

para a qual, a princípio, $\rho_{(Z+1)B^+}$ pode ser obtido a partir de uma reação química como a apresentada na Equação 3.12. Segundo Lindberg e seus colaboradores [131], a introdução da aproximação $(Z + 1)$ não é fundamental e esta foi utilizada para que o processo de dedução fosse baseado em processos químicos mensuráveis. Fazendo-se $YB = Z^*B$ na Equação 3.11 apareceria o termo hipotético ρ_{Z^*B} o qual pode ser negligenciado devido ao curto tempo de vida da lacuna deixada pelo fotoelétron. Outra consequência de se fazer $YB = Z^*B$ é que o termo $\Delta\epsilon$ desaparece da Equação 3.17. Nestas condições a Equação 3.17 é idêntica a 3.3 o que demonstra a validade desta última.

3.2 Objetivos do Capítulo

O objetivo deste capítulo é investigar a Equação 3.3 através da correlação entre valores de Δ CEBE calculados teoricamente e as constantes σ de Hammett considerando-se aspectos como o efeito do solvente, os efeitos polares, os efeitos estéricos e os efeitos da geometria molecular. Para tanto, utilizando-se modelos

⁴De forma a manter-se a mesma notação da Equação 3.13.

monossubstituídos de benzenos na Seção 3.4 e de fenóis na Seção 3.5.

3.3 Métodos de Cálculo

3.3.1 Otimização geométrica

Todas as geometrias moleculares foram desenhadas com o auxílio do programa *MOLEcular DENSity* (MOLDEN) [135]. A análise conformacional foi realizada com o programa MacroModel 8.5 [136] usando o campo de força *Molecular Mechanics*, versão 2 (MM2) [137]. Todas as conformações obtidas para cada molécula foram otimizadas com o método HF/3-21G no *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* (GAMESS) [46] e a conformação mais estável foi então otimizada com a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) pelo esquema DFT(PW86x-PW91c)/TZP.

3.3.2 Cálculos dos CEBEs

Os CEBEs para os átomos de carbono e oxigênio foram calculadas usando-se DFT através do método de diferença de energia total ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} [41]. A notação ΔE_{KS} refere-se à diferença entre a energia total Kohn-Sham (KS) do cátion ionizado no orbital 1s e a molécula neutra, calculados com o DFT, usando uma base TZP. O funcional de troca utilizado foi o PW86x e o de correlação foi o PW91c. Correções relativísticas (C_{rel}) [112] foram obtidas a partir da Equação 3.18

$$C_{rel} = K \cdot I_{nr}^N, \quad (3.18)$$

sendo I_{nr}^N o CEBE não relativístico, em unidades de eV, $K = 2,198 \cdot 10^{-7}$ e $N = 2,178$. Em média estas correções foram de 0,05 eV para o carbono e de 0,20 eV para o oxigênio. Por esta técnica obtém-se desvios médios absolutos (*Average Absolute Deviation*, AAD), descritos pela Equação 2.34, entre os valores teóricos e experimentais de CEBE de 0,13 eV para benzenos substituídos [138,139] e menores que 0,16 eV para uma variedade de pequenas e médias moléculas [41]. As geometrias moleculares foram otimizadas nas mesmas condições de funcionais e base. O programa *Amsterdam Density Functional* (ADF) [52] foi utilizado para os cálculos de CEBE.

3.3.3 Separação dos efeitos indutivo e de ressonância

Além da correlação apresentada por Lindberg et al., também considera-se neste trabalho a separação dos efeitos polares nos termos indutivo (σ_I) e de ressonância (σ_R) como propostos por Taft [140]. Segundo Taft, as constantes σ_m e σ_p de Hammett também podem ser expressas como um somatório destes efeitos.

$$\sigma_m = \sigma_I + \sigma_R/3 \quad \text{ou} \quad \sigma_I = (3 \cdot \sigma_m - \sigma_p)/2 \quad (3.19)$$

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R \quad \text{ou} \quad \sigma_R = \sigma_p - \sigma_I \quad (3.20)$$

O efeito indutivo I de um substituinte origina-se da polarização dos elétrons na ligação simples (*Sigma*) que conecta o substituinte ao anel, sendo este efeito resultado da atração ou repulsão eletrônica por parte do substituinte em relação ao carbono sp^2 do anel benzênico. Como a sobreposição de orbitais em uma ligação simples é muito eficiente, esta ligação é forte. Isso faz com que os elétrons desta ligação e, conseqüentemente, o efeito indutivo sejam de baixa polarizabilidade. Assim, o efeito indutivo é essencialmente constante e pouco influenciado por outros substituintes no anel ou efeitos do solvente [141–144].

O efeito de ressonância R origina-se das interações entre os orbitais do substituinte, que estão no plano do anel, e os elétrons π do benzeno. Este efeito se dá nas posições alternadas descritas pelas formas de ressonância entre o substituinte e o anel. A sobreposição dos elétrons π é menos eficiente que a existente nos elétrons *Sigma*, conseqüentemente, o efeito de ressonância é altamente polarizável, e assim sensível a outros grupos no anel ou aos efeitos do solvente [145].

Pela Equação 3.3 pode-se considerar que os valores de ΔCEBE de C3 descrevem o comportamento de σ_m e os valores de ΔCEBE de C4 o comportamento de σ_p . Com estas considerações, escreveu-se duas equações análogas às Equações 3.19 e 3.20, as quais podem fornecer os efeitos indutivo e de ressonância presentes em ΔCEBE .

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C3}) &= \Delta\text{CEBE}(\text{I}) + \Delta\text{CEBE}(\text{R})/3 \quad \text{ou} \\ \Delta\text{CEBE}(\text{I}) &= (3 \cdot \Delta\text{CEBE}(\text{C3}) - \Delta\text{CEBE}(\text{C4}))/2\end{aligned}\tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C4}) &= \Delta\text{CEBE}(\text{I}) + \Delta\text{CEBE}(\text{R}) \quad \text{ou} \\ \Delta\text{CEBE}(\text{R}) &= \Delta\text{CEBE}(\text{C4}) - \Delta\text{CEBE}(\text{I})\end{aligned}\tag{3.22}$$

3.4 Derivados do Benzeno

Nesta seção utiliza-se os 55 derivados de benzeno monosubstituídos (Figura 3.1) apresentados na Tabela B.1 do Apêndice B para investigar a Equação 3.3 através da correlação entre valores de ΔCEBE calculados teoricamente com ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} e as constantes σ de Hammett, em especial as recomendadas pela IUPAC. Trata-se também dos efeitos do solvente, dos polares, dos estéricos e da geometria molecular.

3.4.1 CEBE para o orbital 1s do carbono

Para a avaliação do efeito da geometria molecular nos cálculos de CEBE, selecionou-se seis derivados da Tabela B.1 do Apêndice B com geometrias experimentais descritas na literatura para testar três diferentes geometrias:

- DFT(PW86x-PW91c)/TZP;
- HF/6-31G(d) [138];
- Experimentais [146–148].

A geometria experimental para o benzeno foi obtida da referência [146], a do derivado $S = \text{NH}_2$ na [147] e as dos derivados $S = \text{Me}$, NO_2 , F e Cl na [148]. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1, onde pode-se observar os AADs (Equação 2.34) de 0,13; 0,14 e 0,16, respectivamente para as geometrias DFT, HF e experimental.⁵ Os valores de AAD são equivalentes, uma vez que o erro experimental de CEBE é da ordem de 0,1 eV, e assim não é possível separar valores de AADs tão próximos.

Tabela 3.1: Avaliação da influência das geometrias DFT(PW86x-PW91c)/TZP, HF/6-31G(d) e experimentais no cálculo de CEBE de benzenos monosubstituídos.

			Geometria			CEBE
Nº	S		DFT	HF [138]	Exp. [146–148]	Observado [149]
1	H	C	290,48	290,44	290,44	290,41
2	Me	C1	290,51	290,42	290,49	290,90
		C2	290,20	290,10	290,19	290,20
		C3	290,31	290,20	290,31	290,40
		C4	290,23	290,13	290,24	290,10
		C4	290,23	290,13	290,24	290,10
3	NO ₂	C1	292,13	292,06	292,04	292,10
		C2	291,25	291,29	291,25	291,30
		C3	291,21	291,19	291,22	291,00
		C4	291,21	291,21	291,21	291,10
5	F	C1	292,79	292,75	292,80	292,90
		C2	290,78	290,63	290,73	290,70
		C3	290,83	290,69	290,76	290,90
		C4	290,64	290,49	290,56	290,40
6	Cl	C1	291,92	291,84	291,87	292,00
		C2	290,73	290,61	290,61	291,00
		C3	290,76	290,65	290,66	290,50
		C4	290,62	290,49	290,51	290,80
22	NH ₂	C1	291,49	291,38	291,37	291,29
		C2	289,95	289,99	289,97	289,95
		C3	290,14	290,17	290,17	290,25
		C4	289,74	289,83	289,85	289,85
AAD			0,13	0,14	0,16	

Apesar dos resultados não conclusivos, optou-se por otimizar as geometrias dos 55 derivados apresentados na Tabela B.1 do Apêndice B com DFT. Esta tabela apresenta os valores de CEBE para os carbonos

⁵Este resultado não significa que as geometrias DFT(PW86x-PW91c)/TZP são melhores que as experimentais, mas que as teóricas funcionam melhor com a metodologia para o cálculo de CEBE.

do anel, no qual os substituintes estão sempre ligados à C1 (posição *ipso*), sendo C2, C3 e C4 os carbonos *orto*, *meta* e *para*, respectivamente em relação ao substituinte *S* (Figura 3.1). Não há valores experimentais de CEBE disponíveis na literatura corrente para muitos dos compostos apresentados na tabela; contudo, baseado nos nossos resultados anteriores [41, 138, 139], estima-se um AAD menor que 0,16 eV para estes compostos.

3.4.2 Análises com os valores de σ determinados em água

As regressões de Lindberg

A Tabela 3.2 apresenta os valores de Δ CEBE, em unidades de eV, calculados segundo a Equação 3.4, os valores das constantes σ_m e σ_p baseadas na ionização do ácido benzóico substituído em água a 25 °C e seus respectivos erros experimentais [119]. Os valores de σ entre parênteses foram estimados através das regressões lineares expressas pelas Equações 3.26 e 3.27. Os valores de σ_o foram obtidos de diversas fontes [121, 122] e estes são menos exatos que os valores de σ_m e σ_p . Os compostos da tabela são organizados de forma decrescente em relação à Δ CEBE de C4 e esta variável foi escolhida; pois, a posição *para* é muito sensível à influência de substituintes.

A correlação linear do tipo Lindberg para a posição *orto* é apresentada na Equação 3.23

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C2}) &= 1,008(\pm 0,126) \cdot \sigma_o - 0,144(\pm 0,050) \\ (n &= 24; v = 0,055; \sqrt{v} = 0,234),\end{aligned}\tag{3.23}$$

sendo n o número de amostras e v é a medida da qualidade do ajuste. Para os casos especiais onde não há erro nos valores do eixo x e a incerteza nos valores do eixo y são iguais, v corresponde à estimativa da variância da amostra e a sua raiz quadrada então é o desvio padrão.⁶ O erro teórico em todos os casos é considerado 0,0005 eV, os experimentais são apresentados na Tabela 3.2. Para os casos não apresentados na tabela, utilizou-se a média aritmética no valor de 0,02.

As correlações para as posições *meta* e *para* são apresentadas respectivamente nas Equações 3.24 e 3.25.

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C3}) &= 1,363(\pm 0,098) \cdot \sigma_m - 0,228(\pm 0,031) \\ (n &= 29; v = 0,009; \sqrt{v} = 0,095; \text{Figura 3.3})\end{aligned}\tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C4}) &= 1,084(\pm 0,079) \cdot \sigma_p - 0,134(\pm 0,031) \\ (n &= 28; v = 0,026; \sqrt{v} = 0,162)\end{aligned}\tag{3.25}$$

⁶Estes valores são apresentados para que o leitor possa reproduzir essas regressões em pacotes que não avaliam o erro nos dois eixos, o que corresponde a maioria dos programas disponíveis.

Tabela 3.2: Δ CEBEs calculados (eV) e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o). Os valores de σ entre parênteses são estimados através das regressões lineares expressas pelas Equações 3.26 e 3.27.

Nº	<i>S</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>			<i>para</i>		
		Δ CEBE C1	Δ CEBE C2	σ_o [121, 122]	Δ CEBE C3	σ_m [119]	\pm	Δ CEBE C4	σ_p [119]	\pm
3	NO ₂	1,652	0,775	0,78	0,739	0,73	0,02	0,736	0,78	0,01
20	CN	1,446	0,668	1,06	0,629	0,62	0,02	0,573	0,67	0,02
14	CF ₃	0,925	0,564		0,505	0,44	0,03	0,495	(0,58)	
33	SO ₂ NH ₂	0,725	0,469		0,436	0,53	0,02	0,420	0,58	0,02
15	CHO	0,487	0,446	0,75	0,423	0,40		0,420	0,467	
32	SO ₂ Me	0,701	0,559		0,468	0,68	0,02	0,382	0,72	0,02
18	COOH	0,583	0,240	0,51	0,286	0,348		0,308	0,435	
16	COMe	0,288	0,241	0,07	0,229	0,37	0,02	0,221	0,49	0,02
5	F	2,318	0,300	0,25	0,351	0,34	0,01	0,163	0,05	0,01
17	CONH ₂	0,356	0,291	0,45	0,204	(0,32)		0,155	0,31	0,02
6	Cl	1,449	0,257	0,20	0,287	0,37	0,01	0,143	0,22	0,01
19	COOMe	0,376	0,059		0,128	0,33	0,02	0,140	0,45	0,02
7	Br	1,153	0,227	0,21	0,257	0,40	0,01	0,120	0,23	0,02
31	SOMe	0,274	0,272	1,04	0,233	(0,34)		0,117	0,53	0,02
34	I	0,756	0,159	0,21	0,196	0,35	0,02	0,066	0,23	0,04
25	PO(OMe) ₂	0,028	0,059		0,062	0,42	0,03	0,064	0,55	0,03
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00		0,000	0,00	
28	OPh	1,376	-0,030		0,055	0,26	0,02	-0,035	(0,09)	
29	SH	0,757	-0,048		0,027	0,25	0,02	-0,230	(-0,09)	
26	OH	1,645	-0,003	0,04	0,053	0,10	0,04	-0,239	-0,36	0,03
2	Me	0,031	-0,276	-0,17	-0,168	-0,06	0,01	-0,249	-0,16	0,01
11	CH=CH ₂	0,171	-0,255		-0,119	0,08	0,03	-0,259	-0,08	0,03
13	CH ₂ OH	0,013	-0,367	0,04	-0,230	0,07	0,02	-0,274	(-0,13)	
21	SiMe ₃	-0,846	-0,350		-0,267	(-0,03)		-0,274	(-0,13)	
8	Et	-0,106	-0,354	-0,17	-0,233	-0,06	0,02	-0,319	-0,15	0,02
9	Pr ⁱ	-0,218	-0,374	-0,23	-0,245	-0,08	0,02	-0,325	-0,15	0,02
10	Bu ^t	-0,269	-0,428	-0,52	-0,291	-0,07	0,02	-0,367	-0,163	
24	NHCOMe	1,167	-0,421		-0,167	0,17	0,02	-0,369	-0,06	0,02
12	ciclopropila	-0,018	-0,395	0,07	-0,258	-0,07	0,02	-0,425	-0,21	0,02
4	OMe	1,392	-0,341	-0,37	-0,147	0,11	0,01	-0,425	-0,29	0,02
30	SMe	0,467	-0,295	-0,52	-0,157	(0,05)		-0,427	0,01	0,02
27	OE _t	1,298	-0,431	-0,08	-0,217	0,10	0,02	-0,498	(-0,33)	
22	NH ₂	1,009	-0,522	-0,35	-0,338	0,00		-0,737	-0,62	0,02
23	NMe ₂	0,619	-0,609	-0,36	-0,398	(-0,12)		-0,745	-0,69	0,02

Observando-se os valores de v para as três equações acima percebe-se que a qualidade do ajuste para o modelo da Equação 3.24 é melhor que o da 3.25, que por sua vez é melhor que o da 3.23. A Figura 3.3 apresenta a correlação entre $\Delta\text{CEBE}(\text{C3})$ e σ_m descrito pela Equação 3.24, juntamente com a barra de erro experimental.

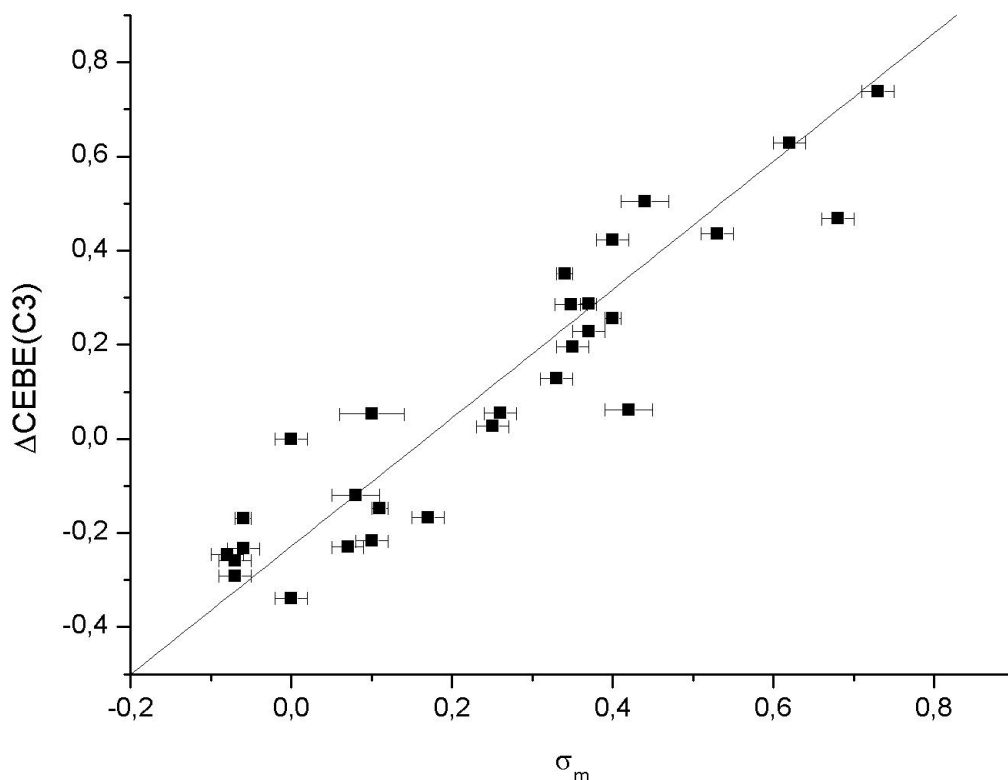


Figura 3.3: Gráfico de $\Delta\text{CEBE}(\text{C3})$ versus σ_m com a barra de erro experimental para derivados do benzeno (Equação 3.24).

Acredita-se que o pior ajuste obtido para o modelo da posição *orto* deve-se a pelo menos dois motivos:

1. Os desvios causados pelos efeitos estéricos [150–152] presentes na determinação experimental;
2. Os valores de σ_o foram obtidos em condições diferentes de temperatura, de solvente e de reação, desta forma, menos exatos que os valores de σ_m e σ_p .

Destes, a maior contribuição deve ser do item 1.

A presença do termo independente não existente no modelo de Lindberg é outro ponto de destaque. Este termo pode ser resultado de pelo menos dois processos:

1. A Equação 3.3 foi derivada após algumas aproximações como negligenciamento na mudança de entropia e na energia do ponto zero das moléculas substituídas e não substituídas [131];
2. O efeito dos solventes utilizados nas medidas experimentais.

Com base nestes pontos acredita-se que a obtenção das equações acima em vez da equação original de Lindberg pode ser justificada. A presença do termo independente é uma característica aproximadamente constante para todos os substituintes, o que provoca apenas um deslocamento entre as escalas das duas variáveis, independentemente disso, as correlações lineares são mantidas.

Para avaliar o efeito da água nos cálculos de ΔCEBE utilizou-se a metodologia *Conductor-like Screening Model* (COSMO) [153] como implementada no programa ADF [154]. Os valores de v para as regressões equivalentes às Equações 3.24 ($v = 0,009$) e 3.25 ($v = 0,026$) utilizando-se os valores de ΔCEBE de moléculas solvatadas foram, respectivamente, 0,057 e 0,190. Estes valores de v são bem maiores que os correspondentes sem o efeito do solvente. Acredita-se que esta piora na qualidade das correlações é resultado da inabilidade do COSMO de modelar a hidratação molecular de uma forma suficientemente precisa para o cálculo de CEBE, em especial a estrutura com o *core-hole*.

Analisando-se a Tabela 3.2 para a posição *meta*, observa-se que a concordância numérica entre ΔCEBE de C3 e σ_m é maior para substituintes fortemente eletroretiradores como NO_2 , CN, CHO e F, diminuindo à medida que o caráter eletrodoador do substituinte aumenta. Acredita-se que a natureza assimétrica da equação de Hammett [155] pode estar interferindo na relação de Lindberg, uma vez que os valores de σ_m para os eletrodoadores não é bem descrita. Observa-se que os valores de ΔCEBE de C3 e σ_m , de forma geral, descrevem a mesma ordem de ativação do anel benzênico frente a reações de substituição eletrofílica;⁷ entretanto, mesmo considerando-se os erros experimentais, os valores de σ_m para CF_3 ($0,44 \pm 0,03$), Br ($0,40 \pm 0,01$), $\text{PO}(\text{OMe})_2$ ($0,42 \pm 0,03$) e OH ($0,10 \pm 0,04$) estão deslocados em relação à ordem teórica dada por ΔCEBE de C3. Para os substituintes CF_3 e $\text{PO}(\text{OMe})_2$, o erro pode ser atribuído a desvios na correlação *meta-para* [156] ou ao grande volume no caso da fosfina [124]. A anormalidade no comportamento do substituinte OH pode ser devida ao fato que não só o COOH, mas também o OH liberam um próton na ionização do ácido benzoico [155].

Analisando-se a Tabela 3.2 para a posição *para*, percebe-se boa concordância numérica entre ΔCEBE de C4 e σ_p para os substituintes que são fortes aceptores de elétrons como NO_2 , CN e CHO, bem como, para substituintes fortemente doadores como NH_2 e NMe_2 . Exceto para os substituintes F e OH, todos os demais valores de ΔCEBE de C4 subestimam os valores de σ_p . Os valores de ΔCEBE de C4 e σ_p , de forma geral, descrevem a mesma ordem de ativação do anel benzênico frente a reações de substituição eletrofílica; entretanto, mesmo considerando-se os erros experimentais, os valores de σ_p para SO_2Me ($0,72 \pm 0,02$), F ($0,05 \pm 0,01$), COOMe ($0,45 \pm 0,02$), SOMe ($0,53 \pm 0,02$), $\text{PO}(\text{OMe})_2$ ($0,55 \pm 0,03$), OH ($-0,36 \pm 0,03$) e SMe ($0,01 \pm 0,02$) estão deslocados em relação à ordem teórica dada por ΔCEBE de C4. Como apresentado para o caso da posição *meta*, os erros nos substituintes F, COOMe e $\text{PO}(\text{OMe})_2$ devem ser resultantes do desvio da correlação apropriada entre σ_m e σ_p [156]. Substituintes como SO_2Me , COOMe , SOMe e $\text{PO}(\text{OMe})_2$ têm grande volume, o que também pode causar efeitos complexos para a determinação das constantes σ de Hammett [124]. O problema com o substituinte SMe pode ser devido ao limite de incerteza maior que o próprio valor de σ_p .

⁷Descrição do caráter doador ou retirador de elétrons do substituinte S.

Apesar de nas Equações 3.24 e 3.25 não se ter uma correspondência de 1:1 entre ΔCEBE e σ , acredita-se que as discussões nos parágrafos acima são válidas para se tentar determinar a razão dos desvios entre estas duas propriedades.

Nas Equações 3.24 e 3.25, ΔCEBE foi escolhido como a variável dependente e σ como a variável independente, isso porque o principal objetivo desta seção é investigar a Equação 3.3; entretanto, pode-se inverter as duas variáveis de forma a produzir equações como as apresentadas abaixo, as quais podem fazer a previsão de valores das constantes σ .

$$\sigma_m = 0,734(\pm 0,053) \cdot \Delta\text{CEBE}(\text{C3}) + 0,167(\pm 0,016) \quad (3.26)$$

$$(n = 29; v = 0,009; \sqrt{v} = 0,095)$$

$$\sigma_p = 0,922(\pm 0,068) \cdot \Delta\text{CEBE}(\text{C4}) + 0,124(\pm 0,026) \quad (3.27)$$

$$(n = 28; v = 0,026; \sqrt{v} = 0,162)$$

As Equações 3.26 e 3.27 são uma forma conveniente de estimar valores de constantes σ de Hammett para compostos em água a 25 °C através de valores de ΔCEBE de fácil obtenção pelo método da DFT. Esta foi a forma de obtenção dos valores de σ entre parênteses apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.4.

Efeitos indutivo e mesomérico

A Tabela 3.3 apresenta as constantes de ressonância calculadas pelas Equações 3.20 e 3.22, bem como, as constantes indutivas calculadas pelas Equações 3.19 e 3.21 para os compostos com valores de σ determinados em água. Também são apresentados na tabela os valores de $\sigma_{I,puro}$ obtidos para sistemas alifáticos⁸ a partir da literatura.⁹ Dois pontos indicam que a equação de Taft funciona corretamente para benzenos substituídos:

- Os substituintes retiradores de elétrons têm pequeno efeito de ressonância, tanto teórico como experimental, como descrito na literatura [142];
- Os valores do efeito indutivo são comparáveis aos valores de $\sigma_{I,puro}$.

As correlações entre os valores teórico e experimental para os efeitos polares são apresentadas nas Equações 3.28 e 3.29.

$$\sigma_R = 1,741(\pm 0,086) \cdot \Delta\text{CEBE}(\text{R}) + 0,127(\pm 0,019) \quad (3.28)$$

$$(n = 24; v = 0,004; \sqrt{v} = 0,067; \text{ Figura 3.4})$$

⁸Valores medidos em compostos não aromáticos (que não têm o anel benzênico); desta forma, não há influência do efeito de ressonância.

⁹Dos diversos valores apresentado na referência [122], foram utilizados os recomendados pelos autores (marcados com * na referência).

Tabela 3.3: Constantes de ressonância e indutiva para as moléculas com valores de σ determinados em água. Os valores de $\sigma_{I,puro}$ foram obtidos da literatura.

Nº	S	Ressonância		Indutiva		Indutiva Pura	
		$\Delta\text{CEBE(R)}$	σ_R	$\Delta\text{CEBE(I)}$	σ_I	$\sigma_{I,puro}$	Referências
3	NO ₂	-0,004	0,08	0,740	0,70	0,68	[125]
20	CN	-0,082	0,08	0,656	0,60	0,608	[145]
14	CF ₃	-0,015		0,510		0,38	[130]
33	SO ₂ NH ₂	-0,024	0,08	0,444	0,50		
15	CHO	-0,004	0,10	0,424	0,37	0,27	[122]
32	SO ₂ Me	-0,129	0,06	0,511	0,66	0,59	[122]
18	COOH	0,032	0,13	0,275	0,30	0,271	[145]
16	COMe	-0,010	0,18	0,232	0,31	0,29	[125]
5	F	-0,282	-0,44	0,445	0,48	0,46	[125]
17	CONH ₂	-0,073		0,228		0,28	[122]
6	Cl	-0,215	-0,22	0,359	0,44	0,435	[145]
19	COOMe	0,018	0,18	0,122	0,27	0,32	[122]
7	Br	-0,204	-0,26	0,325	0,48	0,45	[130]
31	SOMe	-0,173		0,290		0,49	[122]
34	I	-0,195	-0,18	0,261	0,41	0,39	[122]
25	PO(OMe) ₂	0,003	0,19	0,061	0,36	0,31	[122]
1	H	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00	
28	OPh	-0,137		0,101		0,40	[122]
29	SH	-0,387		0,156		0,26	[122]
26	OH	-0,440	-0,69	0,200	0,33	0,205	[145]
2	Me	-0,121	-0,15	-0,127	-0,01	-0,01	[125]
11	CH=CH ₂	-0,211	-0,24	-0,048	0,16	0,11	[122]
13	CH ₂ OH	-0,065		-0,208		0,11	[122]
21	SiMe ₃	-0,010		-0,263		-0,11	[122]
8	Et	-0,128	-0,14	-0,191	-0,02	-0,01	[130]
9	Pr ⁱ	-0,120	-0,10	-0,205	-0,04	-0,01	[122]
10	Bu ^t	-0,113	-0,14	-0,253	-0,02	-0,07	[122]
24	NHCOMe	-0,302	-0,34	-0,066	0,28	0,29	[122]
12	ciclopropila	-0,250	-0,21	-0,175	0,00		
4	OMe	-0,417	-0,60	-0,007	0,31	0,31	[125]
30	SMe	-0,404		-0,023		0,25	[122]
27	OEt	-0,420		-0,076		0,28	[122]
22	NH ₂	-0,598	-0,93	-0,139	0,31	0,096	[145]
23	NMe ₂	-0,520		-0,225		0,06	[122]

$$\sigma_I = 0,701(\pm 0,070) \cdot \Delta\text{CEBE}(I) + 0,187(\pm 0,023) \quad (3.29)$$

$$(n = 24; v = 0,009; \sqrt{v} = 0,097)$$

Analisando-se os valores de v observa-se que o efeito de ressonância tem uma melhor descrição que o efeito indutivo, sendo inclusive a Equação 3.28 a melhor correlação entre todos os modelos para benzenos monosubstituídos deste trabalho. Esta correlação é apresentada na Figura 3.4. Acredita-se que a melhor descrição do efeito ressonância deve ser resultado de suas características. Como apresentado na Seção 3.1, o efeito indutivo I de um substituinte origina-se da polarização dos elétrons na ligação simples que conecta o substituinte ao anel, enquanto o efeito de ressonância R envolve interações entre orbitais do substituinte, que estão no plano do anel, com os elétrons π do benzeno. Como as constantes σ e os ΔCEBE s foram obtidos a partir de um sistema aromático, a transmissão da característica de ressonância de S deve ser privilegiada.

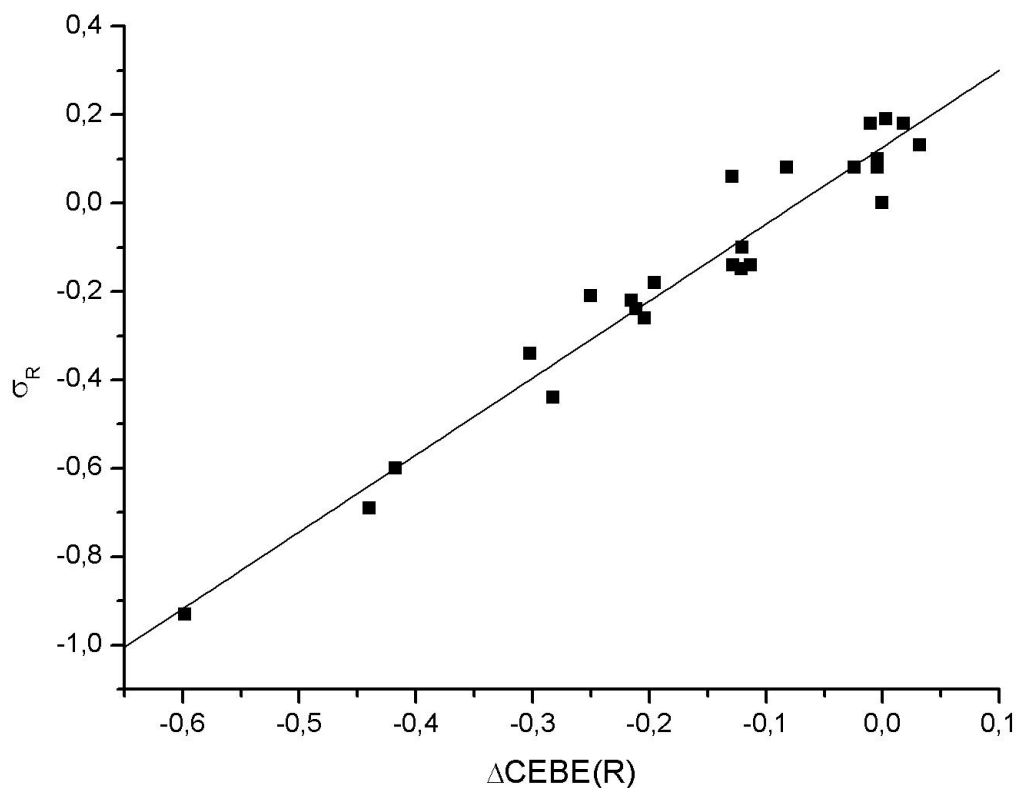


Figura 3.4: Gráfico de σ_R versus $\Delta\text{CEBE}(R)$ para derivados do benzeno (Equação 3.28).

