

Este exemplar corresponde à redação final da  
dissertação de mestrado defendida por  
José Jair Vianna Cirino e aprovada pela  
comissão julgadora.

Campinas, 19 de Setembro de 1994

Yuji Takahata

**Cálculos de Potenciais de Ionização  
de algumas Bases Purinas e Aza-análogos  
utilizando o Método Semi-empírico HAM/3**

Dissertação de Mestrado  
José Jair Vianna Cirino

Orientador — Prof. Dr. Yuji Takahata †

1994

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TUNICAMP
	C 496 c
	Ex.
CM50 BC/	22.810
PROC.	28.6/94
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
RECO	R\$ 11,00
ATA	27/10/94
CPD	

CM-00063168-8

## Agradecimentos

- A todo o pessoal do Bloco H do Instituto de Química da Unicamp, em especial à Cris, Ester, Rosana, Nélon, Marcelo, Júlio, Anselmo, Idê, Paulo, Alexandre e Luís.
- Aos professores Bruns, Hase, Márcia, Pedro e Rogério. Em especial ao Prof. Dr. Yuji Takahata pela grande paciência durante minha orientação.
- Ao pessoal do Centro de Computação da Unicamp pela ajuda na utilização do programa T<sub>E</sub>X, em especial à Sandra do apoio a usuários pela sua amizade.

À Luci

À minha mãe

<i>CONTEÚDO</i>	iii
<b>Conteúdo</b>	
<b>Lista de Tabelas</b>	iv
<b>Lista de Figuras</b>	vi
<b>Objetivos</b>	x
<b>Resumo</b>	xi
<b>Abstract</b>	xii
<b>Introdução</b>	xiii
<b>1 Geometrias</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Cálculos de Geometrias . . . . .	1
<b>2 ESCA</b>	<b>8</b>
2.1 Introdução . . . . .	8
2.2 ESCA e Deslocamentos Químicos . . . . .	12
2.2.1 Exemplos de Espectros ESCA . . . . .	12
2.3 Relação entre Deslocamentos Químicos e Cargas Atômicas . . . . .	18
2.4 Resultados e Discussão . . . . .	21
2.4.1 Análise dos Deslocamentos Químicos . . . . .	30
2.5 Distribuições de Cargas . . . . .	42
2.5.1 Resultados e Discussão . . . . .	43
<b>3 PES</b>	<b>73</b>
3.1 Introdução . . . . .	73
3.2 Resultados e Discussão . . . . .	80
<b>A Métodos MNDO, AM1 e MNDO-PM3</b>	<b>101</b>
<b>B Método HAM/3</b>	<b>105</b>
<b>Referências</b>	<b>111</b>

## CONTEÚDO

iv

Tabela 1:	Guanina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°).	2
Tabela 2:	8-Azaguanina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°).	3
Tabela 3:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) experimentais e calculados por métodos ab initio empregando o conjunto de base cep-31G na molécula guanina.	6
Tabela 4:	Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) experimentais e calculados por métodos ab initio empregando o conjunto de base cep-31G na molécula 8-azaguanina.	7
Tabela 5:	Potenciais de ionização (eV) aproximados dos elétrons do caroço de alguns elementos da tabela periódica.	8
Tabela 6:	Cálculos de CEBE (eV) realizados pelo método HAM/3 utilizando as geometrias indicadas e valores experimentais para guanina e 8-azaguanina.	22
Tabela 7:	Cálculos de CEBE (eV) realizados pelo método HAM/3 utilizando geometrias AM1 e valores experimentais para moléculas xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.	24
Tabela 8:	Intervalos de confiança dos erros dos cálculos de CEBE realizados pelo método HAM/3 para guanina e 8-azaguanina.	25
Tabela 9:	Intervalos de confiança dos erros dos cálculos de CEBE realizados pelo método HAM/3 para todas as moléculas.	26
Tabela 10:	Cálculos de CEBE (eV) ab initio utilizando os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95, e valores experimentais para guanina e 8-azaguanina.	28
Tabela 11:	Cálculos de CEBE (eV) ab initio utilizando os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95, e valores experimentais para xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.	29
Tabela 12:	Deslocamentos químicos experimentais e calculados pelo HAM/3.	31
Tabela 13:	Deslocamentos químicos experimentais e ab initio.	32
Tabela 14:	Deslocamentos químicos experimentais e ab initio (continuação).	33
Tabela 15:	Ordens de deslocamentos químicos experimentais e calculadas pelo método HAM/3 para os átomos de carbono e nitrogênio.	41
Tabela 16:	Distribuições de cargas, em elétrons, para a guanina.	45
Tabela 17:	Distribuições de cargas, em elétrons, para a 8-azaguanina.	46
Tabela 18:	Distribuições de cargas, em elétrons, para a xantina.	47

## CONTEÚDO

v

Tabela 19:	Distribuições de cargas, em elétrons, para a 8-azaxantina.	48
Tabela 20:	Distribuições de cargas, em elétrons, para a hipoxantina.	49
Tabela 21:	Potenciais de ionização da guanina, valores experimentais e calculados.	81
Tabela 22:	Potenciais de ionização da xantina, valores experimentais e calculados.	82
Tabela 23:	Potenciais de ionização da hipoxantina, valores experimentais e calculados.	83

## CONTEÚDO

vi

Figura 1.	Formas tautoméricas das moléculas estudadas.	5
Figura 2.	Processos de ionização da espectroscopia de fotoelétrons.	9
Figura 3.	Diagrama de blocos simplificado de um espectrômetro de fotoelétrons mostrando os principais componentes.	10
Figura 4.	Esquema de um analisador de energia cinética de elétrons.	11
Figura 5.	Região C1s do espectro ESCA do composto $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ .	13
Figura 6.	Região C1s do espectro ESCA de uma série de alquilas relacionando a intensidade das bandas com o número de átomos de carbono na cadeia.	14
Figura 7.	Região N1s do espectro ESCA do composto $\text{NaN}_3$ .	15
Figura 8.	Região N1s do espectro ESCA da 3-nitrobenzeno sulfonamida mostrando como é possível diferenciar dois átomos do mesmo elemento em diferentes ambientes químicos.	16
Figura 9.	Região O1s do espectro ESCA de uma mistura de vapor d'água e $\text{O}_2$ mostrando o desdobramento de spin do oxigênio molecular.	16
Figura 10.	Região O1s do espectro ESCA do ácido acético em dois estados físicos mostrando o efeito das ligações de hidrogênio.	18
Figura 11.	Cálculos HAM/3 de deslocamentos químicos para os átomos de carbono.	34
Figura 12.	Cálculos HAM/3 de deslocamentos químicos para os átomos de nitrogênio.	35
Figura 13.	Cálculos ab initio de deslocamentos químicos para os átomos de carbono.	36
Figura 14.	Cálculos ab initio de deslocamentos químicos para os átomos de nitrogênio.	37
Figura 15.	Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de deslocamentos químicos para átomos de carbono das bases purinas.	38
Figura 16.	Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de deslocamentos químicos para átomos de nitrogênio das bases purinas.	39
Figura 17.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método semi-empírico HAM/3.	50
Figura 18.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método semi-empírico AM1.	51
Figura 19.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método semi-empírico CNDO/2.	52



## CONTEÚDO

vii

Figura 20.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método ab initio na base 4-31G.	53
Figura 21.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método ab initio na base 6-31G.	54
Figura 22.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método ab initio na base D95.	55
Figura 23.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método semi-empírico HAM/3.	56
Figura 24.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método semi-empírico AM1.	57
Figura 25.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método semi-empírico CNDO/2.	58
Figura 26.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método ab initio na base 4-31G.	59
Figura 27.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método ab initio na base 6-31G.	60
Figura 28.	Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método ab initio na base D95.	61
Figura 29.	Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de distribuição de cargas atômicas para os átomos de carbono das bases purinas.	62
Figura 30.	Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de distribuição de cargas atômicas para os átomos de nitrogênio das bases purinas.	63
Figura 31.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método HAM/3 - átomos de carbono.	65
Figura 32.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Ab initio na base 4-31G - átomos de carbono.	66
Figura 33.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Ab initio na base 6-31G - átomos de carbono.	67
Figura 34.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Ab initio na base D95 - átomos de carbono.	68
Figura 35.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método HAM/3 - átomos de nitrogênio.	69

Figura 36.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método ab initio na base 4-31G - átomos de nitrogênio.	70
Figura 37.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método ab initio na base 6-31G - átomos de nitrogênio.	71
Figura 38.	Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método ab initio na base D95 - átomos de nitrogênio.	72
Figura 39.	Espectro de fotoelétrons de alguns iodoalcanos.	74
Figura 40.	Curvas de energia potencial para o estado fundamental de uma molécula diatômica AB, e para os três estados eletrônicos do íon $AB^+$ resultantes da remoção de um elétron de cada um dos três orbitais ocupados de mais baixa energia de AB.	75
Figura 41.	Espectro de fotoelétrons simplificado de $H_2$ e HCl mostrando as curvas de potencial e os diagramas de energia.	76
Figura 42.	Espectro de fotoelétrons de HCN e $SF_6$ , mostrando o surgimento de fragmentos do íon molecular.	77
Figura 43.	Espectro PES molécula $CH_4$ incluindo também a banda ESCA dos elétrons 1s do carbono.	78
Figura 44.	Espectro de fotoelétrons da molécula guanina obtido por Dougherty mostrando as atribuições feitas por ele e as atribuições feitas com base nos cálculos do método HAM/3.	85
Figura 45.	Espectro de fotoelétrons da molécula xantina obtido por Dougherty mostrando as atribuições feitas por ele e as atribuições feitas com base nos cálculos do método HAM/3.	86
Figura 46.	Espectro de fotoelétrons da molécula hipoxantina obtido por Dougherty mostrando as atribuições feitas por ele e as atribuições feitas com base nos cálculos do método HAM/3.	87
Figura 47.	Diagrama de orbitais moleculares para a guanina mostrando a relação entre os cálculos HAM/3, ab initio e as energias de ionização experimentais.	89
Figura 48.	Diagrama de orbitais moleculares para a hipoxantina mostrando a relação entre os cálculos HAM/3, ab initio e as energias de ionização experimentais.	90
Figura 49.	Diagrama de orbitais moleculares para a xantina mostrando a relação entre os cálculos HAM/3, ab initio e as energias de ionização experimentais.	91
Figura 50.	Diagrama de correlação entre os orbitais das três moléculas.	93

Figura 51.	Representação esquemática dos orbitais moleculares da guanina, xantina e hipoxantina com base nos autovetores gerados pelos cálculos com o método HAM/3.	94
Figura 52.	Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método AM1.	97
Figura 53.	Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método AM1, continuação.	98
Figura 54.	Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método ab initio na base 6-31G.	99
Figura 55.	Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método ab initio na base 6-31G, continuação.	100

## Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar as estruturas eletrônicas e demais propriedades moleculares de algumas bases purinas e aza-análogas. Este estudo será realizado por meio de cálculos de potenciais de ionização dos elétrons do caroço e dos elétrons de valência destas moléculas. Empregamos para estes cálculos principalmente o método semi-empírico HAM/3 (Hydrogenic Atoms in Molecules, versão 3).

Também temos por objetivo realizar alguns cálculos ab initio de potenciais de ionização destas moléculas, com aplicação do teorema de Koopmans, e verificar a confiabilidade do HAM/3 por comparação dos resultados dos cálculos deste método aos dados experimentais e também aos resultados dos cálculos ab initio.

Também pretendemos verificar a relação entre cargas experimentais e energia dos elétrons do caroço. E, finalmente, atribuir os espectros de fotoelétrons de algumas das moléculas com base nos cálculos do método HAM/3.

## Resumo

Inicialmente procedeu-se a otimização de geometrias das bases purinas guanina, 8-azaguanina, xantina, 8-azaxantina e hipoxantina com o uso dos métodos semi-empíricos MNDO, AM1 e MNDO-PM3. Nesta etapa também fez-se uso de métodos ab initio utilizando o conjunto de base cep-31G.

Os potenciais de ionização dos elétrons do carço das bases purinas foram calculados posteriormente por meio do método semi-empírico HAM/3 empregando as geometrias otimizadas pelos métodos semi-empíricos na etapa anterior. Cálculos ab initio destes potenciais de ionização também foram realizados empregando os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 com aplicação do teorema de Koopmans.

Calcularam-se as distribuições de cargas nestas moléculas com os métodos semi-empíricos HAM/3 e AM1, e ab initio (4-31G, 6-31G e D95) e fizeram-se comparações entre estes cálculos.

Investigou-se a relação entre deslocamentos químicos dos potenciais de ionização dos elétrons do carço e cargas atômicas líquidas.

Calcularam-se os potenciais de ionização dos elétrons de valência das moléculas guanina, xantina e hipoxantina por meio dos métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95. Diagramas de energia orbital foram construídos com base nestes cálculos para comparação entre os métodos. Também foram elaboradas representações esquemáticas de alguns orbitais moleculares destas três moléculas com o emprego do pacote PSI/88 e das funções de onda geradas pelos métodos AM1 e ab initio com a base 6-31G.

Atribuíram-se os espectros de fotoelétrons destas moléculas com base nos cálculos acima realizados.

## Abstract

Initially we optimized geometries of the purine bases; guanine, xanthine, hypoxanthine, and the aza-analogous 8-azaguanine, and 8-azaxanthine with semiempirical MNDO, AM1, and MNDO-PM3 methods. We also used ab initio methods using cep-31G basis set.

Core-electron binding energies for these molecules were calculated by means of semiempirical HAM/3 method. We used the geometries optimized with the semiempirical methods in the first step.

We also calculated core-electron binding energies with ab initio methods employing 4-31G, 6-31G, and D95 basis set where the Koopmans' theorem was used.

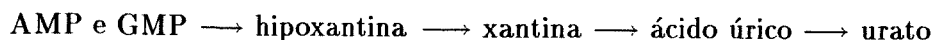
Charge distributions were calculated in the same way and the two methods were compared each other. The relation between chemical shifts and net atomic charges was investigated.

Ionization potentials of the valence shell of guanine, xanthine, and hypoxanthine were calculated by HAM/3 and ab initio (4-31G, 6-31G, and D95) methods. Some energy diagrams were constructed for these molecules in order to compare the two methods. Some illustrative representations of the molecular orbitals of these molecules were generated by PSI/88 program using ab initio 6-31G and AM1 calculation results.

The photoelectron spectra of these molecules were assigned based on the calculations done above.

## Introdução

As bases purinas são moléculas importantes do ponto de vista biológico. A guanina, juntamente com adenina, timina e citosina, carrega as informações genéticas do DNA. A xantina e hipoxantina são intermediários da degradação dos nucleotídeos purínicos adenosina monofosfato (AMP) e guanosina monofosfato (GMP) de acordo com a seqüência:



Já os 8-aza-análogos possuem ação anti-carcinogênica, por uma possível formação de ligações de hidrogênio através do átomo N8[1].

As propriedades químicas e biológicas destas moléculas dependem da estrutura eletrônica e de suas geometrias moleculares. Portanto, seria interessante estudar estes aspectos destas moléculas. Estamos especialmente interessados em investigar a estrutura eletrônica tanto a nível do caroço quanto da camada de valência. Experimentalmente os elétrons do caroço podem ser estudados pela técnica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), enquanto os elétrons de valência são estudados pela técnica PES (Photoelectron Spectroscopy).

Os espectros ESCA das moléculas citadas foram medidos e interpretados no trabalho de Peeling e colaboradores[2] e os espectros PES foram analisados por Dougherty e colaboradores[3].

A principal dificuldade com relação aos dados experimentais da técnica ESCA é a baixa resolução dos espectros, segundo Peeling a técnica ESCA é limitada pelo tamanho e complexidade das moléculas estudadas. Os espectros foram obtidos, por Peeling, num espectrômetro modelo McPherson ESCA-36. Foram tirados espectros ESCA das moléculas guanina, 8-azaguanina, xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.

Foi necessária a deconvolução espectral onde foram considerados parâmetros como a posição central, largura, forma (Gaussianas combinadas com Lorenzianas) e intensidades das bandas. Estes parâmetros foram variados de forma a se obter um valor mínimo na soma dos quadrados das diferenças entre os valores da curva experimental e os valores das curvas adaptadas (método dos mínimos quadrados). Para a descrição completa do processo matemático de deconvolução utilizado por Peeling ver Ref.[4]. A baixa resolução causa problemas na interpretação dos resultados, principalmente no caso dos átomos de nitrogênio, que possuem menor variação de seus ambientes químicos.

Os espectros PES foram obtidos com um espectrômetro modelo Perkin-Elmer PS-18. Foram tirados espectros das moléculas guanina, xantina e hipoxantina. A dificuldade de interpretação destes espectros se deve à grande quantidade de bandas que surgem devido ao grande número de orbitais moleculares que as moléculas possuem e aos desdobramentos das bandas que podem ocorrer. Alguns detalhes são discutidos no capítulo correspondente.

Nestes espectros somente algumas das bandas são atribuídas por Dougherty[3] na faixa entre 8eV e 12eV onde predominam orbitais moleculares  $\pi$  e  $n$  (não-ligantes e pares isolados). Nos espectros da xantina e hipoxantina apenas a primeira banda é atribuída, com base em cálculos com o método de Hückel, e no espectro da guanina são feitas atribuições com base nos cálculos do método CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap). Entretanto, Dougherty afirma que estas atribuições podem não ser únicas. É neste contexto que os cálculos do método HAM/3

são aplicados para uma nova atribuição destes espectros.

O método semi-empírico HAM/3 foi desenvolvido para ser uma ferramenta teórica a ser aplicada, principalmente, em estudos de espectros de fotoelétrons, espectros UV e afinidades eletrônicas, áreas onde outros métodos semi-empíricos possuem deficiência[6]. E embora este método tenha sido parametrizado para reproduzir estas propriedades ele também é aplicado em cálculos de calores de formação, momentos de dipolo, distribuições de cargas e energias de ionização de elétrons do carço.

Espera-se que o método HAM/3 mostre bom desempenho nos cálculos de potenciais de ionização uma vez que bons resultados foram obtidos em sua aplicação em cálculos de potenciais de ionização de elétrons do carço das bases pirimidinas[5], resultados bons também são reportados por Chong[7] que realizou um estudo sistemático em diversas moléculas.

Também são utilizados métodos ab initio para alguns cálculos moleculares, onde se aplica o teorema de Koopmans.

As moléculas aqui estudadas são guanina, 8-azaguanina, xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.



## 1 Geometrias

### 1.1 Introdução

Este capítulo tem como objetivo expor os cálculos das geometrias das moléculas estudadas e mais algumas considerações que são feitas.

Os cálculos de potenciais de ionização realizados via método HAM/3 têm como único dado de entrada a geometria da molécula. Então é importante que se tenha uma geometria satisfatória para estes cálculos. Algumas das geometrias experimentais necessárias não foram encontradas e além disso existem algumas dificuldades experimentais que resultam em geometrias não muito precisas. No caso da guanina, por exemplo, obtém-se com dificuldade os cristais para o experimento de difração de raios X; devido à sua baixa solubilidade em muitos solventes, apenas pequenos cristais são obtidos [8].

Também há problemas relacionados às ligações com o átomo de hidrogênio; é um fato conhecido que estes átomos, devido à baixa densidade eletrônica, causam pequeno espalhamento dos raios X e não permitem a determinação de sua posição.

Por estes motivos torna-se necessário o emprego de métodos computacionais de otimização de geometrias.

### 1.2 Cálculos de Geometrias

Nos cálculos de otimização de geometrias utilizaram-se inicialmente três métodos semi-empíricos: MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) [9], AM1 (Austin Model 1) [10] e MNDO-PM3<sup>1</sup> (Modified Neglect of Diatomic Overlap - Parametric Method 3) [11] os quais são descritos no Apêndice A.

Foram otimizadas primeiramente as geometrias da guanina e 8-azaguanina, moléculas que possuem geometria experimental disponível [8, 12], o que permitirá comparações entre cálculo e experimento e entre os métodos semi-empíricos. Como aproximação inicial usou-se a geometria da guanina determinada por Spencer [13] em 1959, esta foi a primeira vez que se obteve dados de geometria para esta molécula. Spencer estendeu às purinas um método de Pauling e Corey [14] para determinação de geometrias de bases pirimidinas. Este método diz basicamente que "*ângulos e comprimentos de ligação em um anel pirimidínico podem ser previstos a partir do conhecimento das ligações formadas fora do anel*". Esta geometria é usada como ponto de partida para as otimizações seguintes da guanina e 8-azaguanina.

Para todas as otimizações de geometria das bases purinas será usado como dado inicial a geometria da guanina determinada por Spencer, visto que a estrutura de todas as moléculas é semelhante com apenas alguns substituintes diferentes (Fig. 1).

Os dados obtidos nos cálculos com os métodos MNDO, AM1 e PM3, juntamente com as geometrias experimentais destas duas moléculas são agrupados nas Tab. 1 e 2.

---

<sup>1</sup>Daqui em diante será referido simplesmente por PM3.

Tabela 1: Guanina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°).

Guanina		Geometrias			Erros (Å e °)		
Ligação	exp <sup>a</sup>	AM1	PM3	MNDO	$\Delta(\text{AM1})$	$\Delta(\text{PM3})$	$\Delta(\text{MNDO})$
N1-C2	1,371	1,4092	1,4133	1,3953	0,0382	0,0423	0,0243
C2-N3	1,315	1,3561	1,3392	1,3343	0,0411	0,0242	0,0193
N3-C4	1,364	1,3835	1,3976	1,3816	0,0195	0,0336	0,0176
C4-C5	1,392	1,4422	1,4050	1,4160	0,0502	0,0130	0,0240
C5-C6	1,405	1,4483	1,4482	1,4549	0,0433	0,0432	0,0499
C6-O6	1,239	1,2388	1,2158	1,2205	-0,0002	-0,0232	-0,0185
C2-N2	1,333	1,4123	1,4226	1,4144	0,0793	0,0896	0,0814
C5-N7	1,405	1,3958	1,3961	1,3926	-0,0092	-0,0089	-0,0124
N7-C8	1,319	1,3462	1,3437	1,3390	0,0272	0,0247	0,0200
C8-N9	1,369	1,4138	1,4113	1,4106	0,0448	0,0423	0,0416
N9-C4	1,364	1,3947	1,3939	1,3821	0,0307	0,0299	0,0181
C6-N1	1,398	1,4226	1,4540	1,4514	0,0246	0,0560	0,0534
Erros Absolutos Médios					0,0340	0,0359	0,0317
Ângulos	exp <sup>a</sup>	AM1	PM3	MNDO	$\Delta(\text{AM1})$	$\Delta(\text{PM3})$	$\Delta(\text{MNDO})$
C6-N1-C2	124,6	122,9	122,6	124,5	-1,7	-2,0	-0,1
N1-C2-N3	124,6	124,5	123,9	124,5	-0,1	-0,7	-0,1
N1-C2-N2	115,3	117,2	118,4	117,0	1,9	3,1	1,7
N2-C2-N3	120,0	118,2	117,5	118,5	-1,8	-2,5	-1,5
C2-N3-C4	111,9	114,1	115,0	113,6	2,2	3,1	1,7
N3-C4-C5	127,6	125,6	125,4	126,7	-2,0	-2,2	-0,9
N9-C4-C5	106,1	105,7	106,7	106,0	-0,4	0,6	-0,1
N3-C4-N9	126,2	128,8	127,9	127,3	2,6	1,7	1,1
C4-C5-C6	119,2	119,0	120,3	120,1	-0,2	1,1	0,9
N7-C5-C6	131,2	130,7	131,2	129,9	-0,5	0,0	-1,3
C4-C5-N7	109,6	110,3	108,5	110,0	0,7	-1,1	0,4
C5-C6-N1	111,9	113,9	112,7	110,6	2,0	0,8	-1,3
C5-C6-O6	127,7	128,6	131,8	132,1	0,9	4,1	4,4
N1-C6-O6	120,4	117,5	115,5	117,3	-2,9	-4,9	-3,1
C5-N7-C8	104,2	104,9	108,0	105,7	0,7	3,8	1,5
N7-C8-N9	113,0	113,1	109,4	111,6	0,1	-3,6	-1,4
C4-N9-C8	107,0	106	107,3	106,6	-1,0	0,3	-0,4
Erros Absolutos Médios					1,3	2,1	1,3

<sup>a</sup> - Ref.[8]

Tabela 2: 8-Azaguanina, comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°).