3.4.3 Análises com os valores de σ determinados na mistura etanol-água

As regressões de Lindberg

A Tabela 3.4 apresenta os valores ΔCEBE , em unidades de eV, calculados segundo a Equação 3.4 e os valores de σ_m e σ_p baseados na ionização do ácido benzóico substituído em uma mistura 1:1 de etanol-água a 25 °C [120]. Os valores de σ entre parênteses foram estimados através das regressões lineares apresentadas nas Equações 3.26 e 3.27 e, desta forma, são projeções para medidas em água a 25 °C. Os valores de σ_o listados na tabela foram obtidos na literatura [122] e estes são menos exatos que os valores de σ_m e σ_p . Os compostos da tabela são organizados de forma decrescente em relação à ΔCEBE de C4.

As correlações lineares do tipo Lindberg para as posições¹⁰ *meta* e *para* são apresentadas, respectivamente, nas Equações 3.30 e 3.31.

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C3}) &= 1,402(\pm 0,217) \cdot \sigma_m - 0,264(\pm 0,070) \\ (n &= 25; v = 0,022; \sqrt{v} = 0,147)\end{aligned}\tag{3.30}$$

$$\begin{aligned}\Delta\text{CEBE}(\text{C4}) &= 1,170(\pm 0,166) \cdot \sigma_p - 0,286(\pm 0,057) \\ (n &= 28; v = 0,037; \sqrt{v} = 0,192)\end{aligned}\tag{3.31}$$

A comparação das Equações 3.30 e 3.31 com suas correspondentes em água, Equações 3.24 e 3.25, revela que as correlações em água são melhores que as obtidas em etanol-água. A baixa correlação dos modelos na mistura de etanol-água os inviabiliza para fins de predição como feito nas Equações 3.26 e 3.27.

Como os dados experimentais não apresentam os limites de incerteza [120], a análise quantitativa dos desvios é impossibilitada; entretanto, nos parágrafos abaixo procura-se fazer uma análise dos desvios observados entre os valores de ΔCEBE e as constantes σ de Hammett com base em três aspectos:

- O desvio de substituintes na correlação σ_m - σ_p para derivados fosfil e carbonil;
- O efeito de substituintes volumosos e polares;
- A necessidade da calibração de ρ para utilização da Equação 3.2 com um solvente diferente de água.

O desvio de substituintes na correlação σ_m - σ_p [156], bem com o efeito de substituintes volumosos e/ou polares [124] pode levar a erros na correlação de Hammett. Como a Tabela 3.4 apresenta um maior número de substituintes volumosos em comparação com a Tabela 3.2, pode-se esperar correlações piores entre ΔCEBE e σ de Hammett. Para a posição *meta* os maiores desvios são para os substituintes POPh₂ (0,52); POBu₂ (0,44); OCOMe (0,35) e OSO₂Ph (0,31), já para a posição *para* os maiores são POPh₂

¹⁰A maioria dos valores de σ_o foram utilizados na Equação 3.23.

Tabela 3.4: ΔCEBE calculado (eV) e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em uma mistura 1:1 de etanol-água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o). Os valores de σ entre parênteses foram estimados através das Equações 3.26 e 3.27, sendo projeções para medidas em água a 25 °C.

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>			<i>para</i>		
		ΔCEBE C1	ΔCEBE C2	σ_o [122]	ΔCEBE C3	σ_m [120]	(σ_m)	ΔCEBE C4	σ_p [120]	(σ_p)
54	SO ₂ F	1,438	0,967		0,845		(0,79)	0,790		(0,85)
53	SO ₂ CF ₃	1,196	0,866		0,740	0,80	(0,71)	0,691	0,96	(0,76)
55	SF ₅	1,358	0,751		0,676	0,61	(0,66)	0,666	0,69	(0,74)
14	CF ₃	0,925	0,564		0,505		(0,54)	0,495	0,53	(0,58)
52	SOCF ₃	0,742	0,591		0,511	0,67	(0,54)	0,442	0,73	(0,53)
48	OCF ₃	2,233	0,398		0,431	0,39	(0,48)	0,233	0,36	(0,34)
37	CH ₂ CN	0,610	0,259		0,269	0,15	(0,36)	0,222	0,17	(0,33)
31	SOMe	0,274	0,272	1,04	0,233	0,50	(0,34)	0,117	0,48	(0,23)
43	COOEt	0,294	-0,006		0,074	0,36	(0,22)	0,085	0,45	(0,20)
40	CH ₂ Cl	0,368	0,077		0,119	0,09	(0,25)	0,076	0,12	(0,19)
41	CH ₂ Br	0,394	0,052		0,108	0,11	(0,24)	0,049	0,12	(0,17)
51	SCF ₃	1,060	0,175		0,227	0,40	(0,33)	0,035	0,50	(0,16)
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00		0,000	0,00	
46	POBu ₂	-0,292	-0,202		-0,059	0,38	(0,12)	-0,016	0,52	(0,11)
44	NCS	1,820	0,104		0,240	0,48	(0,34)	-0,020	0,49	(0,10)
42	CH ₂ I	0,359	-0,027		0,052	0,07	(0,20)	-0,036	0,09	(0,09)
45	N ₃	1,482	0,055		0,194	0,29	(0,31)	-0,047	0,18	(0,08)
35	C≡CH	0,748	-0,012		0,070	0,20	(0,22)	-0,050	0,22	(0,08)
39	CH ₂ OCOMe	0,216	-0,184		-0,066		(0,12)	-0,113	0,05	(0,02)
47	POPh ₂	-0,325	-0,082	0,41	-0,080	0,44	(0,11)	-0,114	0,58	(0,02)
49	OCOMe	1,634	-0,121	-0,37	0,012	0,36	(0,17)	-0,124	0,28	(0,01)
50	OSO ₂ Ph	1,748	-0,024		0,049	0,36	(0,20)	-0,144	0,33	(-0,01)
26	OH	1,645	-0,003		0,053	0,05	(0,20)	-0,239	-0,35	(-0,10)
36	CH ₂ Ph	-0,100	-0,319	0,02	-0,215	-0,08	(0,01)	-0,261	-0,11	(-0,12)
21	SiMe ₃	-0,846	-0,350		-0,267	-0,132	(-0,03)	-0,274	0,00	(-0,13)
13	CH ₂ OH	0,013	-0,367	0,04	-0,230		(0,00)	-0,274	-0,01	(-0,13)
38	CH ₂ OMe	-0,041	-0,408		-0,266	0,02	(-0,03)	-0,304	0,03	(-0,16)
4	OMe	1,392	-0,341	-0,37	-0,147	0,086	(0,06)	-0,425	-0,31	(-0,27)
30	SMe	0,467	-0,295	-0,52	-0,157	0,13	(0,05)	-0,427	-0,01	(-0,27)
27	OEt	1,298	-0,431	-0,08	-0,217	0,059	(0,01)	-0,498	-0,211	(-0,33)

(0,69); POBu₂ (0,54); NCS (0,51) e OSO₂Ph (0,47). Apesar dos maiores desvios não serem exclusivos dos compostos mais volumosos, a contribuição destes é notável. A necessidade da calibração de ρ para utilização da Equação 3.2 leva a incertezas maiores nos valores de σ do que aquelas obtidas em água [120].

Efeitos indutivo e mesomérico

A Tabela 3.5 apresenta as constantes de ressonância calculadas pelas Equações 3.20 e 3.22, bem como, as constantes indutivas calculadas pelas Equações 3.19 e 3.21 para as moléculas com valores de σ na mistura de etanol-água. Também são apresentados na tabela os valores de $\sigma_{I,puro}$ obtidos na literatura [122].

As correlações entre os efeitos teórico e experimental para os efeitos polares são apresentadas nas Equações 3.32 e 3.33.

$$\begin{aligned}\sigma_R &= 1,055(\pm 0,181) \cdot \Delta\text{CEBE(R)} + 0,157(\pm 0,042) \\ (n &= 26; v = 0,020; \sqrt{v} = 0,143)\end{aligned}\tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}\sigma_I &= 0,650(\pm 0,103) \cdot \Delta\text{CEBE(I)} + 0,167(\pm 0,032) \\ (n &= 26; v = 0,019; \sqrt{v} = 0,138)\end{aligned}\tag{3.33}$$

Como as regressões em água e na mistura de etanol-água apresentam números de amostras semelhantes, pode-se compará-las qualitativamente. Em ambos os efeitos, a qualidade dos ajustes das equações na mistura de solventes é pior que as correspondentes equações em água. Outra característica é que a deteriorização é mais acentuada no efeito de ressonância do que no efeito indutivo. Como apresentado na Seção 3.3.3, o efeito do solvente é mais expressivo no termo de ressonância do que no termo indutivo, desta forma, a maior deteriorização do modelo de ressonância deve ser resultado do efeito do solvente conectado com a conjugação cruzada entre os substituintes e o grupo COOH do ácido benzóico [120] presentes na determinação experimental. Outros autores também tiveram dificuldades em modelar os valores de σ determinados na mistura de etanol-água [155].

3.4.4 Conclusões

As geometrias moleculares apresentaram pouca influência sobre os valores de CEBE para as seis moléculas testadas. Os valores de ΔCEBE calculados pelo método ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} e as constantes σ de Hammett obtidas em água apresentaram boas correlações indicando que a predição de valores de σ é um processo seguro. Até mesmo a correlação para a posição *orto* apresentou resultados razoáveis, mesmo não se considerando os efeitos estéricos presentes nas medidas experimentais. Todas as correlações com as constantes determinadas na mistura de etanol-água são piores que as correspondentes em água. O maior efeito do solvente sobre o termo mesomérico foi observado nos modelos. Os substituintes volumosos

Tabela 3.5: Constantes de ressonância e indutiva para as moléculas com valores de σ determinados em etanol-água. Os valores de $\sigma_{I,puro}$ foram obtidos da literatura.

Nº	S	Ressonância		Indutiva		Indutiva Pura	
		$\Delta\text{CEBE(R)}$	σ_R	$\Delta\text{CEBE(I)}$	σ_I	$\sigma_{I,puro}$	Referências
54	SO ₂ F	-0,082		0,873		0,66	[122]
53	SO ₂ CF ₃	-0,072	0,24	0,764	0,72	0,78	[122]
55	SF ₅	-0,014	0,12	0,680	0,57	0,57	[122]
14	CF ₃	-0,015		0,510		0,40	[122]
52	SOCF ₃	-0,103	0,09	0,545	0,64	0,64	[122]
48	OCF ₃	-0,297	-0,04	0,530	0,40	0,39	[122]
37	CH ₂ CN	-0,070	0,03	0,292	0,14	0,20	[122]
31	SOMe	-0,173	-0,03	0,290	0,51	0,49	[122]
43	COOEt	0,016	0,14	0,069	0,32	0,21	[122]
40	CH ₂ Cl	-0,065	0,04	0,141	0,08	0,17	[122]
41	CH ₂ Br	-0,088	0,02	0,138	0,10	0,12	[122]
51	SCF ₃	-0,287	0,15	0,323	0,35	0,42	[122]
1	H	0,000	0,00	0,000	0,00	0,00	
46	POBu ₂	0,064	0,21	-0,081	0,31		
44	NCS	-0,392	0,02	0,371	0,48	0,42	[122]
42	CH ₂ I	-0,132	0,03	0,096	0,06	0,17	[122]
45	N ₃	-0,363	-0,16	0,316	0,34	0,42	[122]
35	C≡CH	-0,180	0,03	0,130	0,19	0,29	[122]
39	CH ₂ OCOMe	-0,071		-0,042		0,15	[122]
47	POPh ₂	-0,050	0,21	-0,063	0,37	0,26	[122]
49	OCOMe	-0,206	-0,12	0,081	0,40	0,33	[122]
50	OSO ₂ Ph	-0,290	-0,04	0,146	0,38		
26	OH	-0,440	-0,60	0,200	0,25	0,29	[122]
36	CH ₂ Ph	-0,068	-0,04	-0,192	-0,06	-0,08	[122]
21	SiMe ₃	-0,010	0,20	-0,263	-0,20	-0,11	[122]
13	CH ₂ OH	-0,065		-0,208			
38	CH ₂ OMe	-0,057	0,02	-0,247	0,02		
4	OMe	-0,417	-0,59	-0,007	0,28	0,27	[122]
30	SMe	-0,404	-0,21	-0,023	0,20	0,25	[122]
27	OEt	-0,420	-0,40	-0,076	0,19	0,28	[122]

se mostraram problemáticos; entretanto, estas dificuldades não inviabilizaram as correlações.

3.5 Derivados do Fenol

Devido ao sucesso do grupo ao utilizar valores de CEBEs obtidos pelo método *Hydrogenic Atoms in Molecules* versão 3 (HAM/3) para análises de correlação entre a estrutura química e a atividade biológica (*Structure-Activity Relationships*, SAR) [37–39], decidiu-se adotar compostos fenólicos substituídos como modelos de anéis mais complexos. Desta forma, os objetivos desta seção são:

1. Investigar a influência de um segundo substituinte no anel benzênico nas correlações de Lindberg e Taft utilizando-se ΔCEBE calculados teoricamente e as constantes σ de Hammett em água recomendadas pela IUPAC [119];
2. Estender as correlações de Lindberg para o maior número possível de substituintes de forma a avaliar a influência da forma de obtenção dos dados experimentais na Equação 3.3. Para tanto são utilizadas constantes σ de diversas fontes [119–123].

Cabe distinguir aqui as duas notações utilizadas (Figura 3.5):

- As posições numeradas se referem a hidroxila fenólica, ou seja, se a substituição é no carbono 2, isso significa que o substituinte é vizinho à hidroxila. O mesmo raciocínio vale para as posições 3 e 4.
- Da mesma forma que na Seção 3.4, as posições *orto*, *meta* e *para* se referem ao substituinte (*S*) do anel, isso significa que a posição *orto* é vizinha ao substituinte *S*, valendo o mesmo raciocínio para as posições *meta* e *para*.

3.5.1 CEBE para os orbitais 1s do oxigênio e do carbono

As energias de camada interna para o oxigênio fenólico e para os seis carbonos do anel fenílico de 161 derivados foram calculadas pela metodologia ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} e são apresentadas na Tabela B.2 do Apêndice B. A hidroxila está sempre ligada ao carbono C1 e os substituintes *S* ligados aos carbonos de C2 à C6 (Figura 3.5). Novamente não há valores experimentais de CEBE disponíveis para muitos dos compostos apresentados na tabela; contudo, baseado nos nossos resultados anteriores [41, 138, 139], estima-se um AAD menor que 0,16 eV.

De forma semelhante à Seção 3.4, interessa-se aqui por valores de ΔCEBE para os carbonos do anel; entretanto, estes são calculados agora pela Equação 3.34.

$$\Delta\text{CEBE} = \text{CEBE}_{\text{HOC}_6\text{H}_4\text{S}} - \text{CEBE}_{\text{HOC}_6\text{H}_4\text{H}} \quad (3.34)$$

Na Seção 3.5.2 utiliza-se os valores de ΔCEBE para os carbonos de fenóis monosubstituídos nas correlações de Lindberg e Taft, totalizando 130 derivados. Na Seção 5.6 do Capítulo 5 serão utilizados os valores de ΔCEBE do oxigênio e dos carbonos de fenóis polisubstituídos para análises de SAR.

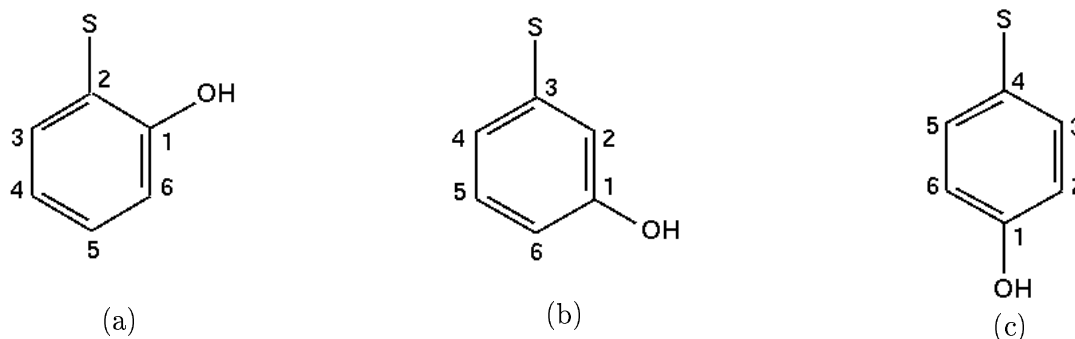


Figura 3.5: Estruturas e numeração dos fenóis monosubstituídos respectivamente para as posições 2 (Fig. a), 3 (Fig. b) e 4 (Fig. c), onde S representa o substituinte.

3.5.2 Efeito da hidroxila nas correlações de Lindberg e Taft

A avaliação do efeito da hidroxila fenólica na correlação de Lindberg é feita através da comparação dos resultados obtidos nesta e na Seção 3.4. Para tanto, utilizando-se os valores de CEBE da Tabela B.2 do Apêndice B, montou-se para cada família de fenol apresentada na Figura 3.5 uma tabela semelhante à Tabela 3.2. Moléculas com o substituinte S na posição 2, 3 e 4 são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas C.1, C.2 e C.3 do Apêndice C.

Cada uma das correlações apresentadas entre as Equações 3.35 e 3.49 tem uma regressão equivalente entre as Equações 3.23 à 3.29 da Seção 3.4. Como os valores experimentais são idênticos aos utilizados para os derivados de benzeno, as variações observadas só podem ser resultantes dos valores ΔCEBE modificados pela presença do grupo OH.

Substituição na posição 2 (Figura 3.5a)

Devido ao grupo OH, os carbonos das posições *orto* e *meta* dos fenóis substituídos nas posições 2 não são equivalentes, como pode ser observado na Figura 3.5a. Assim, existem duas possibilidades de ΔCEBE para serem correlacionados com as constantes σ de Hammett. Na Tabela C.1 são apresentados somente os valores de ΔCEBE que melhor correlacionaram com os valores de σ e estes são utilizados para os cálculos dos termos indutivo e mesomérico teóricos.¹¹ As correlações do tipo Lindberg e Taft para os derivados com substituição na posição 2 são apresentadas entre as Equações 3.35 e 3.39.

A correlação equivalente à Equação 3.35 ($v = 0,067$), só que utilizando os valores de $\Delta\text{CEBE}(\text{C3})$, apresentou um valor de $v = 0,068$, indicando que mesmo com a presença da hidroxila os ΔCEBE s dos carbonos C1 e C3 são equivalentes nesta família. Uma situação diversa foi observada para a correlação equivalente à Equação 3.36 ($v = 0,011$), só que utilizando-se os valores de $\Delta\text{CEBE}(\text{C6})$, onde $v = 0,023$. Este resultado indica que os carbonos C4 e C6 não são equivalentes. Esta diferença nas duas posições pode ser resultado da interação entre o substituinte S e a hidroxila, os quais são vizinhos, possibilitando

¹¹ Uma análise semelhante pode ser feita para os derivados substituídos em 3 como pode ser visto na Figura 3.5b, sendo os dados apresentados na Tabela C.2.

assim efeitos estéricos e eletrônicos mais intensos.

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C1) &= 1,027(\pm 0,147) \cdot \sigma_o - 0,114(\pm 0,057) \\ (n = 24; v = 0,067; \sqrt{v} = 0,259)\end{aligned}\tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C4) &= 1,267(\pm 0,103) \cdot \sigma_m - 0,220(\pm 0,032) \\ (n = 29; v = 0,011; \sqrt{v} = 0,105)\end{aligned}\tag{3.36}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C5) &= 1,008(\pm 0,114) \cdot \sigma_p - 0,117(\pm 0,042) \\ (n = 28; v = 0,054; \sqrt{v} = 0,232)\end{aligned}\tag{3.37}$$

$$\begin{aligned}\sigma_R &= 1,541(\pm 0,291) \cdot \Delta CEBE(R) + 0,068(\pm 0,057) \\ (n = 24; v = 0,039; \sqrt{v} = 0,197)\end{aligned}\tag{3.38}$$

$$\begin{aligned}\sigma_I &= 0,736(\pm 0,077) \cdot \Delta CEBE(I) + 0,197(\pm 0,023) \\ (n = 24; v = 0,010; \sqrt{v} = 0,101)\end{aligned}\tag{3.39}$$

Substituição na posição 3 (Figura 3.5b)

De forma semelhante aos fenóis substituídos na posição 2, os carbonos das posições *orto* e *meta* também não são equivalentes para os derivados da Figura 3.5b. A correlação equivalente à Equação 3.40 ($v = 0,062$), utilizando-se $\Delta CEBE(C2)$, apresentou um $v = 0,063$. Da mesma forma, a correlação equivalente à Equação 3.41 ($v = 0,010$), utilizando-se $\Delta CEBE(C1)$, apresentou um $v = 0,010$. Estes resultados indicam que os carbonos C2 e C4, bem como, os carbonos C4 e C6 são equivalentes entre si. As correlações do tipo Lindberg e Taft para os derivados com substituição na posição 3 são apresentadas entre as Equações 3.40 e 3.44.

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C4) &= 0,906(\pm 0,124) \cdot \sigma_o - 0,128(\pm 0,049) \\ (n = 24; v = 0,062; \sqrt{v} = 0,250)\end{aligned}\tag{3.40}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C5) &= 1,286(\pm 0,099) \cdot \sigma_m - 0,244(\pm 0,031) \\ (n = 29; v = 0,010; \sqrt{v} = 0,100)\end{aligned}\tag{3.41}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C6) &= 0,945(\pm 0,070) \cdot \sigma_p - 0,220(\pm 0,028) \\ (n &= 28; v = 0,027; \sqrt{v} = 0,164)\end{aligned}\tag{3.42}$$

$$\begin{aligned}\sigma_R &= 1,673(\pm 0,180) \cdot \Delta CEBE(R) + 0,296(\pm 0,055) \\ (n &= 24; v = 0,018; \sqrt{v} = 0,134)\end{aligned}\tag{3.43}$$

$$\begin{aligned}\sigma_I &= 0,747(\pm 0,062) \cdot \Delta CEBE(I) + 0,172(\pm 0,020) \\ (n &= 24; v = 0,007; \sqrt{v} = 0,083)\end{aligned}\tag{3.44}$$

Substituição na posição 4 (Figura 3.5c)

As correlações do tipo Lindberg e Taft para os derivados com substituição na posição 4 são apresentadas entre as Equações 3.45 e 3.49.

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C3) &= 1,061(\pm 0,156) \cdot \sigma_o - 0,165(\pm 0,060) \\ (n &= 24; v = 0,070; \sqrt{v} = 0,264)\end{aligned}\tag{3.45}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C2) &= 1,312(\pm 0,103) \cdot \sigma_m - 0,212(\pm 0,032) \\ (n &= 29; v = 0,010; \sqrt{v} = 0,102, \text{ Figura 3.6})\end{aligned}\tag{3.46}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C1) &= 1,142(\pm 0,078) \cdot \sigma_p - 0,120(\pm 0,031) \\ (n &= 28; v = 0,023; \sqrt{v} = 0,151)\end{aligned}\tag{3.47}$$

$$\begin{aligned}\sigma_R &= 1,569(\pm 0,081) \cdot \Delta CEBE(R) + 0,050(\pm 0,018) \\ (n &= 24; v = 0,005; \sqrt{v} = 0,070, \text{ Figura 3.7})\end{aligned}\tag{3.48}$$

$$\begin{aligned}\sigma_I &= 0,760(\pm 0,079) \cdot \Delta CEBE(I) + 0,177(\pm 0,024) \\ (n &= 24; v = 0,010; \sqrt{v} = 0,100)\end{aligned}\tag{3.49}$$

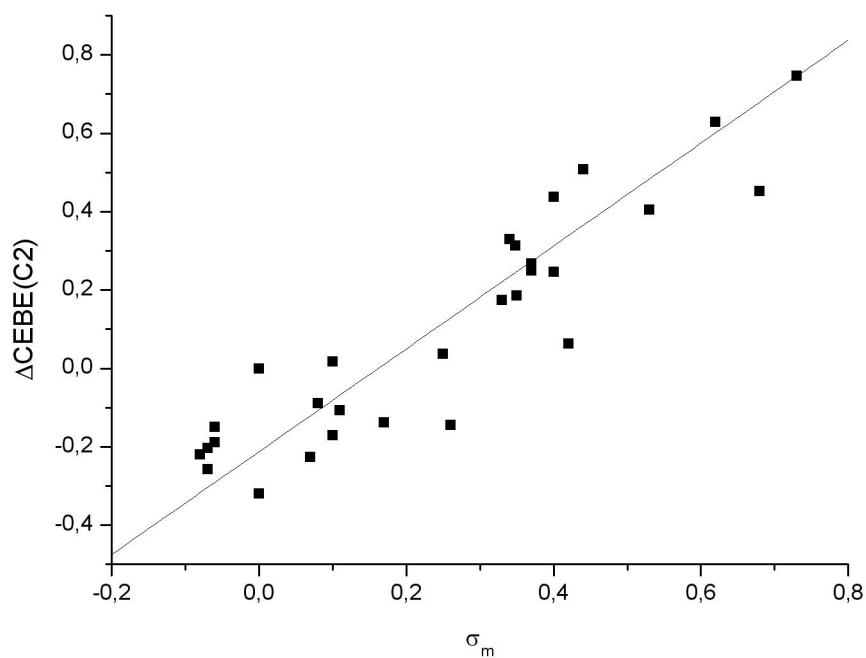


Figura 3.6: Gráfico de $\Delta\text{CEBE}(\text{C3})$ *versus* σ_m para derivados do fenol com S na posição 4 (Equação 3.46).

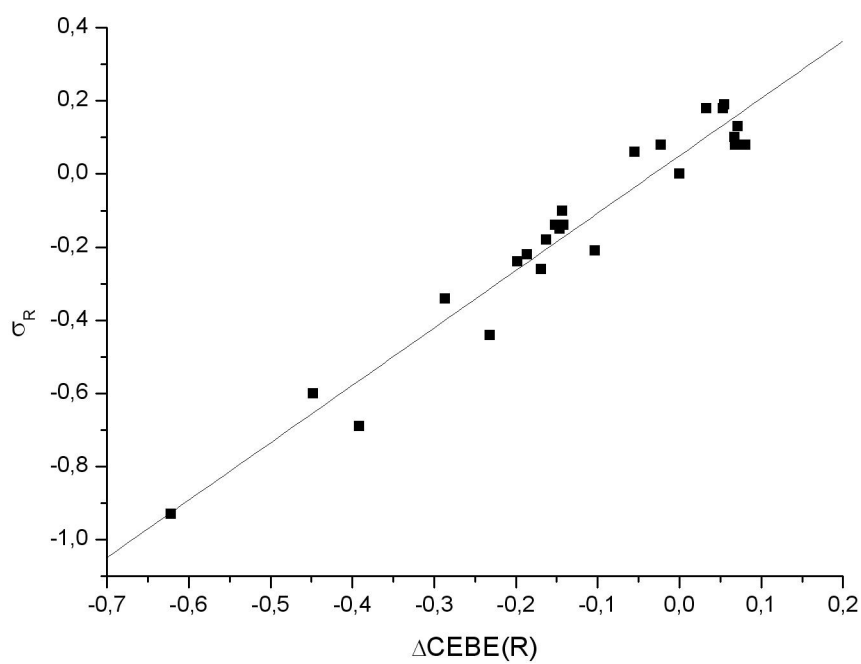


Figura 3.7: Gráfico de σ_R *versus* $\Delta\text{CEBE}(\text{R})$ para derivados do fenol com S na posição 4 (Equação 3.48).

Comparação das correlação dos fenóis e dos benzenos

A Tabela 3.6 apresenta o quadro de valores de v para descrição do efeito da hidroxila nas correlações de Lindberg e Taft. Variações a partir de 0,02 unidades são significativas.

Tabela 3.6: Quadro resumo dos valores de variância (v) para descrição do efeito da hidroxila fenólica nas correlações de Lindberg e Taft. Variações a partir de 0,02 unidades são significativas.

Efeito	Fenóis			Benzenos
	S em 2	S em 3	S em 4	Seção 3.4
<i>orto</i>	0,067	0,062	0,070	0,055
<i>meta</i>	0,011	0,010	0,010	0,009
<i>para</i>	0,054	0,027	0,023	0,026
ressonância	0,039	0,018	0,005	0,004
indutivo	0,010	0,007	0,010	0,009

Na análise para a posição *orto*, observa-se que a maior influência deve ser do efeito estérico [150–152] resultante da interação entre o grupo COOH e o substituinte S , na determinação experimental de σ_o , pois todos os valores de v na Tabela 3.6 para os derivados de fenóis são da ordem de 0,070. Contudo o efeito eletrônico do OH presente nos cálculos teóricos é significativo, pois o valor de v passa de 0,055 (benzenos) para 0,070. Este desvio deve ser resultado de efeitos eletrônicos, pois a princípio não há efeito estérico entre S e o OH para S em 4.

A análise para a posição *meta*, que a princípio não tem efeitos estéricos na determinação experimental, demonstra que o efeito da hidroxila é mais pronunciado para os fenóis com substituição na posição 2 (interação entre OH e S), mas mesmo assim esta influência é desprezível, pois o valor de v passa de 0,009 (benzenos) para 0,011 (S em 2), uma variação de somente 0,002 unidades.

Na análise da posição *para* observa-se novamente um desvio em relação aos derivados do benzeno somente na família de fenóis substituídos na posição 2. Isso demonstra que os efeitos estéricos presentes nos valores de ΔCEBE para os fenóis substituídos nesta posição são relevantes. Este comportamento pode ser observado nos valores de v que se mantêm em aproximadamente 0,025 para benzenos e S em 3 e em 4, mas vai para 0,054 para S em 2. A variação entre benzeno e S em 2 é de 0,028 unidades.

Uma forte influência da hidroxila foi observada para o termo de ressonância. Conforme a hidroxila e o substituinte S afastam-se no anel, o comportamento dos valores de ΔCEBE tende ao de um anel monosubstituído (sem interação estérica entre OH e S), pois o valor de v passa de 0,039 com S em 2 para 0,005 com S em 4, enquanto o valor para os benzenos é 0,004. A grande variação nos valores de v demonstra claramente a dependência deste fator com a presença de outros ligantes no anel, mais uma vez, em concordância com os dados da literatura apresentados na Seção 3.3.3. A variação de v entre o benzeno e S em 2 é de 0,035 unidades.

O efeito indutivo é pouco influenciado pela presença de outros substituintes no anel como apresentado na Seção 3.3.3, pois o valor de v em todos os casos é da ordem de 0,009 unidades.

Com as observações acima percebe-se que os efeitos estéricos de substituintes próximos em anéis benzênicos são relevantes, tanto na determinação experimental das constantes de Hammett como na determinação teórica dos valores de $\Delta CEBE$. Este efeito resulta na diminuição da correlação entre os valores teóricos e experimentais; entretanto, uma grande piora na correlação das variáveis só é observada para a família com substituição na posição 2, indicando que um segundo substituinte não inviabiliza as correlações nas demais posições.

3.5.3 Extensão da correlação de Lindberg para fenóis monosubstituídos

Nesta seção as correlações de Lindberg apresentadas na Seção 3.5.2 serão estendidas a todos os derivados de fenol monosubstituídos apresentados na Tabela B.2. Para as três famílias, os valores de σ_m e σ_p obtidos de diversas fontes [119–123] são comparados com os valores recomendados pela IUPAC [119] em água a 25 °C. Como apresentado na Seção 3.1.1, a princípio as constantes σ são independentes da forma de obtenção, sendo característica do substituinte S ; entretanto, isso nem sempre é observado. A influência do solvente observada na Seção 3.4 é outro indício de que esta investigação é necessária.

Substituição na posição 2 (Figura 3.5a)

As extensões das correlações do tipo Lindberg para os derivados com substituição na posição 2 são apresentadas nas Equações 3.50 e 3.51. Os dados são apresentados na Tabela C.4 do Apêndice C.

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C4) &= 1,209(\pm 0,090) \cdot \sigma_m - 0,220(\pm 0,026) \\ (n &= 41; v = 0,010; \sqrt{v} = 0,103)\end{aligned}\tag{3.50}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C5) &= 1,053(\pm 0,116) \cdot \sigma_p - 0,193(\pm 0,035) \\ (n &= 41; v = 0,041; \sqrt{v} = 0,204)\end{aligned}\tag{3.51}$$

Substituição na posição 3 (Figura 3.5b)

As extensões das correlações do tipo Lindberg para os derivados com substituição na posição 3 são apresentadas nas Equações 3.52 e 3.53. Os dados são apresentados na Tabela C.5 do Apêndice C.

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C5) &= 1,271(\pm 0,094) \cdot \sigma_m - 0,269(\pm 0,030) \\ (n &= 36; v = 0,009; \sqrt{v} = 0,096)\end{aligned}\tag{3.52}$$

$$\begin{aligned}\Delta CEBE(C6) &= 0,980(\pm 0,079) \cdot \sigma_p - 0,302(\pm 0,028) \\ (n &= 36; v = 0,025; \sqrt{v} = 0,160)\end{aligned}\tag{3.53}$$

Substituição na posição 4 (Figura 3.5c)

As extensões das correlações do tipo Lindberg para os derivados com substituição na posição 4 são apresentadas nas Equações 3.54 e 3.55. Os dados são apresentados na Tabela C.6 do Apêndice C.

$$\Delta CEBE(C2) = 1,336(\pm 0,090) \cdot \sigma_m - 0,233(\pm 0,026) \quad (3.54)$$

$$(n = 45; v = 0,009; \sqrt{v} = 0,096)$$

$$\Delta CEBE(C1) = 1,144(\pm 0,066) \cdot \sigma_p - 0,193(\pm 0,022) \quad (3.55)$$

$$(n = 47; v = 0,016; \sqrt{v} = 0,127)$$

Comparação das correlações

A Tabela 3.7 apresenta o quadro resumo dos valores de v nas extensões das correlações de Lindberg para fenóis monosubstituídos. Variações a partir de 0,02 unidades são significativas.

Tabela 3.7: Quadro resumo dos valores de variância (v) nas extensões das correlações de Lindberg para fenóis. Variações a partir de 0,02 unidades são significativas.

Efeito	σ da IUPAC [119]			σ de outras fontes [119–123]		
	S em 2	S em 3	S em 4	S em 2	S em 3	S em 4
<i>meta</i>	0,011	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009
<i>para</i>	0,054	0,027	0,023	0,041	0,025	0,016

Comparando-se a posição *meta* respectivamente para S em 2, 3 e 4, observa-se uma constância nos valores de v em torno de 0,01 unidades, o que indica que os valores de σ_m sofrem pouca influência da origem dos dados. Já para a posição *para*, uma melhora da correlação foi observada para S em 2 em menor escala para as demais famílias de substituição. Isso está de acordo com o observado experimentalmente; pois, o efeito do substituinte na posição *meta* é composto majoritariamente pelo efeito indutivo, enquanto que o efeito do substituinte em *para* é um somatório de indutivo e de ressonância. Como o termo mesomérico é mais sensível à presença de outros substituintes, a posição *para* também o é.

3.5.4 Conclusões

Exceto para a família de fenóis com substituição na posição 2, a hidroxila a princípio tem somente um pequeno efeito sobre os valores de $\Delta CEBE$. O efeito de ressonância é fortemente influenciado pela posição da hidroxila, o que está em acordo com a literatura que descreve este efeito como fortemente influenciado pelo meio. Também em concordância com a literatura observa-se que o efeito indutivo é praticamente constante em relação a posição da hidroxila. Os valores de $\Delta CEBE$ apresentam um comportamento quanto

ao efeito do solvente (Seção 3.4) e de outro substituinte no anel muito semelhante ao comportamento das constantes σ de Hammett o que indica a viabilidade na utilização destes em lugar das constantes.

Na extensão das correlações de Lindberg para valores de σ obtidos por diversas fontes, na posição *meta* observa-se uma constância nos valores de ν em torno de 0,01 unidades, o que indica que os valores de σ_m sofrem pouca influência da origem dos dados. Já para a posição *para* uma melhora da correlação foi observada para S em 2 em menor escala para as demais famílias de substituição.

Capítulo 4

Desenvolvimento da Técnica de Cálculo para CEBE 2p

4.1 Introdução

O uso da teoria do funcional de densidade (*Density Functional Theory*, DFT) em cálculos de átomos, moléculas e fase condensada tem se mantido crescente a cada ano, chegando a aproximadamente metade de todos os resultados de química quântica encontrados na literatura. Quando do uso do DFT, a escolha dos funcionais (E_{xc}) é de fundamental importância e esta escolha nem sempre é fácil. Como se apresentou na Seção 2.2.3, muitos E_{xc} já foram propostos e alguns deles são úteis para o cálculo de certos tipos de propriedades. Como não há um funcional perfeito [70] para a predição de propriedades físicas e químicas é importante saber qual é o melhor para a propriedade molecular que se está investigando.

Como já visto no Capítulo 3, a metodologia proposta para cálculos de energia de ligação de camada interna (*Core-Electron Binding Energy*, CEBE) para elementos do segundo período da tabela periódica trabalha muito bem. Este método é representado esquematicamente por ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} //HF/6-31G(d). A principal questão que este capítulo quer responder é se a metodologia indicada para o cálculo de CEBE 1s dos elementos do segundo período é indicada para o cálculo do CEBE 2p dos elementos Si, P, S, Cl e Ar em fase gasosa. Como sistemas compostos por elementos de terceiro período da tabela periódica têm sido estudados experimentalmente [157] por outros grupos e largamente estudados teoricamente com o método generalizado do estado de transição (*Generalized Transition-State*, GTS) (Seção 1.2.2) por colaboradores do grupo através do CEBE 2p para Si, S e Cl tem-se assim uma variedade de dados experimentais e teóricos para serem comparados com os obtidos neste trabalho.

O acoplamento *spin*-órbita, presente nas medidas experimentais de CEBE 2p, é resultado da interação entre o *spin* do elétron e o campo magnético gerado pela corrente elétrica produzida pelo próprio movimento do elétron no orbital. Para átomos leves, com números atômicos de até aproximadamente 30, ele pode ser adequadamente tratado pela metodologia de Russell-Saunders, cuja representação é dada por $^{2S+1}L_J$,

onde S número quântico de *spin* total, L número quântico de momento angular orbital total e J é o número quântico de momento angular total.

Os termos momento angular de spin total (\vec{S}) e momento angular orbital total (\vec{L}) são dados respectivamente pelas Equações 4.1 e 4.2

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (4.1)$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (4.2)$$

nas quais o somatório é realizado sobre todos os elétrons do sistema. Apesar dos momentos angulares adicionarem vetorialmente, suas componentes z adicionam como um escalar. As componentes z destas propriedades são dadas pelas Equações 4.3 e 4.4.

$$S_z = \sum_i s_{zi} = M_S \quad (4.3)$$

e

$$L_z = \sum_i l_{zi} = M_L, \quad (4.4)$$

sendo que M_S pode assumir $2S + 1$ valores ($S, S - 1, \dots, -S + 1, -S$) e M_L pode assumir $2L + 1$ valores ($L, L - 1, \dots, 0, \dots, -L$). Os valores possíveis para M_S e M_L são chamados de multiplicidade.

O momento angular total (\vec{J}) é então o somatório de \vec{S} e \vec{L}

$$\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}, \quad (4.5)$$

sendo J_z a sua projeção em z

$$J_z = S_z + L_z = M_J, \quad (4.6)$$

sua multiplicidade dada por $2J + 1$ e seus valores possíveis iguais a $(L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|)$.

Como os elétrons emparelhados têm valores de \vec{S} e de $\vec{L} = \text{zero}$, no processo de retirada de um elétron do orbital 2p de um dos elementos do terceiro período ($|\uparrow\downarrow| \uparrow\downarrow | \uparrow |$), só é necessário se considerar o elétron \uparrow que está sozinho. Para esta configuração M_S pode assumir os valores de $+1/2$ e $-1/2$. Da mesma forma, M_L pode assumir os valores $+1, 0$ e -1 e M_J os valores de $+3/2$ e $+1/2$. Tem-se assim dois estados no processo de ionização do orbital 2p, representados pela notação de Russell-Saunders como $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$, pois $L = 1$ corresponde a um estado do tipo P .

Pela regra de Hund para estados com os mesmos valores de \vec{S} e \vec{L} , com mais da metade da camada preenchida, é mais estável o estado com a maior multiplicidade de \vec{J} .¹ Como o $J = 3/2$ tem multiplicidade 4 e $J = 1/2$ tem multiplicidade 2, o estado $^2P_{3/2}$ é o mais estável e esta multiplicidade é a responsável pela proporção 2:1 observada na Equação 4.7.

Após alguns estudos preliminares, decidiu-se reduzir a pequena complicação do acoplamento *spin*-órbita

¹Como os estados têm valores de \vec{S} e \vec{L} idênticos, a partir daqui, quando necessário, só se reportará os valores \vec{J} .

calculando-se somente os valores médios entre $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ de CEBE, os quais são obtidos experimentalmente através da média ponderada descrita pela Equação 4.7

$$2p = \frac{2 \cdot 2p_{3/2} + 2p_{1/2}}{3}. \quad (4.7)$$

Para algumas moléculas os valores experimentais correspondentes a $2p$ são disponíveis diretamente na literatura, para algumas outras, ambos os valores de CEBE ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$) são disponíveis e, nestes casos, utiliza-se a Equação 4.7 para se obter o valor de $2p$. Entretanto, para algumas moléculas contendo fósforo (Seção 4.4.2) e muitas contendo enxofre (Seção 4.4.3) somente são disponíveis na literatura valores de CEBE $2p_{3/2}$, sem os respectivos $2p_{1/2}$. Nestes casos, o valor experimental de $2p_{3/2}$ é convertido em $2p$ pela Equação 4.8

$$2p = 2p_{3/2} + \delta/3, \quad (4.8)$$

sendo δ o desdobramento entre os níveis de $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ definido pela Equação 4.9

$$\delta = 2p_{1/2} - 2p_{3/2}. \quad (4.9)$$

Pode ser um pequeno erro normalizar os valores experimentais de CEBE através da Equação 4.8, contudo a qualidade desta aproximação pode ser estimada pela inspeção da Tabela 4.1. Mesmo tendo-se poucos valores na tabela, é conhecido que os desdobramentos entre estes níveis é relativamente constante para um dado elemento.

A Tabela 4.1 apresenta valores de $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $2p$ e δ , em unidades de eV. Os valores de δ para cada um dos elementos de terceiro período permanecem relativamente constantes e os valores médios para fósforo e enxofre foram utilizados na Equação 4.8, quando os valores de $2p_{1/2}$ não estão disponíveis.

Tabela 4.1: Valores experimentais de CEBE e δ (eV) para moléculas contendo átomos de Si, P, S, Cl e Ar.

Moléculas	CEBE			δ	Referências
	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$2p$		
SiH ₄	107,8	107,2	107,40	0,65	[158]
SiF ₄	111,4	110,8	111,00	0,55	[158]
SiF ₄				0,60	[159]
SiF ₄	112,45	111,84	112,04	0,61	[160]
SiCl ₄	110,76	110,24	110,41	0,52	[160]
SiBr ₄	110,32	109,72	109,92	0,60	[160]
SiO ₂				0,61	[161]
Sílica				0,598	[162]
silício				0,60	Média
P ₄	137,2	136,2	136,5	1,00	[163]
PH ₃	138,2	137,3	137,6	0,95	[158]

continua na próxima página

Tabela 4.1: Continuação.

Moléculas	CEBE			δ	Referências
	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p		
PF ₃ fósforo	141,97	141,04	141,35	0,93 0,96	[164] Média
CS ₂	171,0	169,8	170,20	1,2	[165]
OCS	171,8	170,6	171,00	1,2	[165]
SF ₆	181,5	180,2	180,63	1,3	[166]
SF ₆	181,7	180,4	180,83	1,3	[167]
H ₂ S	172,2	171,1	171,47	1,1	[158]
H ₂ S	171,5	170,2	170,63	1,3	[167]
S ₈ enxofre				1,2 1,22	[168] Média
HCl	208,7	207,1	207,63	1,65	[158]
HCl	209,01	207,38	207,92	1,63	[169]
MeCl	207,90	206,26	206,81	1,64	[169]
EtCl	207,56	205,92	206,47	1,64	[169]
Pr ⁿ Cl	207,45	205,81	206,36	1,64	[169]
Pr ⁱ Cl	207,25	205,62	206,16	1,63	[169]
Bu ^t Cl	207,00	205,38	205,92	1,62	[169]
CH ₂ Cl ₂	208,25	206,62	207,16	1,63	[169]
CHCl ₃	208,50	206,86	207,41	1,64	[169]
CCl ₄	208,73	207,04	207,60	1,69	[169]
FCCl ₃	208,81	207,20	207,74	1,61	[169]
F ₂ CCl ₂	209,10	207,47	208,01	1,63	[169]
F ₃ CCl	209,44	207,83	208,37	1,61	[169]
Cl ₂	209,45	207,82	208,36	1,63	[169]
ClF	210,83	209,18	209,73	1,65	[169]
BCl ₃	208,6	207,0	207,53	1,6	[170]
ClBEt ₂	207,4	205,8	206,33	1,6	[170]
PCl ₃		206,42	206,6		[149]
POCl ₃		207,31	207,4		[149]
POCl ₃		207,33			[149]
PSCl ₃		208,88	206,5		[149]
SiCl ₄ cloro	208,23	206,61	207,15	1,62 1,63	[160] Média
Ar	250,78	248,63	249,35	2,15	[166]
Ar	250,56	248,45	249,15	2,11	[167]
Ar	250,53	248,39	249,10	2,14	[167]
Ar	250,7	248,6	249,3	2,1	[171]
Ar	250,55	248,52	249,20	2,03	[172]
Ar	250,7	248,6	249,3	2,07	[173]
Ar	250,78	248,63	249,35	2,15	[174]
argônio			249,25	2,11	Média

4.2 Objetivos do Capítulo

Pelo apresentado acima, o objetivo deste capítulo é desenvolver uma metodologia de cálculo de CEBE, melhor que a GTS, para os elementos do terceiro período da tabela periódica. Para tanto, utiliza-se 145 moléculas sendo 56 contendo silício (Tabela 4.3), 28 fósforo (Tabela 4.5), 41 enxofre (Tabela 4.6) e 19 cloro (Tabela 4.7), além do valor médio para o argônio (Tabela 4.1). Os dados experimentais, todos em fase gasosa, foram obtidos de diversas fontes e quando mais de um valor está disponível utilizou-se uma média aritmética.

4.3 Métodos de Cálculo

4.3.1 Otimização geométrica

Todas as geometrias moleculares foram desenhadas com o auxílio do programa *MOLEcular DENsity* (MOLDEN) [135]. A análise conformacional foi realizada com o programa MacroModel 8.5 [136] usando o campo de força *Molecular Mechanics*, versão 2 (MM2) [137]. Todas as conformações obtidas para cada molécula foram otimizadas com o método Hartree-Fock (HF) com base 3-21G no programa *General Atomic and Molecular Electronic Structure System* (GAMESS) [46], sendo a conformação mais estável submetida ao HF/6-31G(d).² Geometrias DFT foram utilizadas para avaliar a influência das geometrias moleculares sobre os melhores E_{xc} .

4.3.2 Cálculos dos CEBE

As energias de CEBE para os átomos do silício ao argônio foram calculadas usando-se DFT através do método de diferença de energia total ΔE_{KS} (*scalar-ZORA- $V_{xc}+E_{xc}$*)/TZP//HF/6-31G(d) no programa *Amsterdam Density Functional* (ADF) [52]. A notação ΔE_{KS} refere-se à diferença entre a energia total Kohn-Sham (KS) do cátion ionizado no orbital 2p e a molécula neutra. A correção relativística empregada foi *scalar Zeroth-order Regular Approximated* (*scalar-ZORA*) [109,110]. As notações V_{xc} e E_{xc} representam respectivamente os potenciais e os funcionais (Tabelas 2.1 e 2.2) de troca-correlação. Somente o $V_{xc} = \text{Statistical Average of Orbital Potentials}$ (SAOP) será explicitamente representado, quando este não estiver presente, assume-se que o V_{xc} é descrito pela Equação 2.25. A notação TZP representa a base utilizada. De forma a manter as geometrias constantes ao longo da análise dos diversos funcionais, optou-se por usar geometrias HF/6-31G(d) em vez de DFT.

Na Seção 4.6 também são avaliadas a correção relativística empírica C_{rel}^{2p} para elementos do terceiro período [113], bem como a *spin*-órbita-ZORA. Nesta mesma seção, são avaliadas as demais bases apresentadas na Tabela 2.3.

Computou-se aqui a transição vertical de CEBE, ou seja, todos os cálculos foram realizados somente na geometria de equilíbrio da molécula neutra. Também assumiu-se que o *core-hole* é localizado sobre

²Exceto as moléculas contendo silício e iodo descritas na Seção 4.4.1, nestes casos a geometria DFT foi utilizada.

o átomo, mesmo em sistemas moleculares, e que este é distribuído igualmente sobre os três orbitais p (ocupação esférica [111]). Em outras palavras, cada orbital $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ tem $1/3$ do *core-hole*.

4.4 Avaliação dos E_{xc} e V_{xc} para os Cálculos de CEBE

A Tabela 4.2 apresenta os melhores valores de desvios médios absolutos (*Average Absolute Deviation*, AAD) dados pela Equação 2.34 para os CEBE 2p das 145 moléculas estudadas neste capítulo. As listas completas com todos os E_{xc} das Tabelas 2.1 e 2.2 são apresentadas nas Tabelas D.1 e D.2 do Apêndice D.

Os valores de AAD para o Si são médias sobre 56 moléculas com dados experimentais listadas na Tabela 4.3. Similarmente, os valores de AAD para P, S e Cl são médias sobre 28, 41 e 19 moléculas apresentadas respectivamente nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Os valores para o Ar são as diferenças entre os valores calculados e a média experimental (249,25 eV) apresentada na Tabela 4.1. A última coluna da Tabela 4.2 apresenta a média ponderada dos valores de AAD como descrito pela Equação 4.10. Esta média provê informações sobre o comportamento de cada E_{xc} considerando-se todos os cinco elementos.

$$\text{AAD ponderado} = \frac{56 \cdot \text{Si} + 28 \cdot \text{P} + 41 \cdot \text{S} + 19 \cdot \text{Cl} + \text{Ar}}{145} \quad (4.10)$$

Da tabela pode-se observar que a combinação OPTX-LYP apresenta o menor valor de AAD ponderado ($= 0,26$ eV) e, desta forma, apresenta o melhor resultado para o cálculo de CEBE dos elementos do terceiro período. O segundo melhor resultado é a combinação OPTX-PBec, também com um AAD ponderado de $0,26$ eV, entretanto acredita-se que o desempenho do primeiro é sensivelmente melhor, pois este apresenta menores valores de AAD para os elementos P, S e Cl. Em verdade, de forma segura, só se pode separar o OPTX-LYP (AAD = $0,26$ eV) dos funcionais com um AAD $\geq 0,36$ eV, pois o erro experimental é da ordem de $0,1$ eV. Este valor seria o limite superior a partir do qual os E_{xc} não são adequados para o cálculo de CEBE 2p, mas isso não significa que todos os funcionais com AAD $\leq 0,36$ eV são úteis. De forma a se manter o foco do trabalho, arbitrou-se o limite de $0,31$ eV para o AAD ponderado e acredita-se que a qualidade dos CEBE para as 15 combinações dentro deste limite é semelhante.

A partir da análise dos melhores E_x apresentados na Tabela 4.2, observa-se que, exceto o TPSS, todos os demais são derivados do Becke88x descrito pela Equação 4.11

$$F_x^{\text{Becke88}} = \frac{bx_\sigma^2}{1 + 6x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma}, \quad (4.11)$$

lembrando-se que a Equação 4.11 deve ser substituída na Equação 2.22 de forma a se obter o E_x^{Becke88} completo, que x_σ é dado pela Equação 2.23 e que $b = 0,0042$.

O OPTX, por sua vez, apresenta uma estrutura muito semelhante à do Becke88x como pode ser visto na Equação 4.12, onde $b = 0,0036$ e $\gamma = 0,004$. Este funcional é uma otimização Becke88x no intuito de reproduzir as energias HF para os elementos do H ao Ar [54]. Apesar dos autores deste funcional não terem conseguido melhorá-lo significativamente em relação ao Becke88x para os elementos do terceiro período,

Tabela 4.2: Seleção de valores de AAD utilizados para a avaliação dos funcionais (E_{xc}) para o cálculo de CEBE 2p.

E_{xc}^a	AAD					AAD
	Si	P	S	Cl	Ar	Ponderado
OPTX-LYP	0,25	0,23	0,35	0,18	0,09	0,26
OPTX-PBEC	0,17	0,31	0,41	0,20	0,10	0,26
SAOP+OPTX-LYP	0,27	0,23	0,35	0,18	0,08	0,27
SAOP+OPTX-PBEC	0,19	0,30	0,41	0,21	0,03	0,27
mPW91x-Perdew86	0,16	0,31	0,41	0,23	0,35	0,27
OPTX-PW91c	0,23	0,28	0,39	0,23	0,03	0,28
SAOP+mPW91x-PW91c	0,13	0,36	0,45	0,24	0,22	0,28
PW91x-Perdew86	0,12	0,36	0,45	0,26	0,41	0,28
OPTX-Perdew86	0,26	0,27	0,38	0,25	0,00	0,29
mPW91x-PBEC	0,10	0,40	0,49	0,30	0,46	0,29
SAOP+TPSS	0,39	0,18	0,31	0,17	0,01	0,30
SAOP+PW91x-PW91c	0,11	0,43	0,50	0,27	0,28	0,30
mPW91x-LYP	0,16	0,33	0,47	0,31	0,42	0,30
SAOP+OPTX-Perdew86	0,29	0,27	0,39	0,28	0,14	0,31
Becke88x-Perdew86	0,10	0,43	0,52	0,32	0,49	0,31
PW91x-LYP	0,12	0,38	0,52	0,35	0,49	0,32
SAOP+Becke88x-Perdew86	0,11	0,46	0,54	0,31	0,34	0,33
PW91x-PBEC	0,13	0,46	0,53	0,33	0,52	0,33
Becke88x-PW91c	0,12	0,46	0,55	0,35	0,53	0,34
SAOP+Becke88x-PW91c	0,13	0,48	0,56	0,33	0,37	0,35
Becke88x-LYP	0,12	0,45	0,59	0,43	0,57	0,36
SAOP+Becke88x-LYP	0,13	0,48	0,63	0,42	0,40	0,38
Becke88x-PBEC	0,16	0,52	0,61	0,40	0,60	0,39
PW86x-Perdew86	0,16	0,51	0,65	0,48	0,71	0,41
SAOP+Becke88x-OP	0,16	0,55	0,72	0,52	0,54	0,44
PW86x-PW91c	0,19	0,55	0,69	0,52	0,75	0,45
PBEX-PBEC	0,24	0,60	0,69	0,48	0,71	0,47
PW86x-LYP	0,18	0,54	0,73	0,60	0,78	0,47
PBEX-Perdew86	0,75	0,35	0,32	0,31	0,14	0,48
PBEX-PW91c	0,75	0,35	0,32	0,31	0,14	0,48

^aO V_{xc} = Equação 2.25 foi utilizado nos casos onde V_{xc} = SAOP não foi declarado.

o OPTX apresenta um desempenho superior ao Becke88x para o cálculo de CEBE.

$$F_x^{\text{OPTX}} = \frac{bx_\sigma^2}{1 + \gamma x_\sigma^2} \quad (4.12)$$

Outro destaque da Tabela 4.2 é o funcional PW91x descrito pela Equação 4.13. Este funcional é derivado diretamente do Becke88x [75] e, por sua vez, dá origem ao mPW91x. As únicas diferenças entre o PW91x e o mPW91x são as modificações no expoente d e na constante b [55], de forma a melhorar o comportamento do mPW91x para longas distâncias.³ A princípio, o comportamento para longas distâncias não deve ter uma grande influência sobre os cálculos de CEBE e isso pode ser observado comparando-se as combinação de troca e correlação envolvendo o PW91x e o mPW91x apresentadas na Tabela 4.2. Por exemplo, as combinações mPW91x-Perdew86 e PW91x-Perdew86 têm virtualmente os mesmos valores de AAD e AAD ponderado.

$$F_x^{\text{PW91x}} = \frac{bx_\sigma^2 - (b - \beta)x_\sigma^2 \exp(-cx_\sigma^2) - 10^{-6}x^d}{1 + 6x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma - (10^{-6}x^d/A_x)}, \quad (4.13)$$

onde $\beta = 5(36\pi)^{-5/3}$, $b = 0,0042$, $c = 1,6455$, $d = 4$ e A_x é dado pela Equação 2.21.

Uma análise semelhante para os funcionais de correlação não parece possível, pois os quatro principais E_c aparecem no topo da Tabela 4.2. Acredita-se que, como a energia de correlação é geralmente menos de 10 % da energia de troca, as variações nos E_c são provavelmente para compensar as modificações nos diversos E_x utilizados.

A melhor combinação descrita no Capítulo 3, PW86x-PW91c, apresentou um desempenho fraco como pode ser observado na Tabela 4.2; entretanto, uma análise é impossibilitada, pois para elementos do segundo período utilizou-se a correção relativística empírica C_{rel} [112] e aqui utiliza-se a correção *scalar-ZORA*.

Como se pode ver na última coluna da tabela, o uso do potencial SAOP resulta AADs ponderados praticamente idênticos aos obtidos quando os potenciais são derivados dos funcionais de energia. No caso do OPTX-LYP, por exemplo, o AAD ponderado = 0,26 eV para V_{xc} = Equação 2.25 e = 0,27 para V_{xc} = SAOP. Como o uso do potencial SAOP requer um substancial aumento do custo computacional e como a precisão é similar, não se recomenda o uso deste potencial para o cálculo de CEBEs 2p para elementos do Si ao Ar, exceção feita para o SAOP+TPSS, o qual apresenta excelentes resultados para os elementos do P ao Ar e não tem uma versão onde o V_{xc} é derivado do E_{xc} .⁴

Acredita-se que o funcional TPSS é promissor por apresentar bons resultados e ser um meta-GGA do tipo não empírico. Funcionais não empíricos são aqueles que são otimizados sem o ajuste de parâmetros em relação a dados experimentais e, desta forma, não são dependentes do conjunto de dados utilizados no ajuste.⁵ Este funcional é uma melhoria, fundamentalmente na parte de troca, do meta-GGA empírico

³Importante para interações não covalentes como ligações de hidrogênio, van der Waals e transferência de carga.

⁴A expressão do funcional é muito complicada para se derivar o potencial (Equação 2.25).

⁵Em tempo, os funcionais Becke88x, PW91x e mPW91x são todos semi-empíricos.

PKZB [61,62], o qual por sua vez não apresentou bons resultados como pode ser observado na Tabela D.2 do Apêndice D. A idéia chave no desenvolvimento do TPSS é que o potencial de troca deste funcional seja finito nos núcleos para a densidade eletrônica no estado fundamental. Esta melhoria leva a uma boa descrição da região próxima ao núcleo e elimina a divergência no potencial de troca nesta região [69]. Mesmo que se tenha utilizado aqui o TPSS em conjunto com o potencial SAOP, as melhorias apresentadas acima certamente levaram a um funcional melhor que o original PKZB. A parte de correlação de ambos os funcionais acima é basicamente a mesma do funcional GGA PBE [78, 79].

Entre os métodos onde o V_{xc} é derivado do E_{xc} , o melhor funcional global (OPTX-LYP) também é o melhor para as moléculas contendo P e Cl; contudo, para os demais elementos existem outros E_{xc} que produzem melhores resultados. Para pesquisadores mais interessados em aplicações práticas estes E_{xc} individuais podem ser a melhor opção. No caso de moléculas contendo silício, os dois melhores E_{xc} foram o mPW91x-PBEC e o Becke88x-Perdew86, ambos com um AAD = 0,10 eV, menor que o valor de 0,25 eV dado pelo OPTX-LYP. Para CEBE 2p do silício pode-se então utilizar estes funcionais conforme a conveniência. Os melhores funcionais para enxofre foram o PBEx-PW91c e o PBEx-Perdew86, ambos com um AAD = 0,32 eV, o qual é praticamente idêntico ao o valor de 0,35 eV fornecido pelo OPTX-LYP. O melhor resultado para o argônio foi obtido com o OPTX-Perdew86. Apesar deste funcional reproduzir exatamente o valor experimental, esta concordância exata pode ser coincidência. Dispondo-se de tempo computacional, o SAOP+TPSS mostra-se adequado para P, S, Cl e Ar.

Acredita-se que existam pelo menos oito fontes de erro contribuindo para os valores de AAD apresentados neste trabalho:

1. O processo recomendado é baseado em um modelo onde assume-se que se pode descrever o *core-hole* do cátion pela assinalação do número de ocupação dos orbitais KS e que pode-se aplicar o método variacional;
2. Razões técnicas⁶ nos forçaram a espalhar o *core-hole* do 2p sobre cada uma das três componentes do orbital. Em outras palavras, cada orbital $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ tem 1/3 do *core-hole*;
3. O tratamento do efeito relativístico pelo método *scalar-ZORA* tem sido recomendado para elétrons de valência [106], contudo foi uma agradável surpresa que este método também trabalhe bem para elétrons internos;
4. Indubitavelmente há erro residual nos funcionais utilizados;
5. A base TZP está longe do limite de base, contudo tem-se mostrado que o aumento do tamanho da base a partir da TZP tem pouca influência para o valores de AAD como será apresentado na Seção 4.6;
6. As geometrias moleculares HF/6-31G(d) utilizadas podem não ser a melhor opção, contudo tem-se

⁶Possibilitar a convergência dos cálculos.

mostrado que a geometria tem pouco efeito sobre o valor de CEBE. Os resultados da Seção 3.4.1 corroboram para esta afirmação;

7. Pode ser um pequeno erro normalizar os valores experimentais de CEBE $2p_{3/2}$ para valores de $2p$ através da Equação 4.8 para moléculas com fósforo e com enxofre (Seções 4.4.2 e 4.4.3), contudo a qualidade desta aproximação pode ser estimada pela inspeção da Tabela 4.1. Um número muito reduzido de valores experimentais também poderia levar a erros;
8. Finalmente, há incerteza nos valores experimentais listados na literatura. Isso pode ser visto a partir dos diferentes valores apresentados por diferentes pesquisadores na Tabela 4.1. Estes erros podem ser facilmente da ordem de 0,1 eV.

Acredita-se que as maiores contribuições venham dos itens 4 e 8. Para moléculas com fósforo e enxofre o item 7 também deve ter uma apreciável influência. Apesar de todas estas fontes de erros, pode-se recomendar o procedimento ΔE_{KS} (*scalar-ZORA+OPTX-LYP*)/TZP//HF/6-31G(d) para cálculos de CEBE $2p$ para elementos do terceiro período da tabela periódica tendo este método trabalhado bem para 145 casos com um AAD de somente 0,26 eV. Se necessário pode-se optar pelos funcionais que apresentaram melhores resultados para cada elemento individualmente.

É importante notar que para os melhores E_{xc} a qualidade dos CEBEs calculados é fracamente dependente da escolha do funcional; entretanto, se um funcional impróprio for utilizado os valores de AADs podem ser muito altos. Este comportamento já havia sido observado por nós [41] e por outros grupos [31,175] para os átomos do segundo período.

Nas seções abaixo serão apresentados os detalhes sobre os dados experimentais utilizados nesta seção, bem como, os valores de CEBE para os melhores E_{xc} determinados aqui.

4.4.1 Silício

Devido aos valores idênticos de AAD para os dois melhores E_{xc} descritos na Tabela 4.2 para derivados de silício, decidiu-se reotimizar todas as geometrias com estes dois funcionais e recalcular os valores de CEBE com estas geometrias. Este procedimento foi realizado para as 56 moléculas com valor experimental apresentadas na Tabela 4.3. Os resultados para este novo procedimento foram um AAD = 0,10 eV para Becke88x-Perdew86 e um AAD = 0,11 eV para mPW91x-PBEC. Isto demonstra que os valores de AAD ficam invariáveis com estas novas geometrias, pois na Tabela 4.2 o AAD = 0,10 eV para ambos os E_{xc} . A comparação destes valores com os apresentados na Tabela 4.2 mostra uma concordância entre as metodologias com geometrias HF e DFT (mesmo valor de AAD) e delas com o valor experimental (pequenos valores de AAD). Desta forma, acredita-se que as geometrias HF/6-31G(d) e DFT(Becke88x-Perdew86 ou mPW91x-PBEC)/TZP são comparáveis quanto ao cálculo de CEBE $2p$ para Si.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de CEBE para Si $2p$, em unidades de eV, obtidos pela metodologia ΔE_{KS} (*scalar-ZORA+ E_{xc}*)/TZP//HF/6-31G(d) empregando-se os melhores E_{xc} determinados na Tabela 4.2. Os valores entre parênteses foram estimados pela substituição dos CEBEs obtidos com E_{xc}

= mPW91x-PBEC⁷ na Equação 4.14. Para o cálculo de regressão linear, utilizou-se o programa descrito na Seção 2.6. Os limites de incerteza foram de 0,0005 eV para os CEBEs calculados e de 0,1 eV para os valores experimentais.

$$CEBE_{\text{exp}} = 0,992(\pm 0,019) \cdot CEBE_{\text{teórico}} + 0,876(\pm 2,042) \quad (4.14)$$

$$(n = 56; v = 0,028; \sqrt{v} = 0,168),$$

sendo n o número de amostras e v a medida do ajuste do método. Para o caso especial de dados sem erro nos valores de x e com igual incerteza nos valores de y , v corresponde à estimativa da variância da amostra e a \sqrt{v} é então o desvio padrão.