8-Azaguanina		Geometrias			Erros (Å e °)		
Ligação	exp <sup>a</sup>	AM1	PM3	MNDO	$\Delta$ (AM1)	$\Delta$ (PM3)	$\Delta$ (MNDO)
N1-C2	1,365	1,4084	1,4110	1,3933	0,0434	0,0460	0,0283
C2-N3	1,344	1,3644	1,3452	1,3394	0,0204	0,0012	-0,0046
N3-C4	1,369	1,3758	1,3936	1,3780	0,0068	0,0246	0,0090
C4-C5	1,391	1,4443	1,4076	1,4197	0,0533	0,0166	0,0287
C5-C6	1,449	1,4422	1,4459	1,4497	-0,0068	-0,0031	0,0007
C6-O6	1,221	1,2372	1,2139	1,2183	0,0162	-0,0071	-0,0027
C2-N2	1,306	1,4016	1,4155	1,4080	0,0956	0,1095	0,1020
N2-H21	0,903	0,9931	0,9954	1,0062	0,0901	0,0924	0,1032
N2-H22	0,903	0,9958	0,9956	1,0071	0,0928	0,0926	0,1041
C5-N7	1,334	1,4078	1,3999	1,3994	0,0738	0,0659	0,0654
N7-N8	1,309	1,2686	1,2722	1,2652	-0,0404	-0,0368	-0,0438
N8-N9	1,345	1,3596	1,3853	1,3563	0,0146	0,0403	0,0113
N9-C4	1,326	1,3973	1,3857	1,3788	0,0713	0,0597	0,0528
C6-N1	1,387	1,4270	1,4579	1,4554	0,0400	0,0709	0,0684
Erros Absolutos Médios					0,0475	0,0476	0,0446
Ângulos	exp <sup>a</sup>	AM1	PM3	MNDO	$\Delta$ (AM1)	$\Delta$ (PM3)	$\Delta$ (MNDO)
C6-N1-C2	127,5	123,0	122,7	124,6	-4,5	-4,8	-2,9
N1-C2-N3	119,8	124,6	124,1	124,7	4,8	4,3	4,9
N1-C2-N2	118,5	117,6	118,8	117,4	-0,9	-0,3	-1,1
N2-C2-N3	121,7	117,8	116,8	117,8	-3,9	-4,9	-3,9
C2-N3-C4	117,0	113,8	114,8	113,9	-3,2	-2,2	-3,1
N3-C4-C5	122,9	125,7	125,3	125,3	2,8	2,4	2,4
N9-C4-C5	109,6	103,1	105,0	104,0	-6,5	-4,6	-5,6
N3-C4-N9	127,5	131,2	129,7	130,7	3,7	2,2	3,2
C4-C5-C6	120,8	119,5	120,7	121,9	-1,3	-0,1	1,1
N7-C5-C6	130,5	133,2	132,2	131,1	2,7	1,7	0,6
C4-C5-N7	108,6	107,3	107,0	107,0	-1,3	-1,6	-1,6
C5-C6-N1	111,1	113,3	112,3	109,6	2,2	1,2	-1,5
C5-C6-O6	128,3	129,1	131,9	132,7	0,8	3,6	4,4
N1-C6-O6	120,6	117,6	115,8	117,9	-3,0	-4,8	-2,7
C5-N7-N8	102,9	108,5	109,8	108,8	5,6	6,9	5,9
N7-N8-N9	117,1	112,0	109,8	111,0	-5,1	-7,3	-6,1
C4-N9-N8	101,7	109,2	108,4	109,2	7,5	6,7	7,5
Erros Absolutos Médios					3,5	3,5	3,4

<sup>a</sup> - Ref.[12]

Os seguintes valores de erros absolutos médios ( $\bar{E}$ ) foram obtidos para guanina:

$\bar{E}$	Comprimentos de ligação (Å)	Ângulos (°)
MNDO	0,0317	1,29
AM1	0,0340	1,28
PM3	0,0359	2,10

e para 8-azaguanina:

$\bar{E}$	Comprimentos de ligação (Å)	Ângulos (°)
MNDO	0,0446	3,83
AM1	0,0475	3,43
PM3	0,0476	3,73

Estes números não indicam a superioridade de um método sobre outro de forma que ainda não é possível selecionar um deles para os cálculos seguintes com as outras moléculas. Entretanto, pode-se descartar o PM3 que em nenhuma das vezes produziu o menor erro em ângulos ou comprimentos de ligação. O objetivo é selecionar apenas um método semi-empírico para as otimizações posteriores por motivos de simplicidade.

Estes resultados semelhantes se devem à mesma origem destes métodos, a aproximação NDDO [15].

Para a seleção de um deles foram realizados cálculos de CEBE (Core-Electron Binding Energie), por meio do HAM/3 (Hydrogenic Atoms in Molecules - versão 3) [16], com cada uma das quatro geometrias destas duas moléculas, MNDO, AM1, PM3 e experimentais. Este cálculo é mostrado no capítulo seguinte.

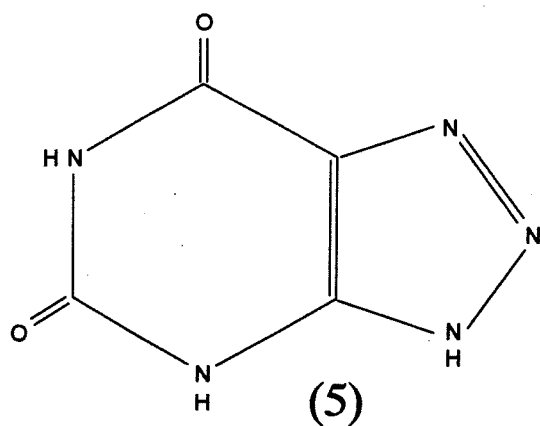
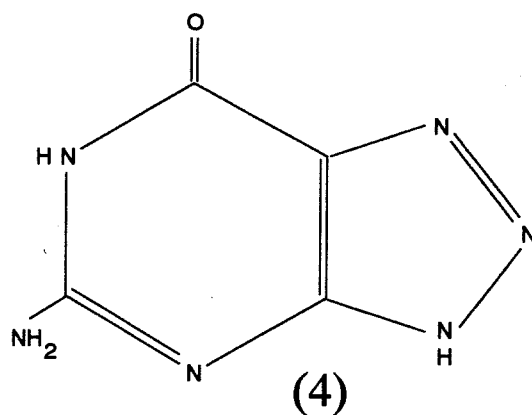
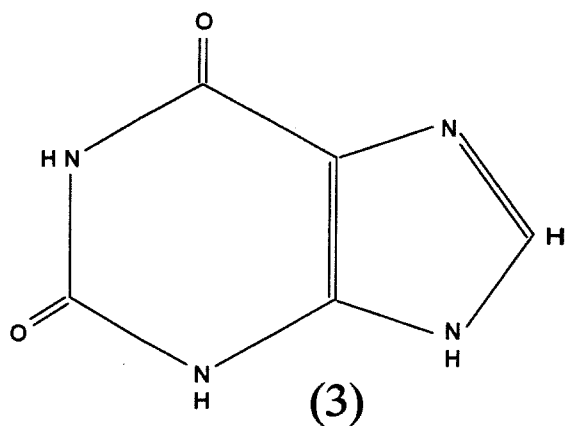
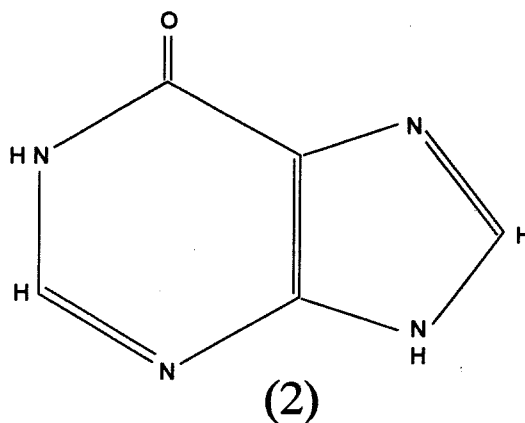
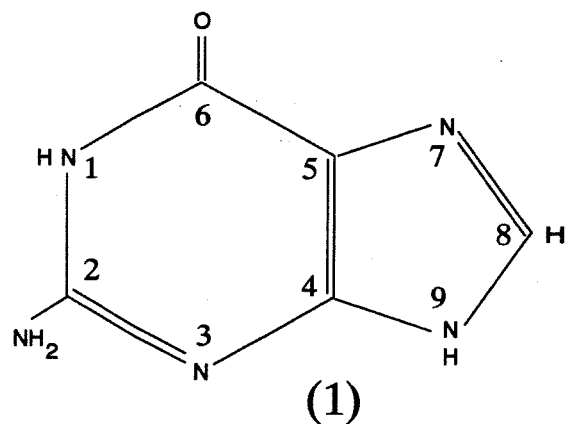
Também foram realizados cálculos ab initio de otimização de geometriass usando o conjunto de base cep-31G, onde cep significa Core-Electron Potential—este tipo de conjunto de base usa uma função de potencial para representar os elétrons do caroço. Este últimos cálculos só foram realizados recentemente depois da chegada das máquinas IBM RISC 6000. As tabelas 3 e 4 mostram alguns resultados para duas moléculas—guanina e 8-azaguanina. Os erros médios dos comprimentos e ângulos de ligação são menores que os erros dos métodos semi-empíricos, aproximadamente metade do valor.

Os cálculos ab initio geram geometrias planares, concordando com o experimento, para estas moléculas, enquanto os métodos semi-empíricos deslocam o grupo NH<sub>2</sub> da guanina e 8-azaguanina para fora do plano.

As geometrias ab initio cep-31G serão usadas nos cálculos ab initio de CEBE, PES e distribuição de cargas.

Uma última consideração a respeito destas geometrias é com relação às formas tautoméricas das moléculas. É fato conhecido que as bases purinas podem apresentar vários tautômeros [17]

como no equilíbrio ceto-enólico. Nos cálculos deste trabalho são consideradas as formas tautoméricas representadas na Fig. 1.



- 1 - Guanina
- 2 - Hipoxantina
- 3 - Xantina
- 4 - 8-Azaguanina
- 5 - 8-Azaxantina

Figura 1. Formas tautoméricas das moléculas consideradas neste estudo. Guanina (1), Hipoxantina (2), Xantina (3), 8-Azaguanina (4) e 8-Azaxantina (5).

Tabela 3: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) experimentais e calculados por métodos ab initio empregando o conjunto de base CEP-31G na molécula guanina.

Guanina		Geometrias		Erros (Å e °)	
Ligação	exp <sup>a</sup>	cep-31G	cep-31G	cep-31G	cep-31G
N1-C2	1,371	1,3815	0,0105		
C2-N3	1,315	1,3158	0,0008		
N3-C4	1,364	1,3745	0,0105		
C4-C5	1,392	1,3948	0,0028		
C5-C6	1,405	1,4476	0,0426		
C6-O6	1,239	1,2356	-0,0034		
C2-N2	1,333	1,3672	0,0342		
C5-N7	1,405	1,3983	-0,0067		
N7-C8	1,319	1,3063	-0,0127		
C8-N9	1,369	1,3985	0,0295		
N9-C4	1,364	1,3681	0,0041		
C6-N1	1,398	1,4305	0,0325		
Erro Absoluto Médio				0,0159	
Ângulos	exp <sup>a</sup>	cep-31G	cep-31G	cep-31G	cep-31G
C6-N1-C2	124,6	125,9	1,3		
N1-C2-N3	124,6	123,2	-1,4		
N1-C2-N2	115,3	117,3	2,0		
N2-C2-N3	120,0	119,5	0,5		
C2-N3-C4	111,9	113,6	1,7		
N3-C4-C5	127,6	127,9	0,3		
N9-C4-C5	106,1	105,7	-0,4		
N3-C4-N9	126,2	126,4	0,2		
C4-C5-C6	119,2	118,8	-0,4		
N7-C5-C6	131,2	131,2	0,0		
C4-C5-N7	109,6	110,0	0,4		
C5-C6-N1	111,9	110,6	-1,3		
C5-C6-O6	127,7	131,0	3,3		
N1-C6-O6	120,4	118,4	-2,0		
C5-N7-C8	104,2	105,4	1,2		
N7-C8-N9	113,0	112,1	-0,9		
C4-N9-C8	107,0	106,9	-0,1		
Erro Absoluto Médio				1,0	

<sup>a</sup> - Ref.[8]

Tabela 4: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) experimentais e calculados por métodos ab initio empregando o conjunto de base CEP-31G na molécula 8-azaguanina.

8-Azaguanina		Geometrias		Erros (Å e °)	
Ligação	exp <sup>a</sup>	cep-31G	cep-31G	cep-31G	cep-31G
N1-C2	1,371	1,3829	0,0119		
C2-N3	1,315	1,3204	0,0054		
N3-C4	1,364	1,3707	0,0067		
C4-C5	1,392	1,3985	0,0065		
C5-C6	1,405	1,4487	0,0437		
C6-O6	1,239	1,2315	-0,0075		
C2-N2	1,333	1,3620	0,0290		
C5-N7	1,405	1,3869	-0,0181		
N7-N8	1,319	1,2897	-0,0293		
N8-N9	1,369	1,3924	0,0234		
N9-C4	1,364	1,3495	-0,0145		
C6-N1	1,398	1,4301	0,0321		
Erro Absoluto Médio				0,0190	
Ângulos	exp <sup>a</sup>	cep-31G	cep-31G	cep-31G	cep-31G
C6-N1-C2	124,6	125,9	1,3		
N1-C2-N3	124,6	123,6	-1,0		
N1-C2-N2	115,3	117,4	2,1		
N2-C2-N3	120,0	119,1	-0,9		
C2-N3-C4	111,9	113,3	1,4		
N3-C4-C5	127,6	127,6	0,0		
N9-C4-C5	106,1	104,1	-2,0		
N3-C4-N9	126,2	128,2	2,0		
C4-C5-C6	119,2	119,4	0,2		
N7-C5-C6	131,2	132,0	0,8		
C4-C5-N7	109,6	108,6	-1,0		
C5-C6-N1	111,9	110,1	-1,8		
C5-C6-O6	127,7	131,1	3,4		
N1-C6-O6	120,4	118,9	-1,5		
C5-N7-N8	104,2	108,9	4,7		
N7-N8-N9	113,0	107,9	-5,1		
C4-N9-N8	107,0	110,5	3,5		
Erro Absoluto Médio				1,9	

*a* - Ref.[12]

## 2 ESCA

Seções 2.1 a 2.3 e 2.5 baseadas em A.D. Baker e D. Betteridge, Photoelectron Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1972.

### 2.1 Introdução

Um dos conceitos fundamentais na teoria do orbital molecular (TOM) é o fato de os elétrons de átomos e moléculas estarem em orbitais de energia bem definida. Neste contexto, a técnica da espectroscopia de fotoelétrons permite a medida das energias destes elétrons, as quais correspondem aos seus respectivos potenciais de ionização. De fato, a espectroscopia de fotoelétrons foi a primeira técnica experimental a obter, para um dado átomo ou molécula, um conjunto completo de potenciais de ionização, desde os elétrons de valência até os elétrons do nível 1s dos átomos, também chamados de elétrons do caroço. Os potenciais de ionização destes últimos são referenciados por CEBE (Core-Electron Binding Energy).

Pelo fato destes potenciais de ionização serem característicos de um dado átomo ou molécula, a espectroscopia de fotoelétrons é um meio para a identificação de compostos. É uma técnica direta que consiste essencialmente da medida do espectro de energias cinéticas dos elétrons ejetados de uma amostra que é bombardeada com radiação monoenergética de alta energia. As energias dos elétrons ejetados mudam de acordo com o orbital de origem e podem ser relacionadas aos potenciais de ionização. Então, o espectro pode ser usado para identificar elementos presentes na amostra e prover informações sobre a estrutura molecular.

Abaixo é apresentada uma tabela onde são relacionados alguns valores de potenciais de ionização, para a camada K, dos 18 primeiros elementos da tabela periódica [18].

Tabela 5: Potenciais de ionização (eV) aproximados dos elétrons do caroço de alguns elementos da tabela periódica.

H							He
14							25
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
50	110	190	280	400	530	690	867
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1070	1305	1560	1840	2150	2470	2823	3203

Desta forma, um valor experimental de potencial de ionização em torno de 400eV indica a presença de átomos de nitrogênio, e a extensão com que este valor difere de 400 dá uma indicação sobre o ambiente químico do nitrogênio, isto permite, por exemplo, discernir um grupo  $\text{NH}_2$  de um  $\text{NO}_2$ . Se houver dois picos de igual área próximos a 400eV pode-se inferir que há dois grupos com igual número de átomos de nitrogênio em posições quimicamente não equivalentes na molécula. Adiante são apresentados vários exemplos que vão esclarecer melhor estes pontos.



Há essencialmente duas fontes de excitação para a obtenção dos espectros de fotoelétrons [19]:

**Raios X** — Provocam a emissão de elétrons do caroço e também da camada de valência de átomos e moléculas, mas esta fonte é particularmente útil para estudar os elétrons 1s de átomos e de átomos em moléculas, pois as bandas largas que surgem no espectro não representam problemas sérios para a sua atribuição, uma vez que os orbitais 1s têm energias que diferem significativamente de elemento para elemento (Tab. 5). Esta técnica da espectroscopia de fotoelétrons é conhecida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou X-PS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

**U.V.** — Este tipo de fonte de excitação é usada para o estudo dos elétrons dos orbitais moleculares de valência, pois a menor largura inerente das bandas da radiação ultravioleta permite resolver as pequenas diferenças de energias destes orbitais, o que não pode ser feito com os raios X. Potenciais de ionização na faixa de 5–30eV são relacionados aos elétrons da camada de valência e a informação obtida desta parte do espectro é de interesse para o estudo de ligações químicas, efeitos de substituintes e efeitos de mudanças estéricas e isoméricas. Esta técnica é conhecida por PES (Photoelectron Spectroscopy) ou UV-PES (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) e será discutida no capítulo correspondente.

Na Fig. 2 estão representados os processos de ionização acima descritos.

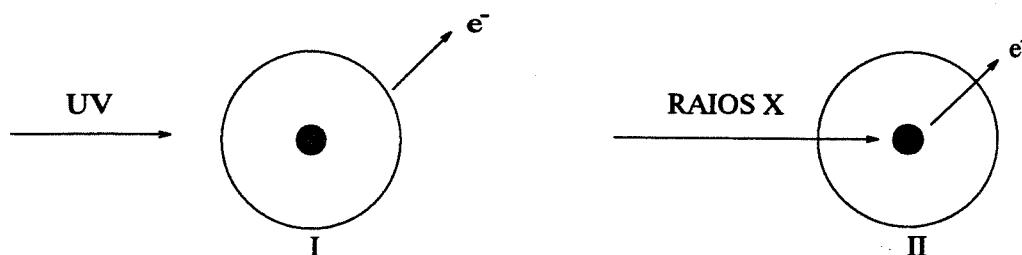


Figura 2. Processos de ionização da espectroscopia de fotoelétrons. I) Radiação UV, provoca a remoção de elétrons de valência das moléculas — técnica PES. II) Raios X, remove os elétrons do caroço e da camada de valência de átomos em moléculas — técnica ESCA.[18]

A maneira pela qual a energia da radiação ionizante é transferida para as moléculas em observação varia com o tipo de fonte de ionização usada, e isso afeta toda a instrumentação. Mas de modo geral pode-se esquematizar um espectrômetro de fotoelétrons de acordo com o esquema da Fig. 3.

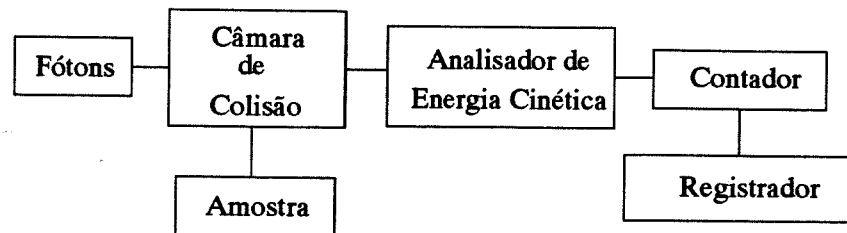


Figura 3. Diagrama de blocos simplificado de um espectrômetro de fotoelétrons mostrando os principais componentes.[18]

A radiação monoenergética produzida pela fonte de fótons é direcionada para a amostra a qual é inserida no interior da câmara de ionização. Um elétron pode ser ejetado de qualquer orbital que possua potencial de ionização menor que a energia dos fótons.

Todo elétron ejetado possuirá uma quantidade de energia cinética ( $E_c$ ) que será aproximadamente igual à diferença entre a energia do fóton ( $h\nu$ ) e o potencial de ionização de um elétron em um orbital específico (PI):

$$E_c = h\nu - \text{PI} \quad (1)$$

onde  $h = 6,6260755 \times 10^{-34}$  J·s — Constante de Planck

Uma vez que os fótons encontram várias moléculas em sua trajetória no interior da câmara de colisão, elétrons podem ser ejetados de todos os orbitais acessíveis, ou seja, aqueles para os quais vale a relação:  $h\nu \geq \text{PI}$ . Grupos de elétrons com diferentes energias são emitidos e aqueles que estão dentro do ângulo sólido de admissão da fenda da câmara de ionização passam por ela e atingem o analisador de energia cinética.

No interior do analisador os elétrons descrevem caminhos que dependem de suas energias cinéticas e da voltagem aplicada às placas do analisador. Um esquema deste analisador é mostrado na Fig. 4.

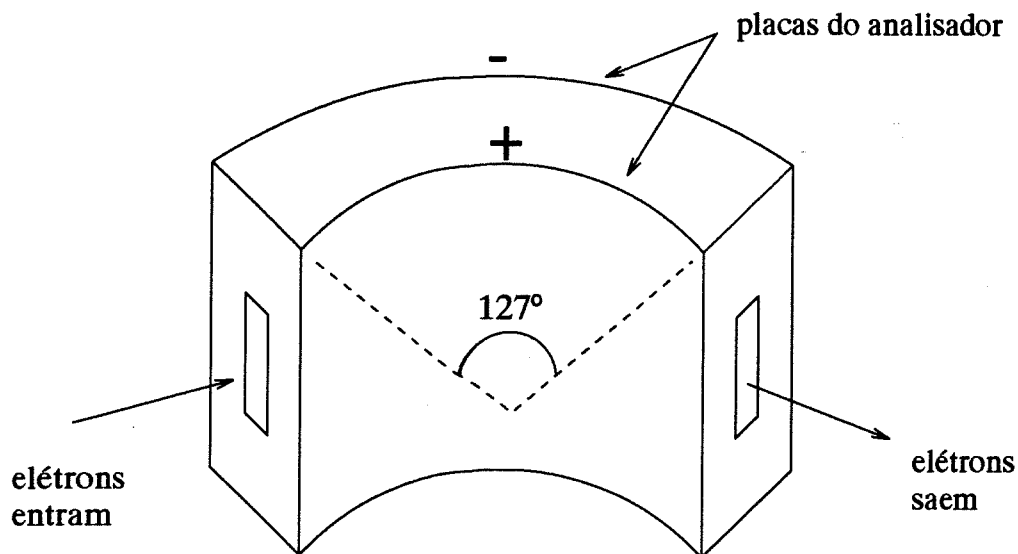


Figura 4. Esquema de um analisador de energia cinética de elétrons.[18]

Para uma dada voltagem somente elétrons com um valor específico de energia cinética são focalizados na fenda de saída do analisador e são posteriormente detectados e registrados. Para a obtenção de um espectro deve-se variar a voltagem das placas de forma que elétrons cada vez menos energéticos sejam focalizados na fenda de saída para posterior detecção, contagem e registro em forma de bandas. Obtém-se assim um espectro onde a abscissa é geralmente calibrada em termos da energia orbital e a ordenada representa a contagem de elétrons.