Tabela 4.3: CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de silício. Os valores entre parênteses foram estimados pela Equação 4.14.

Moléculas	ΔE_{KS}				Exp. [149]
	OPTX-LYP	OPTX-PBEC	Becke88x-Perdew86	mPW91x-PBEC	
1 SiH ₄	107,56	107,47	107,30	107,32	107,30
2 SiF ₄	112,06	111,84	111,78	111,82	111,75
3 SiCl ₄	110,35	110,28	110,09	110,11	110,24
4 SiBr ₄	109,71	109,71	109,46	109,47	109,69
5 SiMe ₄	106,19	106,11	105,96	105,99	105,97
6 Si(OMe) ₄	108,07	107,88	107,84	107,86	107,70
7 Si(OEt) ₄	107,77	107,57	107,56	107,58	107,56
8 Si(C ₂ H ₃) ₄	106,23	106,15	106,01	106,04	106,03
9 Si(C ₃ H ₅) ₄	105,73	105,65	105,50	105,53	106,06
SiPh ₄	105,84	105,78	105,63	105,65	(105,66)
SiHF ₃	110,96	110,77	110,69	110,72	(110,69)
10 SiHCl ₃	109,79	109,72	109,52	109,53	109,44
SiHBr ₃	109,26	109,24	109,01	109,02	(109,00)
11 SiHMe ₃	106,45	106,37	106,20	106,23	106,18
12 SiHF ₂ Me	109,31	109,16	109,04	109,07	109,04
13 SiHCl ₂ Me	108,75	108,68	108,49	108,51	108,53
14 SiHBr ₂ Me	108,43	108,40	108,18	108,20	108,27
15 SiHFMe ₂	107,83	107,72	107,58	107,60	107,63
16 SiHClMe ₂	107,65	107,57	107,39	107,42	107,38
17 SiHBrMe ₂	107,50	107,45	107,26	107,28	107,27
SiHet ₃	106,01	105,93	105,77	105,80	(105,82)
SiH(OEt) ₃	107,71	107,54	107,48	107,50	(107,50)
18 SiH ₂ FMe	108,27	108,15	108,01	108,03	108,01

continua na próxima página

⁷Entre os dois excelentes funcionais disponíveis para derivados de silício escolheu-se mPW91x-PBEC por este ter um desempenho global melhor que o Becke88x-Perdew86, apesar disso não alterar a qualidade do CEBE para os derivados de silício.

Tabela 4.3: Continuação.

Moléculas	ΔE_{KS}				Exp. [149]
	OPTX-LYP	OPTX-PBEc	Becke88x-Perdew86	mPW91x-PBEc	
19 SiH ₂ ClMe	108,00	107,93	107,75	107,77	107,76
20 SiH ₂ BrMe	107,84	107,78	107,59	107,61	107,70
21 SiH ₂ Me ₂	106,75	106,66	106,50	106,52	106,71
SiH ₃ F	108,81	108,69	108,54	108,56	(108,55)
22 SiH ₃ Cl	108,45	108,37	108,18	108,20	108,11
23 SiH ₃ Br	108,25	108,19	107,99	108,00	108,08
24 SiH ₃ Me	107,11	107,02	106,86	106,88	106,89
25 SiFMe ₃	107,48	107,37	107,22	107,25	107,15
SiFet ₃	107,00	106,89	106,76	106,79	(106,79)
26 SiClMe ₃	107,34	107,27	107,10	107,12	107,00
27 SiClEt ₃	106,89	106,82	106,66	106,68	106,6
28 SiClMe ₂ Et	107,19	107,12	106,95	106,97	106,98
29 SiCl ₂ Me ₂	108,41	108,34	108,16	108,18	108,09
30 SiCl ₂ Et ₂	108,06	107,99	107,82	107,84	107,85
31 SiCl ₂ MeC ₂ H ₃	108,35	108,28	108,11	108,13	108,07
32 SiCl ₃ Me	109,40	109,33	109,15	109,17	109,19
33 SiCl ₃ Et	109,20	109,13	108,95	108,97	108,97
34 SiCl ₃ Ph	109,07	109,00	108,83	108,85	108,81
35 SiCl ₃ C ₂ H ₃	109,32	109,25	109,07	109,09	109,05
36 SiCl ₃ C ₃ H ₅	109,13	109,06	108,88	108,90	108,92
37 SiBrMe ₃	107,21	107,15	106,97	107,00	106,97
SiBrEt ₃	106,77	106,71	106,54	106,56	(106,57)
38 SiBr ₂ Me ₂	108,12	108,08	107,88	107,90	108,01
39 SiBr ₃ Me	108,94	108,91	108,69	108,71	108,83
40 SiMe(OEt) ₃	107,44	107,28	107,22	107,24	107,09
41 SiMe ₂ (OEt) ₂	107,07	106,93	106,84	106,86	106,69
42 SiMe ₃ OEt	106,69	106,58	106,45	106,48	106,29
SiMe ₃ CH ₂ Cl	106,50	106,43	106,27	106,30	(106,31)
SiEt ₃ OH	106,49	106,38	106,26	106,29	(106,30)
43 SiMe ₃ OCOCF ₃	107,65	107,54	107,41	107,44	107,13
44 SiMe ₃ OCOCCl ₃	107,55	107,47	107,33	107,35	106,78
45 SiMe ₃ OCOCH ₃	107,15	107,05	106,91	106,94	106,52
46 (SiH ₃) ₂	107,05	107,02	106,80	106,82	106,86
47 (SiH ₃) ₂ O	108,01	107,91	107,77	107,79	107,81
48 (SiH ₃) ₂ S	107,67	107,62	107,41	107,43	107,45
49 (MeSiH ₂) ₂ O	107,44	107,33	107,21	107,22	107,27
50 (MeSiH ₂) ₂ S	107,13	107,07	106,88	106,90	107,29
51 (Me ₂ SiH) ₂ O	107,03	106,92	106,80	106,82	106,83
52 (Me ₂ SiH) ₂ S	106,79	106,73	106,54	106,57	106,85
53 (Me ₃ Si) ₂ O	106,72	106,61	106,49	106,51	106,54
54 (Me ₃ Si) ₂ S	106,52	106,45	106,28	106,31	106,57

continua na próxima página

Tabela 4.3: Continuação.

Moléculas	ΔE_{KS}				Exp. [149]
	OPTX-LYP	OPTX-PBEC	Becke88x-Perdew86	mPW91x-PBEC	
55 (Cl ₃ Si) ₂ O	110,29	110,20	110,04	110,05	110,14
56 (Me ₃ Si) ₂ NH	106,33	106,23	106,11	106,13	106,13
AAD	0,25	0,17	0,10	0,10	

Como a base 6-31G(d) não é definida para compostos de iodo, deixou-se de fora da avaliação dos funcionais cinco derivados de silício com valores experimentais, os quais são listados na Tabela 4.4. De forma a poder avaliar o comportamento dos cálculos de CEBE em compostos contendo iodo, decidiu-se otimizar as moléculas listadas na Tabela 4.4 com DFT. Como estas geometrias são similares às HF/6-31G(d), descritas na página 64, acredita-se que esta mudança não provocará alteração no desempenho do funcional. Isso pode ser observado na Tabela 4.4, pois o AAD para as cinco moléculas com dados experimentais é comparável ao obtido para o mesmo E_{xc} na página 64.

Os valores entre parênteses na Tabela 4.4 foram então estimados através da substituição dos CEBEs obtidos com ΔE_{KS} (*scalar*+mPW91x-PBEC)/TZP//DFT na Equação 4.15. Esta equação é composta pelas cinco moléculas da Tabela 4.4 e pelas 56 da Tabela 4.3, só que também otimizados com DFT.

$$CEBE_{\text{exp}} = 0,975(\pm 0,018) \cdot CEBE_{\text{teórico}} + 2,638(\pm 1,926) \quad (4.15)$$

$$(n = 61; v = 0,026; \sqrt{v} = 0,162)$$

Tabela 4.4: CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de silício e de iodo. Os valores entre parênteses foram estimados pela Equação 4.15.

Moléculas	ΔE_{KS} (<i>scalar</i> -ZORA+mPW91x-PBEC)/TZP	Exp. 2p [149]
SiI ₄	108,88	(108,81)
SiHI ₃	108,56	(108,50)
57 SiHI ₂ Me	107,94	107,95
58 SiHIMe ₂	107,18	107,12
59 SiH ₂ IMe	107,49	107,37
SiH ₃ I	107,86	(107,83)
60 SiIMe ₃	106,93	106,77
61 SiI ₂ Me ₂	107,69	107,98
AAD	0,13	

4.4.2 Fósforo

Como apresentado na página 57, utilizou-se a Equação 4.8 para transformar os 17 valores originais de 2p_{3/2} apresentados na Tabela 4.5 em valores de 2p. Quando mais de um valor experimental é fornecido,

utiliza-se uma média aritmética entre o 2p da literatura e o fornecido pela Equação 4.8. O uso da Equação 4.8 pode levar a erros, os quais podem ser avaliados por dois pontos:

1. Analisando-se a Tabela 4.5 observa-se que somente oito valores são puramente frutos de um valor original de $2p_{3/2}$;
2. Os AADs obtidos usando-se somente os 20 valores experimentais de 2p (última coluna da Tabela 4.5) foram 0,32; 0,24 e 0,18 eV, respectivamente para OPTX-PBEc, OPTX-LYP e SAOP+TPSS.

Estes resultados demonstram que, a princípio, a transformação feita pela Equação 4.8 não acrescenta um erro significativo para as moléculas contendo fósforo.

Tabela 4.5: CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de fósforo. As duas últimas colunas apresentam os valores da literatura e a coluna ao lado destas os valores médios utilizados para o cálculo dos AADs.

Moléculas	ΔE_{KS}			<2p>	Exp. [149]	
	OPTX-PBEc	OPTX-LYP	SAOP+TPSS		$2p_{3/2}$	2p
PH ₃	137,43	137,46	137,57	137,34	137,05	137,32
PH ₂ Me	136,94	136,95	137,03	136,87	136,55	
PHMe ₂	136,58	136,57	136,62	136,55	136,23	
PF ₃	141,76	141,92	142,00	142,08	141,78	142,05
PCl ₃	140,07	140,03	140,10	140,11	139,75	140,15
MePCl ₂	138,92	138,88	138,94	138,88		138,88
PMe ₃	136,32	136,30	136,34	136,27	135,97	136,25
P(CF ₃) ₃	138,41	138,49	138,60	139,11	138,85	139,05
PEt ₃	135,81	135,79	135,87	135,82		135,82
P(OMe) ₃	138,49	138,58	138,72	138,59	138,32	138,54
POF ₃	142,80	143,07	143,22	143,28	143,0	143,25
POCl ₃	141,02	141,08	141,19	141,34	141,02	141,35
CH ₂ ClPOCl ₂	140,18	140,25	140,38	140,53		140,53
PO(OMe) ₃	139,40	139,61	139,81	139,89		139,89
PSF ₃	142,26	142,41	142,55	142,68		142,68
PSCl ₃	140,74	140,70	140,81	140,98	140,6	141,03
MePSCl ₂	139,86	139,82	139,92	139,94		139,94
PS(OMe) ₃	139,45	139,57	139,74	139,74		139,74
(MeO) ₂ PSCl	139,89	139,95	140,10	140,13		140,13
PF ₅	143,99	144,29	144,48	145,30		145,30
PC ₅ H ₅	136,23	136,19	136,25	136,1		136,1
P ₄	137,19	136,99	137,04	136,52	136,2	
P ₄ O ₆	139,90	139,96	140,18	140,19	139,87	
P ₄ S ₃	138,12	137,96	138,04	137,3		137,3
PNHMe ₃	137,57	137,63	137,71	137,88	137,56	
P(NMe ₂) ₃	136,62	136,67	136,81	137,1	136,78	

continua na próxima página

Tabela 4.5: Continuação.

Moléculas	ΔE_{KS}			<2p>	Exp. [149]	
	OPTX-PBec	OPTX-LYP	SAOP+TPSS		2p _{3/2}	2p
POMe ₃	137,94	138,03	138,10	138,12	137,80	
PSMe ₃	138,03	138,01	138,08	137,94	137,62	
AAD	0,31	0,23	0,18			

4.4.3 Enxofre

Para as moléculas contendo enxofre, mais uma vez se fez necessário utilizar a Equação 4.8 descrita na página 57 para transformar os 34 valores experimentais apresentados somente para 2p_{3/2}. Além destes, têm-se 12 valores de CEBE listados diretamente como 2p. Quando mais de um valor experimental está disponível uma média aritmética é utilizada. Os AADs usando-se apenas os 12 valores experimentais de 2p (última coluna da Tabela 4.6) foram 0,43; 0,36 e 0,36 eV, respectivamente para OPTX-PBec, OPTX-LYP e SAOP+TPSS. Apesar de não muito, todos estes valores de AAD são superiores aos apresentados na Tabela 4.6 e, desta maneira, uma sensível influência da transformação ou do número reduzido de amostras pode ser observada.

Diferentemente das outras seções onde todos os derivados são facilmente identificados pela fórmula molecular, para os derivados de enxofre isso não é possível para as oito moléculas descritas na Figura 4.1.

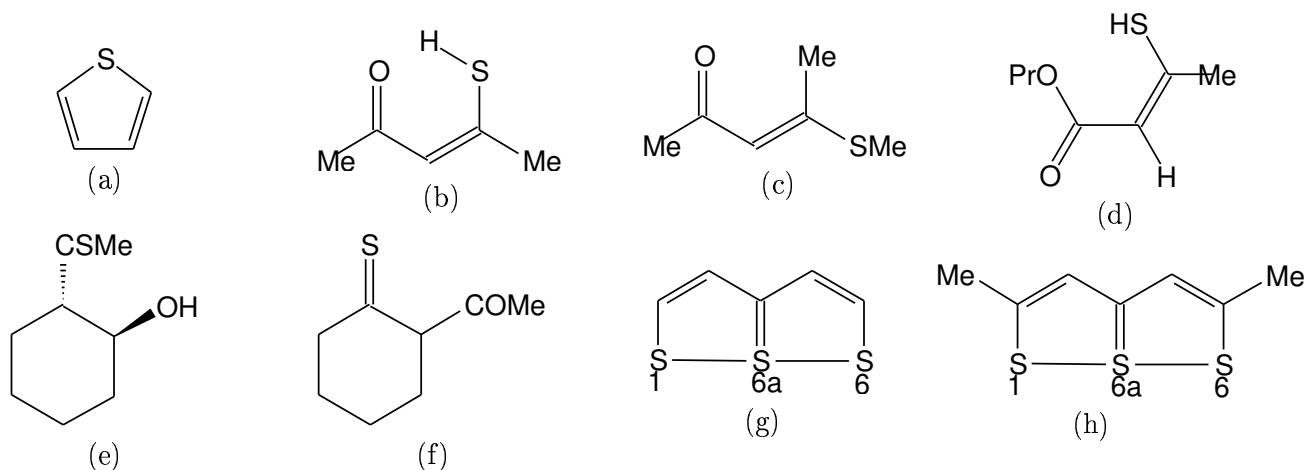


Figura 4.1: Estruturas de algumas moléculas que contêm enxofre: a) C₄H₄S, b) C₅H₈OS, c) C₆H₁₀OS, d) C₇H₁₂O₂S, e) 2-tioacetilciclohexanona (TAC), f) 2-acetilciclohexanotona (ACT), g) C₅H₄S₃ e h) C₇H₈S₃.

Pela inspeção da Tabela 4.2 observa-se que os derivados de enxofre têm os maiores valores de AAD e aqui atribui-se isso aos dois fatores apresentados acima, ou seja, o grande número de valores experimentais que foram transformados pela Equação 4.8 e a presença de algumas estruturas flexíveis ou com

a possibilidade de tautomerização, o que não ocorria nos casos anteriores. Como apresentado na Seção 4.3, somente a conformação mais estável de cada estrutura teve o valor de CEBE calculado. Estudos não apresentados aqui demonstram que o valor médio de CEBE para várias conformações é mais próximo do experimental que o obtido somente com a conformação mais estável. Entretanto, o cálculo do CEBE de todas as conformações possíveis para todos os compostos estudados seria impraticável neste trabalho.

Tabela 4.6: CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de enxofre. As duas últimas colunas apresentam os valores da literatura e a coluna ao lado destas os valores médios utilizados para o cálculo dos AADs.

Moléculas	ΔE_{KS}			<2p>	Exp. [149, 166, 167]	
	OPTX-PBEc	OPTX-LYP	SAOP+TPSS		2p _{3/2}	2p
H ₂ S	170,87	170,86	170,90	170,66	170,32	170,6
MeSH	170,16	170,11	170,13	169,80	169,39	
Me ₂ S	169,66	169,58	169,55	169,47	169,06	
S(CF ₃) ₂	171,33	171,33	171,34	172,92	172,51	
OCS	171,24	171,20	171,20	170,55	170,69	170,0
CS ₂	170,62	170,54	170,58	170,26	169,92	170,2
SO ₂	174,96	175,07	175,16	175,23	174,82	
SO ₃	176,58	176,76	176,88	177,08	176,67	
SF ₄	177,32	177,46	177,56	178,2		178,2
Me ₂ SO	172,18	172,18	172,19	172,32	171,91	
Me ₂ SO ₂	174,05	174,13	174,21	174,31	173,90	
(MeO) ₂ SO	173,58	173,67	173,79	174,00	173,59	
(MeO) ₂ SO ₂	175,21	175,38	175,56	175,84	175,43	
SOF ₂	176,12	176,25	176,35	176,61	176,20	
SO ₂ F ₂	177,63	177,85	178,00	178,08	177,67	
SOCl ₂	174,72	174,70	174,77	174,94	174,53	
SO ₂ Cl ₂	176,15	176,20	176,32	176,46	176,05	
(SiH ₃) ₂ S	169,39	169,23	169,25	169,01	168,60	
(MeSiH ₂) ₂ S	168,86	168,73	168,77	168,7	168,29	
(Me ₂ SiH) ₂ S	168,45	168,33	168,39	168,41	168,00	
(Me ₃ Si) ₂ S	168,12	168,01	168,09	168,19	167,78	
PSF ₃	170,27	170,20	170,21	170,3		170,3
PSCl ₃	169,51	169,40	169,46	169,24	168,87	169,2
PSMe ₃	167,63	167,56	167,64	167,49	167,08	
NSF ₃	176,89	177,06	177,18	177,38	176,97	
SF ₆	179,77	180,00	180,17	180,75	180,29	180,8
SF ₅ Cl	179,05	179,19	179,34	179,68	179,27	
CF ₃ CCSF ₅	178,81	178,98	179,18	179,71	179,3	
C ₄ H ₄ S	170,52	170,44	170,43	170,38	169,97	
C ₅ H ₈ OS	169,92	169,88	169,94	169,01	168,6	
C ₆ H ₁₀ OS	169,72	169,65	169,66	170,20	169,79	

continua na próxima página

Tabela 4.6: Continuação.

Moléculas	ΔE_{KS}			<2p>	Exp. [149, 166, 167]	
	OPTX-PBec	OPTX-LYP	SAOP+TPSS		2p _{3/2}	2p
C ₇ H ₁₂ O ₂ S	170,03	169,99	170,05	170,23	169,82	
TAC	168,51	168,48	168,56	169,01	168,6	
ACT	168,42	168,40	168,48	169,31	168,9	
S ₂ N ₂	172,64	172,61	172,65	172,85	172,44	
S ₂ Cl ₂	171,63	171,50	171,51	171,98	171,57	
S ₈	170,38	170,22	170,30	170,5		170,5
C ₅ H ₄ S ₃ 1	169,11	169,01	169,04	168,8		168,8
C ₅ H ₄ S ₃ 6a	170,52	170,40	170,44	170,3		170,3
C ₇ H ₈ S ₃ 1	168,74	168,64	168,69	168,5		168,5
C ₇ H ₈ S ₃ 6a	170,13	170,02	170,07	170,0		170,0
AAD	0,41	0,35	0,31			

4.4.4 Cloro

A Tabela 4.7 apresenta os CEBEs 2p calculados e experimentais em unidades de eV para moléculas contendo átomos de cloro.

Tabela 4.7: CEBEs 2p calculados e experimentais (eV) para moléculas contendo átomos de cloro.

Moléculas	ΔE_{KS}			Exp. 2p Tabela 4.1
	OPTX-PBec	OPTX-LYP	SAOP+TPSS	
HCl	208,07	208,06	208,05	207,77
MeCl	206,96	206,90	206,84	206,81
EtCl	206,53	206,47	206,45	206,47
Pr ⁿ Cl	206,40	206,35	206,33	206,36
Pr ⁱ Cl	206,18	206,14	206,13	206,16
Bu ^t Cl	205,90	205,86	205,86	205,92
CH ₂ Cl ₂	207,24	207,18	207,17	207,16
CHCl ₃	207,41	207,35	207,37	207,41
CCl ₄	207,50	207,44	207,49	207,60
FCCl ₃	207,68	207,64	207,68	207,74
F ₂ CCl ₂	207,87	207,85	207,88	208,01
F ₃ CCl	208,10	208,10	208,10	208,37
Cl ₂	208,58	208,50	208,46	208,36
ClF	209,95	209,95	209,91	209,73
BCl ₃	207,53	207,47	207,49	207,53
PCl ₃	207,08	206,99	207,00	206,6
POCl ₃	207,84	207,77	207,80	207,4
PSCl ₃	207,45	207,37	207,40	206,5

continua na próxima página

Tabela 4.7: Continuação.

Moléculas	ΔE_{KS}			Exp. 2p Tabela 4.1
	OPTX-PBEc	OPTX-LYP	SAOP+TPSS	
SiCl ₄	207,37	207,29	207,33	207,15
AAD	0,20	0,18	0,17	

4.5 Comparação entre ΔE_{KS} e uGDI

A Tabela 4.8 compara valores de CEBE 2p, em unidades de eV, de alguns E_{xc} usados na metodologia ΔE_{KS} e os valores da metodologia *unrestricted Generalized Diffuse Ionization* (uGDI) reportada na literatura [25].

O método uGDI utiliza os funcionais Becke88x-Perdew86, a base *correlation-consistent polarized valence triple- ζ* (cc-pVTZ) no estado inicial e a base *scaled polarized valence triple- ζ* (scaled-pVTZ) no estado final. As geometrias usadas foram HF com uma base dupla- ζ com polarização (DZP).⁸ Esta metodologia é representada por uGDI (Becke88x-Perdew86)/*Scaled-pVTZ*//HF/DZP ou, resumidamente, por uGDI (Becke88x-Perdew86). Todos os cálculos foram realizados com o programa deMon [176] e são apresentados na segunda coluna da Tabela 4.8.

A fim de comparar os resultados dos métodos uGDI e ΔE_{KS} , a terceira coluna da Tabela 4.8 apresenta os valores de CEBEs calculados neste trabalho com o método ΔE_{KS} (*scalar-ZORA*+Becke88x-Perdew86)/TZP//HF/6-31G(d).⁹ Entretanto, o E_{xc} = Becke88x-Perdew86 não apresenta um bom desempenho para as moléculas que contêm enxofre, assim a quarta coluna da Tabela 4.8 apresenta os valores obtidos com a combinação SAOP+TPSS. Na quinta coluna são apresentados os resultados para E_{xc} = OPTX-LYP. Na última coluna são apresentados os valores experimentais para silício e enxofre usados nas Seções 4.4.1 e 4.4.3.

A partir dos resultados para Becke88x-Perdew86 da Tabela 4.8 pode-se comparar os métodos uGDI e ΔE_{KS} diretamente para moléculas contendo átomos de silício. Esta análise mostra que a metodologia ΔE_{KS} é muito superior à uGDI para o cálculo de CEBE destas 11 moléculas. Um resultado diferente é obtido quando se comparam as 12 moléculas com enxofre. Neste caso, o método uGDI (Becke88x-Perdew86) foi melhor que o ΔE_{KS} (SAOP+TPSS). Considera-se que as análises acima são válidas; pois, os valores de AAD apresentados aqui são comparáveis aos obtidos na Tabela 4.2, entretanto elas devem ser consideradas com cuidado, pois são feitas sobre um número reduzido de moléculas.

De forma a procurar uma melhor descrição estatística, a última linha da tabela apresenta os AAD obtidos reunindo-se os valores de silício e de enxofre. Estes resultados demonstram que, utilizando-se os melhores E_{xc} para cada elemento, a metodologia ΔE_{KS} (AAD = 0,22 eV) é superior à uGDI (AAD = 0,33 eV) e quando se utiliza E_{xc} = OPTX-LYP (AAD = 0,34 eV) esta é comparável.

⁸Apesar de utilizar a notação DZP, esta base é do tipo GTO e assim não corresponde à apresentada na Tabela 2.3.

⁹Neste ponto optou-se por usar os funcionais Becke88x-Perdew86 para manter-se a coerência com a literatura.

Mesmo com os resultados acima, acredita-se que o método ΔE_{KS} é superior ao uGDI; pois, apesar de ambas metodologias apresentarem cancelamento de erros, este processo é maior no método uGDI. No uGDI

Tabela 4.8: Comparação entre a metodologia ΔE_{KS} e a uGDI obtida na literatura [25] para derivados de silício e enxofre.

Moléculas	Becke88x-Perdew86	SAOP+TPSS	OPTX-LYP	Exp. 2p
	uGDI [25]	ΔE_{KS}	ΔE_{KS}	
SiH ₃ Me	107,17	106,86	107,11	106,89
(MeSiH ₂) ₂ O	107,58	107,21	107,44	107,27
Si(OMe) ₄	108,22	107,84	108,07	107,70
SiMe ₄	106,25	105,96	106,19	105,97
(Me ₂ SiH) ₂ O	107,13	106,80	107,03	106,83
SiMe ₃ OEt	106,76	106,45	106,69	106,29
SiMe ₂ (OEt) ₂	107,18	106,84	107,07	106,69
(Me ₃ Si) ₂ O	106,82	106,49	106,72	106,54
SiMe(OEt) ₃	107,60	107,22	107,44	107,09
(SiH ₃) ₂ O	108,14	107,77	108,01	107,81
(SiH ₃) ₂	107,08	106,80	107,05	106,86
AAD (Si)	0,36	0,08	0,26	
Me ₂ SO ₂	174,47	174,21	174,13	174,31
Me ₂ SO	172,22	172,19	172,18	172,32
Me ₂ S	169,44	169,55	169,58	169,47
MeSH	169,97	170,13	170,11	169,80
H ₂ S	170,69	170,90	170,86	170,66
(MeO) ₂ SO	173,37	173,79	173,67	174,00
(MeO) ₂ SO ₂	175,90	175,56	175,38	175,84
C ₅ H ₈ OS	168,75	169,94	169,88	169,01
C ₆ H ₁₀ OS	169,82	169,66	169,65	170,20
C ₇ H ₁₂ O ₂ S	169,69	170,05	169,99	170,23
TAC	168,48	168,56	168,48	169,01
ACT	168,67	168,48	168,40	169,31
AAD (S)	0,29	0,36	0,40	
AAD (Si + S)	0,33	0,22 ^a	0,34	

^aUtiliza ΔE_{KS} (Becke88x-Perdew86) para Si e ΔE_{KS} (SAOP+TPSS) para S.

(Becke88x-Perdew86), acredita-se no cancelamento de erros entre duas principais fontes: o erro positivo do modelo uGDI e o erro negativo dos funcionais Becke88x-Perdew86 [30]. No caso da metodologia ΔE_{KS} , mesmo considerando-se os itens 4 e 8 descritos na Seção 4.4, a relaxação orbital causada pelo *core-hole*, a energia de correlação causada pela quebra dos pares correlacionados e a mudança na correlação induzida por relaxação são tratadas adequadamente [29].

4.6 Avaliação da Base e da Correção Relativística

Apesar dos bons resultados obtidos na Seção 4.4 utilizando-se a correção relativística *scalar*-ZORA, muito recentemente foi publicada [113] uma correção relativística empírica C_{rel}^{2p} semelhante à utilizada no Capítulo 3, a qual pode produzir resultados mais rápidos que a primeira.

Nesta seção pretende-se avaliar C_{rel}^{2p} comparando-a com os métodos não empíricos ZORA, tendo-se assim, três formas de correção relativística:

- A correção empírica relativística C_{rel}^{2p} a partir da literatura [113], sendo ela: -0,138 eV para o Si; -0,112 eV para o P; 0,014 eV para o S; 0,008 eV para o Cl e 0,097 eV para o Ar;
- Os cálculos relativísticos *scalar*-ZORA;
- Os cálculos relativísticos com acoplamento *spin*-órbita ZORA.

Conjuntamente com C_{rel}^{2p} , pretende-se avaliar a influência das bases *Slater-type Orbital* (STO) apresentadas na Seção 2.3 nos cálculos de CEBE 2p. Baseando-se na Seção 4.4, utilizou-se o esquema de cálculo ΔE_{KS} (correção relativística+OPTX-LYP)/base//HF/6-31G(d).

As metodologias de cálculos apresentadas acima foram aplicadas a um conjunto de 22 moléculas contendo Si, P, S, Cl e Ar apresentadas nas tabelas do Apêndice E, sendo os AADs apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Valores de AAD para variação da base e da correção relativística, onde C_{rel}^{2p} é obtido da literatura [113].

Correção relativística	Base					Tabela
	DZP	TZP	TZ2P	ET-pVQZ	QZ4P	
C_{rel}^{2p}	0,62	0,20	0,20	0,21		E.1
<i>scalar</i> -ZORA	0,70	0,23	0,21		0,24	E.2
<i>spin</i> -órbita-ZORA	0,69	0,26	0,24		0,26	E.5

A partir da Tabela 4.9, pode-se observar que o desempenho da DZP é muito inferior ao das demais bases. Quanto as bases maiores, estas demonstram um comportamento muito semelhante; pois, como apresentado na página 60, não se pode separar valores de AAD tão próximos. Desta forma, uma possível melhora nos valores de CEBE com bases maiores que a TZP não deve compensar o aumento do custo computacional, comportamento este já observado por nós para os elementos do segundo período [41]. Com os resultados acima, ratifica-se aqui a escolha da base TZP para cálculos de CEBE 2p.

Análise semelhante pode ser feita para as correções relativísticas, pois as três metodologias apresentam um desempenho semelhante com AADs muito próximos. Sob este ponto, acredita-se que o uso da metodologia *spin*-órbita-ZORA não se justifica ao menos que o interesse final seja obter os valores calculados de CEBE para $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. A correção C_{rel}^{2p} tem a vantagem de apresentar custo computacional menor, contudo este é um fator empírico [113] característico para cada tipo de átomo, independente dos demais

componentes da molécula. Testes com as 56 moléculas contendo silício da Tabela 4.3 (não apresentados) demonstram que o comportamento do C_{rel}^{2p} é muito semelhante ao *scalar-ZORA* tanto na determinação dos melhores E_{xc} para silício como nos valores de AAD apresentados. Para os demais elementos esta análise ainda deve ser feita. Como os valores de AAD são indistinguíveis, acredita-se que a correção *scalar-ZORA* utilizada na Seção 4.4 é ainda a melhor opção para cálculos de CEBE 2p.

4.7 Conclusões

Na Tabela 4.2 observou-se que para os melhores E_{xc} a qualidade dos CEBEs calculados é fracamente dependente da escolha do funcional; entretanto, se um E_{xc} impróprio for utilizado os valores de AADs podem ser muito altos. Também nota-se que o potencial SAOP não melhorou significativamente os valores de CEBE e não deve ser utilizado ao menos em conjunto com o promissor funcional TPSS.

Entre os métodos onde o V_{xc} é derivado do E_{xc} , o melhor funcional global (OPTX-LYP) também é o melhor para as moléculas contendo P e Cl; contudo, para os demais elementos existem outros funcionais que produzem melhores resultados. No caso de moléculas contendo silício, os dois melhores E_{xc} foram o mPW91x-PBEC e o Becke88x-Perdew86, para enxofre foram os PBEx-PW91c e o PBEx-Perdew86 e para o argônio foi o OPTX-Perdew86. Dispondo-se de tempo computacional, o SAOP+TPSS mostra-se adequado para P, S, Cl e Ar.