Múltiplas ionizações do tipo definido em (2) podem ocorrer



mas neste caso os elétrons ejetados não produzem picos discretos no espectro, pois a energia transferida para os elétrons é distribuída aleatoriamente entre eles de forma que há, efetivamente, apenas aumento do ruído de fundo do espectro. Isto contrasta com o caso normal ( $n=1$ ) quando o único elétron ejetado pode ter somente um valor de energia. Então é necessário enfatizar que o segundo, terceiro,  $n$ -ésimo potenciais de ionização medidos dos espectros de fotoelétrons são as energias necessárias para ejetar um elétron do segundo, terceiro,  $n$ -ésimo orbital molecular ocupado da substância investigada, e não as energias necessárias para ejetar 2, 3,  $n$  elétrons.

## 2.2 ESCA e Deslocamentos Químicos

Os elétrons do caroço de um átomo em uma molécula retêm suas características atômicas em grande extensão porque praticamente não participam das ligações químicas. Desta forma, a técnica ESCA permite a análise elementar de um composto pela presença, no espectro ESCA, de picos correspondentes aos elétrons 1s de seus átomos.

No entanto, os elétrons do caroço sofrem pequenas mudanças em suas energias quando o ambiente químico do átomo é alterado. Essas pequenas mudanças são denominadas deslocamentos químicos e são devidas principalmente às interações eletrostáticas entre os elétrons do caroço e os elétrons de valência.

Átomos em diferentes ambientes químicos e em diferentes estados de oxidação podem ser detectados e a partir destes dados podem-se fazer deduções estruturais do composto. Alguns exemplos são descritos para ilustrar este fato.

### 2.2.1 Exemplos de Espectros ESCA

Na molécula trifluoroacetato de etila ( $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ) há quatro átomos de carbono em diferentes ambientes químicos. Os picos aparecem no espectro na região próxima a 290eV (Fig. 5) [19]. Quatro picos aparecem em torno de 290eV em uma razão de intensidades próxima a 1:1:1:1 mostrando claramente a existência de átomos de carbono em quatro ambientes químicos diferentes e que há o mesmo número de átomos de carbono em cada um destes ambientes.

As atribuições dos espectros de ESCA são feitas com base na eletronegatividade dos substituintes ligados ao carbono, assim sendo o pico correspondente ao maior potencial de ionização se refere aos átomos de carbono do grupo  $\text{CF}_3$ , pois o flúor é o substituinte mais eletronegativo.

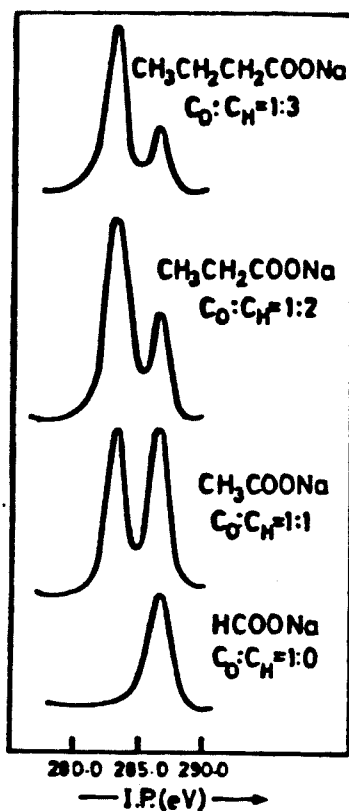


Figura 5. Região C1s do espectro ESCA do composto  $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ . [18]

A Fig. 6 é referente ao espectro para a série de compostos:  $\text{HCOONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$  [19].

Na região do espectro correspondente aos elétrons 1s do carbono aparecem dois picos, um deles é relativo ao átomo de carbono ligado aos átomos de oxigênio e o outro é relacionado aos carbonos da cadeia alquila. As alturas relativas dos picos dão o número de átomos de carbono na alquila e, como pode ser observado, para compostos contendo vários átomos de um mesmo elemento, em ambientes químicos semelhantes, neste caso o carbono, os picos correspondentes podem estar sobrepostos e as deduções podem não ser tão simples, nestes casos métodos de deconvolução espectral devem ser empregados.

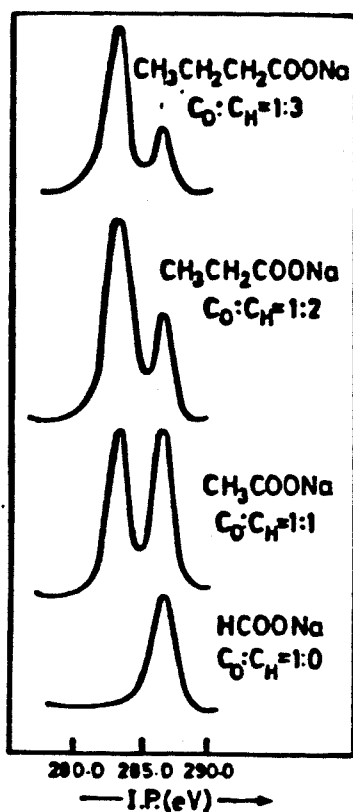


Figura 6. Região C1s do espectro ESCA de uma série de alquilas relacionando a intensidade das bandas com o número de átomos de carbonos na cadeia.[18]

A Fig. 7 mostra um espectro envolvendo átomos de nitrogênio no composto  $NaN_3$  [19]. Este é um exemplo onde pode ser detectada a separação de cargas entre átomos do mesmo elemento; os picos correspondendo aos átomos de nitrogênio positiva e negativamente carregados estão na proporção 1:2.

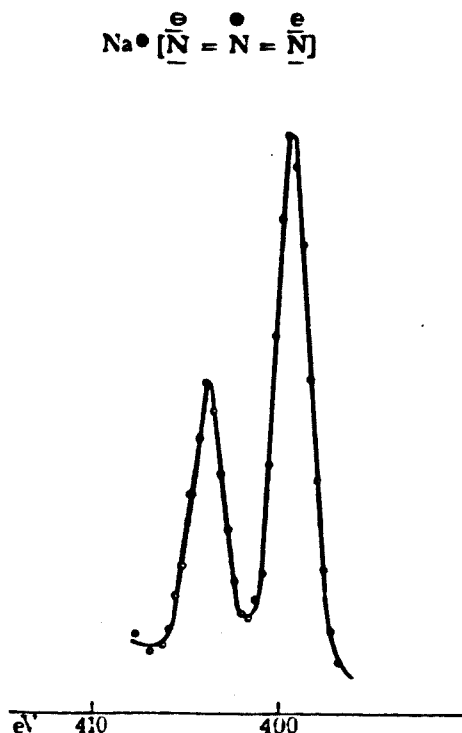


Figura 7. Região N1s do espectro ESCA do composto NaN<sub>3</sub>. [24]

O próximo espectro exemplifica como se pode distingüir entre dois átomos de nitrogênio em posições distintas em uma molécula relativamente complexa, a 3-nitrobenzeno sulfonamida (Fig. 8) [19].

Como no caso da molécula trifluoroacetato de etila, o conceito de eletronegatividade pode ser empregado neste espectro para identificar as bandas. Nestas bases, o átomo de nitrogênio do grupo NO<sub>2</sub> deve apresentar maior energia de ionização de seus elétrons do caroço, pois os átomos de oxigênio deslocam mais os elétrons da ligação entre N e O de forma que os elétrons do caroço do nitrogênio sofrem um abaixamento de energia, conseqüentemente aumenta a energia de ionização destes; os átomos de hidrogênio do grupo NH<sub>2</sub> causam menor polarização da ligação entre N e H.

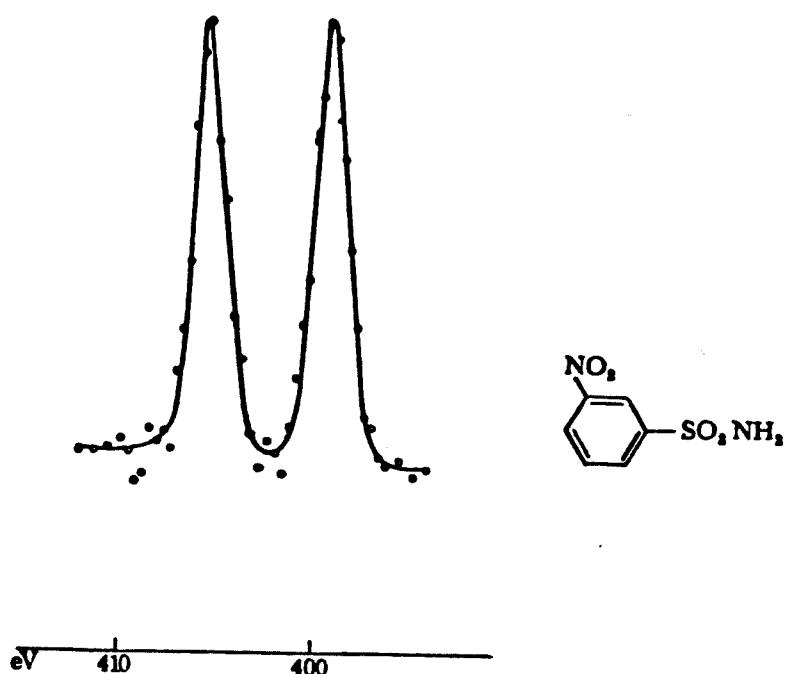


Figura 8. Região N1s do espectro ESCA da 3-nitrobenzeno sulfonamida mostrando como é possível diferenciar dois átomos do mesmo elemento em diferentes ambientes químicos.[24]

Para finalizar esta série de exemplos dois espectros contendo picos dos átomos de oxigênio são mostrados. A Fig. 9 reproduz um trecho do espectro ESCA de uma mistura de  $O_2$  e vapor de  $H_2O$  [19].

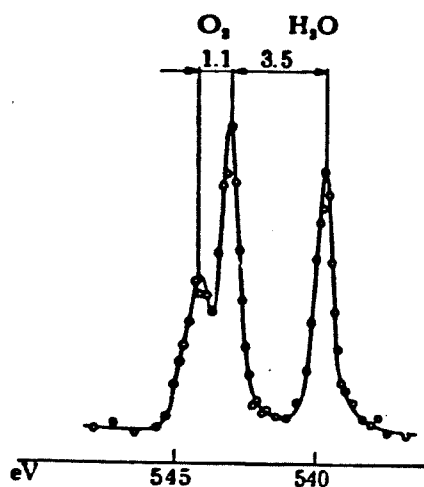


Figura 9. Região O1s do espectro ESCA de uma mistura de vapor d'água e  $O_2$  mostrando o desdobramento de spin do oxigênio molecular; na água este desdobramento não ocorre.[24]

Um detalhe interessante do pico referente ao oxigênio molecular é o desdobramento deste em dois picos na proporção 1:2. Este desdobramento da linha 1s era contrário aos resultados



experimentais anteriores que mostravam linhas simples para átomos de oxigênio ligados a outros elementos. Este desdobramento de spin pode ser explicado da seguinte forma: “Na fotoemissão de um elétron do nível  $1s$  tem-se que considerar a interação entre o estado  $s$ , com spin  $\frac{1}{2}$  do elétron ejetado, e o estado molecular  $\pi_g 2p$  do oxigênio responsável pela propriedade paramagnética deste gás, com spin 1. Então, o spin total resultante após interação destes dois estados pode ser  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{3}{2}$  com multiplicidades 2 e 4, respectivamente.” [19]

Resumindo-se, temos o seguinte esquema:

Estado	Spin	Spin Resultante	Multiplicidade
$s$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ e $\frac{3}{2}$	2 e 4
$\pi_g 2p$	1		

A separação entre os picos desdobrados é de 1,1eV. O deslocamento químico entre oxigênio molecular e oxigênio na água é de 3,5eV.

O espectro seguinte mostra uma relação interessante entre deslocamento químico e ligações de hidrogênio.

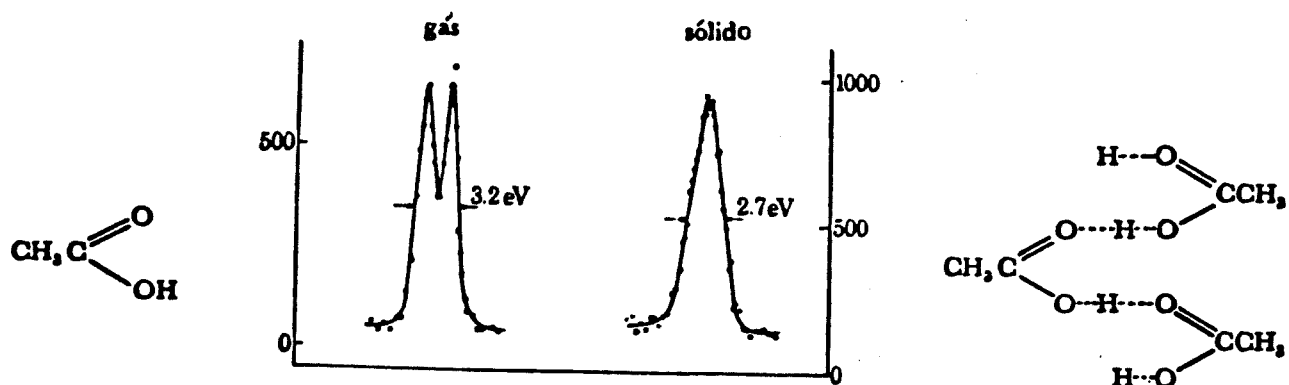


Figura 10. Região O1s do espectro ESCA do ácido acético, em dois estados físicos, mostrando o efeito das ligações de hidrogênio.[24]

As ligações de hidrogênio tendem a equalizar as cargas nos átomos, neste caso os átomos em questão são os de oxigênio. E como a técnica ESCA é sensível às cargas atômicas pode-se observar os efeitos deste tipo de ligação. A Fig. 10 mostra o espectro do ácido acético em dois estados físicos (gasoso e sólido) na faixa dos elétrons 1s do oxigênio [19]. À pressão de vapor em temperatura ambiente o ácido se apresenta como um dímero, mas a 0,1 torr se observa o monômero. Se este vapor é condensado em uma superfície resfriada espera-se uma polimerização por meio de ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila de uma molécula e hidroxila de outra. A transferência de cargas entre os átomos de oxigênio via ligação de hidrogênio equaliza as cargas sobre estes elementos, o que pode ser comprovado pelo espectro.

Inúmeros outros exemplos de aplicações da técnica ESCA podem ser encontrados em literatura [18] a [20].

### 2.3 Relação entre Deslocamentos Químicos e Cargas Atômicas

Para a atribuição de um espectro de ESCA é necessário correlacionar os deslocamentos químicos com outros parâmetros.

Um modelo simples para calcular as variações das energias dos elétrons do caroço é baseado na eletrostática clássica.

Considerando-se dois átomos X e Y formando uma ligação puramente iônica ( $X^{n+}Y^{n-}$ ) tem-se que a remoção de  $n$  elétrons da camada de valência de X causa aumento da energia de um elétron 1s de X de uma quantidade  $\Delta E$ , a qual é inversamente proporcional ao raio do orbital de valência ( $r$ ) de X:

$$\Delta E = k \times \frac{n}{r} \quad (3)$$

Entretanto, na formação de  $X^{n+}Y^{n-}$  os  $n$  elétrons não são removidos de X, mas deslocados para as proximidades de Y, desta forma (3) deve ser escrita como:

$$\Delta E = k \times \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (4)$$

onde

$r$  – raio covalente de X

$R$  – distância entre X e Y

$k$  – constante de proporcionalidade

$\Delta E$  – variação da energia de um elétron do caroço de X (deslocamento químico)

Este modelo ilustrativo, na realidade, não pode ser aplicado na maioria dos casos, mas dá a idéia do processo que causa o deslocamento químico dos elétrons 1s em função do ambiente químico.

Entretanto, esta simples aproximação iônica pode ser estendida pela consideração das cargas atômicas parciais dos átomos na molécula. Foi argumentado por Pauling [21] e Sanderson [22] que a carga parcial poderia ser calculada considerando-se as eletronegatividades dos átomos constituintes.

Como estas proposições são baseadas no conceito de eletronegatividade, algumas correções de covalência são automaticamente feitas, e estes dois autores previram corretamente algumas propriedades de muitos compostos com esta aproximação. Siegbahn e seus associados [23] desenvolveram estas argumentações pela correlação entre deslocamento químico e cargas parciais. Considera-se que a carga  $q$  em um átomo pode ser calculada por:

$$q = Q + \sum_n I_N \quad (5)$$

onde

$Q$  – carga formal do átomo

$I_N$  – caráter iônico parcial de cada ligação química

O valor de  $I_N$  é estimado pela diferença de eletronegatividade entre os átomos que formam a ligação. A relação de Pauling [21] é usada:

$$I = 1 - e^{-0,25(\chi_x - \chi_y)} \quad (6)$$

onde

$\chi_i$  – eletronegatividade do átomo  $i$

Gráficos lineares geralmente são obtidos quando valores medidos de CEBE são plotados contra cargas atômicas calculadas desta maneira. No livro de Siegbahn sobre ESCA [24] há vários exemplos destes gráficos.

No entanto, cálculos com o formalismo do orbital molecular são mais rigorosos para a obtenção das densidades de cargas. Barber e Clark [25] encontraram uma relação não linear entre as energias orbitais calculadas por métodos *ab initio* e valores experimentais de CEBE para os níveis 1s de carbono e nitrogênio nas bases purinas Adenina, Citosina e Timina. O trabalho mostrou que energias de ionização maiores às vezes correspondiam a átomos com cargas parciais menores, ou seja, que não havia necessariamente uma relação linear entre cargas e CEBE. De fato, a idéia de que as densidades de cargas deveriam ser correlacionadas com as energias dos elétrons do caroço não tem base teórica rigorosa.

Mais alguns detalhes sobre estas relações são discutidas na Seção 2.5.

## 2.4 Resultados e Discussão

Cálculos de potencial de ionização de elétrons do caroço, ou CEBE, para as moléculas guanina e 8-azaguanina foram realizados pelo método HAM/3 utilizando as geometrias otimizadas pelo método AM1, MNDO, PM3 e geometria experimental. A maneira pela qual o HAM/3 realiza estes cálculos é brevemente descrita no apêndice B.

O objetivo inicial foi a avaliação prévia das geometrias fornecidas pelos métodos semi-empíricos através da comparação dos valores de CEBE calculados com estas geometrias e os respectivos valores experimentais, e também a avaliação das geometrias experimentais da guanina e 8-azaguanina. Estes cálculos estão resumidos na Tab. 6. Nesta tabela estão relacionados os valores experimentais de CEBE [2] na primeira coluna e os resultados dos cálculos do HAM/3 com as geometrias indicadas nas quatro colunas seguintes. As últimas quatro colunas se referem aos erros percentuais referentes às geometrias utilizadas.

Os cálculos de CEBE referentes à guanina mostram que o uso da geometria experimental gera o menor erro absoluto médio—0,75eV, em seguida os menores erros correspondem aos cálculos com as geometrias AM1 (0,77eV), PM3 (0,79eV) e MNDO (0,81eV). Para a 8-azaguanina o menor erro é gerado pelo cálculo com a geometria AM1 (0,89eV) seguido das geometrias PM3 (0,91eV), MNDO (0,92eV) e experimental (1,07eV).

Como se pode observar em um dos casos (guanina) obtém-se o menor erro absoluto médio para os cálculos de CEBE com a geometria experimental da molécula, enquanto no caso da 8-azaguanina encontra-se o maior erro absoluto médio com a geometria experimental. Esta diferença é devida à imprecisão na determinação da posição dos átomos de hidrogênio por meio da técnica de difração de raios X. Por esta razão é justificada a utilização de geometrias otimizadas sempre que dados experimentais precisos não são disponíveis.

Tabela 6: Cálculos de CEBE (eV) realizados pelo método HAM/3 utilizando as geometrias indicadas e valores experimentais para guanina e 8-azaguanina.

Guanina									
Átomo	exp <sup>a</sup>	Geometria				Erros (%)			
		exp <sup>b</sup>	AM1	PM3	MNDO	exp <sup>a</sup>	AM1	PM3	MNDO
C2	288,5	291,54	291,51	291,43	291,53	1,05	1,04	1,02	1,05
C4	287,2	289,72	290,03	290,14	290,21	0,88	0,99	1,02	1,05
C5	285,8	288,59	288,70	288,83	288,87	0,98	1,01	1,06	1,07
C6	288,7	290,55	290,67	290,82	290,81	0,64	0,68	0,73	0,73
C8	286,5	288,88	288,95	289,00	289,05	0,83	0,86	0,87	0,89
N1	400,8	403,96	403,59	403,41	403,56	0,79	0,70	0,65	0,69
N2	399,5	402,85	402,11	402,03	402,12	0,84	0,65	0,63	0,66
N3	399,5	401,21	402,40	402,42	402,56	0,43	0,73	0,73	0,77
N7	399,5	401,79	401,97	402,04	402,10	0,57	0,62	0,64	0,65
N9	400,8	403,44	403,40	403,49	403,56	0,66	0,65	0,67	0,69
O6	531,8	534,76	534,98	535,33	535,29	0,56	0,60	0,66	0,67
Erros Absolutos Médios (%)						0,75	0,78	0,79	0,81
8-Azaguanina									
Átomo	exp <sup>a</sup>	exp <sup>c</sup>	AM1	PM3	MNDO	exp <sup>a</sup>	AM1	PM3	MNDO
C2	288,7	292,47	291,86	291,75	291,83	1,31	1,09	1,06	1,08
C4	287,4	291,09	290,48	290,62	290,69	1,28	1,07	1,12	1,14
C5	285,8	289,74	289,19	289,41	289,40	1,38	1,19	1,37	1,36
C6	288,9	291,39	291,03	291,20	291,19	0,86	0,74	0,80	0,79
N1	401,0	405,25	403,87	403,69	403,83	1,06	0,72	0,67	0,71
N2	399,6	404,29	402,41	402,29	402,36	1,17	0,70	0,67	0,69
N3	399,6	402,80	402,65	402,68	402,80	0,80	0,76	0,77	0,80
N7	400,2	403,77	403,53	403,68	403,69	0,89	0,83	0,87	0,87
N8	401,0	405,42	405,18	405,20	405,33	1,10	1,04	1,05	1,08
N9	401,0	405,66	404,65	404,63	404,88	1,16	0,91	0,91	0,97
O6	531,7	535,59	535,33	535,69	535,65	0,73	0,68	0,75	0,74
Erros Absolutos Médios (%)						1,07	0,88	0,91	0,93

*a* - Ref.[2]*b* - Ref.[8]*c* - Ref.[12]

Com base nos cálculos de CEBE realizados pelo método HAM/3 tem-se que a melhor geometria é a fornecida pelo método AM1. E por esta razão este método foi escolhido para os cálculos das demais geometrias para os cálculos com o HAM/3, sempre lembrando que o dado inicial para a otimização é a geometria da guanina determinada por Spencer. Os cálculos de CEBE para as demais moléculas xantina, 8-azaxantina e hipoxantina são mostrados na Tab. 7 juntamente com os resultados experimentais e os erros percentuais.