Acredita-se que as duas maiores fontes de erro nos cálculos de CEBE 2p sejam o erro residual dos funcionais e o erro experimental. Para as moléculas contendo enxofre não se pode descartar totalmente o erro provocado pela Equação 4.8 e desvios devido a estruturas flexíveis. Apesar de todas estas fontes de erros, pode-se recomendar o procedimento ΔE_{KS} (*scalar-ZORA*+OPTX-LYP)/TZP//HF/6-31G(d) para cálculos de CEBE 2p para elementos do terceiro período tendo este método trabalhado bem para 145 casos com um AAD de somente 0,26 eV.

Considerando-se os resultados AAD (Si + S) da Tabela 4.8, utilizando-se os melhores E_{xc} para cada elemento, a metodologia ΔE_{KS} (AAD = 0,22 eV) é superior à uGDI (AAD = 0,33 eV) e quando se utiliza E_{xc} = OPTX-LYP (AAD = 0,34 eV) esta é comparável. Mesmo com os resultados acima, acredita-se que o método ΔE_{KS} é superior ao uGDI.

A partir da Tabela 4.9 pode-se observar que o desempenho da DZP é muito inferior às demais bases. Quanto às bases maiores, estas apresentam um comportamento muito semelhante entre si. Uma possível melhora nos valores de CEBE com bases maiores que a TZP não deve compensar o aumento do custo computacional, sendo a TZP ainda a melhor opção. Na avaliação das correções relativísticas, acredita-se que o *scalar-ZORA* ainda é a melhor opção para os cálculos de CEBE 2p, entretanto a metodologia C_{rel}^{2p} aparentemente é promissora.

Capítulo 5

Aplicações para os CEBEs Calculados

5.1 Introdução

No Capítulo 3 observou-se que os valores de ΔCEBE calculados pelo método ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} e as constantes σ de Hammett obtidas em água apresentaram boas correlações indicando que a predição de valores de σ é um processo seguro. Até mesmo a correlação para a posição *orto* apresentou resultados razoáveis, mesmo não se considerando os efeitos estéricos presentes nas medidas experimentais. Exceto para a família de fenóis com substituição na posição 2, a hidroxila a princípio tem somente um pequeno efeito sobre os valores de ΔCEBE . Os valores de ΔCEBE apresentam um comportamento quanto ao efeito do solvente e de outro substituinte no anel muito semelhante às constantes σ de Hammett, o que indica a viabilidade na utilização destes em lugar das constantes. Por estes resultados, acredita-se que modelos de correlação entre a estrutura química e a atividade biológica (*Structure-Activity Relationships*, SAR) utilizando-se ΔCEBE é um processo viável.

Como no Capítulo 3, os objetivos do Capítulo 4 foram alcançados com grande sucesso. Lá observou-se que, entre os métodos onde o V_{xc} é derivado do E_{xc} , o melhor funcional global (OPTX-LYP) também é o melhor E_{xc} para as moléculas contendo P e Cl; contudo, para os demais elementos existem outros funcionais que produzem melhores resultados. No caso de moléculas contendo silício, os dois melhores E_{xc} foram o mPW91x-PBEC e o Becke88x-Perdew86; para enxofre foram o PBEx-PW91c e o PBEx-Perdew86 e para o argônio foi o OPTX-Perdew86. Dispondo-se de tempo computacional, o SAOP+TPSS mostra-se adequado para P, S, Cl e Ar. Acredita-se que as duas maiores fontes de erro nos cálculos de CEBE sejam o erro residual dos funcionais e o erro experimental. Apesar de todas estas fontes de erro pode-se recomendar o procedimento ΔE_{KS} (*scalar*-ZORA+OPTX-LYP)/TZP//HF/6-31G(d) para cálculos de CEBE 2p para elementos do terceiro período tendo este método trabalhado bem para 145 casos com um AAD de somente 0,26 eV. Naquele capítulo, a partir da Tabela 4.9, pôde-se observar que uma possível melhora nos valores de CEBE com bases maiores que a TZP não deve compensar o aumento do custo computacional, sendo a TZP ainda a melhor opção; entretanto, para outras propriedades, bases maiores podem ser necessárias.

5.2 Objetivos do Capítulo

O objetivo deste capítulo é aplicar as metodologias desenvolvidas nos Capítulos 3 e 4 em sistemas de interesse do grupo. Sendo quatro as aplicações:

1. Estimar (ϕD) onde ϕ é a função trabalho e D é o termo onde estão incluídas a energia de polarização, a largura da formação da banda intermolecular e alargamento de pico no estado sólido para moléculas contendo átomos de silício (Seção 5.3);
2. Estimar os deslocamentos de energias de camada interna (*Core-Electron Binding Energy Shifts*, ΔCEBE) de Si 2p para dielétricos de porta a fim de auxiliar na resolução dos espectros de fotoelétrons e no entendimento do comportamento destes materiais (Seção 5.4);
3. Estimar valores de energia para excitações a partir dos orbitais 2p dos elementos do terceiro período da tabela periódica (Seção 5.5);
4. Aplicar os valores de ΔCEBE obtidos na Capítulo 3 em trabalhos de correlação entre a estrutura química e a atividade biológica (*Structure-Activity Relationships*, SAR) em substituição à constante σ de Hammett (Seção 5.6).

De fato, os resultados apresentados neste capítulo são em muitos casos preliminares.

5.3 Determinação Empírica da Função Trabalho

A função trabalho (ϕ) é a mínima energia necessária para remover um elétron da superfície de um condutor, colocando esse elétron “perto” do condutor e com energia cinética nula. Em princípio, a função trabalho é característica de um material, mas ela é influenciada pelas propriedades óticas, eletrônicas e mecânicas da superfície. O valor determinado experimentalmente é o resultado da interação entre características da amostra e do aparelho. As mostras condutoras são colocadas em contato com o espectrômetro tipicamente pelo processo de aterramento, o qual é necessário para se manter o fluxo de elétrons durante a medida [177]. Apesar de ϕ sofrer as influências listadas acima, avaliar o seu valor abre a possibilidade de se comparar os CEBEs determinados em fase gasosa no Seção 4.4 com valores experimentais em fase sólida, cujos cálculos são mais custosos computacionalmente.

A relação entre potencial de ionização (PI) e CEBE [3] é dada pela Equação 5.1

$$\text{PI} = \text{CEBE} + \phi. \quad (5.1)$$

Pela equação acima pode-se determinar ϕ ; pois, no estado gasoso $\phi = 0$, e assim os CEBEs em estado gasoso são iguais ao PI. De fato, além de ϕ também precisa ser incluído o termo D , onde estão incluídas outras formas de energia como a energia de polarização, a largura da formação da banda intermolecular e

alargamento de pico no estado sólido [19]. Estes resultados produzem a Equação 5.2

$$\phi D = \text{CEBE (2p gasoso)} - \text{CEBE (2p sólido)}. \quad (5.2)$$

Os valores de CEBE em fase gasosa teóricos foram obtidos na Tabela 4.3 empregando-se a metodologia ΔE_{KS} (*scalar-ZORA+mPW91x-PBEC*)/TZP//HF/6-31G(d).¹ Os valores CEBE experimentais para Si 2p_{3/2} foram obtidos nas referências [178–180]. Mais uma vez, os dados experimentais de 2p_{3/2} foram convertidos em 2p através da Equação 4.8 utilizando-se o valor médio de $\delta = 0,60$ eV para o átomo de silício apresentado na Tabela 4.1 e estes valores foram utilizados como CEBE em estado sólido na Equação 5.2. A qualidade desta transformação já foi discutida na Seção 4.4.

A Tabela 5.1 apresenta a determinação empírica de ϕD , em unidades de eV, para 15 derivados de silício. Os ϕD teóricos foram obtidos aplicando-se os CEBEs determinados com ΔE_{KS} (mPWx-PBEC) na Equação 5.2 e os experimentais foram obtidos aplicando-se os CEBEs experimentais da Tabela 4.3. A tabela também apresenta os valores originais de CEBE 2p_{3/2} obtidos na literatura, bem como os CEBE 2p transformados pela Equação 4.8.

Tabela 5.1: Determinação empírica da função trabalho e outras energias (ϕD). Os ϕD teóricos foram obtidos aplicando-se os CEBEs determinados com ΔE_{KS} (mPWx-PBEC) na Equação 5.2 e os experimentais foram obtidos aplicando-se os CEBEs experimentais da Tabela 4.3, todos estes são em estado gasoso. Todos os valores são dados em unidades de eV.

Moléculas	CEBE ΔE_{KS}	ϕD		CEBE (sólido)	CEBE exp.
	2p (gasoso)	teórico	exp.	2p [Equação 4.8]	2p _{3/2} [178–180]
SiMe ₄	105,99	5,29	5,27	100,70	100,5
Si(C ₂ H ₃) ₄	106,04	5,14	5,13	100,90	100,7
SiPh ₄	105,65	4,50		101,15	100,95
SiHEt ₃	105,80	4,90		100,90	100,7
SiH(OEt) ₃	107,50	5,30		102,20	102
SiFEt ₃	106,79	4,79		102,00	101,8
SiClEt ₃	106,68	5,08	5,00	101,60	101,4
SiCl ₂ Et ₂	107,84	5,54	5,55	102,30	102,1
SiCl ₃ Et	108,97	5,87	5,87	103,10	102,9
SiBrEt ₃	106,56	5,36		101,20	101
SiMe ₃ CH ₂ Cl	106,30	5,10		101,20	101
SiEt ₃ OH	106,29	4,99		101,30	101,1
(Me ₂ SiH) ₂ O	106,82	5,62	5,63	101,20	101,0
(Me ₃ Si) ₂ O	106,51	5,41	5,44	101,10	100,9
(Me ₃ Si) ₂ NH	106,13	5,13	5,13	101,00	100,8
Média		5,20			

Com os valores de ϕD pode-se deslocar os CEBEs calculados em fase gasosa e assim compará-los com

¹Entre os dois excelentes funcionais disponíveis para derivados de silício escolheu-se mPW91x-PBEC por este ter um desempenho global melhor que o Becke88x-Perdew86, apesar que isso não altera a relação para os derivados de silício.

os valores em fase sólida de forma rápida e com baixo custo computacional. Mesmo com as aproximações descritas acima, os valores de ϕD teóricos são perfeitamente concordantes com os experimentais, como pode ser visto na tabela. Este resultado demonstra, mais uma vez, a excelente descrição para os valores de CEBE gasoso obtida na Seção 4.4.1.

5.4 Cálculos de Δ CEBEs para Dielétricos de Porta

5.4.1 Lei de Moore

Desde a invenção do circuito integrado, em 1959, a indústria de semicondutores tem aumentado sua produtividade em cerca de 25 a 30 % ao ano. Essa taxa de aperfeiçoamento ficou conhecida como lei de Moore [181], após Gordon Moore ter observado em 1965 que o número de transistores por centímetro quadrado nos circuitos integrados à base de silício dobrava a cada 12 meses. Como resultado da lei de Moore, após 40 anos de desenvolvimento produzem-se hoje transistores com 90 nm de comprimento. Um processador Intel Itanium, por exemplo, tem mais de 100 milhões de transistores integrados em um único *chip* de silício.² Em 2014, os transistores para tecnologia *Complementary Metal-Oxide Semiconductor* (CMOS) deverão ter cerca de 20 nm [182].

5.4.2 Dispositivos MOSFET

A Figura 5.1 apresenta um dispositivo do tipo *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor* (MOSFET), o qual é a maior aplicação da microeletrônica na atualidade e o maior responsável pelos grandes avanços nessa área. Nele, a fonte (S) e o substrato (B) são aterrados. A tensão V_{DS} possibilita que, sob certas condições, exista corrente elétrica em um canal formado entre a fonte (S) e o dreno (D). A existência ou não de tal corrente i_{DS} , bem como sua magnitude, é controlada por uma tensão aplicada na porta (V_{GS}), o que torna o MOSFET adequado para aplicações envolvendo lógica binária. O capacitor formado na região da porta, que tem o eletrodo metálico e o substrato semiconductor como terminais, bem como, o óxido de silício como dielétrico,³ é o coração dos dispositivos do tipo MOSFET e, por extensão, dos sistemas digitais utilizados pelo homem atualmente [183].

Depois de 40 anos de evolução, os materiais e as tecnologias atuais estão próximos de limites termodinâmicos e quânticos, de forma que novos materiais e processos serão necessários para que o tamanho dos dispositivos continue diminuindo e sua performance aumentando. No momento, o ponto crítico na miniaturização está na espessura do óxido de silício utilizado como dielétrico de porta.

Significativa corrente de fuga aparece entre os terminais do sistema MOS devido ao tunelamento quântico de portadores de carga através do dielétrico. Por sua natureza, essa corrente aumenta exponencialmente com a diminuição da espessura do óxido. Hoje os transistores de mais alta tecnologia apresentam um dielétrico de porta com espessura de aproximadamente 2 nm. Estima-se que a corrente de fuga

²<http://www.intel.com/technology/silicon/mooreslaw/>, em 25/6/2005.

³Dai o acrônimo MOS — metal-óxido-semicondutor.

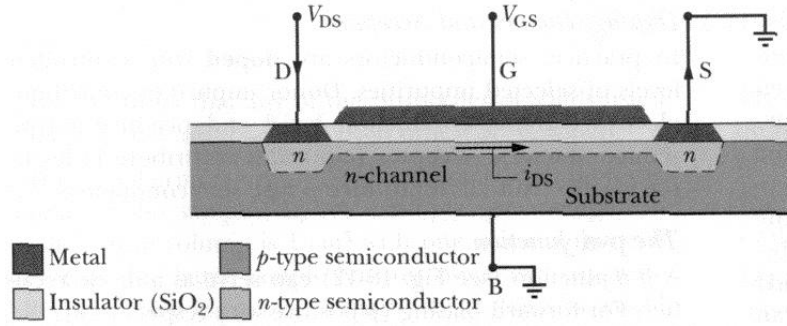


Figura 5.1: Corte esquemático de um dispositivo MOSFET mostrando os contatos elétricos [184].

produzirá dispositivos inaceitáveis para espessuras de óxido abaixo de aproximadamente 1,5 nm [185]. Segundo a literatura, o óxido de silício precisa ter uma espessura maior que 1,2 nm para funcionar como um isolante [186]. Com o objetivo de eliminar a corrente de fuga através do dielétrico de porta e, com isso, continuar a miniaturização dos dispositivos MOSFET, propôs-se a substituição do óxido de silício por um material de maior constante dielétrica (ϵ). Com isso, uma dada capacitância no sistema MOS passaria a ser obtida com um dielétrico de maior espessura, possivelmente eliminando o tunelamento quântico dos portadores de carga [187].

5.4.3 Resultados

Como apresentado na Seção 1.1.1 a espectroscopia de fotoelétrons é incomparável para a caracterização de materiais devido à abundância de informações que podem ser obtidas, confiança nos dados e facilidade na interpretação. A atribuição dos diferentes sinais observados em espectros de fotoelétrons a espécies químicas definidas tem sido feita com base na diferença de eletronegatividade das espécies envolvidas e auxiliado por processos de síntese espectral com curvas gaussianas [188, 189]. Esta estratégia é suficiente, por exemplo, no caso da interface SiO_2/Si , em que, na ausência de contaminantes, todos os sinais observados devem-se a diferentes arranjos de silício e oxigênio como pode ser visto na Figura 5.2. Noutros casos, a atribuição de sinais pode oferecer dificuldades [190].

A simulação de espectros de fotoelétrons, se realizada com a exatidão necessária, pode:

- Auxiliar decisivamente na atribuição de sinais;
- Indicar se os sinais devidos a certos arranjos químicos poderão ou não ser resolvidos em dados experimentais tendo em vista a necessidade de uma separação mínima entre eles.

Nesse sentido, encontram-se na literatura alguns casos de utilização de modelagem molecular em diferentes níveis, sendo um resumo encontrado na referência [192]. Destacam-se os excelentes trabalhos apresentados pelo grupo do professor Pasquarello [193–197], que modelam a interface entre o Si/SiO_2 com cálculos Hartree-Fock (HF); entretanto, estes cálculos têm as limitações apresentadas na Seção 1.2.3 por serem fundamentados na teoria HF.

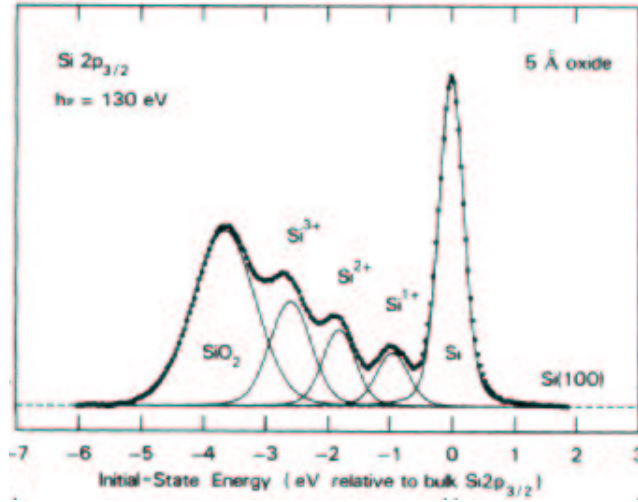


Figura 5.2: Espectros de XPS obtidos com luz síncrotron para filmes de SiO_2 de 5 Å sobre as faces (100) e (111) do silício monocristalino (adaptado de [191]).

Pela possibilidade de atribuição dos diferentes sinais observados, em espectros de fotoelétrons, a espécies químicas definidas com base na diferença de eletronegatividade, o óxido de silício [191] foi utilizado como sistema teste para os cálculos dos ΔCEBE . Assim, os estados de oxidação +4, +3, +2, +1 e 0 do átomo de silício no SiO_2 (Figura 5.2) foram representados respectivamente pelas moléculas modelo $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{SiH}_3)(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{SiH}_3)_2(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3\text{OH}$ e $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$. O uso de moléculas modelos se justifica; pois,

- acredita-se que valores de CEBE só são influenciados até no máximo o terceiro vizinho mais próximo, porém o mais aceito é que esta influência se limita ao primeiro vizinho [198,199];
- o esforço computacional para os cálculos de sistema em estado sólido é muito maior que para os cálculos com moléculas modelo.

Utilizando-se os melhores E_{xc} determinados na Seção 4.4 (OPTX-LYP, OPTX-PBEC, Becke88x-Perdew86 e mPW91x-PBEC) calculou-se os ΔCEBE s teóricos para as moléculas modelo segundo a Equação 5.3

$$\Delta\text{CEBE} = \text{CEBE}_{\text{Si}(\text{SiH}_3)_x(\text{OH})_y} - \text{CEBE}_{\text{Si}(\text{SiH}_3)_4}, \quad (5.3)$$

sendo x e y o número de substituintes $-\text{SiH}_3$ e $-\text{OH}$. Os valores de ΔCEBE s experimentais foram obtidos da literatura [191].

Com os resultados teóricos e experimentais pode-se então calcular os desvios médios absolutos (*Average Absolute Deviation*, AAD) pela Equação 5.4

$$\text{AAD} = \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta\text{CEBE}_{\text{teórico}}^i - \Delta\text{CEBE}_{\text{experimental}}^i|}{n} \quad (5.4)$$

sendo n o número de amostras estudadas. Os resultados das Equações 5.3 e 5.4 são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores de AAD e Δ CEBEs teóricos e experimentais, em eV, para as moléculas modelo do SiO_2 .

E_{xc}	AAD	Δ CEBE			
		$\text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{Si}(\text{SiH}_3)(\text{OH})_3$	$\text{Si}(\text{SiH}_3)_2(\text{OH})_2$	$\text{Si}(\text{SiH}_3)_3\text{OH}$
OPTX-PBEc	0,50	2,55	1,97	1,34	0,76
OPTX-LYP	0,29	2,91	2,22	1,51	0,85
mPW91x-PBEc	0,28	2,92	2,23	1,52	0,85
Becke88x-Perdew86 (BP)	0,26	2,95	2,25	1,53	0,86
Experimental [191]		3,54	2,46	1,74	0,90
BP - Experimental		0,59	0,21	0,21	0,04
CEBE com BP		108,78	108,09	107,36	106,69

A partir da Tabela 5.2 pode-se observar que os AADs seguem o mesmo padrão obtido de qualidade apresentado na Tabela 4.3, exceto pelo OPTX-PBEc que teve o seu valor de AAD aumentado de 0,17, na Tabela 4.3, para 0,50. Entretanto, devido ao reduzido número de moléculas, utilizou-se os AADs apresentados na Tabela 5.2 somente como um critério de desempate entre os melhores E_{xc} determinados na Seção 4.4.

Da Tabela 5.2 pode-se observar também que a diferença entre os valores teóricos e experimentais aumenta juntamente com o Δ CEBE; pois, passa de 0,04 eV no caso do $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3\text{OH}$ para 0,59 eV no $\text{Si}(\text{OH})_4$. Analisando-se a Tabela 4.3 não se observa o aumento do erro juntamente com o valor de CEBE. Na Tabela 4.3 os maiores desvios entre o valor ΔE_{KS} (Becke88x-Perdew86) e o experimental foram para as moléculas $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ (-0,56 eV), $\text{SiMe}_3\text{OCOCH}_3$ (0,39 eV), $\text{SiMe}_3\text{OCOCCl}_3$ (0,55 eV) e $(\text{MeSiH}_2)_2\text{S}$ (-0,41 eV); as quais têm valores de CEBE experimental entre 106,06 e 107,29 eV, muito próximos da média de 107,68 para as 56 moléculas da Tabela 4.3. Em outras palavras, os principais erros estão no centro e não nas extremidades do intervalo de valores de CEBE estudado.

5.4.4 Conclusões

Apesar dos desvios apresentados acima, conseguiu-se calcular Δ CEBEs para o SiO_2 utilizando-se moléculas modelos em um processo de baixo custo computacional. Os melhores E_{xc} determinados na Seção 4.4 se mostraram adequados na sua maioria para esta tarefa. Estes resultados demonstram que é possível calcular Δ CEBEs para dielétricos de porta com uma precisão suficiente para a resolução de espectros experimentais para o SiO_2 e devido às variedades de átomos vizinhos ao silício apresentados na Tabela 4.3, acredita-se que outros óxidos possam ser modelados com a mesma precisão.

5.5 Cálculo de Energias de Excitação

5.5.1 Aproximação de multipletto

Apesar de não ser diretamente relacionado com a espectroscopia de fotoelétrons, percebeu-se que os funcionais E_{xc} determinados para o cálculo de CEBE dos elementos do terceiro período poderiam produzir bons resultados de energias de excitação de camada interna para transições a partir do orbital 2p para estes mesmos elementos. Considerando-se que:

- (A) é o estado fundamental;
- (B) é a densidade eletrônica do estado excitado a partir de um cálculo *restricted* Kohn-Sham (rKS);
- (C) é a energia obtida quando se ajusta uma ocupação singlete em um cálculo *unrestricted* KS (uKS) na densidade eletrônica de **B** congelada;
- (D) é a energia obtida quando se ajusta uma ocupação tripleto em um cálculo uKS na densidade eletrônica de **B** congelada;
- (E) é a energia obtida quando se otimiza a densidade eletrônica do estado excitado com uma ocupação tripleto em um cálculo uKS a partir da densidade obtida em **A**.

A energia singlete segundo a aproximação de multipletto [200] é dada pela Equação 5.5

$$\text{Energia Singlete} \approx \mathbf{E} + 2 \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{D}), \quad (5.5)$$

sendo os melhores E_{xc} , determinados na Seção 4.4, utilizados para o cálculo das energias de **A** a **E**. A metodologia completa é descrita por (*scalar-ZORA* + E_{xc})/base//HF/6-31G(d), onde a base representa um conjunto de funções, as quais são uma extensão das bases *Even-Tempered* (ET) [107] pela adição de uma, duas ou três funções difusas [201]. Estas bases são reportadas aqui respectivamente como QZ3P(1), QZ3P(2) e QZ3P(3).

5.5.2 Resultados

Os cálculos foram realizados para as moléculas SiH₄, PH₃, H₂S, HCl e Ar, tanto com o E_{xc} = OPTX-LYP como com os melhores E_{xc} para cada elemento. As Tabelas 5.3 e 5.4 apresentam exemplos de alguns destes resultados para SiH₄ com E_{xc} = Becke88x-Perdew86 e Ar com E_{xc} = OPTX-Perdew86.

Os resultados apresentados nas tabelas demonstram que para as transições menos energéticas há uma boa correlação entre os valores calculados e experimentais; entretanto, para as transições de maior energia, indubitavelmente há ainda muito trabalho a ser feito. Os problemas encontrados são basicamente:

1. A necessidade de bases muito grandes, em especial para o estados de Rydberg,⁴ leva a um elevado custo computacional e, em alguns casos, a problemas de dependência linear;

⁴É um estado de um átomo ou molécula no qual um elétron foi excitado para um orbital de alto número quântico principal.

Tabela 5.3: Energias de excitação, em eV, calculadas pela aproximação de multipletto para SiH_4 , onde o E_{xc} = Becke88x-Perdew86. ^a: SCF não convergiu completamente, mas o resultado é aceitável e ^b: Ajuste ruim por dependência linear.

inicial	final	Experimental	Base		
		[158]	QZ3P(1)	QZ3P(2)	QZ3P(3)
2p(1t ₂)	(4a ₁)	102,79	102,96	102,96	102,96
2p(1t ₂)	(3t ₂)	103,15	103,00	103,00	103,00
2p(1t ₂)	(1e)	103,85	104,82	104,80	104,78
2p(1t ₂)	(5a ₁)	105,12	105,11	105,08 ^a	105,07 ^a
2p(1t ₂)	(4t ₂)	105,71	104,78	104,77	104,77
2p(1t ₂)	(2e)	106,04	106,74 ^a	105,76	105,73 ^a
2p(1t ₂)	(6a ₁)	106,06	104,06 ^{a,b}	96,90 ^{a,b}	105,95 ^a
2p(1t ₂)	(5t ₂)	106,64	103,97 ^{a,b}	105,70 ^a	105,69
2p(1t ₂)	(7a ₁)	106,70	106,01 ^{a,b}	103,57 ^b	93,28 ^{a,b}
2p(1t ₂)	(3e)	106,89	110,59 ^{a,b}	107,33 ^{a,b}	106,25 ^{a,b}
2p(1t ₂)	(6t ₂)	106,98	105,38 ^{a,b}	105,91 ^a	105,78 ^a

2. O comportamento assintótico do E_{xc} é de grande importância neste tipo de propriedade;

3. Acredita-se que ainda há algum erro residual nos dados experimentais, nos E_{xc} utilizados e na aproximação de multipletto.

Os resultados para PH_3 , H_2S e HCl apresentam comportamentos muito semelhantes.

As estratégias para solucionar estes problemas são o desenvolvimento de novas funções de base e a avaliação de outros E_{xc} , em especial o SAOP+TPSS para o cálculo destas propriedades. Acredita-se que estes procedimentos aplicados a um número maior de dados experimentais podem levar a uma metodologia que descreva melhor estas propriedades.

Tabela 5.4: Energias de excitação, em eV, calculadas pela aproximação de multipletto para Ar, onde E_{xc} = OPTX-Perdew86. ^a: SCF não convergiu completamente, mas o resultado é aceitável.

inicial	final	Experimental	Base		
		[202]	QZ3P(1)	QZ3P(2)	QZ3P(3)
2p	4s	245,09	245,07	245,06	245,06
2p	3d	247,64	247,87	247,29	247,28
2p	4d	248,37	251,52	248,68	247,85
2p	5d	248,72	268,43	252,73	249,06
2p	6d	248,92	334,28	270,92	253,39 ^a

5.5.3 Conclusões

Pela apresentado nas tabelas acima o cálculo de energias de excitação através do método de aproximação de multipletto utilizando-se os E_{xc} determinados na Seção 4.4 é um processo viável e promissor.

5.6 Relações entre a Estrutura Química e a Atividade Biológica

Em estudos de SAR muitos descritores têm sido sugeridos e empregados ao longo dos tempos. Destes, os obtidos através de métodos de cálculos quânticos são reconhecidamente úteis em cálculos de SAR. Mesmo com a grande gama de descritores utilizados atualmente, há ainda espaço para novas variáveis, principalmente no caso em que for possível a substituição de variáveis experimentais, de custo elevado, por variáveis quânticas, mais rápidas e baratas. Dentre as variáveis experimentais de grande utilidade e difícil obtenção destaca-se as constantes σ de Hammett [118] apresentadas na Seção 3.1.1.

A Equação de Hammett, para o caso de equilíbrio químico a temperatura constante, é linearmente proporcional à diferença da variação da energia livre de Gibbs ($\Delta\Delta G$), o que pode explicar o sucesso destas constantes para a determinação de reatividade química. Ao mesmo tempo que é de grande utilidade, pelo apresentado na Seção 3.1.1, percebe-se que a obtenção de valores de σ é um processo trabalhoso; pois, envolve a medida da constante de equilíbrio de diversas reações em condições bem determinadas.

Diante do apresentado acima justifica-se completamente os estudos realizados no Capítulo 3 bem como as aplicações em estudos de SAR presentes nesta seção. O objetivo desta seção é testar os valores de CEBE e Δ CEBE que apresentaram excelentes correlações com as constantes σ de Hammett no Capítulo 3 com a toxicidade de fenóis para o crescimento celular da *murine leukemia* [203] e da *thetrahymena pyriformis* [204].

5.6.1 Toxicidade de fenóis sobre a *murine leukemia*

Foram retirados da Tabela B.2 do Apêndice B os valores de CEBE para modelar a citotoxicidade, expressa $\log 1/IGC_{50}$,⁵ de 62 fenóis frente ao crescimento celular da *murine leukemia* como descrito por Selassie e colaboradores [203], apresentada aqui na Tabela F.1 do Apêndice F.

Dividindo-se os 62 compostos em três grupos:

- Grupo 1 com duas categorias de moléculas: alta atividade ($\log 1/IGC_{50} \geq 4,75$) e baixa atividade ($\log 1/IGC_{50} \leq 3,45$). Cada categoria tem 6 moléculas, sendo todas substituídas na posição 4;
- Grupo 2 com três categorias de moléculas: alta atividade ($\log 1/IGC_{50} \geq 4,75$), média atividade ($4,29 \geq \log 1/IGC_{50} \geq 3,86$) e baixa atividade ($\log 1/IGC_{50} \leq 3,45$). Novamente cada categoria tem 6 moléculas, sendo todas substituídas na posição 4;
- Grupo 3 com duas categorias de moléculas: alta atividade ($\log 1/IGC_{50} \geq 4,20$) totalizando 18 moléculas e baixa atividade ($\log 1/IGC_{50} \leq 3,54$) totalizando 24 moléculas.

Para o grupo 1 os pesos de Fischer foram calculados pela Equação 5.6 e esta metodologia calcula a habilidade de uma variável em classificar um grupo de moléculas em duas classes.

$$w_i^{(q,r)} = \frac{(x_i^q - x_i^r)^2}{(S_i^q)^2 + (S_i^r)^2}, \quad (5.6)$$

⁵Concentração do fármaco capaz de inibir 50 % do crescimento do protozoário em estudo.

sendo $w_i^{(q,r)}$ o peso de Fischer para a variável i , x_i^q a média da variável i na classe q e S_i^q o desvio padrão de i na classe q . Pela Equação 5.6 pode-se observar que as variáveis que terão os maiores pesos são aquelas com maior separação dos valores médios ($x_i^q - x_i^r$) e com menor dispersão nos desvios padrão (S_i^q e S_i^r). Em outras palavras, a variável tem de ter um valor característicos para cada classe. A Equação 5.6 foi implementada no programa *SCIENTIFIC LABORATORY* (SCILAB) [205], o qual é livremente distribuído pelo *Institut National de Recherche en Informatique et en Automatique* (INRIA) [206].

As variáveis com os três maiores pesos (CEBEs de C2, C4 e C6, veja Figura 3.5) foram adotadas como descritores. Com estas variáveis foi possível separar as moléculas dos grupos 1, 2 e 3 de acordo com sua atividade biológica de forma satisfatória utilizando-se análise de componentes principais (*Principal Component Analysis*, PCA) [207]. Neste trabalho, demonstra-se que estes CEBEs servem como descritores na análise de SAR de citotoxicidades dos compostos.

5.6.2 Toxicidade de fenóis sobre a *thetrahymena pyriformis*

A Tabela F.1 do Apêndice F apresenta uma série de 95 derivados do fenol testados para *thetrahymena pyriformis* por Arnold e colaboradores [204], os quais estudaram a relação quantitativa entre o logaritmo do coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) e o somatório das constantes de Hammett ($\sum \sigma$) com o inverso do logaritmo da constante inibitória de crescimento ($\log 1/IGC_{50}$). Esta atividade biológica também está sendo modelada com os valores de CEBE com resultados promissores.