A equação utilizada para calcular os erros percentuais foi a seguinte:

$$\% \text{Erro} = \frac{\text{PI}(\text{HAM}/3) - \text{PI}(\text{exp})}{\text{PI}(\text{exp})} \times 100\% \quad (7)$$

onde PI – Potencial de Ionização.

Tabela 7: Cálculos de CEBE (eV) realizados pelo método HAM/3 utilizando geometria AM1 e valores experimentais para moléculas xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.

Átomo	Xantina			8-Azaxantina			Hipoxantina			
	exp <sup>a</sup>	HAM/3	Erro %	exp <sup>a</sup>	HAM/3	Erro %	exp <sup>a</sup>	HAM/3	Erro %	
C2	289,7	292,95	1,12	289,7	293,25	1,22	287,5	289,67	0,75	
C4	287,2	291,38	1,46	287,3	291,90	1,60	287,1	290,36	1,14	
C5	285,8	289,44	1,27	286,0	290,01	1,40	285,7	289,05	1,17	
C6	288,8	291,28	0,86	288,8	291,69	1,00	288,8	290,99	0,76	
C8	286,7	289,62	1,02	—	—	—	286,0	289,28	1,15	
N1	400,8	404,01	0,80	400,9	404,30	0,85	401,0	403,80	0,70	
N3	400,8	404,30	0,87	400,9	404,59	0,92	399,8	402,78	0,75	
N7	399,5	402,64	0,79	400,3	404,27	0,99	399,8	402,27	0,62	
N8	—	—	—	401,8	405,91	1,02	—	—	—	
N9	400,8	404,27	0,87	400,3	405,61	1,33	401,0	403,71	0,68	
O2	531,8	536,17	0,82	531,8	536,49	0,88	—	—	—	
O6	531,8	535,52	0,70	531,8	535,88	0,77	531,9	535,25	0,63	
Erros Absolutos Médios			0,83				1,09			

*a* – Ref.[2]



Pode-se avaliar agora a confiabilidade dos cálculos do método HAM/3 por meio de um estudo estatístico dos erros percentuais com auxílio da função de distribuição de probabilidades *t* de Student. Foram calculados intervalos de confiança, a 99% de probabilidade, para os erros percentuais gerados pelos cálculos com cada uma das geometrias. Estes intervalos de confiança estão mostrados na Tab. 8. O menor erro médio está associado à geometria AM1—0,83% juntamente com o menor intervalo de confiança— $\pm 0,11\%$ , significando que a dispersão dos erros é menor neste caso. Estes resultados confirmam ser a geometria AM1 a melhor para os cálculos subsequentes com o método HAM/3.

Na Tab. 9 estão reunidos os intervalos de confiança para as cinco moléculas estudadas; num total de 54 átomos o erro médio encontrado foi de 0,91% com intervalo de confiança 99% de  $\pm 0,09\%$ . No trabalho de Takahata [5], onde o método HAM/3 foi aplicado ao estudo das energias dos elétrons do caroço das bases pirimidinas, um resultado semelhante foi encontrado para a média dos erros, o valor encontrado foi  $0,91\% \pm 0,12\%$  num total de 50 átomos. As bases pirimidinas são moléculas que possuem apenas um anel de seis membros com seis átomos pesados enquanto as purinas têm dois anéis (de cinco e seis membros) com 9 átomos pesados, excluindo-se os substituintes dos anéis. Isto requer um esforço computacional consideravelmente maior, entretanto os resultados dos cálculos com o HAM/3 parecem não depender do tamanho da molécula.

Tabela 8: Intervalos de confiança dos erros dos cálculos de CEBE realizados pelo método HAM/3 para guanina e 8-azaguanina.

Duas moléculas		Erros do método HAM/3 (%)			
Átomo	Amostra	exp <sup>a,b</sup>	AM1	PM3	MNDO
C	9	1,02 $\pm$ 0,30	0,96 $\pm$ 0,20	1,01 $\pm$ 0,23	1,01 $\pm$ 0,20
N	11	0,86 $\pm$ 0,25	0,76 $\pm$ 0,13	0,75 $\pm$ 0,14	0,78 $\pm$ 0,14
O	2	0,65 $\pm$ 7,65	0,64 $\pm$ 3,60	0,71 $\pm$ 4,05	0,70 $\pm$ 3,60
Total	22	0,91 $\pm$ 0,16	0,83 $\pm$ 0,11	0,85 $\pm$ 0,12	0,87 $\pm$ 0,12

*a* – Ref.[8]

*b* – Ref.[12]

Tabela 9: Intervalos de confiança dos erros dos cálculos de CEBE realizados pelo método HAM/3 para todas as moléculas.

Todas moléculas		Erros do método HAM/3 (%)	
Átomo	Amostra	AM1	
C	23	1,07±0,14	
N	24	0,81±0,10	
O	7	0,73±0,15	
Total	54	0,91±0,09	

Também foram realizados cálculos ab initio de CEBE para as bases purinas, cujos resultados estão nas Tabs. 10 e 11. Usaram-se os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 com aplicação do teorema de Koopmans. A geometria empregada para todos os cálculos de energia foram obtidas de cálculos de otimização que utilizaram o conjunto de base cep-31G. Como já foi mencionado, um cálculo ab initio nesta base é consideravelmente mais rápido que cálculos que empregam bases mais extensas.

O teorema de Koopmans relaciona as energias orbitais aos potenciais de ionização da seguinte maneira.

$$PI_i = -\epsilon_i \quad (8)$$

onde  $PI_i$  é o potencial de ionização de um elétron no orbital molecular  $i$  e  $\epsilon_i$  é o autovalor do orbital molecular  $i$ .

Os cálculos ab initio foram incluídos para que se tivesse mais uma base de comparação do desempenho do método HAM/3. Estes cálculos foram realizados em máquinas IBM RISC6000. Os tempos de cpu, em minutos, gastos nos cálculos ab initio de CEBE com os pacotes Gaussian 92 e Gamess 93 foram os seguintes:

	4-31G		6-31G		D95	
Guanina	—	(6,4)	18,3	(7,0)	211,4	(—)
8-Azaguanina	4,3	(7,3)	16,4	(7,8)	47,6	(—)
Xantina	—	(7,0)	17,0	(5,9)	—	(14,3)
8-Azaxantina	4,1	(8,8)	16,2	(11,5)	—	(13,3)
Hipoxantina	—	(9,1)	13,4	(8,6)	—	(10,7)

(Gamess 93)

E os tempos de cpu gastos nas otimizações de geometria com a base cep-31G com o uso do pacote Gaussian 92 foram:

Guanina	4 h 14 min 27 s
8-Azaguanina	4 h 05 min 59 s
Xantina	1 h 23 min 26 s
8-Azaxantina	3 h 08 min 39 s
Hipoxantina	1 h 52 min 48 s

O método HAM/3 é muito mais rápido demorando cerca de 2 minutos com os cálculos de energia destas moléculas em máquinas Sparc Station 1+ da Sun Microsystems, bem menos velozes que as IBM RISC6000.

Tabela 10: Cálculos de CEBE (eV) ab initio utilizando os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95, e valores experimentais para guanina e 8-azaguanina.

Guanina							
Átomo	exp <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	Erros (%)		
C2	288,5	310,22	310,92	311,08	7,53	7,77	7,83
C4	287,2	308,13	308,82	308,99	7,29	7,53	7,59
C5	285,8	305,99	306,68	306,82	7,06	7,38	7,35
C6	288,7	309,34	310,07	310,28	7,15	7,40	7,47
C8	286,5	307,46	308,15	308,23	7,32	7,56	7,58
N1	400,8	424,85	425,77	425,59	6,00	6,23	6,19
N2	399,5	424,14	425,06	424,92	6,17	6,40	6,36
N3	399,5	423,21	424,17	424,05	5,93	6,18	6,15
N7	399,5	423,17	424,12	424,01	5,92	6,16	6,14
N9	400,8	424,76	425,68	425,51	5,98	6,21	6,17
O6	531,8	557,73	558,83	558,77	4,88	5,08	5,07
Erros Absolutos Médios (%)					6,48	6,72	6,72
8-Azaguanina							
Átomo	exp <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	Erros (%)		
C2	288,7	310,79	311,41	311,62	7,65	7,87	7,94
C4	287,4	308,82	309,43	309,64	7,45	7,67	7,72
C5	285,8	306,56	307,16	307,33	7,26	7,47	7,53
C6	288,9	309,97	310,62	310,87	7,29	7,52	7,60
N1	401,0	425,35	426,15	426,05	6,07	6,27	6,25
N2	399,6	424,60	425,40	425,35	6,26	6,46	6,44
N3	399,6	423,70	424,53	424,49	6,03	6,24	6,23
N7	400,2	424,90	425,71	425,66	6,17	6,37	6,36
N8	401,0	425,73	426,54	426,53	6,17	6,37	6,37
N9	401,0	425,62	426,40	426,31	6,14	6,33	6,31
O6	531,7	558,38	559,47	559,36	5,02	5,22	5,20
Erros Absolutos Médios (%)					6,50	6,71	6,72

<sup>a</sup> - Ref.[2]

Tabela 11: Cálculos de CEBE (eV) ab initio utilizando os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95, e valores experimentais para xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.

Átomo	exp <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	Erros (%)		
Xantina							
C2	289,7	310,87	311,53	311,81	7,31	7,54	7,63
C4	287,2	309,17	309,79	310,02	7,65	7,87	7,95
C5	285,8	306,48	307,09	307,25	7,24	7,45	7,51
C6	288,8	309,60	310,25	310,83	7,20	7,43	7,63
C8	286,7	307,49	308,60	308,12	7,43	7,64	7,47
N1	400,8	424,64	425,45	425,31	5,95	6,15	6,12
N3	400,8	425,40	426,20	426,08	6,14	6,34	6,31
N7	399,5	423,70	424,54	424,48	6,06	6,27	6,25
N9	400,8	425,70	426,50	426,39	6,21	6,41	6,38
O6	531,8	558,22	559,31	559,20	4,97	5,17	5,15
O2	531,8	558,42	559,62	559,42	5,01	5,23	5,19
Erros Absolutos Médios (%)					6,47	6,68	6,69
8-Azaxantina							
C2	289,7	311,38	312,03	312,29	7,48	7,71	7,80
C4	287,3	309,95	310,56	310,76	7,88	8,10	8,17
C5	286,0	307,08	307,67	307,78	7,37	7,58	7,62
C6	288,8	310,18	310,83	311,08	7,40	7,63	7,71
N1	400,9	425,11	425,92	425,75	6,04	6,24	6,20
N3	400,9	425,95	426,76	426,59	6,25	6,45	6,41
N7	400,3	425,50	426,30	426,20	6,30	6,50	6,47
N8	401,8	426,34	427,17	427,11	6,11	6,31	6,30
N9	400,3	426,54	427,33	427,18	6,56	6,75	6,71
O2	531,8	558,80	559,87	559,71	5,08	5,28	5,25
O6	531,8	558,97	560,05	559,91	5,11	5,31	5,29
Erros Absolutos Médios (%)					6,51	6,71	6,72
Hipoxantina							
C2	287,5	308,91	309,53	309,68	7,45	7,66	7,71
C4	287,1	308,09	308,70	308,93	7,31	7,52	7,60
C5	285,7	306,23	306,84	307,03	7,19	7,40	7,47
C6	288,8	309,30	309,96	310,26	7,10	7,33	7,43
C8	286,0	307,67	308,28	308,42	7,58	7,79	7,86
N1	401,0	424,94	425,71	425,62	5,97	6,16	6,14
N3	399,8	423,77	424,60	424,57	6,00	6,20	6,20
N7	399,8	423,25	424,09	424,05	5,87	6,08	6,07
N9	401,0	425,01	425,81	425,71	5,99	6,19	6,16
O6	531,9	557,82	558,92	558,83	4,87	5,08	5,06
Erros Absolutos Médios (%)					6,53	6,74	6,77

<sup>a</sup> - Ref.[2]

Os erros percentuais dos cálculos ab initio se situam em torno de 6,6% enquanto os erros do HAM/3 estão em torno de 0,91% na média geral. Portanto os cálculos com o HAM/3 tem vantagem sobre os cálculos ab initio em questão de tempo e precisão. Entretanto, os cálculos ab initio são mais exatos que os do HAM/3 como será mostrado na próxima seção.

#### 2.4.1 Análise dos Deslocamentos Químicos

Já foi descrito anteriormente o fenômeno dos deslocamentos químicos, e inúmeros exemplos foram apresentados para esclarecer sua importância em determinações estruturais, análise elementar e estudos sobre densidades de cargas.

Os deslocamentos químicos foram tomados em relação às energias dos elétrons 1s dos átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio com os seguintes valores:

$PI(C1s)=285eV$ ,  $PI(N1s)=399eV$  e  $PI(O1s)=532eV$ [30, 31].

Estes números estão reunidos nas Tabs. 12, 13 e 14 juntamente com os deslocamentos químicos experimentais[2]. Na Tab. 12 estão os deslocamentos químicos calculados via HAM/3, nas Tabs. 13 e 14 os deslocamentos químicos ab initio. Mas a tendência dos cálculos pode ser melhor visualizada graficamente. Vários gráficos foram elaborados para este fim com os dados das tabelas anteriores.

Na Fig. 11 está o gráfico que mostra a tendência do método HAM/3 para os átomos de carbono onde foi tentado um ajuste linear dos dados, o resultado é apenas razoável em termos do coeficiente de correlação— $r=0,8687$ .

O gráfico da Fig. 12 se refere aos cálculos HAM/3 para os átomos de nitrogênio, neste caso o nível de correlação é ainda menor.

Os gráficos da Fig. 13 mostram a tendência dos cálculos ab initio nas bases 4-31G, 6-31G e D95 para os átomos de carbono. Observa-se um bom nível de correlação entre experimento e cálculo nos três conjuntos de base usados, mostrando um cálculo mais exato que o HAM/3.

Os gráficos da Fig. 14 mostram os dados dos cálculos ab initio para os átomos de nitrogênio onde não se observa pouca correlação entre experimento e cálculo.

Estes gráficos permitem concluir que há uma tendência correta dos métodos HAM/3 e ab initio para os cálculos de CEBE para os átomos de carbono. Para os átomos de nitrogênio o mesmo desempenho não é observado, talvez pelo fato da baixa resolução dos dados experimentais, o que é fator complicante na elaboração dos gráficos.

Os gráficos das Figs. 15 e 16 mostram a comparação entre os cálculos dos deslocamentos químicos HAM/3 em relação aos cálculos ab initio. A Fig. 15 é referente aos átomos de carbono e a 16 aos átomos de nitrogênio. Em ambos os casos encontra-se boa correlação entre os dois métodos de cálculo, mostrando que o método HAM/3 tem a mesma tendência que os cálculos ab initio.

Também podemos concluir que os cálculos ab initio para o carbono são mais exatos que os cálculos HAM/3 uma vez que se consegue um melhor ajuste linear entre experimento e cálculo o que permite a estimação dos valores experimentais por meio do uso da equação da reta obtida.

Tabela 12: Deslocamentos químicos experimentais e calculados pelo HAM/3.

Átomo	Guanina		8-Azaguanina		Xantina		8-Azaxantina		Hipoxantina	
	exp <sup>a</sup>	HAM/3	exp <sup>a</sup>	HAM/3	exp <sup>a</sup>	HAM/3	exp <sup>a</sup>	HAM/3	exp <sup>a</sup>	HAM/3
C2	3,50	6,51	3,70	6,86	4,70	7,95	4,70	8,25	2,50	4,67
C4	2,20	5,03	2,40	5,48	2,20	6,38	2,30	6,90	2,10	5,36
C5	0,80	3,70	0,80	4,19	0,80	4,44	1,00	5,01	0,70	4,05
C6	3,70	5,67	3,90	6,03	3,80	6,28	3,80	6,69	3,80	5,99
C8	1,50	3,95	—	—	1,70	4,62	—	—	1,00	4,28
N1	1,80	4,59	2,00	4,87	1,80	5,01	1,90	5,30	1,00	4,80
N2	0,50	3,11	0,60	3,41	—	—	—	—	—	—
N3	0,50	3,40	0,60	3,65	1,80	5,30	1,90	5,59	0,80	3,78
N7	0,50	2,97	1,20	4,53	0,50	3,64	1,30	5,27	0,80	3,27
N8	—	—	2,00	6,18	—	—	1,80	6,91	—	—
N9	1,80	4,40	2,00	5,65	1,80	5,27	1,30	6,61	1,00	4,71
O2	—	—	—	—	-0,20	4,17	-0,20	4,49	—	—
O6	-0,20	2,98	-0,30	3,33	-0,20	3,52	-0,20	3,88	-0,10	3,25

<sup>a</sup> - Ref.[2]

Tabela 13: Deslocamentos químicos experimentais e ab initio.

Átomo	exp <sup>a</sup>	Guanina			8-Azaguanina			
		4-31G	6-31G	D95	exp <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95
C2	3,50	25,22	25,92	26,08	3,70	25,79	26,41	26,62
C4	2,20	23,13	23,82	23,99	2,40	23,82	24,43	24,64
C5	0,80	20,99	21,68	21,82	0,80	21,56	22,16	22,33
C6	3,70	24,34	25,07	25,28	3,90	24,97	25,62	25,87
C8	1,50	22,46	23,15	23,23	—	—	—	—
N1	1,80	25,85	26,77	26,59	2,00	26,35	27,15	27,05
N2	0,50	25,14	26,06	25,92	0,60	25,60	26,40	26,35
N3	0,50	24,21	25,17	25,05	0,60	24,70	25,53	25,49
N7	0,50	24,17	25,12	25,01	1,20	25,90	26,71	26,66
N8	—	—	—	—	2,00	26,73	27,54	27,53
N9	1,80	25,76	26,60	26,51	2,00	26,62	27,40	27,31
O6	-0,20	25,73	26,83	26,77	0,30	26,38	27,47	27,36

*a* – Ref.[2]



Tabela 14: Deslocamentos químicos experimentais e ab initio (continuação).

Átomo	exp <sup>a</sup>	Xantina			exp <sup>a</sup>	8-Azaxantina			exp <sup>a</sup>	Hipoxantina		
		4-31G	6-31G	D95		4-31G	6-31G	D95		4-31G	6-31G	D95
C2	4,70	25,87	26,53	26,81	4,70	26,38	27,03	27,29	2,50	23,91	24,53	24,68
C4	2,20	24,17	24,79	25,02	2,30	24,95	25,56	25,76	2,10	23,09	23,70	23,93
C5	0,80	21,48	22,09	22,25	1,00	22,08	22,67	22,78	0,70	21,23	21,84	22,03
C6	3,80	24,60	25,25	25,83	3,80	25,18	25,83	26,08	3,80	24,30	24,96	25,26
C8	1,70	22,99	23,60	23,12	—	—	—	—	1,00	22,67	23,28	23,42
N1	1,80	25,64	26,45	26,31	1,90	26,11	26,92	26,75	1,00	25,94	26,71	26,62
N3	1,80	26,40	27,20	27,08	1,90	26,95	27,76	27,59	0,80	24,77	25,60	25,57
N7	0,50	24,70	25,54	25,48	1,30	26,50	27,30	27,20	0,80	24,25	25,09	25,05
N8	—	—	—	—	1,80	27,34	28,17	28,11	—	—	—	—
N9	1,80	26,70	27,50	27,39	1,30	27,54	28,33	28,18	1,00	26,01	26,81	26,71
O2	-0,20	26,42	27,51	27,40	-0,20	27,00	28,07	27,91	—	—	—	—
O6	-0,20	26,62	27,82	27,62	-0,20	27,17	28,25	28,11	-0,10	25,92	27,02	26,93

a - Ref.[2]

# DESLOCAMENTOS QUIMICOS

METODO HAM/3 (Atomos de Carbono)

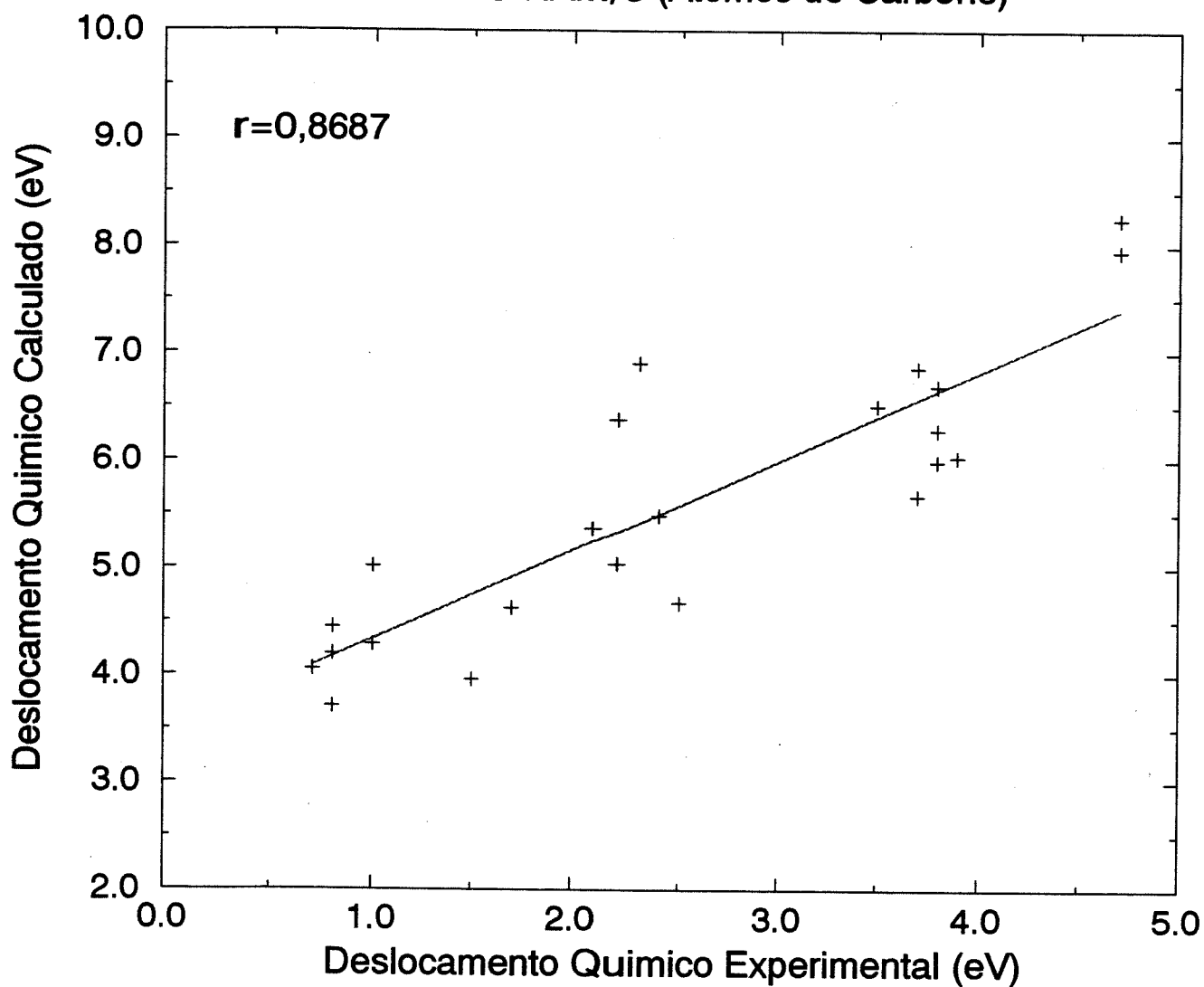


Figura 11. Cálculos HAM/3 de deslocamentos químicos para os átomos de carbono.

# DESLOCAMENTOS QUIMICOS

METODO HAM/3 (Atomos de Nitrogenio)

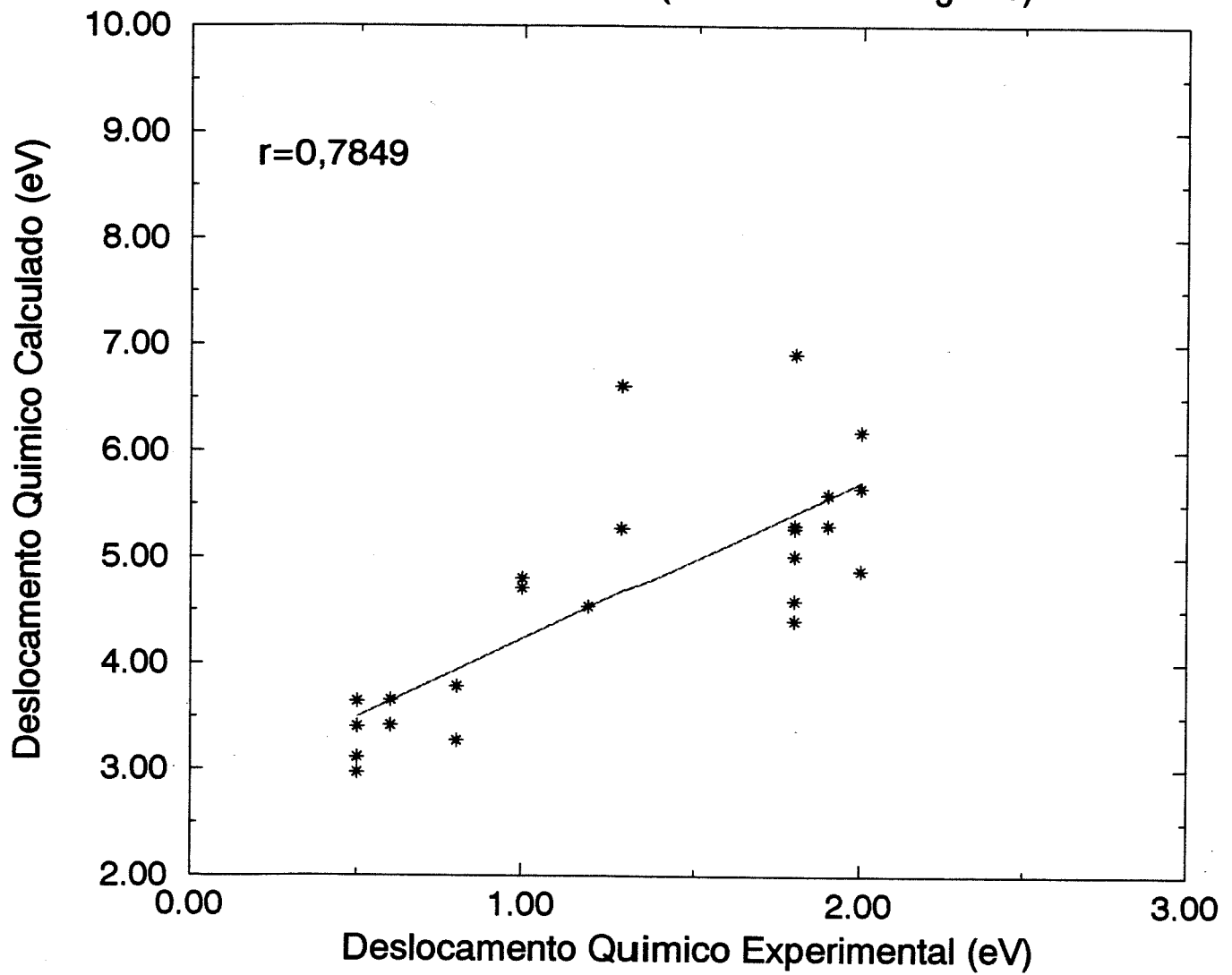
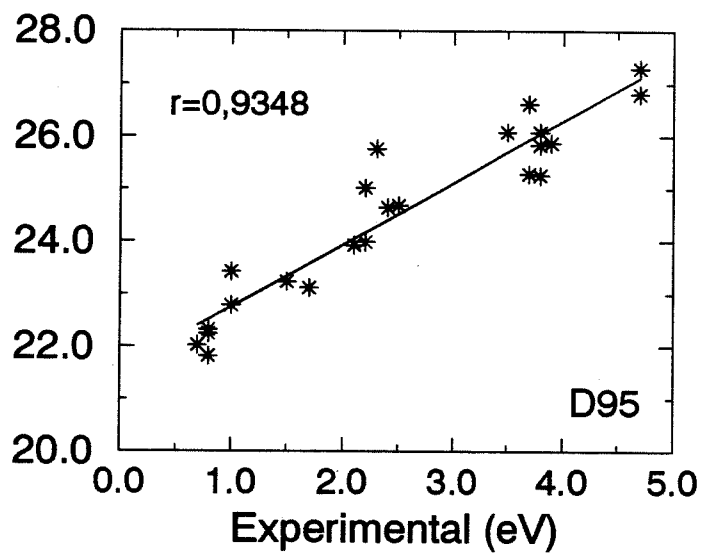
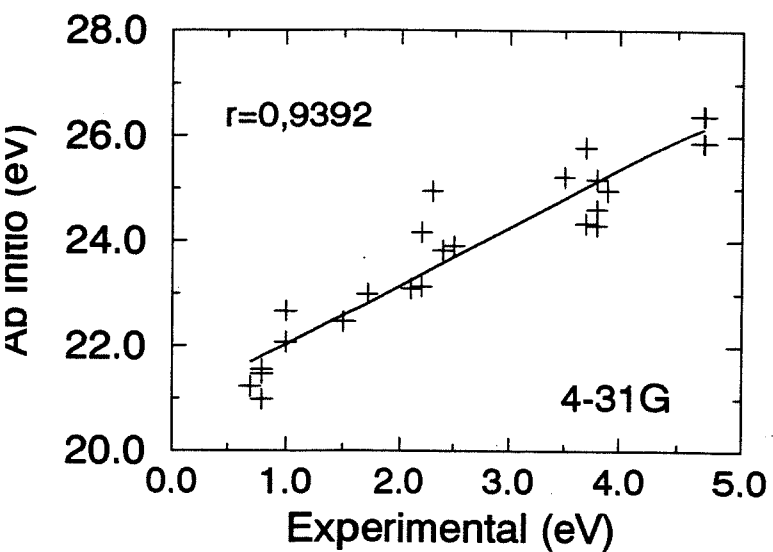
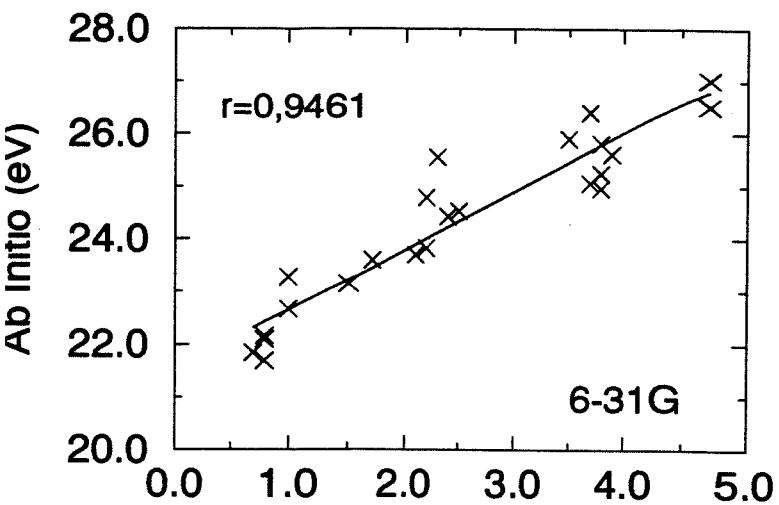


Figura 12. Cálculos HAM/3 de deslocamentos químicos para os átomos de nitrogênio.



$$4-31G: y = 1,123445 x + 21,53085$$

$$6-31G: y = 1,178986 x + 21,57437$$

$$D95: y = 1,111405 x + 20,92013$$

Figura 13. Cálculos ab initio de deslocamentos químicos para os átomos de carbono.

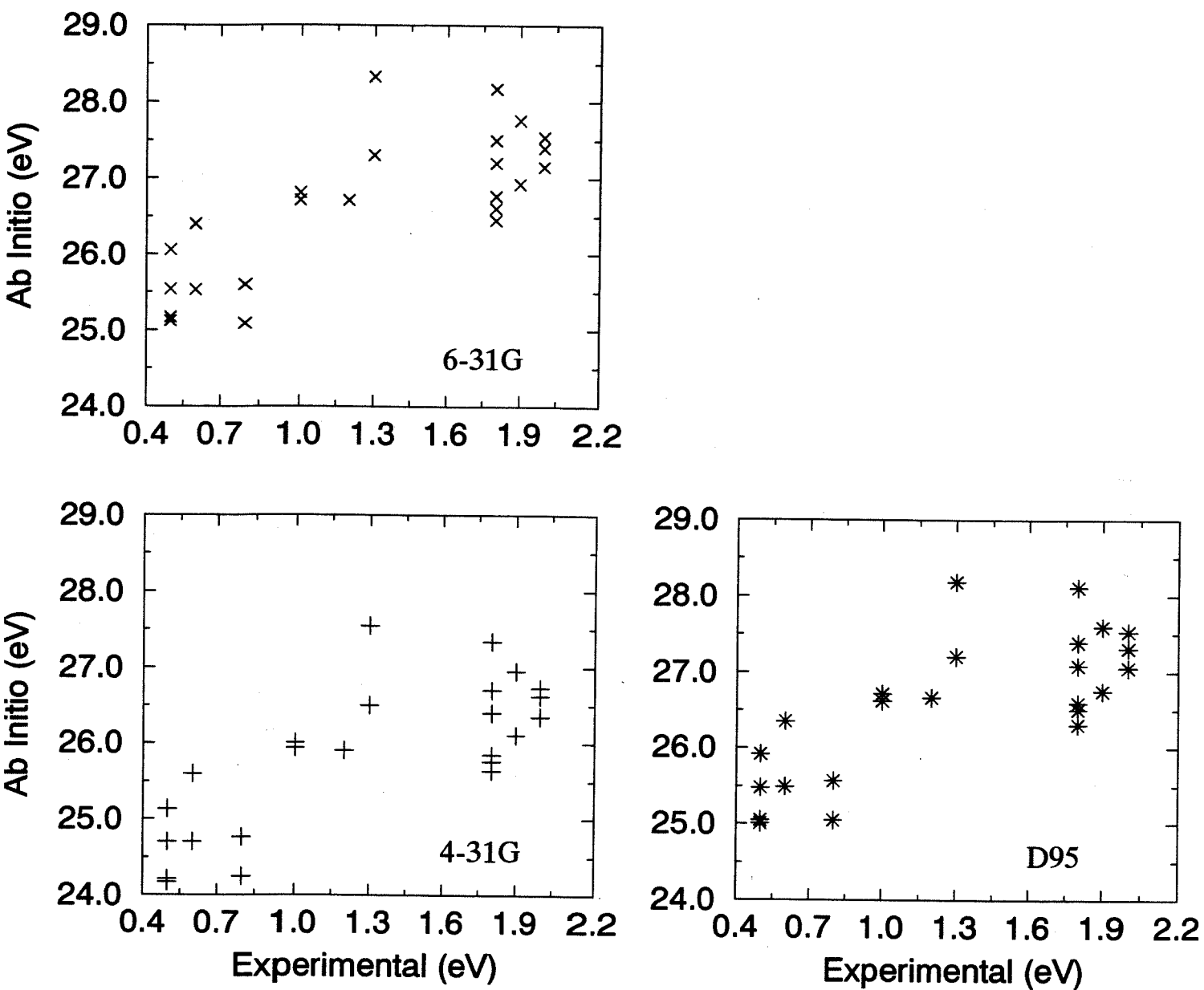


Figura 14. Cálculos ab initio de deslocamentos químicos para os átomos de nitrogênio.

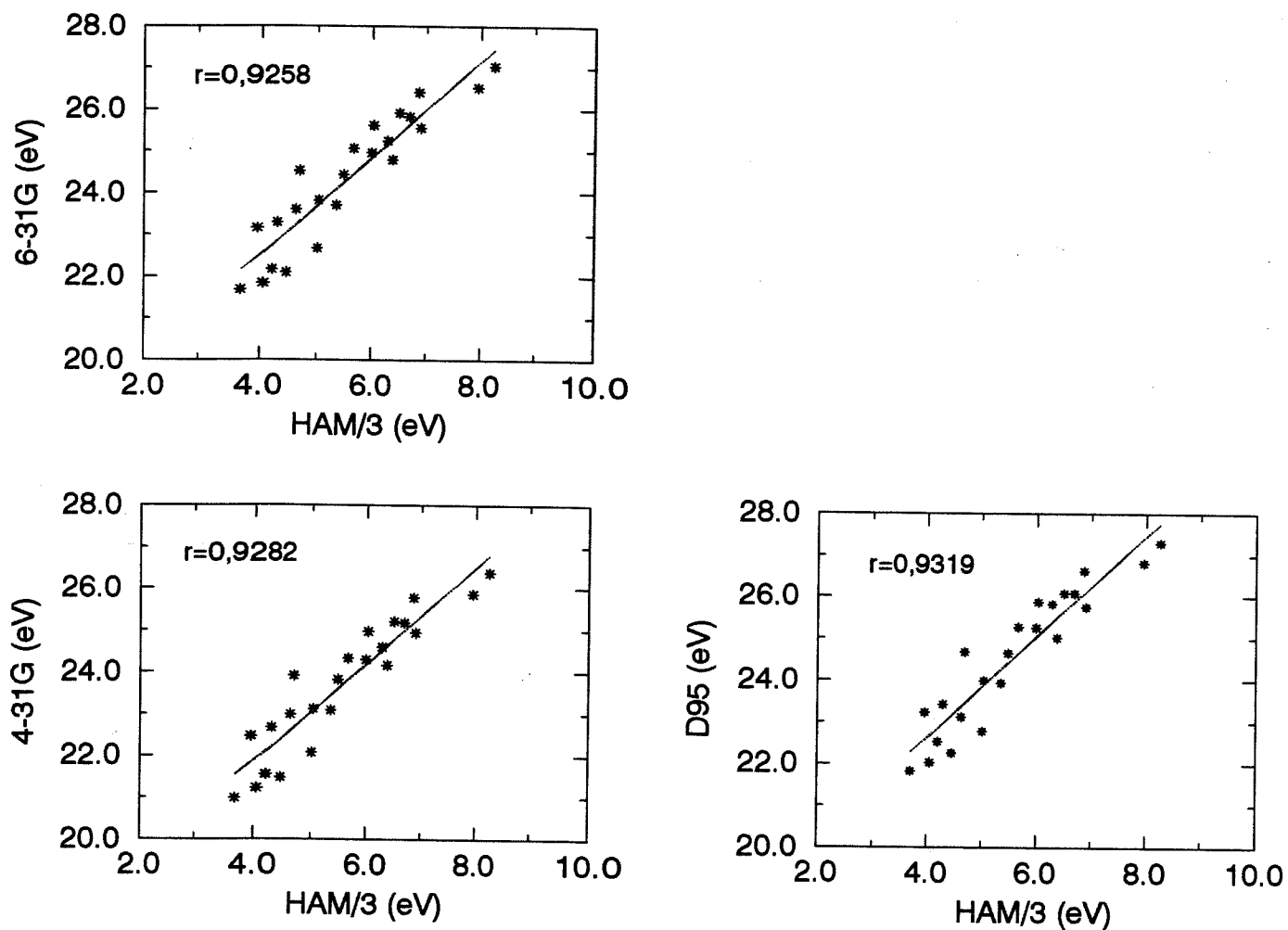


Figura 15. Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de deslocamentos químicos para átomos de carbono nas bases purinas.

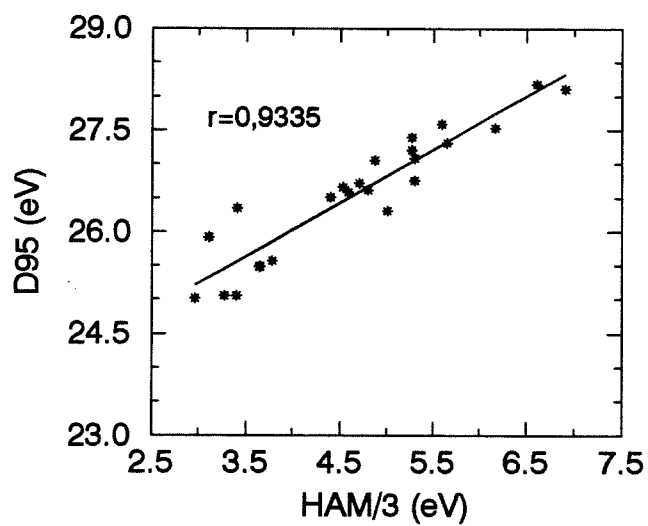
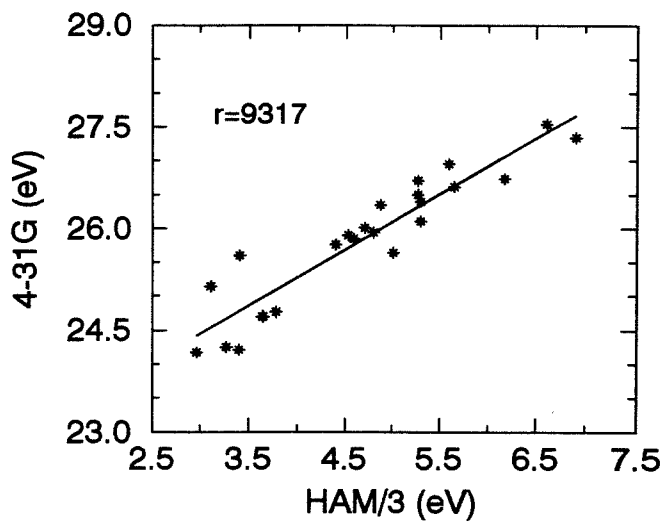
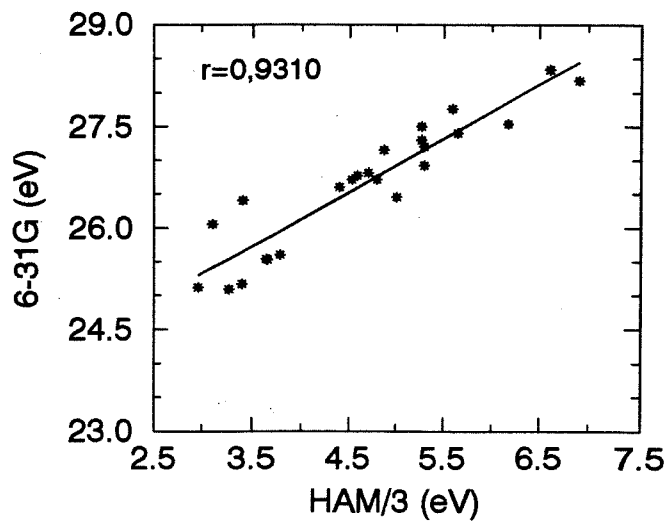


Figura 16. Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de deslocamentos químicos para átomos de nitrogênio nas bases purinas.

Com base nos gráficos podemos ter idéia da tendência dos cálculos, mas ainda não é possível saber se o HAM/3 reproduz corretamente as posições dos átomos no espectro (a menos que os coeficientes de correlação linear de cada um dos gráficos anteriores fossem muito próximos da unidade), por esta razão é necessário que se faça uma nova comparação. Desta vez elabora-se uma tabela com uma ordenação dos deslocamentos químicos, como é mostrado na Tab. 15.

Os cálculos HAM/3 reproduzem bem as posições dos átomos no espectro, apenas algumas inversões são observadas. Nos cálculos HAM/3 envolvendo os átomos de carbono tem-se o seguinte:

- Para guanina e 8-azaguanina há inversão entre os átomos C2 e C6;
- Para xantina e 8-azaxantina há inversão entre os átomos C4 e C6;
- E para hipoxantina há inversão entre os átomos C2 e C4.

E nos cálculos *ab initio* também para os átomos de carbono tem-se:

- Para guanina e 8-azaguanina há inversão entre os átomos C2 e C6. Não se observam inversões nas posições dos átomos de carbono das moléculas xantina, 8-azaxantina e hipoxantina.

Para o caso do nitrogênio algumas dificuldades experimentais complicam a análise dos cálculos. Esta complicação se deve à baixa resolução dos espectros ESCA das bases purinas [2], há um grande número de picos em um mesmo envelope espectral e as variações de energia entre eles é pequena. Isto induz maiores incertezas nas atribuições do espectro para o nitrogênio e a vários destes átomos são atribuídos o mesmo valor para o potencial de ionização dos elétrons do caroço. Neste caso os métodos HAM/3 e *ab initio* podem-se tornar muito úteis para auxiliar a diferenciação e atribuição destes átomos. Pela Tab. 15, na terceira coluna, pode-se observar que há uma certa tendência neste sentido, apenas para 8-azaxantina maiores discrepâncias são observadas.



Tabela 15: Ordens de deslocamentos químicos experimentais e calculadas pelo métodos HAM/3 e ab initio nas bases 4-31G, 6-31G e D95 para os átomos de carbono e nitrogênio.

Molécula	Carbono	Nitrogênio
Guanina (exp <sup>a</sup> )	C6>C2>C4>C8>C5	N1=N9>N2=N3=N7
Guanina (HAM/3)	C2>C6>C4>C8>C5	N1>N9>N3>N2>N7
Guanina (4-31G)	C2>C6>C4>C8>C5	N1>N9>N2>N3>N7
Guanina (6-31G)	C2>C6>C4>C8>C5	N1>N9>N2>N3>N7
Guanina (D95)	C2>C6>C4>C8>C5	N1>N9>N2>N3>N7
8-Azaguanina (exp <sup>a</sup> )	C6>C2>C4>C5	N1=N8=N9>N7>N2=N3
8-Azaguanina (HAM/3)	C2>C6>C4>C5	N8>N9>N1>N7>N3>N2
8-Azaguanina (4-31G)	C2>C6>C4>C5	N8>N9>N1>N7>N2>N3
8-Azaguanina (6-31G)	C2>C6>C4>C5	N8>N9>N1>N7>N2>N3
8-Azaguanina (D95)	C2>C6>C4>C5	N8>N9>N1>N7>N2>N3
Xantina (exp <sup>a</sup> )	C2>C6>C4>C8>C5	N1=N3=N9>N7
Xantina (HAM/3)	C2>C4>C6>C8>C5	N3>N9>N1>N7
Xantina (4-31G)	C2>C6>C4>C8>C5	N9>N3>N1>N7
Xantina (6-31G)	C2>C6>C4>C8>C5	N9>N3>N1>N7
Xantina (D95)	C2>C6>C4>C8>C5	N9>N3>N1>N7
8-Azaxantina (exp <sup>a</sup> )	C2>C6>C4>C5	N8>N1=N3>N7=N9
8-Azaxantina (HAM/3)	C2>C4>C6>C5	N8>N9>N3>N1>N7
8-Azaxantina (4-31G)	C2>C6>C4>C5	N9>N8>N3>N7>N1
8-Azaxantina (6-31G)	C2>C6>C4>C5	N9>N8>N3>N7>N1
8-Azaxantina (D95)	C2>C6>C4>C5	N9>N8>N3>N7>N1
Hipoxantina (exp <sup>a</sup> )	C6>C2>C4>C8>C5	N1=N9>N3=N7
Hipoxantina (HAM/3)	C6>C4>C2>C8>C5	N1>N9>N3>N7
Hipoxantina (4-31G)	C6>C2>C4>C8>C5	N9>N1>N3>N7
Hipoxantina (6-31G)	C6>C2>C4>C8>C5	N9>N1>N3>N7
Hipoxantina (D95)	C6>C2>C4>C8>C5	N9>N1>N3>N7

<sup>a</sup> - Ref.[2]

## 2.5 Distribuições de Cargas

O conceito de cargas líquidas de átomos em moléculas até hoje não é bem definido, talvez porque ainda não exista uma técnica experimental simples e confiável capaz de determinar diretamente as cargas dos átomos nas moléculas. Uma das maneiras mais empregadas para calcular as cargas atômicas é a análise populacional de Mulliken [32].