5.6.3 Conclusões

Um dos objetivos desta seção era avaliar a utilidade dos cálculos de CEBE para análises de SAR. Os resultados preliminares obtidos nestes trabalhos demonstram que os valores de CEBE têm utilidade em estudos desta natureza; porém, necessita-se realizar estudos empregando-se outras séries de compostos e atividades biológicas a fim de se chegar a uma conclusão definitiva.

Capítulo 6

Conclusões

As geometrias moleculares apresentaram pouca influência sobre os valores de CEBE para as seis moléculas testadas na Seção 3.4.1. Os valores de ΔCEBE calculados pelo método ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} e as constantes σ de Hammett obtidas em água apresentaram boas correlações indicando que a predição de valores de σ é um processo seguro. Até mesmo a correlação para a posição *orto* apresentou resultados razoáveis, mesmo não se considerando os efeitos estéricos presentes nas medidas experimentais. Todas as correlações com as constantes determinadas na mistura de etanol-água são piores que as correspondentes em água. O maior efeito do solvente sobre o termo mesomérico foi observado nos modelos. Os substituintes volumosos se mostraram problemáticos; entretanto, estas dificuldades não inviabilizaram as correlações. Todos estes resultados são encontrados na Seção 3.4.

Na Seção 3.5 observou-se que, exceto para a família de fenóis com substituição na posição 2, a hidroxila a princípio tem somente um pequeno efeito sobre os valores de ΔCEBE . O efeito de ressonância é fortemente influenciado pela posição da hidroxila, o que está em acordo com a literatura que descreve este efeito é fortemente influenciado pelo meio. Também em concordância com a literatura observa-se que o efeito indutivo é praticamente constante em relação à posição da hidroxila. Os valores de ΔCEBE apresentam um comportamento quanto ao efeito do solvente (Seção 3.4) e de outro substituinte no anel muito semelhante às constantes σ de Hammett o que indica a viabilidade na utilização destes em lugar das constantes.

Na extensão das correlações de Lindberg para valores de σ obtido por diversas fontes, na posição *meta* observa-se uma constância nos valores de v em torno de 0,01 unidades, o que indica que os valores de σ_m sofrem pouca influência da origem dos dados. Já para a posição *para* uma melhora da correlação foi observada para S em 2 em menor escala para as demais famílias de substituição.

Na Tabela 4.2 da Seção 4.4, observou-se que para os melhores E_{xc} a qualidade dos CEBEs calculados é fracamente dependente da escolha do funcional; entretanto, se um E_{xc} impróprio for utilizado os valores de AADs podem ser muito altos. Também nota-se que o potencial SAOP não melhorou significativamente os valores de CEBE e não deve ser utilizado, ao menos em conjunto com o promissor funcional TPSS.

Entre os métodos onde o V_{xc} é derivado do E_{xc} , o melhor funcional global (OPTX-LYP) também é o melhor E_{xc} para as moléculas contendo P e Cl; contudo, para os demais elementos, existem outros

funcionais que produzem melhores resultados. No caso de moléculas contendo silício, os dois melhores E_{xc} foram o mPW91x-PBEC e o Becke88x-Perdew86, para enxofre foram o PBEx-PW91c e o PBEx-Perdew86 e para o argônio foi o OPTX-Perdew86. Dispondo-se de tempo computacional, o SAOP+TPSS mostra-se adequado para P, S, Cl e Ar.

Acredita-se que as duas maiores fontes de erro nos cálculos de CEBE sejam o erro residual dos funcionais e o erro experimental. Para as moléculas contendo enxofre não se pode descartar totalmente o erro provocado pela Equação 4.8 e desvios devido a estruturas flexíveis. Apesar de todas estas fontes de erros pode-se recomendar o procedimento ΔE_{KS} (*scalar-ZORA*+OPTX-LYP)/TZP//HF/6-31G(d) para cálculos de CEBE 2p para elementos do terceiro período tendo este método trabalhado bem para 145 casos com um AAD de somente 0,26 eV.

Na Seção 4.5, considerando-se os resultados AAD (Si + S) da Tabela 4.8 utilizando-se os melhores E_{xc} para cada elemento, a metodologia ΔE_{KS} (AAD = 0,22 eV) é superior a uGDI (AAD = 0,33 eV) e quando se utiliza $E_{xc} = \text{OPTX-LYP}$ (AAD = 0,34 eV) esta é comparável. Mesmo com os resultados acima, acredita-se que o método ΔE_{KS} é superior ao uGDI.

A partir da Tabela 4.9 na Seção 4.6, pode-se observar que o desempenho da DZP é muito inferior às demais bases. Quanto as bases maiores, estas apresentam um comportamento muito semelhante em si. Uma possível melhora nos valores de CEBE com bases maiores que a TZP não deve compensar o aumento do custo computacional, sendo a TZP ainda a melhor opção. Na avaliação das correções relativísticas, acredita-se que o *scalar-ZORA* ainda é a melhor opção para os cálculos de CEBE 2p, entretanto a metodologia C_{rel}^{2p} aparentemente é promissora.

Por fim, acredita-se que os resultados preliminares apresentados no Capítulo 5 são promissores pelos seguintes motivos:

- Na Tabela 5.1 da Seção 5.3, observa-se claramente a concordância entre os valores teóricos e experimentais de ϕD ;
- Na Tabela 5.2 da Seção 5.4, os valores de ΔCEBE para o óxido de silício foram descritos de forma satisfatória. Considerando-se a variedade de substituintes apresentados na Tabela 4.3 da Seção 4.4.1, acredita-se que os ΔCEBE s de outros óxidos de silício também possam ser descritos corretamente;
- O $E_{xc} = \text{OPTX-LYP}$, considerado o melhor funcional para o cálculo de CEBE 2p para elementos do Si ao Ar, também se mostrou útil para o cálculo de energias de excitação, como pode ser visto na Seção 5.5;
- De forma semelhante aos ΔCEBE calculados com o método HAM/3 [37–39], os valores calculados com o método ΔE_{KS} também se mostraram úteis em trabalhos de SAR/QSAR.

Apêndice A

Espectroscopia Eletrônica Auger (AES)

Apesar dos elétrons Auger não serem fotoelétrons, esta técnica é citada aqui por estar intimamente relacionada com XPS. A espectroscopia eletrônica Auger (*Auger Electron Spectroscopy*, AES) é fundamentada na medição da energia de elétron Auger que são produzidos durante o processo de relaxação molecular após a retirada de um elétron de níveis internos.

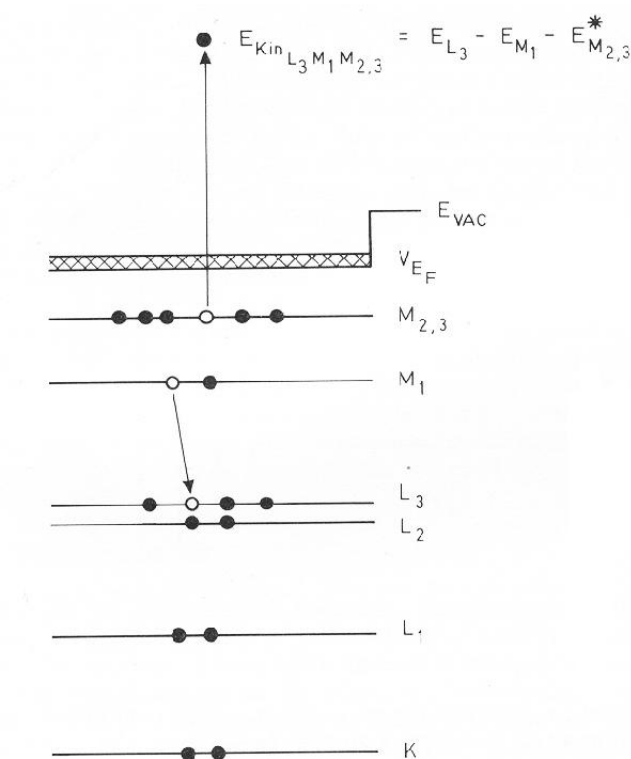


Figura A.1: Transições eletrônicas envolvidas em uma emissão de um elétron Auger LMM para o cobre [5].

Quando relacionados com o XPS, os elétrons Auger são ejetados devido às relaxações não radioativas

de elétrons mais externos que decaem para suprir a lacuna deixada pelo fotoelétron. A energia resultante deste processo é suficiente para que um elétron de níveis externos seja ejetado (conhecido como elétron Auger) [5]. É interessante notar que nas técnicas de UPS e XPS a energia cinética do elétron depende na frequência da fonte utilizada; entretanto, a energia do elétron Auger é constante e característica do material analisado [7]. Os raios X emitidos no processo Auger são ditos raios X característicos e são utilizados como fonte de radiação na técnica de XPS.

Apêndice B

CEBE 1s do Oxigênio e Carbono

Tabela B.1: CEBE 1s em eV para os carbonos do anel benzênico calculados com ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} . Os substituintes são ligados à C1 (*ipso*), sendo C2, C3 e C4 as posições *orto*, *meta* e *para*, respectivamente.

N ^o	S	CEBE			
		C1 (<i>ipso</i>)	C2 (<i>orto</i>)	C3 (<i>meta</i>)	C4 (<i>para</i>)
1	H	290,48	290,48	290,48	290,48
2	Me	290,51	290,20	290,31	290,23
3	NO ₂	292,13	291,25	291,21	291,21
4	OMe	291,87	290,13	290,33	290,05
5	F	292,79	290,78	290,83	290,64
6	Cl	291,92	290,73	290,76	290,62
7	Br	291,63	290,70	290,73	290,60
8	Et	290,37	290,12	290,24	290,16
9	Pr ⁱ	290,26	290,10	290,23	290,15
10	Bu ^t	290,21	290,05	290,18	290,11
11	CH=CH ₂	290,65	290,22	290,36	290,22
12	ciclopropila	290,46	290,08	290,22	290,05
13	CH ₂ OH	290,49	290,11	290,24	290,20
14	CF ₃	291,40	291,04	290,98	290,97
15	CHO	290,96	290,92	290,90	290,90
16	COMe	290,76	290,72	290,70	290,70
17	CONH ₂	290,83	290,77	290,68	290,63
18	COOH	291,06	290,72	290,76	290,78
19	COOMe	290,85	290,53	290,60	290,62
20	CN	291,92	291,14	291,10	291,05
21	SiMe ₃	289,63	290,13	290,21	290,20
22	NH ₂	291,49	289,95	290,14	289,74
23	NMe ₂	291,10	289,87	290,08	289,73
24	NHCOMe	291,64	290,05	290,31	290,11

continua na próxima página

Tabela B.1: Continuação.

Nº	S	CEBE			
		C1 (<i>ipso</i>)	C2 (<i>orto</i>)	C3 (<i>meta</i>)	C4 (<i>para</i>)
25	PO(OMe) ₂	290,50	290,54	290,54	290,54
26	OH	292,12	290,47	290,53	290,24
27	OE _t	291,77	290,04	290,26	289,98
28	OPh	291,85	290,44	290,53	290,44
29	SH	291,23	290,43	290,50	290,24
30	SMe	290,94	290,18	290,32	290,05
31	SOMe	290,75	290,75	290,71	290,59
32	SO ₂ Me	291,18	291,04	290,94	290,86
33	SO ₂ NH ₂	291,20	290,95	290,91	290,90
34	I	291,23	290,63	290,67	290,54
35	C≡CH	291,22	290,46	290,55	290,43
36	CH ₂ Ph	290,38	290,16	290,26	290,21
37	CH ₂ CN	291,09	290,73	290,74	290,70
38	CH ₂ OMe	290,43	290,07	290,21	290,17
39	CH ₂ OCOMe	290,69	290,29	290,41	290,36
40	CH ₂ Cl	290,84	290,55	290,60	290,55
41	CH ₂ Br	290,87	290,53	290,58	290,52
42	CH ₂ I	290,83	290,45	290,53	290,44
43	COOE _t	290,77	290,47	290,55	290,56
44	NCS	292,30	290,58	290,72	290,45
45	N ₃	291,96	290,53	290,67	290,43
46	POBu ₂	290,18	290,27	290,42	290,46
47	POPh ₂	290,15	290,39	290,39	290,36
48	OCF ₃	292,71	290,87	290,91	290,71
49	OCOMe	292,11	290,35	290,49	290,35
50	OSO ₂ Ph	292,22	290,45	290,52	290,33
51	SCF ₃	291,54	290,65	290,70	290,51
52	SOCF ₃	291,22	291,07	290,99	290,92
53	SO ₂ CF ₃	291,67	291,34	291,22	291,17
54	SO ₂ F	291,91	291,44	291,32	291,27
55	SF ₅	291,83	291,23	291,15	291,14

Tabela B.2: CEBE 1s em eV para o oxigênio e os carbonos do anel fenílico calculados com ΔE_{KS} (PW86x-PW91c)/TZP+ C_{rel} . A hidroxila está sempre ligada ao carbono C1, sendo os carbonos C2/C6, C3/C5 e C4 posicionados em *orto*, *meta* e *para*, respectivamente em relação à hidroxila (veja Figura 3.5). A numeração dos compostos não segue necessariamente a ordem de prioridade da IUPAC, pois a posição 1 é fixada na hidroxila fenólica.

Nº	S	O	C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	H	539,39	292,12	290,47	290,53	290,24	290,53	290,47
2	2-Me	539,26	291,84	290,37	290,20	290,06	290,28	290,31
3	2-Et	539,10	291,76	290,35	290,16	289,98	290,17	290,07
4	2-CH ₂ CH=CH ₂	539,16	291,82	290,47	290,21	290,03	290,21	290,12
5	2-Pr ⁱ	539,18	291,80	290,18	290,11	290,00	290,22	290,25
6	2-Bu ^t	539,14	291,77	290,16	290,04	289,96	290,19	290,21
7	2-Ph	539,24	291,80	290,53	290,03	290,02	290,11	290,26
8	2-F	539,62	292,43	292,74	290,85	290,57	290,67	290,65
9	2-Cl	539,43	292,39	291,88	290,78	290,49	290,63	290,57
10	2-Br	539,34	292,35	291,59	290,75	290,45	290,60	290,53
12	2-CN	539,86	292,82	291,83	291,16	290,83	291,05	290,92
13	2-CHO	539,71	292,64	291,00	290,80	290,64	290,93	290,73
14	2-COMe	539,68	292,42	290,65	290,46	290,42	290,74	290,70
15	2-NH ₂	538,73	291,85	291,09	290,41	290,13	290,35	290,19
16	2-OH	539,22	291,97	292,04	290,53	290,26	290,26	290,30
17	2-COOH	538,85	292,45	291,05	290,78	290,48	290,80	290,53
18	2-CONHMe	538,18	292,04	290,66	290,63	290,24	290,48	290,20
19	2-CONH ₂	539,14	292,33	290,81	290,57	290,37	290,65	290,46
20	2-CH ₂ OH	539,29	291,90	290,49	290,17	290,02	290,23	290,15
21	2-CH=N-OH	538,68	292,13	290,87	290,52	290,27	290,47	290,28
22	3-Me	539,27	291,95	290,21	290,57	290,00	290,33	290,11
23	3-Et	539,22	291,89	290,13	290,43	289,90	290,25	290,04
24	3-Pr ⁱ	539,20	291,85	290,09	290,34	289,86	290,22	290,02
25	3-Bu ^t	539,18	291,83	290,06	290,27	289,83	290,20	290,00
26	3-Ph	539,23	291,87	290,07	290,60	289,86	290,25	289,94
27	3-C ₅ H ₁₁	539,17	291,81	290,07	290,36	289,83	290,21	289,97
28	3-F	539,66	292,49	290,79	292,86	290,55	290,84	290,50
29	3-Cl	539,62	292,40	290,71	291,96	290,48	290,76	290,46
30	3-I	539,57	292,31	290,62	291,26	290,39	290,67	290,40
32	3-CN	539,92	292,75	291,09	291,95	290,89	291,10	290,88
33	3-CHO	539,75	292,54	290,88	291,00	290,53	290,88	290,72
34	3-COMe	539,62	292,35	290,69	290,82	290,29	290,68	290,54
35	3-NH ₂	539,20	291,89	290,12	291,47	289,89	290,27	289,81
36	3-OH	539,37	292,14	290,35	292,17	290,26	290,55	290,12
37	3-COOH	539,61	292,40	290,65	291,10	290,51	290,77	290,62
38	3-OMe	539,26	291,98	290,15	291,92	290,05	290,38	289,97
39	3-CH ₂ OH	539,27	291,95	290,27	290,54	289,91	290,28	290,09
40	3-COOMe	539,51	292,25	290,43	290,87	290,26	290,64	290,60

continua na próxima página

Tabela B.2: Continuação.

Nº	S	O	C1	C2	C3	C4	C5	C6
41	3-COOEt	539,43	292,18	290,39	290,84	290,31	290,58	290,41
42	4-Et	539,21	291,84	290,28	290,21	290,14	290,21	290,28
43	4-Pr	539,20	291,80	290,25	290,17	290,10	290,17	290,25
44	4-Pr ⁱ	539,20	291,80	290,25	290,17	290,04	290,17	290,25
45	4-(sec)Bu	539,17	291,75	290,21	290,12	290,02	290,12	290,21
46	4-Bu ^t	539,18	291,76	290,21	290,12	289,99	290,12	290,21
47	4-pentil ^t	539,16	291,73	290,18	290,08	289,95	290,08	290,18
48	4-ciclopentila	539,16	291,74	290,18	290,10	290,02	290,10	290,18
49	4-Ph	539,25	291,73	290,27	290,13	290,34	290,13	290,27
50	4-Me	539,24	291,87	290,32	290,26	290,28	290,26	290,32
51	4-octil ^t	539,15	291,70	290,13	290,02	289,92	290,02	290,13
53	4-CF ₃	539,84	292,64	290,98	291,09	291,14	291,09	290,98
54	4-F	539,56	292,30	290,80	290,83	292,55	290,83	290,80
55	4-Cl	539,57	292,26	290,74	290,77	291,67	290,77	290,74
56	4-Br	539,57	292,25	290,72	290,75	291,39	290,75	290,72
57	4-I	539,54	292,20	290,66	290,68	290,99	290,68	290,66
59	4-NO ₂	540,10	292,92	291,22	291,31	291,88	291,31	291,22
60	4-CN	539,95	292,73	291,10	291,19	291,65	291,19	291,10
61	4-CHO	539,84	292,60	290,91	290,98	290,71	290,98	290,91
62	4-COMe	539,70	292,41	290,72	290,78	290,54	290,78	290,72
63	4-COEt	539,67	292,37	290,69	290,73	290,48	290,73	290,69
64	4-COPh	539,56	292,23	290,56	290,46	290,35	290,46	290,56
65	4-CH ₂ CN	539,58	292,29	290,71	290,76	290,84	290,76	290,71
66	4-NH ₂	538,94	291,39	290,15	290,00	291,28	290,00	290,15
67	4-OH	539,27	291,88	290,49	290,37	291,88	290,37	290,49
68	4-COOH	539,74	292,48	290,79	290,79	290,81	290,79	290,79
69	4-OMe	539,16	291,71	290,36	290,20	291,65	290,20	290,36
70	4-OEt	539,11	291,64	290,30	290,13	291,56	290,13	290,30
71	4-OBu ^t	539,03	291,51	290,18	289,96	291,46	289,96	290,18
72	4-OC ₇ H ₁₅	539,08	291,60	290,22	290,13	291,50	290,13	290,22
73	4-OC ₈ H ₁₇	539,08	291,60	290,23	290,14	291,49	290,14	290,23
74	4-OCH ₂ Ph	539,17	291,70	290,35	290,19	291,63	290,19	290,35
75	4-NHCOMe	539,24	291,79	290,33	290,13	291,42	290,13	290,33
76	4-CONH ₂	539,63	292,34	290,70	290,80	290,60	290,80	290,70
77	4-CH ₂ OH	539,23	291,86	290,25	290,17	290,26	290,17	290,25
78	4-C ₂ H ₄ OH	539,27	291,89	290,33	290,26	290,29	290,26	290,33
79	4-COOMe	539,61	292,32	290,65	290,68	290,63	290,68	290,65
80	4-COOEt	539,57	292,26	290,59	290,53	290,55	290,53	290,59
81	2,6-F	539,93	292,75	293,05	291,01	290,89	291,01	293,05
82	2,3-Me	539,15	291,68	290,15	290,29	289,82	290,29	290,15
83	2,5-Me	539,08	291,67	290,27	290,12	289,81	290,12	290,27
84	3,4-Me	539,13	291,72	290,06	290,34	290,08	290,08	289,95

continua na próxima página

Tabela B.2: Continuação.

Nº	S	O	C1	C2	C3	C4	C5	C6
85	3,5-Me	539,15	291,79	290,00	290,42	289,75	290,42	290,00
86	3-Cl;4-F	539,74	292,51	290,95	292,20	292,77	291,01	290,73
87	2-Cl;5-Me	539,30	292,20	291,63	290,62	290,23	290,66	290,32
88	2-Br;4-Me	539,19	292,12	291,45	290,49	290,50	290,35	290,37
89	2,5-Cl	539,64	292,64	292,00	291,03	290,71	292,04	290,79
90	2,3-Cl	539,55	292,57	292,08	292,16	290,65	290,81	290,62
91	2-Me;4-Cl	539,36	291,99	290,78	290,53	291,51	290,51	290,42
92	3-Me;4-Cl	539,45	292,09	290,46	290,85	291,46	290,56	290,36
93	3,5-Cl	539,81	292,64	290,82	292,21	290,70	292,21	290,82
94	2,4-Br	539,49	292,45	291,81	290,95	291,58	290,80	290,75
95	3,4,5-Me	539,03	291,56	289,86	290,20	289,90	290,20	289,86
96	2,3,5-Me	538,95	291,53	290,08	290,22	289,60	290,15	289,73
97	2,4,6-Cl	539,77	292,70	292,31	291,04	292,08	291,04	292,31
98	3,5-Me;4-Cl	539,32	291,91	290,23	290,68	291,24	290,68	290,23
99	2,6-Cl;4-Br	539,77	292,68	292,28	291,01	291,79	291,01	292,28
100	2,4,5-Cl	539,73	292,67	292,17	291,15	292,08	292,22	290,94
101	2-Me;4-Br;6-Cl	539,57	292,21	290,95	290,58	291,42	290,65	291,80
102	2,6-Me;4-Br	539,26	291,73	290,60	290,29	291,07	290,29	290,60
103	2,4,6-Br	539,63	292,62	291,95	290,96	291,72	290,96	291,95
104	2-Bu ^t ;4-Me	539,01	291,56	290,04	289,79	290,02	289,96	290,06
105	2-Pr ⁱ ;4-Cl;5-Me	539,24	291,77	290,22	290,21	291,20	290,54	290,27
106	2,4-Me;6-Bu ^t	538,82	291,33	290,14	289,75	289,88	289,62	289,87
107	2,6-Ph	538,71	291,57	290,45	289,73	289,78	289,73	290,45
108	2,6-Bu ^t ;4-Me	538,50	291,21	289,89	289,55	289,73	289,55	289,89
109	2,4,6-Ph	538,61	291,31	289,96	289,64	289,85	289,68	290,02
110	2,4,6-Bu ^t	538,47	291,14	289,69	289,39	289,50	289,39	289,69
111	2-NO ₂	539,32	293,06	292,24	291,27	290,96	291,25	291,00
112	3-NO ₂	539,98	292,86	291,17	292,15	290,98	291,20	291,02
113	3-Br	539,61	292,38	290,69	291,67	290,46	290,74	290,45
114	2-OMe	539,02	291,77	291,81	290,33	290,09	290,10	290,14
115	2-I	539,22	292,27	291,20	290,67	290,39	290,54	290,47
116	3-CONHMe	539,38	292,14	290,30	290,74	290,39	290,58	290,35
117	4-OPr	539,10	291,63	290,25	290,17	291,53	290,17	290,25
118	3-NMe ₂	539,08	291,73	289,91	291,16	289,70	290,12	289,67
119	4-C ₆ H ₁₃	539,07	291,59	290,25	290,06	291,49	290,06	290,25
120	4-OPh	539,16	291,69	290,33	290,17	291,58	290,17	290,33
121	4-C ₇ H ₁₅	539,15	291,74	290,20	290,11	290,06	290,11	290,20
122	4-C ₈ H ₁₇	539,15	291,74	290,20	290,11	290,06	290,11	290,20
123	4-C ₉ H ₂₁	539,15	291,74	290,20	290,11	290,06	290,11	290,20
124	4-SO ₂ NH ₂	539,81	292,57	290,88	290,95	290,96	290,95	290,88
125	2-SMe	539,12	291,83	290,91	290,26	290,08	290,09	290,14
126	2-(sec)Bu	538,97	291,72	290,27	290,13	289,96	290,15	290,04

continua na próxima página

Tabela B.2: Continuação.

Nº	S	O	C1	C2	C3	C4	C5	C6
127	2-Pr	539,06	291,72	290,31	290,13	289,95	290,15	290,04
128	2-CF ₃	539,71	292,72	291,37	291,03	290,67	290,95	290,76
129	2-OEt	538,93	291,68	291,71	290,24	290,02	290,02	290,07
130	2-NHCONH ₂	539,59	291,84	291,49	289,91	289,99	290,02	290,33
131	2-OH;4-Me	539,08	291,74	291,90	290,29	290,31	290,03	290,15
132	4-CH=CH ₂	539,33	291,90	290,38	290,29	290,43	290,29	290,38
133	4-ciclopropila	539,23	291,85	290,27	290,19	290,16	290,19	290,27
134	4-SiMe ₃	539,25	291,87	290,24	290,21	289,44	290,21	290,24
135	4-NMe ₂	538,81	291,17	289,98	289,75	290,97	289,75	289,98
136	4-PO(OMe) ₂	539,52	292,22	290,54	290,56	290,29	290,56	290,54
137	4-SH	539,35	291,91	290,51	290,48	291,00	290,48	290,51
138	4-SMe	539,20	291,71	290,36	290,25	290,73	290,25	290,36
139	4-SOMe	539,59	292,27	290,65	290,59	290,53	290,59	290,65
140	4-SO ₂ Me	539,79	292,54	290,92	290,97	290,93	290,97	290,92
141	3-CH=CH ₂	539,33	292,02	290,24	290,71	290,03	290,39	290,11
142	3-ciclopropila	539,23	291,89	290,14	290,44	289,90	290,27	290,06
143	3-CF ₃	539,79	292,61	290,99	291,43	290,77	290,98	290,79
144	3-CONH ₂	539,61	292,32	290,75	290,88	290,24	290,62	290,48
145	3-SiMe ₃	539,19	291,83	290,12	289,69	289,90	290,23	290,07
146	3-PO(OMe) ₂	539,40	292,15	290,45	290,55	290,28	290,54	290,37
147	3-OEt	539,23	291,92	290,22	291,84	289,84	290,28	289,87
148	3-OPh	539,25	291,95	290,12	291,85	289,95	290,34	289,94
149	3-SH	539,41	292,15	290,30	291,26	290,20	290,55	290,27
150	3-SMe	539,26	291,95	290,04	290,97	290,02	290,40	290,10
151	3-SOMe	539,50	292,29	290,49	290,79	290,49	290,71	290,44
152	3-SO ₂ Me	539,72	292,55	290,84	291,19	290,77	290,94	290,69
153	3-SO ₂ NH ₂	539,73	292,53	290,86	291,23	290,67	290,90	290,71
154	2-CH=CH ₂	539,33	291,88	290,52	290,21	290,14	290,26	290,36
155	2-ciclopropila	539,19	291,74	290,28	290,09	289,99	290,18	290,23
156	2-COOMe	538,64	292,24	290,82	290,58	290,31	290,62	290,36
157	2-SiMe ₃	539,15	291,78	289,53	290,12	289,98	290,27	290,23
158	2-NMe ₂	538,55	291,71	290,80	290,27	290,03	290,25	290,09
159	2-NHCOMe	539,66	291,96	291,53	290,06	290,11	290,16	290,44
160	2-PO(OMe) ₂	538,44	292,09	290,40	290,49	290,15	290,45	290,18
161	2-OPh	539,43	292,05	291,70	290,35	290,25	290,39	290,47
162	2-SH	539,58	292,02	291,07	290,37	290,25	290,26	290,48
163	2-SOMe	538,54	292,25	290,81	290,79	290,42	290,65	290,41
164	2-SO ₂ Me	539,42	292,58	291,12	291,01	290,62	290,82	290,65
165	2-SO ₂ NH ₂	539,14	292,59	291,19	290,92	290,59	290,86	290,64

Apêndice C

ΔCEBE *versus* σ Hammett para Fenóis

Tabela C.1: ΔCEBE s calculados (eV) para fenóis substituído na posição 2 e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>			<i>para</i>		
		ΔCEBE C2	ΔCEBE C1	σ_o [121, 122]	ΔCEBE C4	σ_m [119]	\pm	ΔCEBE C5	σ_p [119]	\pm
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00		0,000	0,00	
2	2-Me	-0,101	-0,283	-0,17	-0,175	-0,06	0,01	-0,254	-0,16	0,01
111	2-NO ₂	1,766	0,940	0,78	0,721	0,73	0,02	0,716	0,78	0,01
114	2-OMe	1,336	-0,349	-0,37	-0,143	0,11	0,01	-0,429	-0,29	0,02
8	2-F	2,263	0,309	0,25	0,336	0,34	0,01	0,137	0,05	0,01
9	2-Cl	1,409	0,266	0,20	0,253	0,37	0,01	0,097	0,22	0,01
10	2-Br	1,121	0,234	0,21	0,219	0,40	0,01	0,072	0,23	0,02
3	2-Et	-0,120	-0,365	-0,17	-0,256	-0,06	0,02	-0,354	-0,15	0,02
5	2-Pr ⁱ	-0,296	-0,325	-0,23	-0,232	-0,08	0,02	-0,305	-0,15	0,02
6	2-Bu ^t	-0,311	-0,354	-0,52	-0,277	-0,07	0,02	-0,340	-0,163	
154	2-CH=CH ₂	0,050	-0,238		-0,097	0,08	0,03	-0,267	-0,08	0,03
155	2-ciclopropila	-0,193	-0,377	0,07	-0,247	-0,07	0,02	-0,347	-0,21	0,02
20	2-CH ₂ OH	0,015	-0,217	0,04	-0,212	0,07	0,02	-0,296		
128	2-CF ₃	0,894	0,601		0,439	0,44	0,03	0,418		
13	2-CHO	0,532	0,519	0,75	0,404	0,40		0,399	0,467	
14	2-COMe	0,175	0,303	0,07	0,180	0,37	0,02	0,209	0,49	0,02
19	2-CONH ₂	0,333	0,213	0,45	0,132			0,121	0,31	0,02
17	2-COOH	0,579	0,328	0,51	0,249	0,348		0,270	0,435	
156	2-COOMe	0,350	0,118		0,077	0,33	0,02	0,087	0,45	0,02
12	2-CN	1,357	0,699	1,06	0,592	0,62	0,02	0,524	0,67	0,02
157	2-SiMe ₃	-0,941	-0,345		-0,259			-0,262		
15	2-NH ₂	0,615	-0,273	-0,35	-0,102	0,00		-0,174	-0,62	0,02
158	2-NMe ₂	0,328	-0,413	-0,36	-0,205			-0,281	-0,69	0,02
159	2-NHCOMe	1,061	-0,156		-0,125	0,17	0,02	-0,368	-0,06	0,02

continua na próxima página

Tabela C.1: Continuação.