O método de Mulliken é muito criticado por sua aproximação que propõem a partição dos elétrons, em uma molécula contendo  $n$  elétrons, em populações líquidas  $n_r$  nas funções de base  $\chi_r$  e populações de overlap  $n_{r-s}$  para todos os pares de funções de base.

Para o conjunto de base  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_b$  cada orbital molecular  $\phi_i$  tem a forma

$$\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + \dots + c_{bi} \chi_b \quad (9)$$

A densidade de probabilidade associada a  $\phi_i$  é

$$|\phi_i|^2 = c_{1i}^2 \chi_1^2 + c_{2i}^2 \chi_2^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i} \chi_1 \chi_2 + 2c_{1i}c_{3i} \chi_1 \chi_3 + \dots \quad (10)$$

Integrando esta equação no espaço tridimensional e usando o fato de que  $\phi_i$  e  $\chi_s$  são normalizadas chega-se a

$$1 = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \dots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + 2c_{1i}c_{3i}S_{13} + \dots \quad (11)$$

onde  $S_{ij}$  são as integrais de overlap  $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dv_i dv_j$ . Mulliken propôs a partição dos termos de (10) da seguinte forma—um elétron no orbital  $\phi_i$  contribui com  $c_{1i}^2$  à população líquida de  $\chi_1$ , com  $c_{2i}^2$  à população de  $\chi_2$ , e assim por diante. E este mesmo elétron em  $\phi_i$  contribui com  $2c_{1i}c_{2i}S_{12}$  à população de overlap entre  $\chi_1$  e  $\chi_2$ , com  $2c_{1i}c_{3i}S_{13}$  à população de overlap entre  $\chi_1$  e  $\chi_3$ , e assim por diante.

Considere-se  $n_i$  o número de elétrons no orbital molecular  $\phi_i$  e que  $n_{r,i}$  e  $n_{r-s,i}$  simbolizem as contribuições dos elétrons de  $\phi_i$  às populações de  $\chi_r$  e às populações de overlap entre  $\chi_r$  e  $\chi_s$ , respectivamente. Tem-se que

$$n_{r,i} = n_i c_{ri}^2 \quad \text{e} \quad n_{r-s,i} = n_i (2c_{ri}c_{si}S_{rs}) \quad (12)$$

Somando-se sobre todos os orbitais moleculares ocupados obtém-se a população líquida de Mulliken  $n_r$  em  $\chi_r$  e a população de overlap  $n_{r-s}$  para o par  $\chi_r$  e  $\chi_s$

$$n_r = \sum_i n_{r,i} \quad \text{e} \quad n_{r-s} = \sum_i n_{r-s,i} \quad (13)$$

A soma de todas as populações, líquidas e de overlap, resulta no número total de elétrons da molécula. Mas é mais conveniente particionar os elétrons apenas em termos dos orbitais atômicos  $\chi_r$  para que se tenha uma estimativa das cargas sobre os átomos. Então Mulliken propôs que a divisão das populações de overlap ( $n_{r-s}$ ) fossem igualmente divididas entre as populações de  $\chi_r$  e  $\chi_s$

$$N_r = n_r + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} n_{r-s} \quad (14)$$

onde  $N_r$  seria a nova população líquida de  $\chi_r$ .

A soma de todas as novas populações  $N_r$  resulta no número total de elétrons ( $n$ ) da molécula.

$$\sum_{r=1}^b N_r = n \quad (15)$$

Pela arbitrariedade desta aproximação, que não leva em conta as características dos átomos como a eletronegatividade por exemplo, esta análise muitas vezes leva a resultados sem significado físico, além disso existe uma dependência sobre o conjunto de base empregado [33].

Uma forma de evitar as integrais de overlap e, portanto, a aproximação de Mulliken, é proposta por Löwdin [34] com a ortogonalização dos orbitais atômicos. Há também outra aproximação teórica que emprega o potencial eletrostático da molécula, o qual é uma propriedade acessível dos cálculos SCF [35], ao qual se ajustam as cargas atômicas.

Por outro lado, técnicas experimentais podem também fornecer dados para a obtenção de cargas. Maij [36] aplica o ciclo de Born-Haber [37] para a energia de cristais de sais inorgânicos para derivar as cargas atômicas. Intensidades de absorção no infravermelho também podem ser usadas para determinar as cargas atômicas, Dixit [38] apresenta uma revisão detalhada deste assunto.

### 2.5.1 Resultados e Discussão

Neste trabalho foi feito um estudo comparativo das distribuições de cargas sobre os átomos das bases purinas guanina, hipoxantina, xantina, e as aza-análogas 8-azaguanina e 8-azaxantina. São calculadas as cargas atômicas com os métodos semi-empíricos AM1 e HAM/3, e métodos ab initio utilizando as bases 4-31G, 6-31G e D95. Também são consideradas as cargas calculadas pelo método semi-empírico CNDO/2 [2] e valores "experimentais" de cargas obtidos por Peeling [2].

A carga experimental mencionada acima não é medida diretamente. Uma maneira de determiná-la é relacionando-se as energias do caroço dos átomos às cargas atômicas. O modelo do potencial eletrostático [39] faz esta relação conforme a equação

$$E_i = E_i^{\circ} + k_i q_i + \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (16)$$

onde

$E_i$  — energia do caroço

$E_i^{\circ}$  — energia do nível de referência

$q_{i,j}$  — carga parcial do átomo (i ou j)

$r_{ij}$  — distância entre os átomos i e j

$k_i$  — constante

Para se obter a distribuição de cargas da guanina a partir das energias do caroço ( $E_i$ ) e de (16) é necessário o conhecimento dos parâmetros  $E_i^{\circ}$  e  $k_i$  para diferentes níveis do caroço de carbono, nitrogênio e oxigênio.

Clark e Thomas [39] utilizaram o formalismo do orbital molecular (método CNDO/2) para calcular as distribuições de cargas em um certo número de compostos contendo carbono e oxigênio. Estas cargas juntamente com as energias do caroço experimentais e as respectivas geometrias moleculares foram utilizadas para determinar os valores de  $E_i^0$  e  $k_i$  para os níveis 1s destes átomos por meio de (16).

Para a determinação destes parâmetros para o nitrogênio (N1s), Peeling [2] utilizou uma aproximação similar com valores publicados de energias do caroço de alguns compostos nitrogenados. Uma vez determinados os parâmetros usou (16) para determinar as cargas atômicas das moléculas.<sup>2</sup>

As Tabs. 16 a 20 mostram as distribuições de cargas obtidas por vários métodos de cálculo para as moléculas guanina, 8-azaguanina, xantina, 8-azaxantina e hipoxantina. Foram usados métodos semi-empíricos—HAM/3, AM1 e CNDO/2 [2], e métodos ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95. As cargas experimentais foram obtidas pelo uso de (16) [2] com os parâmetros  $E_i^0$  e  $k_i$  da maneira descrita anteriormente.

Todas as cargas atômicas são obtidas com a aplicação da análise populacional de Mulliken. As tendências destes cálculos com relação às cargas experimentais de Peeling [2] podem ser melhor visualizadas por meio de gráficos. As Figs. 17 a 28 mostram estes gráficos, onde os primeiros 6 são referentes às distribuições de cargas sobre os átomos de carbono e os demais são referentes às distribuições de cargas sobre os átomos de nitrogênio. Para o carbono observa-se boa tendência dos cálculos semi-empíricos e ab initio com exceção ao cálculo na base D95.

Para o nitrogênio observou-se dois grupos destes átomos. No gráfico da Fig. 23 o método HAM/3 mostra esta tendência. Os grupos foram identificados como sendo de átomos de nitrogênio saturados e insaturados.

Nas Figs. 24 e 25 os cálculos dos métodos AM1 e CNDO/2 mostram pequena distinção entre os dois grupos.

Nas Figs. 26 a 28 os cálculos ab initio mostram os dois grupos, e com a melhoria da base usada a separação se torna mais nítida.

Mais seis gráficos foram elaborados para comparar o método HAM/3 ao ab initio com relação ao cálculo de cargas atômicas. Estes gráficos são mostrados nas Figs. 29 e 30. A Fig. 29 mostra a comparação para os átomos de carbono e a Fig. 30 para os átomos de nitrogênio; esta última mostra que tanto o método HAM/3 quanto o ab initio têm a mesma tendência para separar os átomos de nitrogênio em dois grupos.

É necessário comentar que o excelente nível de correlação encontrado na Fig. 19 é devido à utilização do CNDO/2 para a otimização dos parâmetros de (16), que é a equação usada para obter as cargas experimentais à partir da energia dos elétrons do caroço.

---

<sup>2</sup>Para os átomos de hidrogênio não há sentido em se falar de energias do caroço, já que os seus elétrons estão no orbital de valência. Desta forma não há como aplicar o modelo do potencial eletrostático para determinar as suas cargas. Peeling fez a aproximação de considerar as cargas sobre os átomos de hidrogênio como sendo  $q_H = 0.15$  para N-H e  $q_H = 0.0$  para C-H, estes são valores típicos de cálculos CNDO/2.

Tabela 16: Distribuições de cargas, em elétrons, para a guanina.

Átomo	exp <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	HAM/3	AM1
C2	0,35	0,39	1,04	1,02	0,53	0,26	0,24
C4	0,16	0,22	0,67	0,66	0,35	0,11	0,06
C5	-0,02	-0,11	-0,02	-0,06	-0,05	-0,05	-0,24
C6	0,34	0,36	0,88	0,85	0,47	0,35	0,40
C8	0,11	0,13	0,37	0,34	0,08	0,10	-0,10
N1	-0,24	-0,21	-1,04	-1,04	-0,72	-0,15	-0,35
N2	-0,37	-0,24	-0,94	-0,97	-0,83	-0,25	-0,33
N3	-0,23	-0,33	-0,68	-0,62	-0,30	-0,35	-0,25
N7	-0,10	-0,16	-0,50	-0,48	-0,17	-0,29	-0,06
N9	-0,15	-0,12	-0,97	-0,97	-0,62	-0,09	-0,20
O6	-0,32	-0,39	-0,64	-0,58	-0,43	-0,49	-0,32

<sup>a</sup> - Ref.[2]

Tabela 17: Distribuições de cargas, em elétrons, para a 8-azaguanina.

Átomo	exp <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	HAM/3	AM1
C2	0,37	0,39	1,05	1,03	0,56	0,27	0,27
C4	0,17	0,23	0,71	0,73	0,36	0,12	0,09
C5	-0,05	-0,12	-0,04	-0,07	-0,15	-0,06	-0,31
C6	0,36	0,36	0,91	0,88	0,53	0,36	0,41
N1	-0,26	-0,21	-1,04	-1,05	-0,73	-0,15	-0,35
N2	-0,40	-0,23	-0,94	-0,96	-0,83	-0,23	-0,35
N3	-0,26	-0,34	-0,67	-0,61	-0,29	-0,36	-0,25
N7	-0,04	-0,05	-0,28	-0,28	-0,08	-0,16	0,00
N8	0,08	-0,07	0,05	0,06	-0,02	-0,07	0,00
N9	-0,14	-0,17	-0,78	-0,82	-0,58	0,01	-0,20
O6	-0,35	-0,38	-0,62	-0,56	-0,41	-0,48	-0,31

*a* – Ref.[2]

Tabela 18: Distribuições de cargas, em elétrons, para a xantina.

Átomo	exp <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	HAM/3	AM1
C2	0,42	0,45	1,17	1,07	0,53	0,40	0,41
C4	0,14	0,21	0,91	0,90	0,47	0,09	0,09
C5	-0,02	-0,08	-0,07	-0,10	-0,02	-0,05	-0,23
C6	0,33	0,35	0,92	0,87	0,47	0,36	0,41
C8	0,12	0,15	0,38	0,34	-0,05	0,10	-0,10
N1	-0,24	-0,23	-1,06	-1,03	-0,69	-0,16	-0,37
N3	-0,26	-0,21	-1,06	-1,03	-0,65	-0,13	-0,30
N7	-0,10	-0,16	-0,49	-0,46	-0,14	-0,28	-0,04
N9	-0,15	-0,13	-0,98	-0,98	-0,62	-0,10	-0,22
O2	-0,36	-0,38	-0,62	-0,57	-0,42	-0,49	-0,36
O6	-0,30	-0,36	-0,59	-0,53	-0,38	-0,46	-0,30

*a* - Ref.[2]

Tabela 19: Distribuições de cargas, em elétrons, para a 8-azaxantina.

Átomo	exp <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	HAM/3	AM1
C2	0,42	0,44	1,17	1,07	0,55	0,41	0,42
C4	0,14	0,19	0,97	0,99	0,48	0,10	0,11
C5	-0,03	-0,06	-0,07	-0,11	-0,11	-0,06	-0,28
C6	0,33	0,36	0,95	0,90	0,52	0,37	0,41
N1	-0,25	-0,24	-1,06	-1,04	-0,69	-0,16	-0,37
N3	-0,22	-0,23	-1,06	-1,02	-0,64	-0,13	-0,30
N7	-0,01	-0,04	-0,26	-0,26	-0,05	-0,15	0,02
N8	0,04	0,07	0,07	0,08	-0,01	-0,06	0,01
N9	-0,14	-0,16	-0,81	-0,84	-0,57	0,01	-0,22
O2	-0,37	-0,39	-0,57	-0,51	-0,37	-0,45	-0,29
O6	-0,32	-0,33	-0,60	-0,55	-0,41	-0,48	-0,34

*a* – Ref.[2]



Tabela 20: Distribuições de cargas, em elétrons, para a hipoxantina.

Átomo	exp <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>a</sup>	4-31G	6-31G	D95	HAM/3	AM1
C2	0,17	0,24	0,46	0,42	0,05	0,16	0,07
C4	0,24	0,20	0,64	0,61	0,28	0,10	0,01
C5	-0,04	-0,08	-0,01	-0,05	-0,02	-0,03	-0,21
C6	0,33	0,35	0,88	0,83	0,46	0,35	0,38
C8	0,07	0,14	0,39	0,35	-0,06	0,10	-0,09
N1	-0,22	-0,17	-0,98	-0,97	-0,64	-0,13	-0,34
N3	-0,17	-0,24	-0,59	-0,53	-0,20	-0,32	-0,18
N7	-0,06	-0,16	-0,51	-0,48	-0,16	-0,28	-0,06
N9	-0,15	-0,11	-0,96	-0,95	-0,58	-0,08	-0,19
O6	-0,33	-0,38	-0,62	-0,56	-0,41	-0,48	-0,32

*a* – Ref.[2]

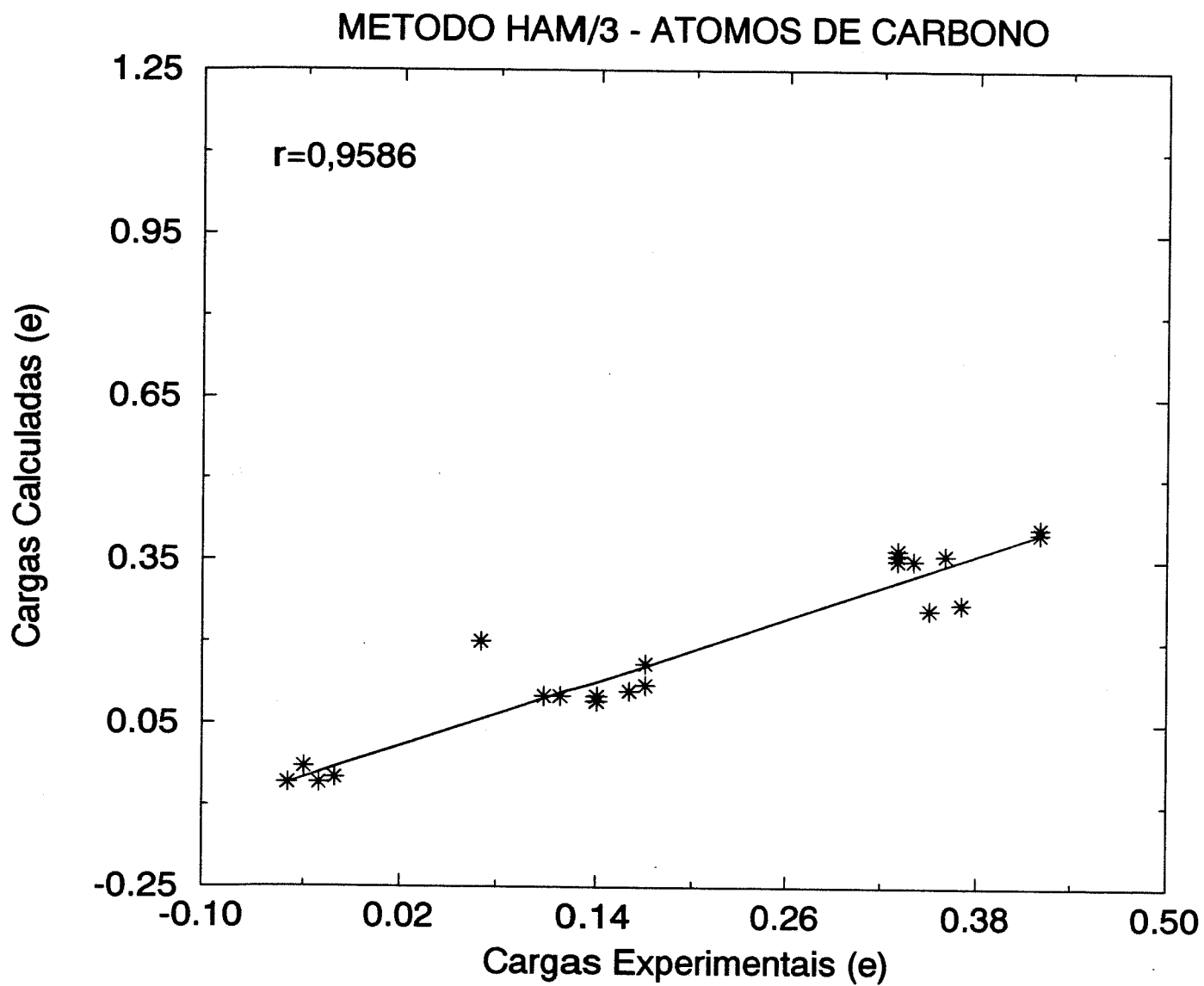


Figura 17. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método semi-empírico HAM/3.

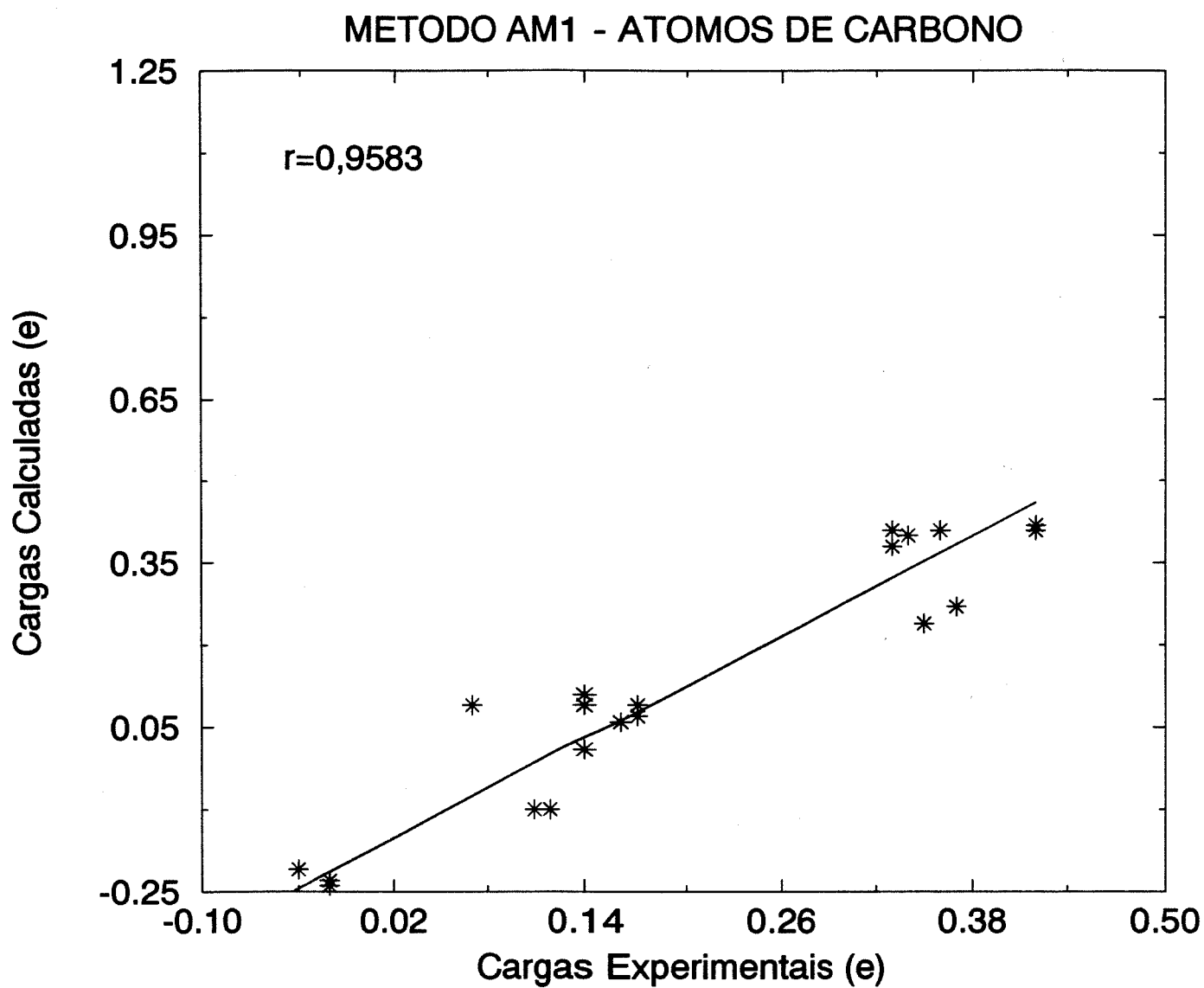


Figura 18. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método semi-empírico AM1.

## METODO CNDO/2 - ATOMOS DE CARBONO

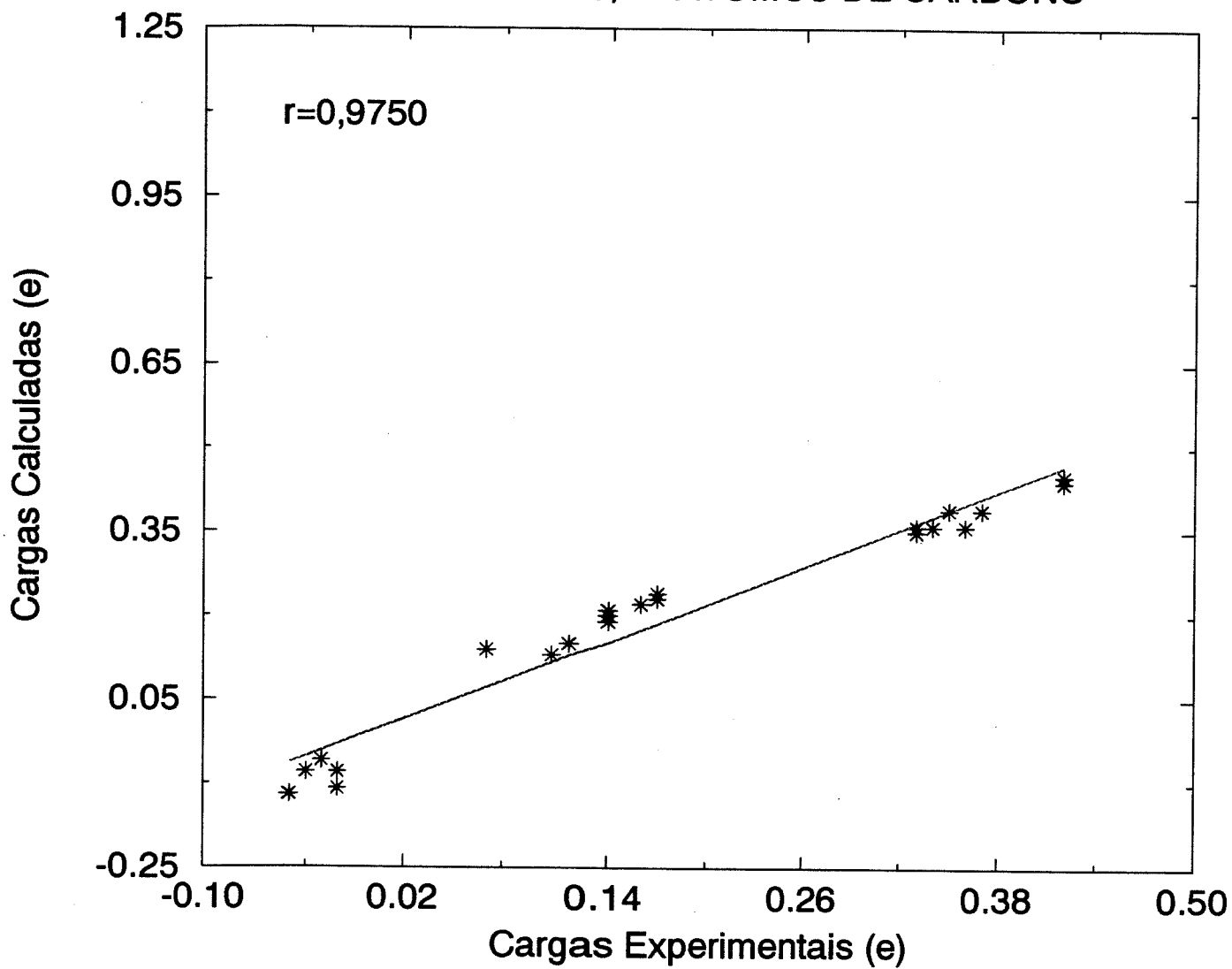


Figura 19. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método semi-empírico CNDO/2.

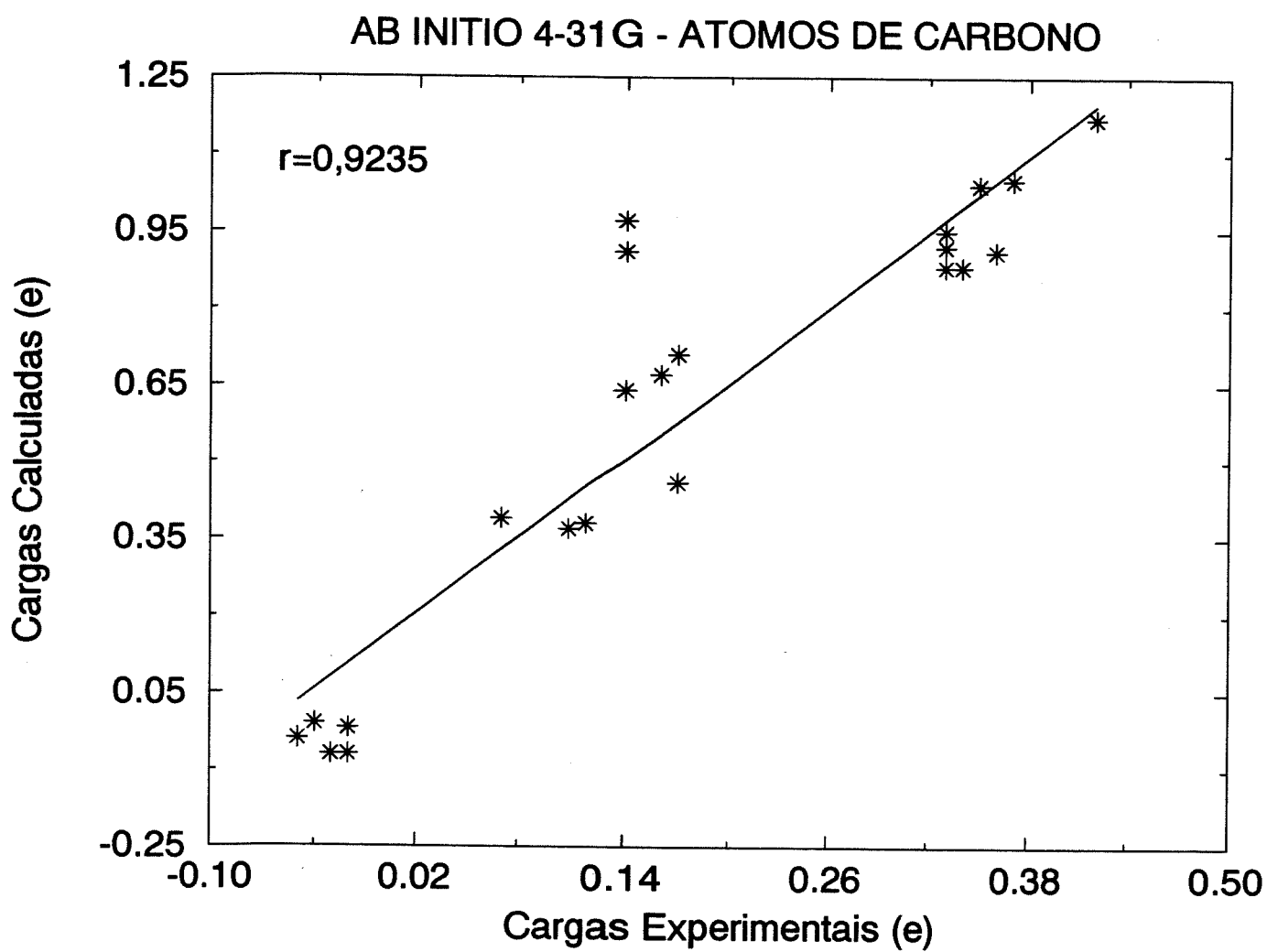


Figura 20. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método ab initio na base 4-31G.

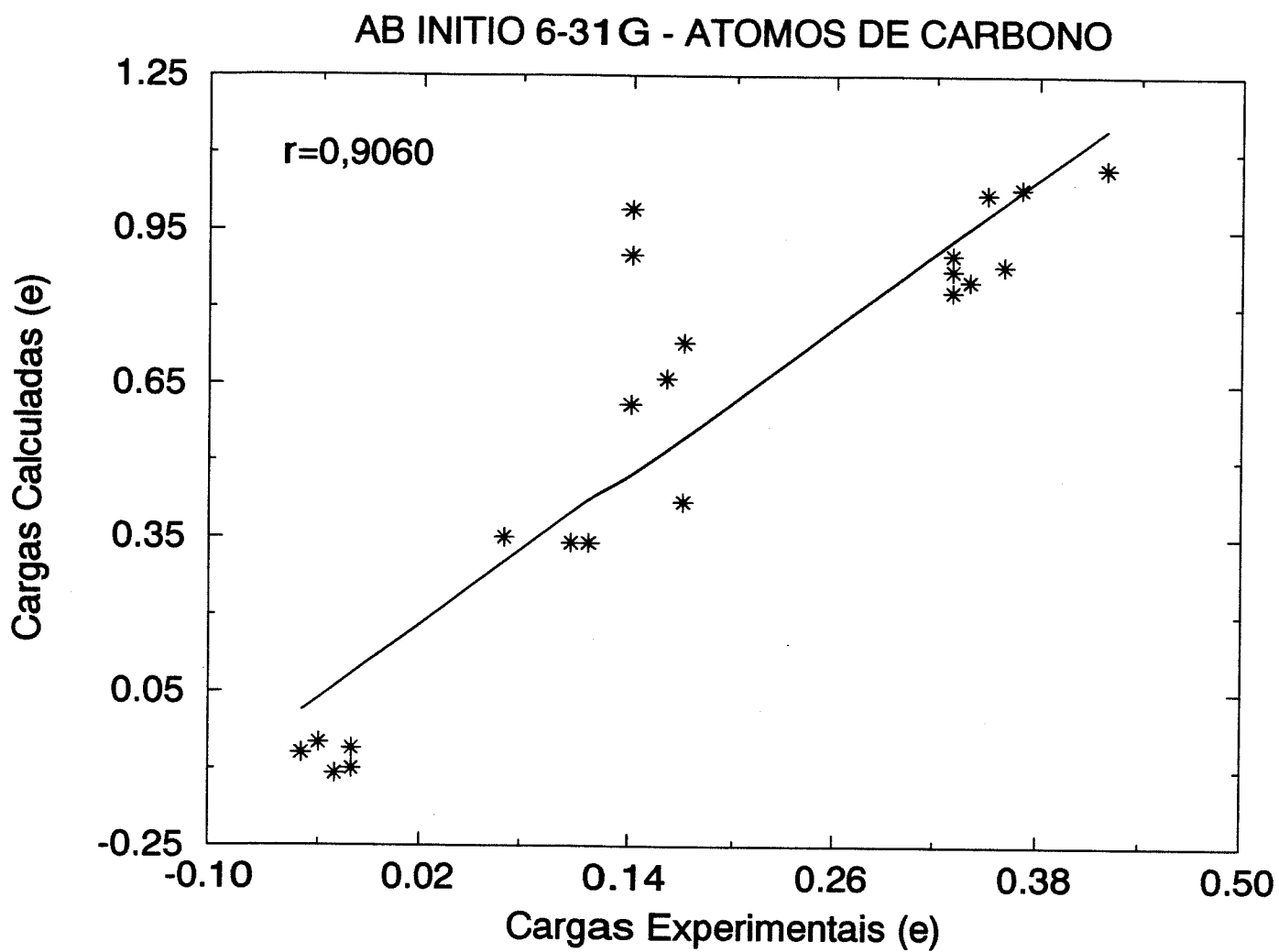


Figura 21. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método ab initio na base 6-31G.

## AB INITIO D95 - ATOMOS DE CARBONO

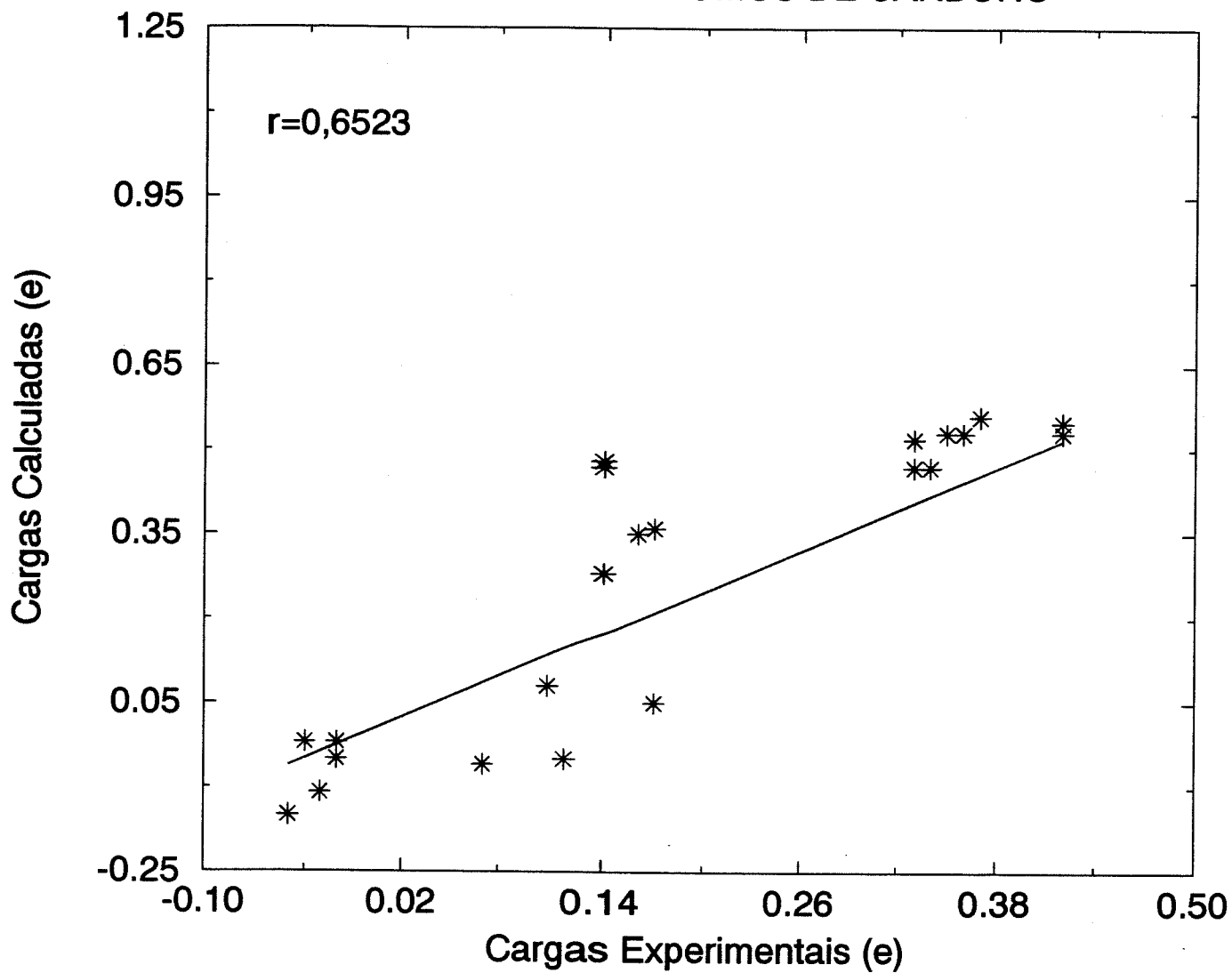


Figura 22. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de carbono por meio do método ab initio na base D95.

## METODO HAM/3 - ATOMOS DE NITROGENIO

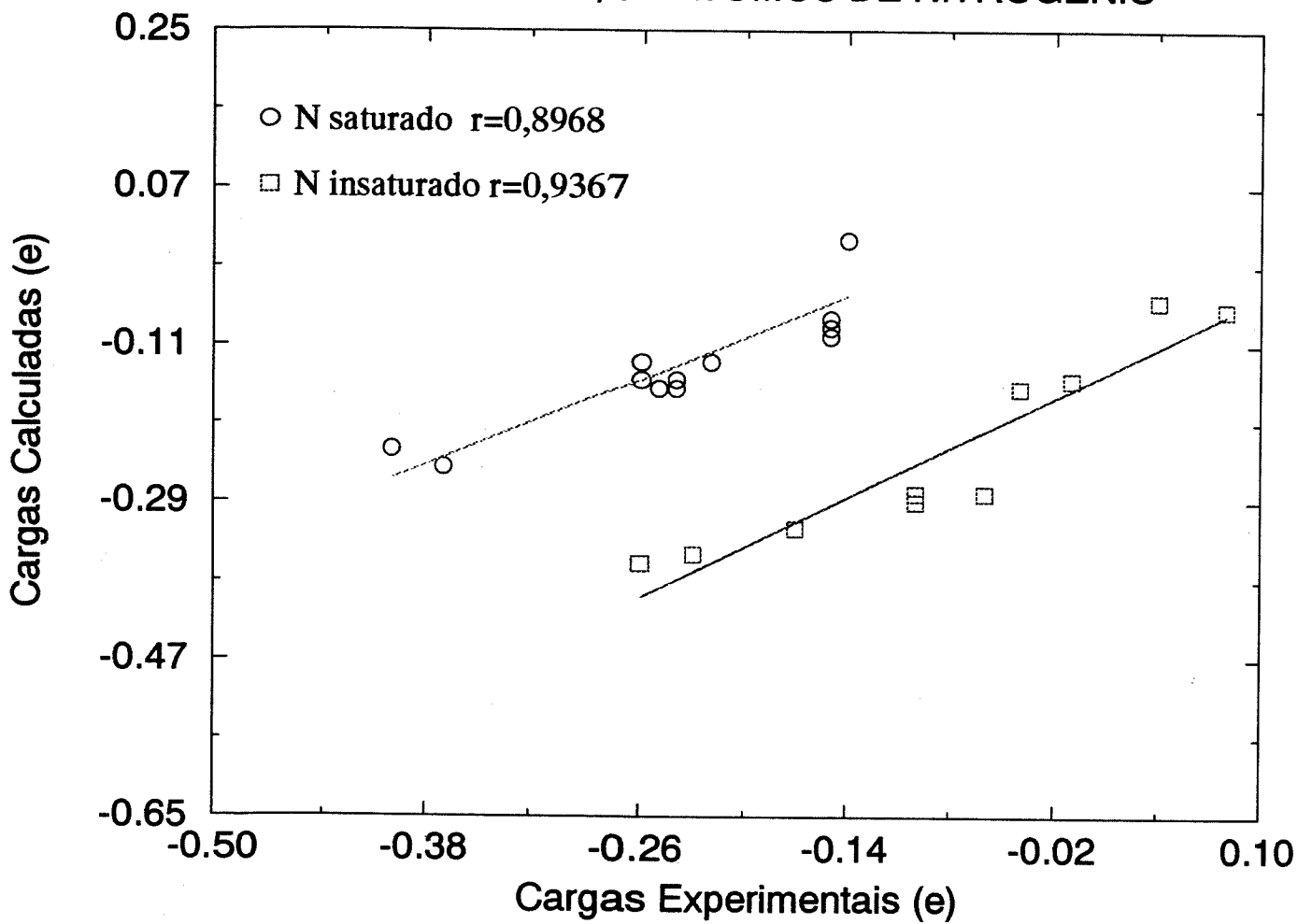


Figura 23. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método semi-empírico HAM/3.



## METODO AM1 - ATOMOS DE NITROGENIO

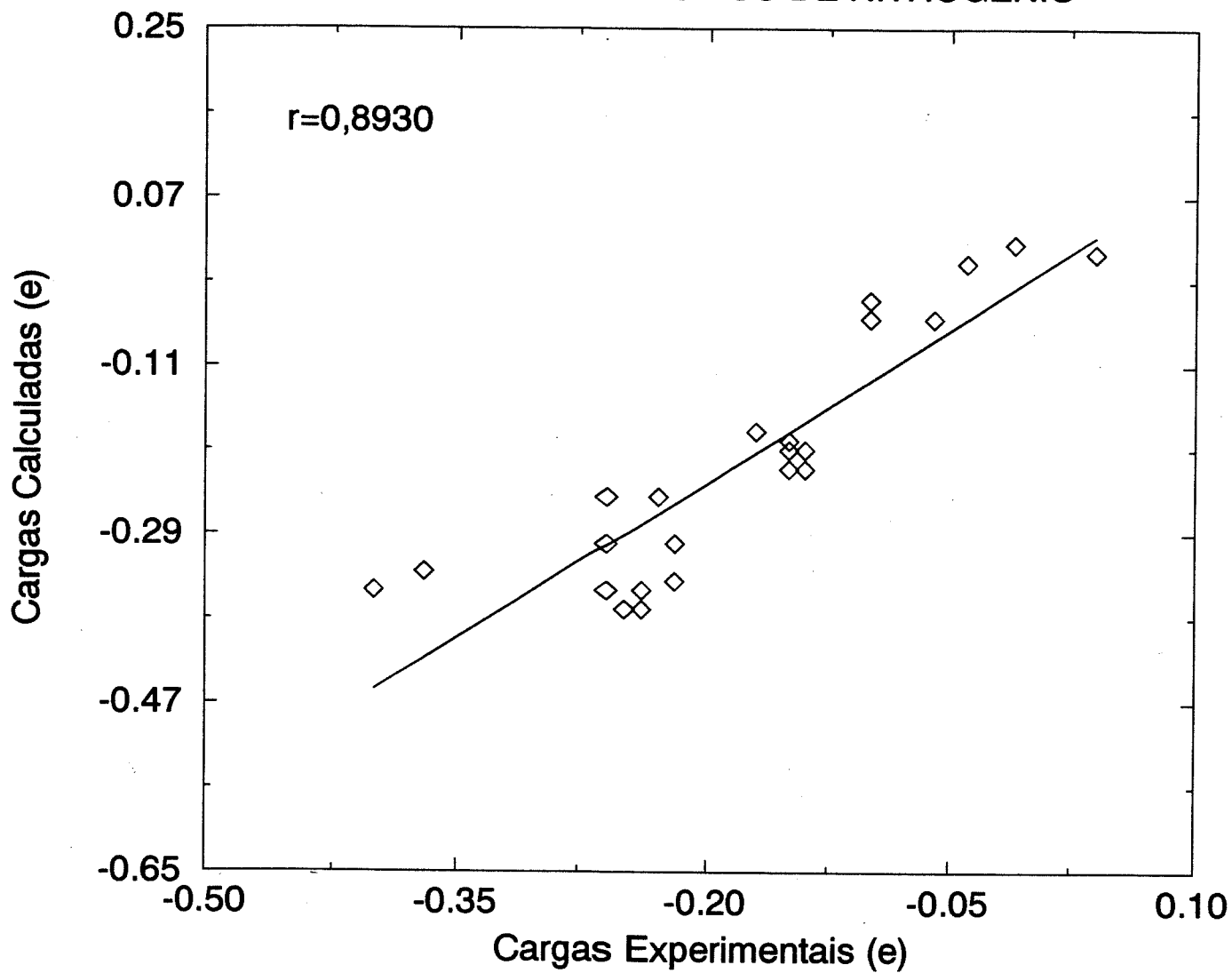


Figura 24. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método semi-empírico AM1.