Nº	<i>S</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>			<i>para</i>		
		ΔCEBE C2	ΔCEBE C1	σ_o [121,122]	ΔCEBE C4	σ_m [119]	\pm	ΔCEBE C5	σ_p [119]	\pm
160	2-PO(OMe) ₂	-0,069	-0,032		-0,087	0,42	0,03	-0,083	0,55	0,03
16	2-OH	1,570	-0,154	0,04	0,029	0,10	0,04	-0,264	-0,36	0,03
129	2-OEt	1,235	-0,445	-0,08	-0,219	0,10	0,02	-0,508		
161	2-OPh	1,228	-0,066		0,016	0,26	0,02	-0,142		
162	2-SH	0,599	-0,096		0,012	0,25	0,02	-0,266		
125	2-SMe	0,435	-0,291	-0,52	-0,155			-0,437	0,01	0,02
163	2-SOMe	0,333	0,133	1,04	0,186			0,116	0,53	0,02
164	2-SO ₂ Me	0,651	0,458		0,384	0,68	0,02	0,287	0,72	0,02
165	2-SO ₂ NH ₂	0,714	0,469		0,352	0,53	0,02	0,331	0,58	0,02
115	2-I	0,726	0,151	0,21	0,150	0,35	0,02	0,008	0,23	0,04

Tabela C.2: Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 3 e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>			<i>para</i>		
		Δ CEBE C3	Δ CEBE C4	σ_o [121, 122]	Δ CEBE C5	σ_m [119]	\pm	Δ CEBE C6	σ_p [119]	\pm
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00		0,000	0,00	
22	3-Me	0,038	-0,239	-0,17	-0,201	-0,06	0,01	-0,365	-0,16	0,01
112	3-NO ₂	1,625	0,743	0,78	0,674	0,73	0,02	0,549	0,78	0,01
38	3-OMe	1,393	-0,189	-0,37	-0,148	0,11	0,01	-0,506	-0,29	0,02
28	3-F	2,332	0,315	0,25	0,310	0,34	0,01	0,033	0,05	0,01
29	3-Cl	1,433	0,248	0,20	0,231	0,37	0,01	-0,009	0,22	0,01
113	3-Br	1,139	0,228	0,21	0,209	0,40	0,01	-0,021	0,23	0,02
23	3-Et	-0,104	-0,334	-0,17	-0,275	-0,06	0,02	-0,433	-0,15	0,02
24	3-Pr ⁱ	-0,192	-0,371	-0,23	-0,304	-0,08	0,02	-0,454	-0,15	0,02
25	3-Bu ^t	-0,256	-0,402	-0,52	-0,329	-0,07	0,02	-0,472	-0,163	
141	3-CH=CH ₂	0,179	-0,205		-0,135	0,08	0,03	-0,358	-0,08	0,03
142	3-ciclopropila	-0,093	-0,331	0,07	-0,256	-0,07	0,02	-0,409	-0,21	0,02
39	3-CH ₂ OH	0,015	-0,330	0,04	-0,249	0,07	0,02	-0,383		
143	3-CF ₃	0,903	0,537		0,448	0,44	0,03	0,319		
33	3-CHO	0,475	0,297	0,75	0,348	0,40		0,247	0,467	
34	3-COMe	0,287	0,052	0,07	0,150	0,37	0,02	0,070	0,49	0,02
144	3-CONH ₂	0,351	0,002	0,45	0,094			0,012	0,31	0,02
37	3-COOH	0,566	0,274	0,51	0,241	0,348		0,144	0,435	
40	3-COOMe	0,339	0,029		0,112	0,33	0,02	0,127	0,45	0,02
32	3-CN	1,426	0,650	1,06	0,571	0,62	0,02	0,407	0,67	0,02
145	3-SiMe ₃	-0,837	-0,331		-0,297			-0,406		
35	3-NH ₂	0,940	-0,342	-0,35	-0,255	0,00		-0,662	-0,62	0,02
118	3-NMe ₂	0,632	-0,535	-0,36	-0,412			-0,803	-0,69	0,02
116	3-CONHMe	0,214	0,152		0,052	0,17	0,02	-0,119	-0,06	0,02
146	3-PO(OMe) ₂	0,018	0,049		0,008	0,42	0,03	-0,100	0,55	0,03
36	3-OH	1,642	0,024	0,04	0,023	0,10	0,04	-0,354	-0,36	0,03
147	3-OEt	1,313	-0,399	-0,08	-0,250	0,10	0,02	-0,606		
148	3-OPh	1,325	-0,290		-0,191	0,26	0,02	-0,534		
149	3-SH	0,726	-0,034		0,016	0,25	0,02	-0,200		
150	3-SMe	0,437	-0,217	-0,52	-0,133			-0,373	0,01	0,02
151	3-SOMe	0,262	0,259	1,04	0,179			-0,034	0,53	0,02
152	3-SO ₂ Me	0,662	0,537		0,406	0,68	0,02	0,219	0,72	0,02
153	3-SO ₂ NH ₂	0,703	0,439		0,371	0,53	0,02	0,239	0,58	0,02
30	3-I	0,733	0,157	0,21	0,144	0,35	0,02	-0,076	0,23	0,04

Tabela C.3: Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 4 e constantes de substituinte σ de Hammett determinadas em água (σ_m e σ_p) e de outras fontes (σ_o).

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>			<i>para</i>		
		Δ CEBE C4	Δ CEBE C3	σ_o [121,122]	Δ CEBE C2	σ_m [119]	\pm	Δ CEBE C1	σ_p [119]	\pm
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00		0,000	0,00	
50	4-Me	0,044	-0,268	-0,17	-0,149	-0,06	0,01	-0,247	-0,16	0,01
59	4-NO ₂	1,646	0,778	0,78	0,747	0,73	0,02	0,802	0,78	0,01
69	4-OMe	1,413	-0,325	-0,37	-0,108	0,11	0,01	-0,407	-0,29	0,02
54	4-F	2,315	0,302	0,25	0,331	0,34	0,01	0,176	0,05	0,01
55	4-Cl	1,436	0,239	0,20	0,268	0,37	0,01	0,144	0,22	0,01
56	4-Br	1,151	0,219	0,21	0,246	0,40	0,01	0,133	0,23	0,02
42	4-Et	-0,093	-0,319	-0,17	-0,189	-0,06	0,02	-0,283	-0,15	0,02
44	4-Pr ⁱ	-0,195	-0,359	-0,23	-0,220	-0,08	0,02	-0,316	-0,15	0,02
46	4-Bu ^t	-0,244	-0,410	-0,52	-0,259	-0,07	0,02	-0,360	-0,163	
132	4-CH=CH ₂	0,195	-0,238		-0,089	0,08	0,03	-0,222	-0,08	0,03
133	4-ciclopropila	-0,080	-0,339	0,07	-0,204	-0,07	0,02	-0,273	-0,21	0,02
77	4-CH ₂ OH	0,025	-0,363	0,04	-0,226	0,07	0,02	-0,265		
53	4-CF ₃	0,902	0,566		0,508	0,44	0,03	0,524		
61	4-CHO	0,479	0,453	0,75	0,438	0,40		0,483	0,467	
62	4-COMe	0,300	0,254	0,07	0,251	0,37	0,02	0,287	0,49	0,02
76	4-CONH ₂	0,362	0,274	0,45	0,228			0,217	0,31	0,02
68	4-COOH	0,574	0,256	0,51	0,314	0,348		0,361	0,435	
79	4-COOMe	0,392	0,149		0,176	0,33	0,02	0,198	0,45	0,02
60	4-CN	1,410	0,664	1,06	0,629	0,62	0,02	0,614	0,67	0,02
134	4-SiMe ₃	-0,800	-0,323		-0,230			-0,251		
66	4-NH ₂	1,043	-0,528	-0,35	-0,319	0,00		-0,734	-0,62	0,02
135	4-NMe ₂	0,730	-0,776	-0,36	-0,492			-0,954	-0,69	0,02
75	4-NHCOMe	1,183	-0,398		-0,139	0,17	0,02	-0,330	-0,06	0,02
136	4-PO(OMe) ₂	0,050	0,029		0,064	0,42	0,03	0,101	0,55	0,03
67	4-OH	1,641	-0,156	0,04	0,018	0,10	0,04	-0,244	-0,36	0,03
70	4-OEt	1,326	-0,399	-0,08	-0,171	0,10	0,02	-0,477		
120	4-OPh	1,346	-0,360		-0,145	0,26	0,02	-0,432		
137	4-SH	0,765	-0,053		0,037	0,25	0,02	-0,208		
138	4-SMe	0,497	-0,281	-0,52	-0,113			-0,409	0,01	0,02
139	4-SOMe	0,296	0,059	1,04	0,181			0,148	0,53	0,02
140	4-SO ₂ Me	0,698	0,443		0,452	0,68	0,02	0,415	0,72	0,02
124	4-SO ₂ NH ₂	0,720	0,425		0,405	0,53	0,02	0,450	0,58	0,02
57	4-I	0,757	0,148	0,21	0,187	0,35	0,02	0,078	0,23	0,04

Tabela C.4: ΔCEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 2 e constantes de substituinte σ de Hammett. Os valores de σ_o , σ_m e σ_p foram obtidas de diversas fontes [119–123].

N ^o	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
		ΔCEBE C2	ΔCEBE C1	σ_o	ΔCEBE C4	σ_m	ΔCEBE C5	σ_p
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
2	2-Me	-0,101	-0,283	-0,36	-0,175	-0,06	-0,254	-0,16
3	2-Et	-0,120	-0,365	-0,15	-0,256	-0,06	-0,354	-0,15
4	2-CH ₂ CH=CH ₂	-0,000	-0,304		-0,209	-0,11	-0,316	-0,14
5	2-Pr ⁱ	-0,296	-0,325	-0,23	-0,232	-0,08	-0,305	-0,15
6	2-Bu ^t	-0,311	-0,354	-0,28	-0,277	-0,07	-0,340	-0,163
7	2-Ph	0,054	-0,320	-0,35	-0,214	0,06	-0,415	-0,01
8	2-F	2,263	0,309	0,25	0,336	0,34	0,137	0,05
9	2-Cl	1,409	0,266	0,18	0,253	0,37	0,097	0,22
10	2-Br	1,121	0,234	0,22	0,219	0,40	0,072	0,23
12	2-CN	1,357	0,699	1,06	0,592	0,62	0,524	0,67
13	2-CHO	0,532	0,519	0,75	0,404	0,40	0,399	0,467
14	2-COMe	0,175	0,303	0,07	0,180	0,37	0,209	0,49
15	2-NH ₂	0,615	-0,273	0,03	-0,102	0,00	-0,174	-0,62
16	2-OH	1,570	-0,154	-0,20	0,029	0,10	-0,264	-0,36
17	2-COOH	0,579	0,328	0,51	0,249	0,348	0,270	0,435
18	2-CONHMe	0,185	-0,084		0,004	0,35	-0,046	0,36
19	2-CONH ₂	0,333	0,213	0,45	0,132	0,28	0,121	0,31
20	2-CH ₂ OH	0,015	-0,217	0,04	-0,212	0,07	-0,296	-0,01
21	2-CH=N-OH	0,402	0,005		0,035	0,22	-0,059	0,10
111	2-NO ₂	1,766	0,940	0,95	0,721	0,73	0,716	0,78
114	2-OMe	1,336	-0,349	-0,37	-0,143	0,11	-0,429	-0,29
115	2-I	0,726	0,151	0,46	0,150	0,35	0,008	0,23
125	2-SMe	0,435	-0,291	0,28	-0,155	0,13	-0,437	-0,01
126	2-(sec)Bu	-0,200	-0,400		-0,271	-0,07	-0,382	-0,12
127	2-Pr ⁿ	-0,160	-0,402	-0,25	-0,284	-0,06	-0,380	-0,13
128	2-CF ₃	0,894	0,601		0,439	0,44	0,418	0,53
129	2-OEt	1,235	-0,445	-0,30	-0,219	0,10	-0,508	-0,211
130	2-NHCONH ₂	1,014	-0,283		-0,241	-0,03	-0,513	-0,24
154	2-CH=CH ₂	0,050	-0,238		-0,097	0,08	-0,267	-0,08
155	2-ciclopropila	-0,193	-0,377	0,07	-0,247	-0,07	-0,347	-0,21
156	2-COOMe	0,350	0,118	0,51	0,077	0,33	0,087	0,45
157	2-SiMe ₃	-0,941	-0,345		-0,259	-0,132	-0,262	0,00
158	2-NMe ₂	0,328	-0,413	-0,36	-0,205	-0,16	-0,281	-0,69
159	2-NHCOMe	1,061	-0,156		-0,125	0,17	-0,368	-0,06
160	2-PO(OMe) ₂	-0,069	-0,032		-0,087	0,42	-0,083	0,55
161	2-OPh	1,228	-0,066	0,67	0,016	0,26	-0,142	-0,03
162	2-SH	0,599	-0,096	0,50	0,012	0,25	-0,266	0,15

continua na próxima página

Tabela C.4: Continuação.

Nº	<i>S</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
		Δ CEBE C2	Δ CEBE C1	σ_o	Δ CEBE C4	σ_m	Δ CEBE C5	σ_p
163	2-SOMe	0,333	0,133	1,04	0,186	0,50	0,116	0,53
164	2-SO ₂ Me	0,651	0,458		0,384	0,68	0,287	0,72
165	2-SO ₂ NH ₂	0,714	0,469		0,352	0,53	0,331	0,58

Tabela C.5: Δ CEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 2 e constantes de substituinte σ de Hammett. Os valores de σ_o , σ_m e σ_p foram obtidas de diversas fontes [119–123].

Nº	<i>S</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
		Δ CEBE C3	Δ CEBE C4	σ_o	Δ CEBE C5	σ_m	Δ CEBE C6	σ_p
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
22	3-Me	0,038	-0,239	-0,36	-0,201	-0,06	-0,365	-0,16
23	3-Et	-0,104	-0,334	-0,15	-0,275	-0,06	-0,433	-0,15
24	3-Pr ⁱ	-0,192	-0,371	-0,23	-0,304	-0,08	-0,454	-0,15
25	3-Bu ^t	-0,256	-0,402	-0,52	-0,329	-0,07	-0,472	-0,163
26	3-Ph	0,075	-0,378	-0,35	-0,275	0,06	-0,534	-0,01
27	3-ciclopentano	-0,171	-0,401		-0,317		-0,501	
28	3-F	2,332	0,315	0,25	0,310	0,34	0,033	0,05
29	3-Cl	1,433	0,248	0,18	0,231	0,37	-0,009	0,22
30	3-I	0,733	0,157	0,46	0,144	0,35	-0,076	0,23
32	3-CN	1,426	0,650	1,06	0,571	0,62	0,407	0,67
33	3-CHO	0,475	0,297	0,75	0,348	0,40	0,247	0,467
34	3-COMe	0,287	0,052	0,07	0,150	0,37	0,070	0,49
35	3-NH ₂	0,940	-0,342	0,03	-0,255	0,00	-0,662	-0,62
36	3-OH	1,642	0,024	-0,20	0,023	0,10	-0,354	-0,36
37	3-COOH	0,566	0,274	0,51	0,241	0,348	0,144	0,435
38	3-OMe	1,393	-0,189	0,00	-0,148	0,11	-0,506	-0,29
39	3-CH ₂ OH	0,015	-0,330	0,04	-0,249	0,07	-0,383	-0,01
40	3-COOMe	0,339	0,029	0,51	0,112	0,33	0,127	0,45
41	3-COOEt	0,306	0,073		0,051	0,37	-0,060	0,45
112	3-NO ₂	1,625	0,743	0,95	0,674	0,73	0,549	0,78
113	3-Br	1,139	0,228	0,22	0,209	0,40	-0,021	0,23
116	3-CONHMe	0,214	0,152		0,052	0,35	-0,119	0,36
118	3-NMe ₂	0,632	-0,535	-0,36	-0,412	-0,16	-0,803	-0,69
141	3-CH=CH ₂	0,179	-0,205		-0,135	0,08	-0,358	-0,08
142	3-ciclopropil	-0,093	-0,331	0,07	-0,256	-0,07	-0,409	-0,21
143	3-CF ₃	0,903	0,537		0,448	0,44	0,319	0,53

continua na próxima página

Tabela C.5: Continuação.

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
		ΔCEBE C3	ΔCEBE C4	σ_o	ΔCEBE C5	σ_m	ΔCEBE C6	σ_p
144	3-CONH ₂	0,351	0,002	0,45	0,094	0,28	0,012	0,31
145	3-SiMe ₃	-0,837	-0,331		-0,297	-0,132	-0,406	0,00
146	3-PO(OMe) ₂	0,018	0,049		0,008	0,42	-0,100	0,55
147	3-OEt	1,313	-0,399	-0,30	-0,250	0,10	-0,606	-0,211
148	3-OPh	1,325	-0,290	0,67	-0,191	0,26	-0,534	-0,03
149	3-SH	0,726	-0,034	0,50	0,016	0,25	-0,200	0,15
150	3-SMe	0,437	-0,217	0,28	-0,133	0,13	-0,373	-0,01
151	3-SOMe	0,262	0,259	1,04	0,179	0,50	-0,034	0,53
152	3-SO ₂ Me	0,662	0,537		0,406	0,68	0,219	0,72
153	3-SO ₂ NH ₂	0,703	0,439		0,371	0,53	0,239	0,58

Tabela C.6: ΔCEBEs calculados (eV) para fenóis substituído na posição 2 e constantes de substituinte σ de Hammett. Os valores de σ_o , σ_m e σ_p foram obtidas de diversas fontes [119–123].

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
		ΔCEBE C4	ΔCEBE C3	σ_o	ΔCEBE C2	σ_m	ΔCEBE C1	σ_p
1	H	0,000	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
42	4-Et	-0,093	-0,319	-0,15	-0,189	-0,06	-0,283	-0,15
43	4-Pr ⁿ	-0,130	-0,360	-0,25	-0,220	-0,06	-0,316	-0,13
44	4-Pr ⁱ	-0,195	-0,359	-0,23	-0,220	-0,08	-0,316	-0,15
45	4-(sec)Bu	-0,220	-0,412		-0,264	-0,07	-0,367	-0,12
46	4-Bu ^t	-0,244	-0,410	-0,52	-0,259	-0,07	-0,360	-0,163
47	4-pentil ^t	-0,288	-0,451		-0,292	-0,06	-0,394	-0,18
48	4-ciclopentano	-0,211	-0,429		-0,293	-0,05	-0,383	-0,14
49	4-Ph	0,104	-0,404	-0,35	-0,200	0,06	-0,394	-0,01
50	4-Me	0,044	-0,268	-0,36	-0,149	-0,06	-0,247	-0,16
51	4-octil ^t	-0,319	-0,507		-0,340		-0,422	
53	4-CF ₃	0,902	0,566		0,508	0,44	0,524	0,53
54	4-F	2,315	0,302	0,25	0,331	0,34	0,176	0,05
55	4-Cl	1,436	0,239	0,18	0,268	0,37	0,144	0,22
56	4-Br	1,151	0,219	0,22	0,246	0,40	0,133	0,23
57	4-I	0,757	0,148	0,46	0,187	0,35	0,078	0,23
59	4-NO ₂	1,646	0,778	0,95	0,747	0,73	0,802	0,78
60	4-CN	1,410	0,664	1,06	0,629	0,62	0,614	0,67
61	4-CHO	0,479	0,453	0,75	0,438	0,40	0,483	0,467
62	4-COMe	0,300	0,254	0,07	0,251	0,37	0,287	0,49

continua na próxima página

Tabela C.6: Continuação.

Nº	S	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	σ_o	<i>meta</i>	σ_m	<i>para</i>	σ_p
		Δ CEBE C4	Δ CEBE C3		Δ CEBE C2		Δ CEBE C1	
63	4-COEt	0,242	0,204		0,215	0,38	0,246	0,48
64	4-COPh	0,113	-0,070	0,65	0,084	0,34	0,111	0,43
65	4-CH ₂ CN	0,602	0,226		0,241	0,16	0,169	0,18
66	4-NH ₂	1,043	-0,528	0,03	-0,319	0,00	-0,734	-0,62
67	4-OH	1,641	-0,156	-0,20	0,018	0,10	-0,244	-0,36
68	4-COOH	0,574	0,256	0,51	0,314	0,348	0,361	0,435
69	4-OMe	1,413	-0,325	-0,37	-0,108	0,11	-0,407	-0,29
70	4-OEt	1,326	-0,399	-0,30	-0,171	0,10	-0,477	-0,211
71	4-OBu ^t	1,221	-0,565		-0,290		-0,609	
72	4-OC ₇ H ₁₅	1,260	-0,395		-0,249		-0,521	
73	4-OC ₈ H ₁₇	1,259	-0,393		-0,245		-0,519	
74	4-OCH ₂ Ph	1,394	-0,335		-0,125		-0,420	-0,23
75	4-NHCOMe	1,183	-0,398		-0,139	0,17	-0,330	-0,06
76	4-CONH ₂	0,362	0,274	0,45	0,228	0,28	0,217	0,31
77	4-CH ₂ OH	0,025	-0,363	0,04	-0,226	0,07	-0,265	-0,01
78	4-C ₂ H ₄ OH	0,057	-0,266		-0,141		-0,235	-0,06
79	4-COOMe	0,392	0,149	0,51	0,176	0,33	0,198	0,45
80	4-COOEt	0,314	0,005		0,113	0,37	0,142	0,45
117	4-OPr ⁿ	1,298	-0,357	-0,04	-0,219	0,10	-0,493	-0,25
119	4-OC ₆ H ₁₃	1,256	-0,474		-0,221		-0,534	
120	4-OPh	1,346	-0,360	0,67	-0,145	0,26	-0,432	-0,03
121	4-C ₇ H ₁₅	-0,180	-0,418		-0,270	-0,07	-0,378	-0,16
122	4-C ₈ H ₁₇	-0,179	-0,422		-0,272		-0,379	
123	4-C ₉ H ₁₉	-0,179	-0,424		-0,272		-0,379	
124	4-SO ₂ NH ₂	0,720	0,425		0,405	0,53	0,450	0,58
132	4-CH=CH ₂	0,195	-0,238		-0,089	0,08	-0,222	-0,08
133	4-ciclopropila	-0,080	-0,339	0,07	-0,204	-0,07	-0,273	-0,21
134	4-SiMe ₃	-0,800	-0,323		-0,230	-0,132	-0,251	0,00
135	4-NMe ₂	0,730	-0,776	-0,36	-0,492	-0,16	-0,954	-0,69
136	4-PO(OMe) ₂	0,050	0,029		0,064	0,42	0,101	0,55
137	4-SH	0,765	-0,053	0,50	0,037	0,25	-0,208	0,15
138	4-SMe	0,497	-0,281	0,28	-0,113	0,13	-0,409	-0,01
139	4-SOMe	0,296	0,059	1,04	0,181	0,50	0,148	0,53
140	4-SO ₂ Me	0,698	0,443		0,452	0,68	0,415	0,72

Apêndice D

Avaliação dos E_{xc} e V_{xc}

Tabela D.1: AADs para a avaliação dos funcionais (E_{xc}) implementados para potenciais (V_{xc}) derivados dos funcionais (Equação 2.25).

Linha	E_{xc}	AAD					AAD Ponderado
		Si	P	S	Cl	Ar	
1	Becke88x-Perdew86	0,10	0,43	0,52	0,32	0,49	0,31
2	Becke88x-PBEC	0,16	0,52	0,61	0,40	0,60	0,39
3	Becke88x-PW91c	0,12	0,46	0,55	0,35	0,53	0,34
4	Becke88x-LYP	0,12	0,45	0,59	0,43	0,57	0,36
5	PW86x-Perdew86	0,16	0,51	0,65	0,48	0,71	0,41
6	PW86x-PBEC	0,24	0,61	0,75	0,57	0,82	0,51
7	PW86x-PW91c	0,19	0,55	0,69	0,52	0,75	0,45
8	PW86x-LYP	0,18	0,54	0,73	0,60	0,78	0,47
9	PW91x-Perdew86	0,12	0,36	0,45	0,26	0,41	0,28
10	PW91x-PBEC	0,13	0,46	0,53	0,33	0,52	0,33
11	PW91x-PW91c	0,91	0,49	0,42	0,48	0,33	0,62
12	PW91x-LYP	0,12	0,38	0,52	0,35	0,49	0,32
13	PBEx-Perdew86	0,75	0,35	0,32	0,31	0,14	0,48
14	PBEx-PBEC	0,24	0,60	0,69	0,48	0,71	0,47
15	PBEx-PW91c	0,75	0,35	0,32	0,31	0,14	0,48
16	PBEx-LYP	1,25	1,69	1,82	1,63	1,85	1,56
17	RPBEx-PBEC	0,25	0,65	0,76	0,56	0,81	0,52
18	revPBEx-PBEC	0,27	0,66	0,77	0,56	0,81	0,53
19	mPW91x-Perdew86	0,16	0,31	0,41	0,23	0,35	0,27
20	mPW91x-PBEC	0,10	0,40	0,49	0,30	0,46	0,29
21	mPW91x-PW91c	0,98	0,55	0,46	0,53	0,39	0,68
22	mPW91x-LYP	0,16	0,33	0,47	0,31	0,42	0,30
23	OPTX-Perdew86	0,26	0,27	0,38	0,25	0,00	0,29
24	OPTX-PBEC	0,17	0,31	0,41	0,20	0,10	0,26
25	OPTX-PW91c	0,23	0,28	0,39	0,23	0,03	0,28
26	OPTX-LYP	0,25	0,23	0,35	0,18	0,09	0,26

Tabela D.2: AADs para a avaliação dos funcionais (E_{xc}) implementados com o potencial (V_{xc}) SAOP.

Linha	E_{xc}	AAD					AAD
		Si	P	S	Cl	Ar	Ponderado
1	KCIS-modified	0,57	1,03	1,19	0,94	1,13	0,88
2	KCIS-original	0,57	0,99	1,13	0,86	1,04	0,85
3	PKZB	0,47	0,94	1,11	0,87	1,06	0,80
4	VS98	1,69	1,46	1,53	1,76	1,75	1,61
5	LDA(VWN)	0,36	0,70	0,73	0,43	0,42	0,54
6	PW91x-PW91c	0,11	0,43	0,50	0,27	0,28	0,30
7	Becke88x-LYP	0,13	0,48	0,63	0,42	0,40	0,38
8	Becke88x-Perdew86	0,11	0,46	0,54	0,31	0,34	0,33
9	PBEx-PBec	0,28	0,65	0,73	0,47	0,56	0,50
10	RPBEx-PBec	0,27	0,68	0,80	0,55	0,67	0,54
11	revPBEx-PBec	0,29	0,69	0,80	0,55	0,66	0,55
12	OPTX-LYP	0,27	0,23	0,35	0,18	0,08	0,27
13	FT97	0,56	1,02	1,22	0,88	1,00	0,88
14	Becke88x-LAP3	0,82	0,60	0,62	0,78	0,77	0,72
15	HCTH/93	0,91	0,63	0,67	0,93	0,94	0,79
16	HCTH/120	1,02	0,73	0,76	1,02	1,04	0,89
17	HCTH/147	1,01	0,71	0,74	0,99	1,00	0,87
18	HCTH/407	1,21	0,93	0,95	1,23	1,26	1,08
19	BmTau1	0,84	0,61	0,63	0,78	0,78	0,73
20	Becke88x-OP	0,16	0,55	0,72	0,52	0,54	0,44
21	PKZBx-KCIScor	0,56	1,00	1,15	0,89	1,08	0,86
22	VS98-x(xc)	0,70	0,60	0,79	1,16	1,29	0,77
23	VS98-x-only	0,70	0,44	0,44	0,64	0,64	0,57
24	Becke00x-Becke88c	1,55	1,39	1,49	1,80	1,92	1,54
25	Becke00x(xc)	0,91	0,76	0,86	1,14	1,28	0,90
26	Becke00-x-only	3,14	3,28	3,53	3,97	4,14	3,39
27	BR89x-Becke88c	1,07	0,87	0,96	1,23	1,35	1,02
28	OPTX-LAP3	1,13	0,96	1,03	1,28	1,25	1,09
29	TPSS	0,39	0,18	0,31	0,17	0,01	0,30
30	mPBEx-PBec	0,27	0,65	0,75	0,49	0,59	0,51
31	OPTX-PBec	0,19	0,30	0,41	0,21	0,03	0,27
32	OPTX-Perdew86	0,29	0,27	0,39	0,28	0,14	0,31
33	mPBEx-KCIScor	0,32	0,67	0,75	0,49	0,58	0,53
34	mPW91x-PW91c	0,13	0,36	0,45	0,24	0,22	0,28
35	tau-HCTH	1,42	1,12	1,15	1,41	1,47	1,28
36	Becke88x-PW91c	0,13	0,48	0,56	0,33	0,37	0,35

Apêndice E

Avaliação da Base e da Correção Relativística

Tabela E.1: CEBEs 2p em eV calculados com ΔE_{KS} (OPTX-LYP)/base+ C_{rel}^{2p} //HF/6-31G(d), onde C_{rel}^{2p} = -0,138 eV para o Si; -0,112 eV para o P; 0,014 eV para o S; 0,008 eV para o Cl e 0,097 eV para o Ar [113].

Moléculas	DZP	TZP	TZ2P	ET-pVQZ	Experimental [149]
SiH ₄	108,15	107,46	107,43	107,41	107,30
SiF ₄	113,30	111,95	111,68	111,58	111,75
SiCl ₄	110,87	110,27	110,13	110,13	110,24
SiBr ₄	110,13	109,67	109,53	109,53	109,69
SiH ₃ Me	107,64	107,00	106,97	106,95	106,89
SiH ₃ Cl	109,04	108,34	108,28	108,26	108,11
SiH ₃ Br	108,81	108,16	108,09	108,07	108,08
SiHCl ₃	110,34	109,69	109,58	109,57	109,44
PH ₃	137,83	137,36	137,34	137,36	137,32
PF ₃	142,63	141,83	141,64	141,60	142,05
CS ₂	170,94	170,54	170,49	170,56	170,26
OCS	171,63	171,20	171,14	171,22	170,55
SF ₆	180,69	180,00	179,83	179,74	180,75
HCl	208,44	207,98	207,95	207,96	207,77
MeCl	207,28	206,82	206,80	206,82	206,81
Bu ^t Cl	206,31	205,78	205,77	205,78	205,92
CCl ₄	207,90	207,37	207,35	207,34	207,60
F ₃ CCl	208,48	208,02	208,00	208,00	208,37
Cl ₂	208,89	208,43	208,39	208,41	208,36
ClF	210,39	209,87	209,82	209,82	209,73
SiCl ₄	207,74	207,22	207,19	207,18	207,15
Ar	249,45	249,11	249,11	249,18	249,25
AAD	0,62	0,20	0,20	0,21	

Tabela E.2: CEBEs 2p em eV calculados com ΔE_{KS} (*scalar*-ZORA+OPTX-LYP)/base//HF/6-31G(d).

Moléculas	DZP	TZP	TZ2P	QZ4P	Experimental [149]
SiH ₄	108,24	107,56	107,53	107,56	107,30
SiF ₄	113,38	112,05	111,78	111,69	111,75
SiCl ₄	110,94	110,35	110,22	110,24	110,24
SiBr ₄	110,16	109,71	109,58	109,60	109,69
SiH ₃ Me	107,73	107,11	107,07	107,10	106,89
SiH ₃ Cl	109,13	108,44	108,38	108,40	108,11
SiH ₃ Br	108,88	108,24	108,18	108,20	108,08
SiHCl ₃	110,42	109,78	109,67	109,69	109,44
PH ₃	137,91	137,46	137,44	137,51	137,32
PF ₃	142,70	141,92	141,73	141,72	142,05
CS ₂	170,92	170,54	170,49	170,59	170,26
OCS	171,61	171,20	171,14	171,26	170,55
SF ₆	180,66	180,00	179,83	179,76	180,75
HCl	208,48	208,06	208,03	208,10	207,77
MeCl	207,33	206,90	206,88	206,95	206,81
Bu ^t Cl	206,36	205,86	205,85	205,92	205,92
CCl ₄	207,94	207,44	207,42	207,47	207,60
F ₃ CCl	208,52	208,10	208,07	208,13	208,37
Cl ₂	208,93	208,50	208,46	208,54	208,36
ClF	210,43	209,95	209,89	209,94	209,73
SiCl ₄	207,78	207,29	207,26	207,30	207,15
Ar	249,48	249,16	249,16	249,33	249,25
AAD	0,70	0,23	0,21	0,24	

Tabela E.3: CEBEs $2p_{3/2}$ em eV calculados com ΔE_{KS} (*spin*-órbita-ZORA+OPTX-LYP)/base//HF/6-31G(d).

Moléculas	DZP	TZP	TZ2P	QZ4P
SiH ₄	108,02	107,34	107,31	107,33
SiF ₄	113,16	111,83	111,56	111,46
SiCl ₄	110,72	110,14	110,00	110,02
SiBr ₄	109,92	109,47	109,35	109,36
SiH ₃ Me	107,47	106,85	106,82	106,82
SiH ₃ Cl	108,83	108,14	108,08	108,09
SiH ₃ Br	108,59	107,94	107,88	107,89
SiHCl ₃	110,18	109,55	109,43	109,43
PH ₃	137,67	137,24	137,22	137,27
PF ₃	142,61	141,87	141,70	141,69
CS ₂	170,35	169,97	169,94	170,02
OCS	171,01	170,60	170,56	170,66
SF ₆	180,23	179,57	179,40	179,32
HCl	207,75	207,33	207,31	207,37
MeCl	206,61	206,18	206,18	206,23
Bu ^t Cl	205,66	205,16	205,16	205,22
CCl ₄	207,22	206,72	206,72	206,75
F ₃ CCl	207,80	207,38	207,37	207,40
Cl ₂	208,17	207,75	207,71	207,78
ClF	209,60	209,12	209,08	209,12
SiCl ₄	207,09	206,61	206,60	206,62
Ar	250,05	249,74	249,74	249,88

Tabela E.4: CEBEs $2p_{1/2}$ em eV calculados com ΔE_{KS} (*spin*-órbita-ZORA+OPTX-LYP)/base//HF/6-31G(d).

Moléculas	DZP	TZP	TZ2P	QZ4P
SiH ₄	108,69	108,00	107,97	108,01
SiF ₄	113,83	112,50	112,23	112,15
SiCl ₄	111,39	110,80	110,67	110,70
SiBr ₄	110,59	110,14	110,01	110,04
SiH ₃ Me	108,18	107,55	107,52	107,55
SiH ₃ Cl	109,58	108,89	108,83	108,86
SiH ₃ Br	109,33	108,69	108,62	108,65
SiHCl ₃	110,86	110,23	110,12	110,15
PH ₃	138,62	138,18	138,16	138,25
PF ₃	143,53	142,79	142,63	142,65
CS ₂	171,80	171,41	171,36	171,48
OCS	172,49	172,08	172,02	172,15
SF ₆	181,53	180,86	180,70	180,65
HCl	209,66	209,24	209,20	209,29
MeCl	208,50	208,07	208,05	208,14
Bu ^t Cl	207,53	207,03	207,02	207,11
CCl ₄	209,11	208,61	208,59	208,66
F ₃ CCl	209,70	209,27	209,24	209,32
Cl ₂	210,11	209,68	209,63	209,73
ClF	211,64	211,15	211,09	211,16
SiCl ₄	208,95	208,46	208,43	208,49
Ar	252,35	252,03	252,03	252,22

Tabela E.5: Média ponderada de CEBEs 2p em eV calculados pela Equação 4.7 utilizando-se os valores das Tabelas E.3 e E.4.

Moléculas	DZP	TZP	TZ2P	QZ4P	Experimental [149]
SiH ₄	108,24	107,56	107,53	107,56	107,30
SiF ₄	113,38	112,05	111,78	111,69	111,75
SiCl ₄	110,94	110,36	110,22	110,25	110,24
SiBr ₄	110,14	109,69	109,57	109,59	109,69
SiH ₃ Me	107,71	107,08	107,05	107,06	106,89
SiH ₃ Cl	109,08	108,39	108,33	108,35	108,11
SiH ₃ Br	108,84	108,19	108,13	108,14	108,08
SiHCl ₃	110,41	109,78	109,66	109,67	109,44
PH ₃	137,99	137,55	137,53	137,60	137,32
PF ₃	142,92	142,18	142,01	142,01	142,05
CS ₂	170,83	170,45	170,41	170,51	170,26
OCS	171,50	171,09	171,05	171,16	170,55
SF ₆	180,66	180,00	179,83	179,76	180,75
HCl	208,39	207,97	207,94	208,01	207,77
MeCl	207,24	206,81	206,80	206,87	206,81
Bu ^t Cl	206,28	205,78	205,78	205,85	205,92
CCl ₄	207,85	207,35	207,34	207,39	207,60
F ₃ CCl	208,43	208,01	207,99	208,04	208,37
Cl ₂	208,82	208,39	208,35	208,43	208,36
ClF	210,28	209,80	209,75	209,80	209,73
SiCl ₄	207,71	207,23	207,21	207,24	207,15
Ar	250,82	250,50	250,50	250,66	249,25
AAD	0,69	0,26	0,24	0,26	

Apêndice F

Toxicidade de Fenóis para Estudos de SAR

Tabela F.1: Toxicidade de fenóis sobre o crescimento celular da *murine leukemia* [203] e da *thetrahymena pyriformis* [204].

N ^o	S	<i>murine leukemia</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [203]	<i>thetrahymena pyriformis</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [204]
1	H	3,27	-0,43
2	2-Me	3,52	-0,27
3	2-Et	3,75	0,18
4	2-CH ₂ CH=CH ₂		0,35
5	2-Pr ⁱ	3,50	0,80
6	2-Bu ^t	4,00	1,24
7	2-Ph		1,09
8	2-F	3,20	0,28
9	2-Cl	3,22	0,28
10	2-Br	3,44	0,50
11	2-NO ₃		0,67
12	2-CN	3,30	0,03
13	2-CHO		0,48
14	2-COMe		0,08
15	2-NH ₂	5,16	0,94
16	2-OH	4,92	0,75
19	2-CONH ₂		-0,24
20	2-CH ₂ OH	2,70	-0,95
21	2-CH=N-OH		-0,25
22	3-Me	3,54	-0,06
23	3-Et	3,71	0,23
24	3-Pr ⁱ		0,61
25	3-Bu ^t	3,88	0,73
26	3-Ph		1,35
28	3-F	3,46	0,47

continua na próxima página

Tabela F.1: Continuação.

Nº	S	<i>murine leukemia</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [203]	<i>thetrahymena pyriformis</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [204]
29	3-Cl	3,87	0,96
30	3-I		1,12
31	3-NO ₃		0,51
32	3-CN	3,11	-0,07
33	3-CHO		0,08
34	3-COMe		-0,38
35	3-NH ₂	4,11	-0,54
36	3-OH	3,46	-0,65
38	3-OMe	3,71	-0,14
39	3-CH ₂ OH		-1,04
40	3-COOMe		-0,05
41	3-COOEt		0,48
42	4-Et	3,86	0,21
43	4-Pr	4,04	0,64
44	4-Pr ⁱ		0,47
45	4-(sec)Bu	4,33	0,98
46	4-Bu ^t	4,09	0,91
47	4-pentil ^t	4,47	1,23
48	4-ciclopentil		1,29
49	4-Ph		1,38
50	4-Me	3,85	1,20
51	4-octil ^t		2,09
53	4-CF ₃		0,62
54	4-F	3,83	0,02
55	4-Cl	4,29	0,55
56	4-Br	4,20	0,68
57	4-I	3,86	0,85
59	4-NO ₂	3,45	0,65
60	4-CN	3,44	0,52
61	4-CHO	3,08	0,27
62	4-COMe		-0,09
63	4-COEt		0,06
64	4-COPh		1,02
65	4-CH ₂ CN		-0,38
66	4-NH ₂	5,09	-0,08
67	4-OH	4,59	0,47
69	4-OMe	4,48	-0,14
70	4-OEt	4,64	0,01
71	4-OBu ^t	5,20	0,70
72	4-OC ₇ H ₁₅		1,65
73	4-OC ₈ H ₁₇		2,03

continua na próxima página

Tabela F.1: Continuação.

Nº	S	<i>murine leukemia</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [203]	<i>thetrahymena pyriformis</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [204]
74	4-OCH ₂ Ph		1,04
75	4-NHCOMe	3,73	-0,82
76	4-CONH ₂	2,48	-0,78
78	4-C ₂ H ₄ OH		-0,83
79	4-COOMe		0,08
80	4-COOEt		0,57
81	2,6-F		0,40
82	2,3-Me		0,12
83	2,5-Me		0,01
84	3,4-Me		0,12
85	3,5-Me		0,11
86	3-Cl;4-F		0,84
87	2-Cl;5-Me		0,64
88	2-Br;4-Me		0,79
89	2,5-Cl		1,13
90	2,3-Cl		1,27
91	2-Me;4-Cl		0,70
92	3-Me;4-Cl		0,80
93	3,5-Cl		1,56
94	2,4-Br		1,40
95	3,4,5-Me		0,93
96	2,3,5-Me		0,36
97	2,4,6-Cl		1,70
98	3,5-Me;4-Cl		1,20
99	2,6-Cl;4-Br		1,78
100	2,4,5-Cl		2,10
101	2-Me;4-Br;6-Cl		1,28
102	2,6-Me;4-Br		1,28
103	2,4,6-Br		2,05
104	2-Bu ^t ;4-Me		1,30
105	2-Pr ⁱ ;4-Cl;5-Me		1,86
106	2,4-Me;6-Bu ^t		1,25
107	2,6-Ph		2,11
108	2,6-Bu ^t ;4-Me		1,79
111	2-NO ₂	3,34	
112	3-NO ₂	3,48	
113	3-Br	3,82	
114	2-OMe	3,78	
115	2-I	3,95	
116	3-CONHMe	2,65	
117	4-OC ₃ H ₇	4,85	

continua na próxima página

Tabela F.1: Continuação.

Nº	S	<i>murine leukemia</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [203]	<i>thetrahymena pyriformis</i> log 1/ <i>IGC</i> ₅₀ [204]
118	3-NMe ₂	4,11	
119	4-OC ₆ H ₁₃	5,50	
120	4-OC ₆ H ₅	4,97	
121	4-C ₇ H ₁₅	4,49	
122	4-C ₈ H ₁₇	4,62	
123	4-C ₉ H ₁₉	4,75	
124	4-SO ₂ NH ₂	2,50	
125	2-SMe	3,70	
126	2-(sec)Bu	3,90	
127	2-Pr	3,46	
128	2-CF ₃	3,22	
129	2-OEt	3,25	
130	2-NHCONH ₂	3,50	
131	2-OH;4-Me	5,03	

Referências Bibliográficas

- [1] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy Principles and Application*; volume 82 of *Springer Series in Solid-State Sciences* Springer: Germany, 2^a ed.; 1996.
- [2] Hüfner, S.; Schmidt, S.; Reinert, F. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2005**, 547, 8-23.
- [3] Delhalle, J.; Andre, J. M.; Delhalle, S.; Pireaux, J. J.; Caudano, R.; Verbist, J. J. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 595-600.
- [4] Bertin, E. P. *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*; Plenum Press: New York, 1978.
- [5] Smith, G. C. *Surface Analysis by Electron Spectroscopy Measurement and Interpretation*; Updates in Applied Physics and Electrical Technology Plenum Press: New York, 1994.
- [6] Baker, A. D.; Betteridge, D. *Photoelectron Spectroscopy Chemical and Analytical Aspects*; volume 53 of *International Series of Monographs in Analytical Chemistry* Pergamon Press: Oxford, 1^a ed.; 1972.
- [7] "Lasurface", <http://www.lasurface.com/>, 2005.
- [8] McIntyre, N. S.; Davidson, R. D.; Kim, G.; Francis, J. T. *Vacuum* **2003**, 69, 63-71.
- [9] Rousseau, B.; Estrade-Szwarckopf, H. *Solid. State Commun.* **2003**, 126, 583-587.
- [10] Eland, J. H. D. *Photoelectron Spectroscopy: An introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase*; Butterworths: Southampton, 2^a ed.; 1984.
- [11] Bianconi, A.; Bunker, B. A.; Cramer, S. P.; Crozier, E. D.; Durham, P. J.; Heald, S. M.; Ingalls, R.; Koningsberger, D. C.; Prins, R.; Rehr, J. J.; Sayers, D. E.; Stern, E. A.; Stöhr, J. *X-Ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*; volume 92 of *Chemical Analysis, A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Application* John Wiley & Sons: New York, 1988.
- [12] Hoffmann, E. A.; Körtvélyesi, T.; Wilusz, E.; Korugic-Karasz, L. S.; Karasz, F. E.; Fekete, Z. A. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, 725, 5-8.
- [13] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover: New York, 1^a ed.; 1996.
- [14] Chong, D. P. Accurate DFT Calculation of Core-Electron Binding Energies. In ; Sen, K. D., Ed.; *Reviews in Modern Quantum Chemistry, A Celebration of the Contributions of R G Parr* World Scientific Publishing: Singapore, 2002.

- [15] Williams, A. R.; deGroot, R. A.; Sommers, C. B. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 628-631.
- [16] Janark, J. F. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1978**, *18*, 7165-7168.
- [17] Endo, K.; Kaneda, Y.; Okada, H.; Chong, D. P.; Duffy, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19455-19460.
- [18] Bureau, C.; Chong, D. P.; Endo, K.; Delhalle, J.; Lecayon, G.; Moel, A. L. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1997**, *131*, 1-12.
- [19] Kranias, S.; Bureau, C.; Chong, D. P.; Brenner, V.; Geoge, I.; Viel, P.; Lecayon, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10254-10261.
- [20] Bureau, C.; Chong, D. P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *88-91*, 657-663.
- [21] Kuroki, S.; Endo, K.; Maeda, S.; Chong, D. P.; Duffy, P. *Polymer J.* **1998**, *30*, 142-148.
- [22] Shimada, S.; Ida, T.; Endo, K.; Suhara, M.; Kurmaev, E. Z.; Chong, D. P. *Polym. J.* **2000**, *32*, 1030-1037.
- [23] Otsuka, T.; Endo, K.; Suhara, M.; Chong, D. P. *J. Mol. Struct.* **2000**, *522*, 47-60.
- [24] Endo, K.; Shimada, S.; Ida, T.; Suhara, M.; Kurmaev, E. Z.; Moewes, A.; Chong, D. P. *J. Mol. Struct.* **2001**, *561*, 17-28.
- [25] Motozaki, W.; Otsuka, T.; Endo, K.; Chong, D. P. *Polym. J.* **2004**, *36*, 600-606.
- [26] Cavigliasso, G.; Chong, D. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9485-9492.
- [27] Shapley, W. A.; Chong, D. P. *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *81*, 34-52.
- [28] Bagus, P. S. *Phys. Rev.* **1965**, *139*, 619-634.
- [29] Triguero, L.; Plashkevych, O.; Pettersson, L. G. M.; gren, H. A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, *104*, 195-207.
- [30] Chong, D. P.; Aplincourt, P.; Bureau, C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 356-362.
- [31] Carniato, S.; Millié, P. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3521-3532.
- [32] Kolczewski, C.; Püttner, R.; Plashkevych, O.; gren, H. A.; Staemmler, V.; Martins, M.; Snell, G.; Schlachter, A. S.; Sant'Anna, M.; Kaindl, G.; Pettersson, L. G. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6426-6437.
- [33] Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 63-68.
- [34] Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 69-71.
- [35] Åsbrink, L.; Fridh, C.; Lindholm, E. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 72-75.
- [36] Takahata, Y. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1987**, *150*, 309-317.
- [37] Costa, M. C. A.; Takahata, Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 806-810.
- [38] Costa, M. C. A.; Takahata, Y. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *638*, 21-25.

- [39] Costa, M. C. A.; Gaudio, A. C.; Takahata, Y. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, 664-665, 171-174.
- [40] Takahata, Y.; Chong, D. P.; Segala, M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 282-291.
- [41] Takahata, Y.; Chong, D. P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2003**, 133, 69-76.
- [42] Kubinyi, H. Encyclopedia of Computational Chemistry. In , Vol. 4; von Ragué Schleyer, P., Ed.; John Wiley & Sons: London, 1998; Chapter Quantitative Structure-Activity Relationships in Drug Design, pages 2309-2320.
- [43] Custodio, R.; dos Santos Politi, J. R.; Segala, M.; Haiduke, R. L. A.; Cyrillo, M. *Quim. Nova* **2002**, 25, 159-170.
- [44] Blinder, S. M. *Am. J. Phys.* **1965**, 33, 431-443.
- [45] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69-89.
- [46] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347-1363.
- [47] "GAMESS", <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>, 2005.
- [48] Geerling, P.; de Proft, F.; Langeracker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793-1873.
- [49] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1964**, 136, 864-871.
- [50] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1965**, 140, 1133-1138.
- [51] Stowasser, R.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414-3420.
- [52] Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. A. V.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931-967.
- [53] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211.
- [54] Handy, N. C.; Cohen, A. J. *Mol. Phys.* **2001**, 99, 403-412.
- [55] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 664-675.
- [56] Becke, A. D. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, 38, 3098-3100.
- [57] Hamprecht, F. A.; Cohen, A. J.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6264-6271.
- [58] Boese, A. D.; Doltsinis, N. L.; Handy, N. C.; Sprik, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 1670-1678.
- [59] Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5497-5503.
- [60] Krieger, J. B.; Chen, J.; Iafrate, G. J.; Savin, A. *Electron Correlations and Materials Properties*; Plenum: New York, 1999.
- [61] Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 2544-2547.

- [62] Perdew, J. P.; Kurth, S.; Zupan, A.; Blaha, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 5179-5179.
- [63] Voorhis, T. V.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 400-410.
- [64] Proynov, E. I.; Sirois, S.; Salahub, D. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *64*, 427-446.
- [65] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4020-4026.
- [66] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1053-1062.
- [67] Becke, A. D.; Roussel, M. R. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1989**, *39*, 3761-3767.
- [68] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [69] Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129-12137.
- [70] Mattsson, A. E. *Science* **2002**, *298*, 759-760.
- [71] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [72] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8800-8802.
- [73] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [74] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *34*, 7406-7406.
- [75] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *46*, 6671-6687.
- [76] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *48*, 4978-4978.
- [77] Perdew, J. P. *Electronic Structure of Solids*; Akademie: Berlin, 1991.
- [78] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
- [79] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1396.
- [80] Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 7413-7421.
- [81] Zhang, Y.; Yang, W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890-890.
- [82] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [83] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785-789.
- [84] Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5612-5626.
- [85] Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7729-7737.
- [86] Schipper, P. R. T.; Gritsenko, O. V.; van Gisbergen, S. J. A.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1344-1352.

- [87] Gritsenko, O. V.; van Leeuwen, R.; van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. A* **1995**, *51*, 1944-1954.
- [88] Gritsenko, O. V.; van Leeuwen, R.; Baerends, E. J. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 231-243.
- [89] van Leeuwen, R.; Baerends, E. J. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2421-2431.
- [90] Krieger, J. B.; Chen, J.; Iafrate, G. J.; Kurth, S. *unpublished*.
- [91] Filatov, M.; Thiel, W. *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 847-859.
- [92] Proynov, E.; Chermette, H.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10013-10027.
- [93] Tsuneda, T.; Suzumura, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10664-10678.
- [94] Kurth, S.; Perdew, J. P.; Blaha, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 889-909.
- [95] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5933-5940.
- [96] Toulouse, J.; Adamo, C. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 72-78.
- [97] Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9559-9569.
- [98] Morgon, N. H.; Custódio, R. *Quim. Nova* **1995**, *18*, 44-54.
- [99] "SCM: ADF Density Functional Theory software provider for computational quantum chemistry", <http://www.scm.com/>, 2005.
- [100] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939-947.
- [101] Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797-2803.
- [102] Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 359-378.
- [103] Hehke, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
- [104] Franci, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- [105] Clementi, E.; Roetti, C. *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177-478.
- [106] Lenthe, E. V.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.
- [107] Chong, D. P.; van Lenthe, E.; van Gisbergen, S.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1030-1036.
- [108] van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E.-J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943-8953.
- [109] Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundqvist, S.; rtensson Pendrill, A.-M. M. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1986**, *19*, 2799-2815.
- [110] Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394-404.

- [111] Baerends, E. J.; Branchadell, V.; Sodupe, M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 481-489.
- [112] Chong, D. P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1842-1845.
- [113] Maruani, J.; Kuleff, A. I.; Chong, D. P.; Bonnelle, C. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 397-410.
- [114] Chong, D. P. *Am. J. Phys.* **1991**, *59*, 472-474.
- [115] Chong, D. P. *J. Chem. Edu.* **1994**, *71*, 489-490.
- [116] Reed, B. C. *Am. J. Phys.* **1989**, *57*, 642-646.
- [117] O'REILLY, <http://www.perl.com>, 2005.
- [118] Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [119] Shorter, J. *Pure & Appl. Chem* **1994**, *66*, 2451-2468.
- [120] Shorter, J. *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2497-2510.
- [121] Johnson, C. D. *The Hammett Equation*; Cambridge University Press: London, 1973.
- [122] Hansch, C.; Leo, A.; Hoekman, D. *Exploring QSAR Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*; ACS Professional Reference Book: Washington, 1995.
- [123] Exner, O. A Critical Compilation of Substituent Constants. In ; Chapman, N. B.; Shorter, J., Eds.; *Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances* Plenum Press: Nova York, 1978; Chapter 10, pages 439-541.
- [124] Shorter, J. *Encyclopedia of Computational Chemistry*. In , Vol. 2; von Ragué Schleyer, P., Ed.; John Wiley & Sons: London, 1998; Chapter Linear Free Energy Relationships (LFER), pages 1487-1496.
- [125] Liu, L.; Fu, Y.; Liu, R.; Li, R.-Q.; Guo, Q.-X. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 652-657.
- [126] Domingo, L. R.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6060-6062.
- [127] Fu, Y.; Liu, L.; Lin, B.-L.; Mou, Y.; Cheng, Y.-H.; Guo, Q.-X. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4657-4662.
- [128] Amat, L.; Carbó-Dorca, R.; Cooper, D. L.; Allan, N. L.; Ponec, R. *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 3159-3162.
- [129] Gironés, X.; Carbó-Dorca, R.; Ponec, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 2033-2038.
- [130] Popelier, P. L. A.; Chaudry, U. A.; Smith, P. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 1231-1237.
- [131] Lindberg, B.; Svensson, S.; Malmquist, P. A.; Basilier, E.; Gelius, U.; Siegbahn, K. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40*, 175-179.
- [132] Martin, R. L.; Shirley, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *97*, 5299-5304.
- [133] Jolly, W. L.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1863-1871.
- [134] Shirley, D. A. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 325-330.

- [135] "MOlecular DENsity", <http://www.caos.kun.nl/~schaft/molden/molden.html>, 2005.
- [136] Mohamadi, F.; Richards, N. G. J.; Guida, W. C.; Liskamp, R.; Lipton, M.; Caufield, C.; Chang, G.; Hendrickson, T.; Still, W. C. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440-467.
- [137] Allinger, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127-8134.
- [138] Takahata, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 187-191.
- [139] Takahata, Y.; Chong, D. P. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 509-515.
- [140] Shorter, J. Multiparameter Extensions of the Hammett Equation. In ; Chapman, N. B.; Shorter, J., Eds.; Correlation Analysis in Chemistry: Recent Advances Plenum Press: Nova York, 1978; Chapter 4, pages 119-173.
- [141] Exner, O.; Naus, P. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 693-698.
- [142] Exner, O. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, *12*, 265-274.
- [143] Charton, M. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, *12*, 275-282.
- [144] Galkin, V. I. *J. Phys. Org. Chem.* **1999**, *12*, 283-288.
- [145] Exner, O.; Böhm, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 124-130.
- [146] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*; D. Van Nostrand: Princeton, 1967.
- [147] Lister, D. G.; Tyler, J. K.; Hog, J. H.; Largen, N. W. *J. Mol. Struct.* **1974**, *23*, 253-264.
- [148] Callomon, J. H.; Hirota, E.; Iijima, T.; Kuchitusu, K.; Lafferty, W. J. *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*; volume 15 of *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group II: Atomic and Molecular Physics* Springer-Verlag: Berlin, 1961.
- [149] Jolly, W. L.; Bomben, K. D.; Eyermann, C. J. *At. Data Nucl. Data Tables* **1984**, *31*, 433-493.
- [150] Böhm, S.; Exner, O. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3391-3398.
- [151] Exner, O.; Böhm, S.; Decouzon, M.; Gal, J.-F.; Maria, P.-C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 168-172.
- [152] Böhm, S.; Fiedler, P.; Exner, O. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 67-74.
- [153] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799-805.
- [154] Pye, C. C.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396-408.
- [155] Exner, O.; Böhm, S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6320-6327.
- [156] Reis, J. C. R.; Segurado, M. A. P.; de Oliveira, J. D. G. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, *64*, 1607-1616.
- [157] George, I.; Viel, P.; Bureau, C.; Suski, J.; Lécaillon, G. *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 774-780.

- [158] Hayes, W.; Brown, F. C. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1972**, *6*, 21-30.
- [159] Kelfve, P.; Blomster, B.; Siegbahn, H.; Siegbahn, K.; Sanhueza, E.; Goscinski, O. *Phys. Scr.* **1980**, *21*, 75-88.
- [160] Cooper, L.; Shpinkova, L. G.; Holland, D. M. P.; Shaw, D. A. *Chem. Phys.* **2001**, *270*, 363-381.
- [161] Himpsel, F. J.; McFeely, F. R.; Taleb-Ibrahimi, A.; Yarmoff, J. A.; Hollinger, G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *38*, 6084-6096.
- [162] Pleul, D.; Frenzel, R.; Eschner, M.; Simon, F. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 1276-1281.
- [163] Beck, D. R.; Key, R. J.; Slaughter, A. R.; Mathews, R. D.; Banna, M. S. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1983**, *28*, 2634-2640.
- [164] Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2828-2831.
- [165] Allan, C. J.; Gelius, U.; Allison, D. A.; Johansson, G.; Siegbahn, H.; Siegbahn, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, *1*, 131-151.
- [166] Pettersson, L.; Nordgren, J.; Selander, L.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1982**, *27*, 29-37.
- [167] Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Hedén, P. F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y. *ESCA Applied to Free Molecules*; North-Holland Publishing Company: Amsterdam, 2^a ed.; 1971.
- [168] Banna, M. S.; Frost, D. C.; McDowell, C. A.; Wallbank, B. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *43*, 426-428.
- [169] Aitken, E. J.; Bahl, M. K.; Bomben, K. D.; Gimzewski, J. K.; Nolan, C. S.; Thomas, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4873-4879.
- [170] Allison, D. A.; Johansson, G.; Allan, C. J.; Gelius, U.; Siegbahn, H.; Allison, J.; Siegbahn, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, *1*, 269-283.
- [171] Thomas, T. D.; Shaw Jr, R. W. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1974**, *5*, 1081-1094.
- [172] Nakamura, M.; Sasanuma, M.; Sato, S.; Watanabe, M.; Yamashita, H.; Iguchi, Y.; Ejiri, A.; Nakai, S.; Yamaguchia, S.; Sagawa, T.; Nakai, Y.; Oshio, T. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1303-1305.
- [173] Johansson, G.; Hedman, J.; Berndtsson, A.; Klasson, M.; Nilsson, R. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1973**, *2*, 295-317.
- [174] Nordgren, J.; Agren, H.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Phys. Scr.* **1979**, *19*, 5-10.
- [175] Takahashi, O.; Pettersson, L. G. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10339-10345.
- [176] St-Amant, A.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *169*, 387-392.
- [177] Ratner, B. D.; Castiner, D. G. Surface Analysis - The Practical Techniques. In ; Vickeman, J. C., Ed.; John Wiley & Sons: Inglaterra, 1997; Chapter 3: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.
- [178] Morgan, W. E.; Wazer, J. R. V. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 964-969.

- [179] Gray, R. C.; Carver, J. C.; Hercules, D. M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1976**, 8, 343-357.
- [180] “National Institute of Standards and Technology X-ray Photoelectron Spectroscopy Database”, <http://srdata.nist.gov/xps>, 2005.
- [181] Kingon, A. I.; Maria, J.-P.; Streiffer, S. K. *Nature* **2000**, 406, 1032-1038.
- [182] Semiconductor Industry Association. *International Technology Roadmap for Semiconductors: 1999 edition*, ; International SEMATECH: Austin, TX, 1999.
- [183] Mayer, J. W.; Lau, S. S. *Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs*; MacMillan: New York, 1988.
- [184] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. *Fundamentals of Physics: Extended, with Modern Physics*; John Wiley & Sons, Inc: New York, 4^a ed.; 1993.
- [185] Peery, P. S. *Nature* **2000**, 406, 1023-1026.
- [186] Muller, D. A.; Sorsch, T.; Moccio, S.; Baumann, F. H.; Evans-Lutterodt, K.; Timp, G. *Nature* **1999**, 399, 758-761.
- [187] Gusev, E. P.; Copel, M.; Cartier, E.; Baumvol, I. J. R.; Krug, C.; Gribelyuk, M. A. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 176-178.
- [188] Jernigan, G. G.; Stahlbush, R. E.; Das, M. K.; Cooper Jr, J. A.; Lipkin, L. A. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1448-1450.
- [189] Lu, Z. H.; Hussey, R. J.; Graham, M. J.; Cao, R.; Tay, S. P. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1996**, 14, 2882-2887.
- [190] Krug, C.; da Rosa, E. B. O.; de Almeida, R. M. C.; Morais, J.; Baumvol, I. J. R.; Salgado, T. D. M.; Stedile, F. C. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 4120-4123.
- [191] Westphal, C. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 50, 1-106.
- [192] Kawamoto, A.; Jameson, J.; Cho, K.; Dutton, R. W. *IEEE Transactions on Electron Devices* **2000**, 47, 1787-1794.
- [193] Pasquarello, A.; Hybertsen, M. S.; Car, R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, 53, 10942-10950.
- [194] Giustino, F.; Bongiorno, A.; Pasquarello, A. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 192901.
- [195] Giustino, F.; Bongiorno, A.; Pasquarello, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, S2065-S2074.
- [196] Giustino, F.; Pasquarello, A. *Surf. Sci.* **2005**, 586, 183-191.
- [197] Godet, J.; Pasquarello, A. *Microelectron. Eng.* **2005**, 80, 288-291.
- [198] *Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices*; volume 47 of NATO Science Series Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1998.

- [199] Cerofolini, G. F.; Caricato, A. P.; Meda, L.; Re, N.; Sgamellotti, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 14157-14166.
- [200] Stückl, A. C.; Daul, C. A.; Güdel, H. U. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 579-588.
- [201] van Gisbergen, S. **2002**, unpublished work.
- [202] Sairanen, O.-P.; Kivimäki, A.; Nömmiste, E.; Aksela, H.; Aksela, S. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1996**, *54*, 2834-2839.
- [203] Selassie, C. D.; Shusterman, A. J.; Kapur, S.; Verma, R. P.; Zhang, L.; Hansch, C. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2729-2733.
- [204] Schultz, T. W.; Lin, D. T.; Wilke, T. S.; Arnold, L. M. Practical Applications of Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicology. In , Vol. 1; Karcher, W.; Devillers, J., Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1990; Chapter Quantitative Structure-Activity Relationships for the Tetrahymena Pyriformis Population Growth Endpoint: A Mechanisms of Action Approach, pages 241-261.
- [205] "Scilab Home Page", <http://www.scilab.org/>, 2005.
- [206] "Scilab Development Team", <http://www-rocq.inria.fr/scilab/>, 2005.
- [207] Sharaf, M. A.; Illman, D. L. *Chemometrics*; volume 82 of *Chemical Analysis* John Willey & Sons: New York, 1986.

Índice Remissivo

- AAD, 23, 82
Acoplamento *spin*-órbita, 55–59
ADF, 16, 19
AES, 91
Avaliação dos E_{xc} para CEBE 2p, 60–75, 107
- Becke00x, 17
Becke88c, 17
Becke88x, 18, 60
BmTaul, 18
Born-Oppenheimer, 11
BR89x, 17
- C_{rel} , 31, 74
cc-pVTZ, 72
CEBE, 2
CI, 9
CMA, 6
CMOS, 80
Constante dielétrica, 81
Constantes de Hammett, 25–26
Correlação de Lindberg, 26–29
COSMO, 37
- Δ CEBE, 2, 26, 45, 82
DFT, 14
DI, 8
DZP, 20
- E_{xc} , 16–18
Efeito Compton, 2
Equação
 de Hammett, 25
 de Kohn-Sham, 15
 de Roothaan-Hall, 13
 do efeito fotoelétrico, 1
ESCA, 2, 28
ET-pVQZ, 20
- FT97, 18
Função trabalho, 1, 78–80
Funções de base, 20–21
- GAMESS, 14
GF, 20
GGA, 16
GLLB, 18
GTO, 20
GTS, 8
- HAM/3, 9
HCTH, 17
HF, 11
HSA, 7
- INRIA, 87
IUPAC, 25
- KCIS-modified, 18
KCIS-original, 18
KS, 15
- LAP3, 17, 18
 $LB\alpha$, 18
LDA, 16
Lei de Moore, 80
LFER, 26
LNLS, 5
LYP, 18
- Métodos
 ΔE , 9
 ab initio, 14
 de cálculo de CEBE, 7–9, 22–23
 DFT, 14–19
 GTS, 8
 HAM/3, 9
 HF, 11–14

- Quânticos, 11–23
SCF, 12
meta-GGA, 17
MM2, 31, 59
Modelo de Taft, 31–32
Modelo Termodinâmico para ESCA, 27–29
MOLDEN, 31, 59
MOSFET, 80
mPW91x, 18, 62

Nível de Fermi, 1
Nível de vácuo, 1

OP, 18
OPTX, 18, 62

PBEc, 18
PBEx, 18
PCA, 87
Perdew86, 18
PERL, 23
PES, 1
PI, 2, 78
PKZB, 17
PW86x, 18
PW91c, 18
PW91x, 18, 62

QZ3P, 84
QZ4P, 20

Radiação síncrotron, 5
Regressão linear, 23
revPBEx, 18
rGDI, 8, 72
rKS, 84
RPBEx, 18
Russell-Saunders, 55

SAOP, 17
scaled-pVTZ, 72
SCF, 12
Scilab, 87
SCM, 19
SF, 20
STO, 20

Teorema

Hohenberg-Kohn, 15
Janak, 8
Koopmans, 7
TPSS, 17, 62
TZ2P, 20
TZP, 20

uKS, 84
UPS, 4

 V_{xc} , 16–18
VIP, 8
VS98, 17
VWN, 16

XPS, 4

ZORA, 21