## METODO CNDO/2 - ATOMOS DE NITROGENIO

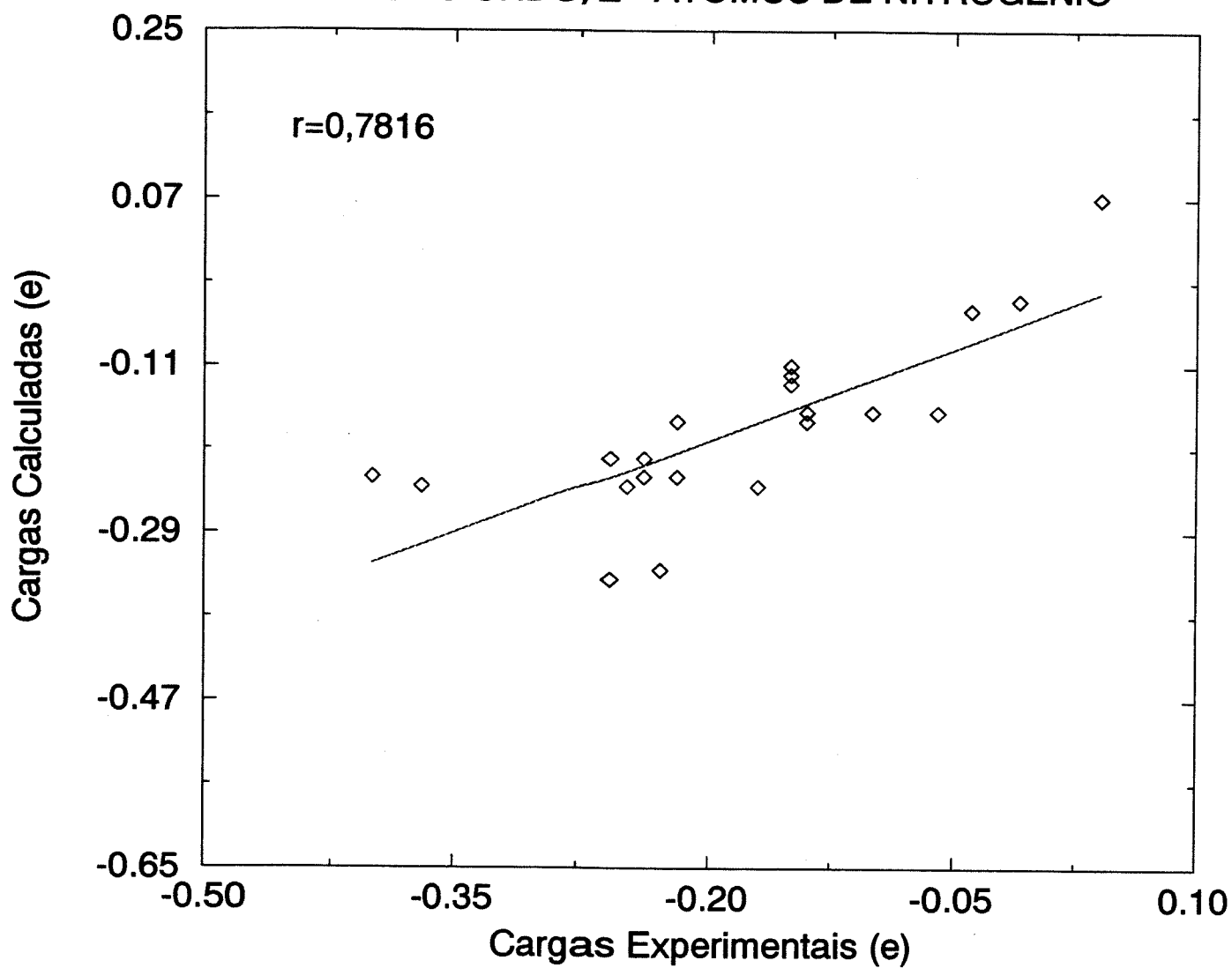


Figura 25. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método semi-empírico CNDO/2.

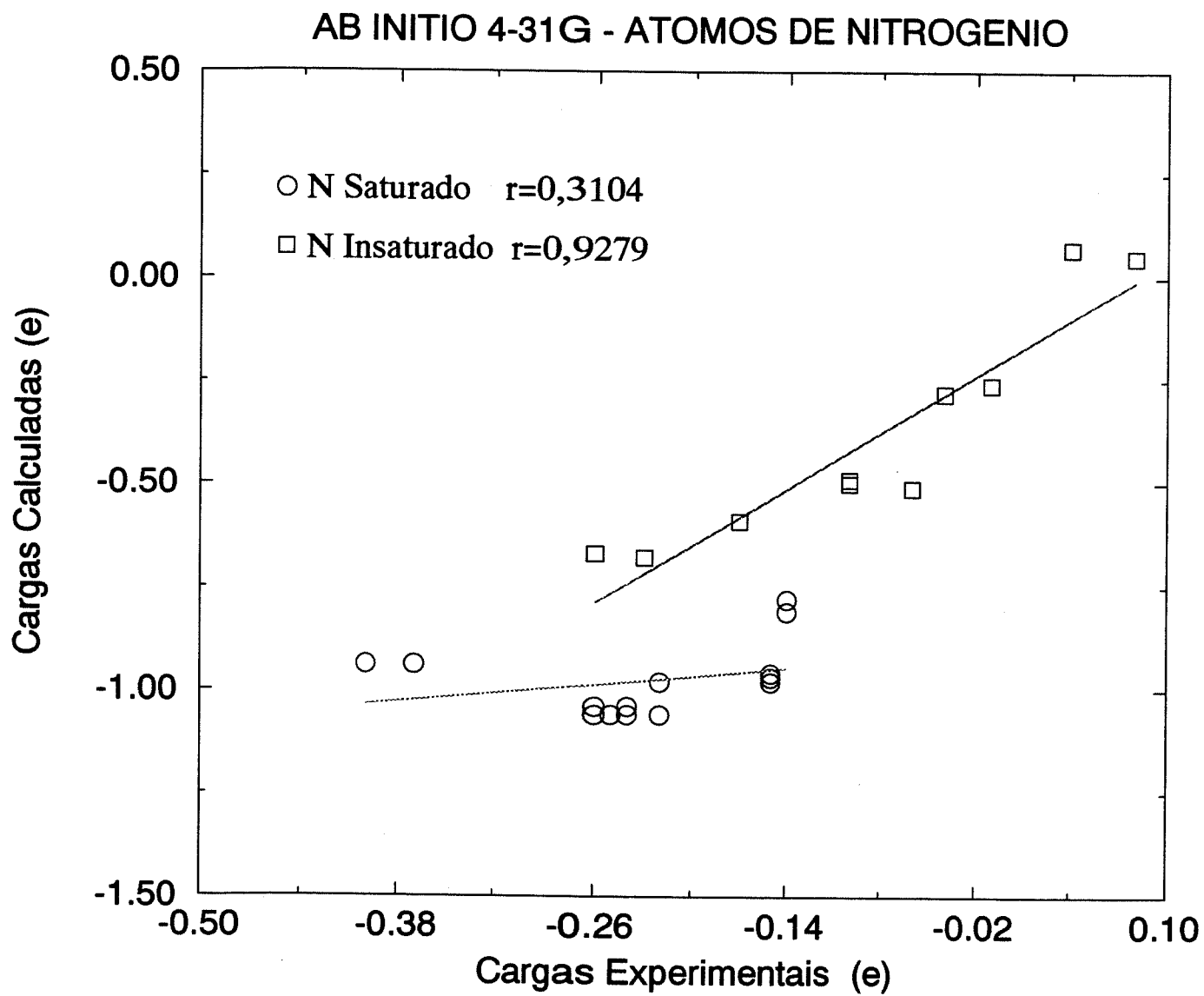


Figura 26. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método ab initio na base 4-31G.

## AB INITIO 6-31G - ATOMOS DE NITROGENIO

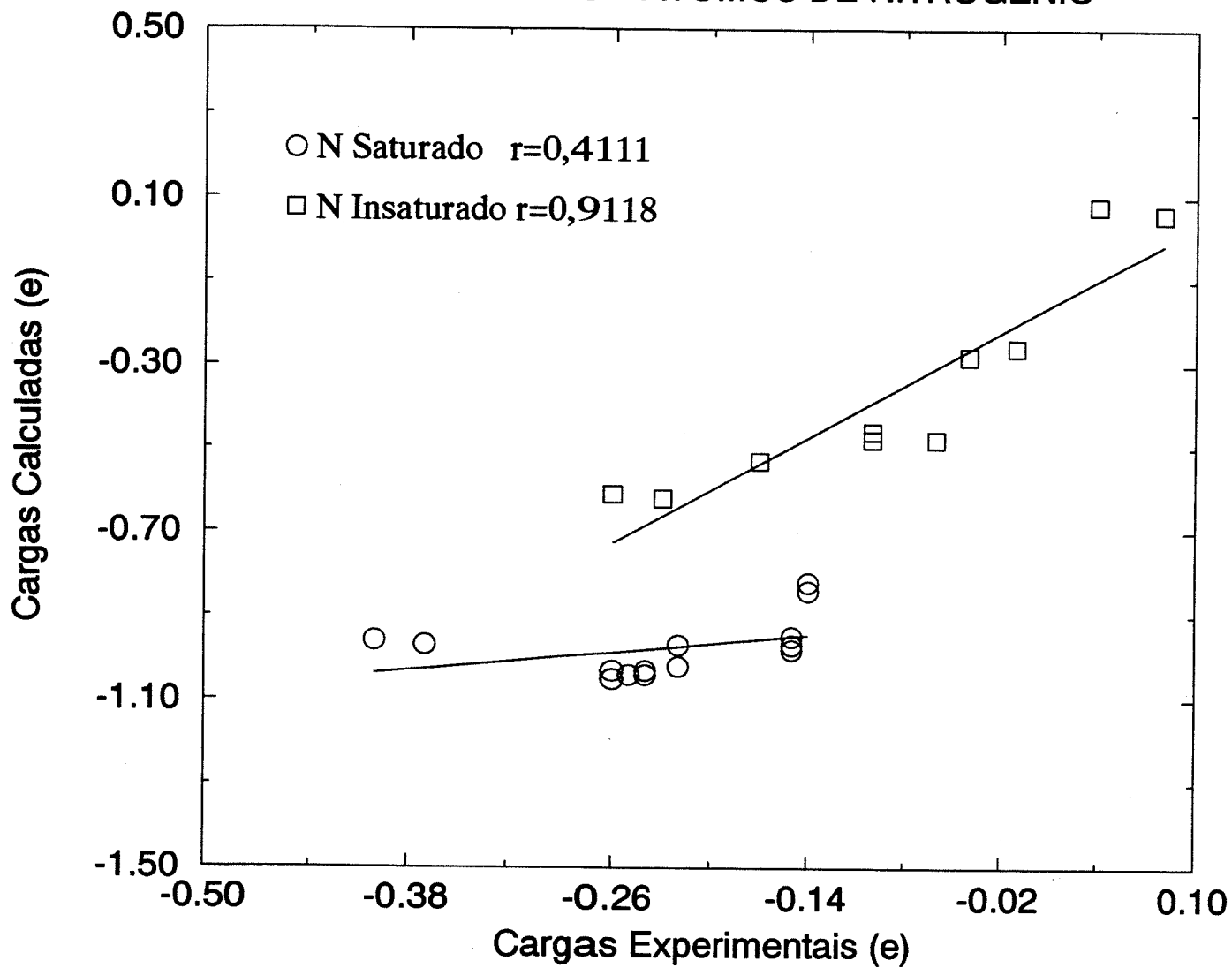


Figura 27. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método ab initio na base 6-31G.

## AB INITIO D95 - ATOMOS DE NITROGENIO

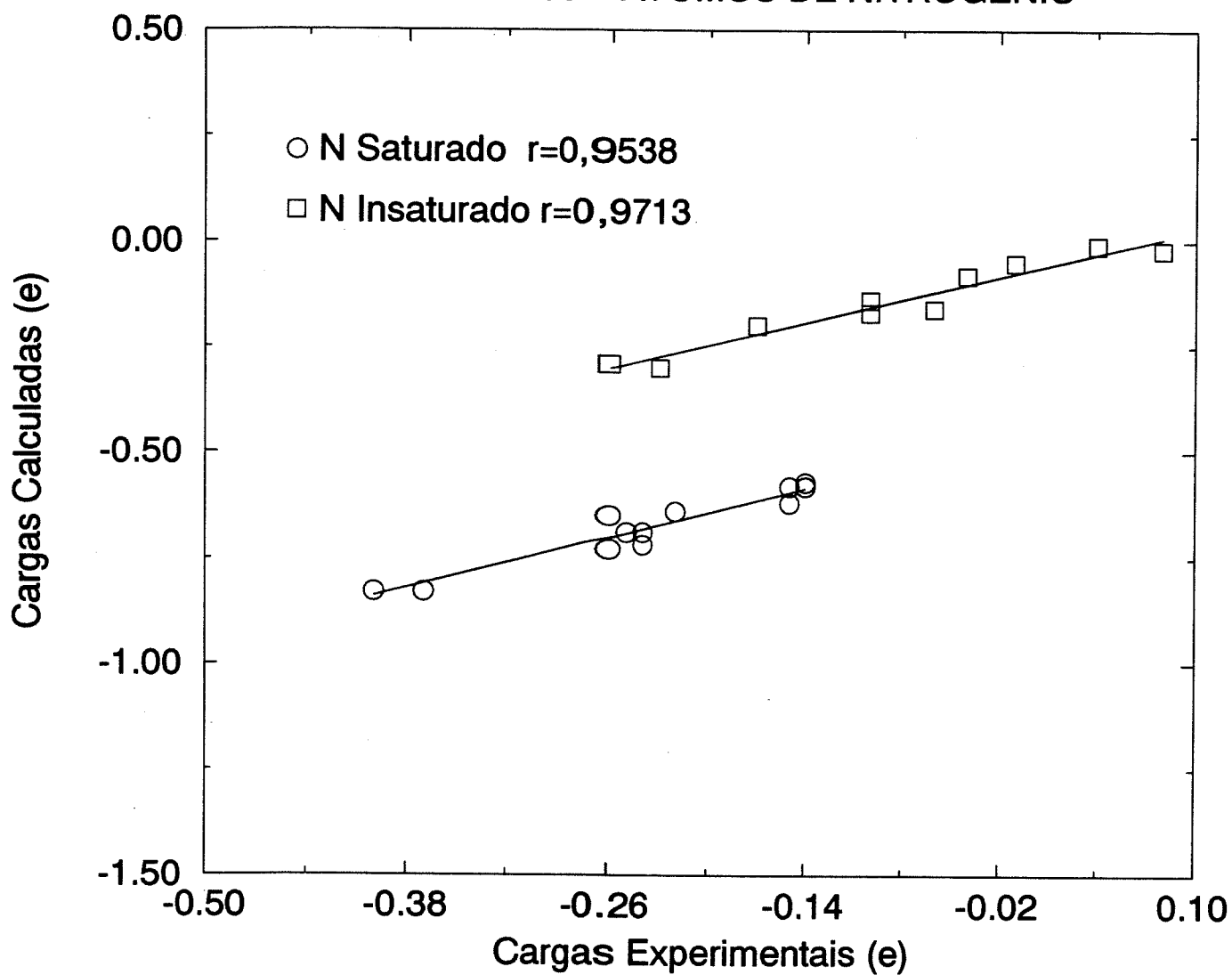


Figura 28. Tendência dos cálculos de cargas sobre os átomos de nitrogênio por meio do método ab initio na base D95.

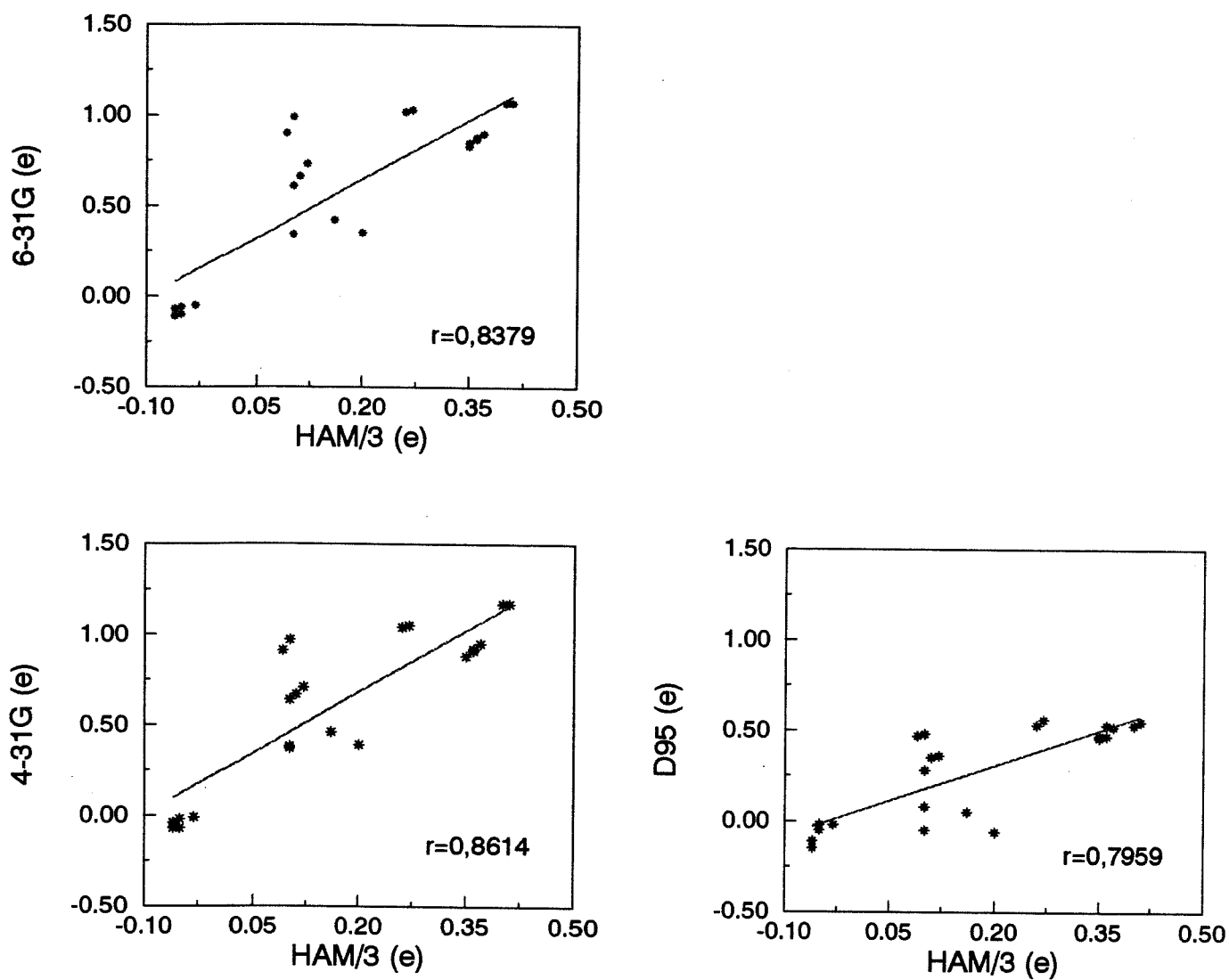


Figura 29. Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de distribuição de cargas para átomos de carbono das bases purinas.

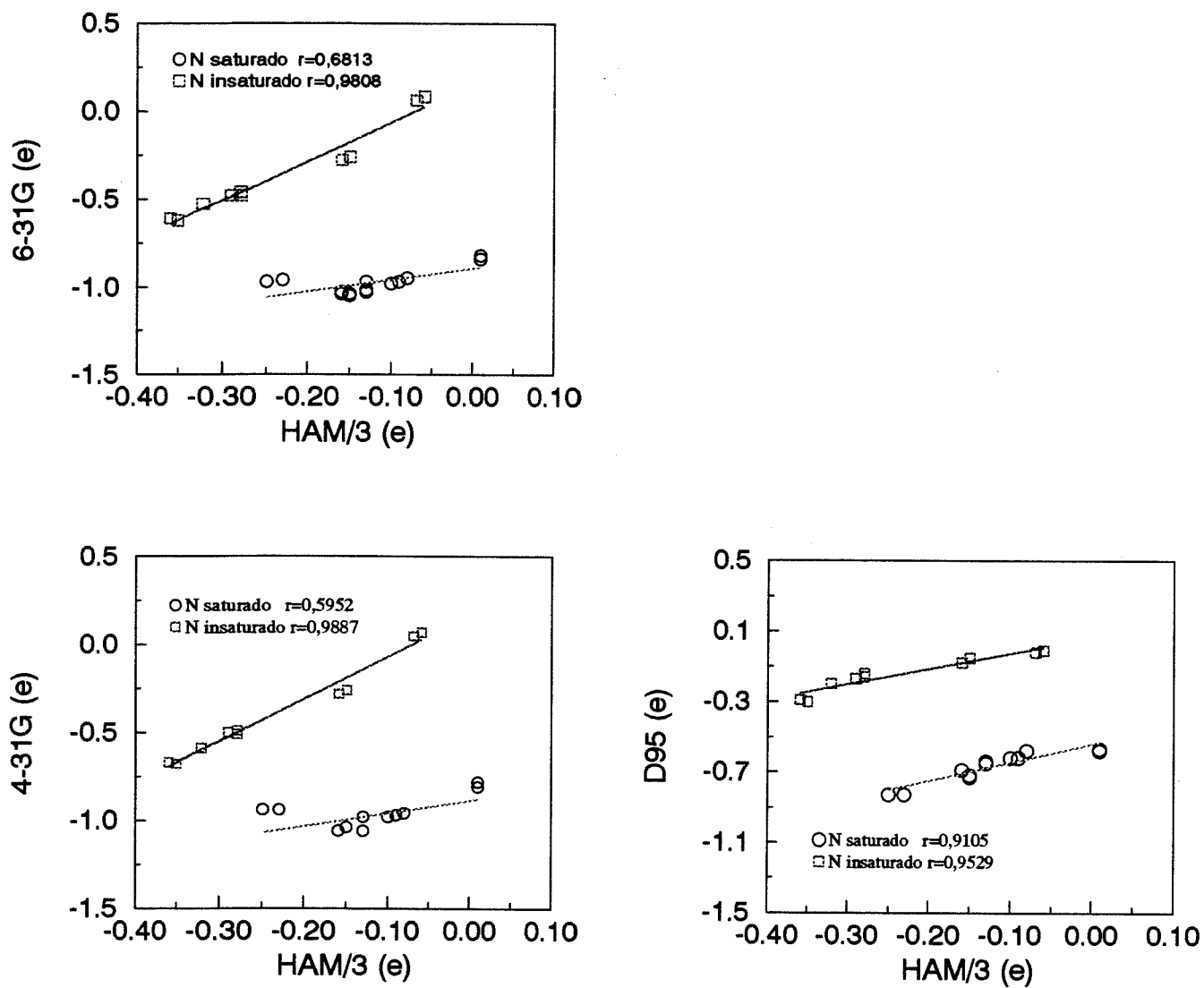


Figura 30. Comparação entre os métodos HAM/3 e ab initio com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 nos cálculos de distribuição de cargas para átomos de nitrogênio das bases purinas.

Se observarmos as ordens de deslocamentos químicos da Tab. 15 juntamente com as tabelas de distribuição de cargas poderemos ver que nem sempre um átomo com maior potencial de ionização será o átomo com a menor carga parcial, ou seja, com maior deficiência de elétrons. Este fato é verdadeiro não só para o elemento carbono, no caso do nitrogênio o mesmo é observado. O artigo de Larsson [40] apresenta algumas relações encontradas ao longo de vários anos de trabalho e um pequeno resumo do assunto. Geralmente assume-se para o carbono uma relação linear entre  $E_c$  e  $q_c$  com base nas cargas calculadas por métodos ab initio e semi-empíricos e energias do caroço experimentais [24], entretanto, alguns autores propõe a não linearidade entre  $E_c$  e  $q_c$  com bases semelhantes às anteriores [40]. Meier [41] também não encontra linearidade entre energias do caroço calculadas por métodos ab initio com aplicação do teorema de Koopmans e as cargas obtidas dos mesmos cálculos com aplicação da análise populacional de Mulliken.

Neste trabalho as energias do caroço e cargas atômicas calculadas pelo método HAM/3 e ab initio nas bases 4-31G, 6-31G e D95 são analisadas para verificar se há, neste caso, alguma linearidade entre elas. Os gráficos são mostrados nas Figs. 31 a 38.

Foram usados os dados referentes aos átomos de carbono e nitrogênio de todas as moléculas. Um ajuste linear foi tentado entre as duas grandezas e os coeficientes de correlação linear dão uma indicação sobre as relações entre elas.

No caso dos átomos de carbono observa-se boa correlação entre cargas e deslocamentos químicos nos cálculos ab initio, Figs. 32 a 34. Os cálculos HAM/3 não mostram o mesmo comportamento.

No caso dos átomos de nitrogênio observou-se novamente a tendência de separação em dois grupos de átomos. Na Fig. 35, o método HAM/3 mostra esta tendência, entretanto, os pontos apresentam baixa correlação.

Nas Figs. 36 a 38 observa-se claramente dois grupos de átomos de nitrgênio. Estes gráficos são referentes aos cálculos ab initio. Também observou-se baixa correlção na maioria dos casos.

A simples observação de (16) mostra diretamente que, além de  $E_c$  depender de  $q_c$ , também depende das cargas nos átomos vizinhos. Portanto é mais provável realmente que não haja linearidade para nenhum átomo.



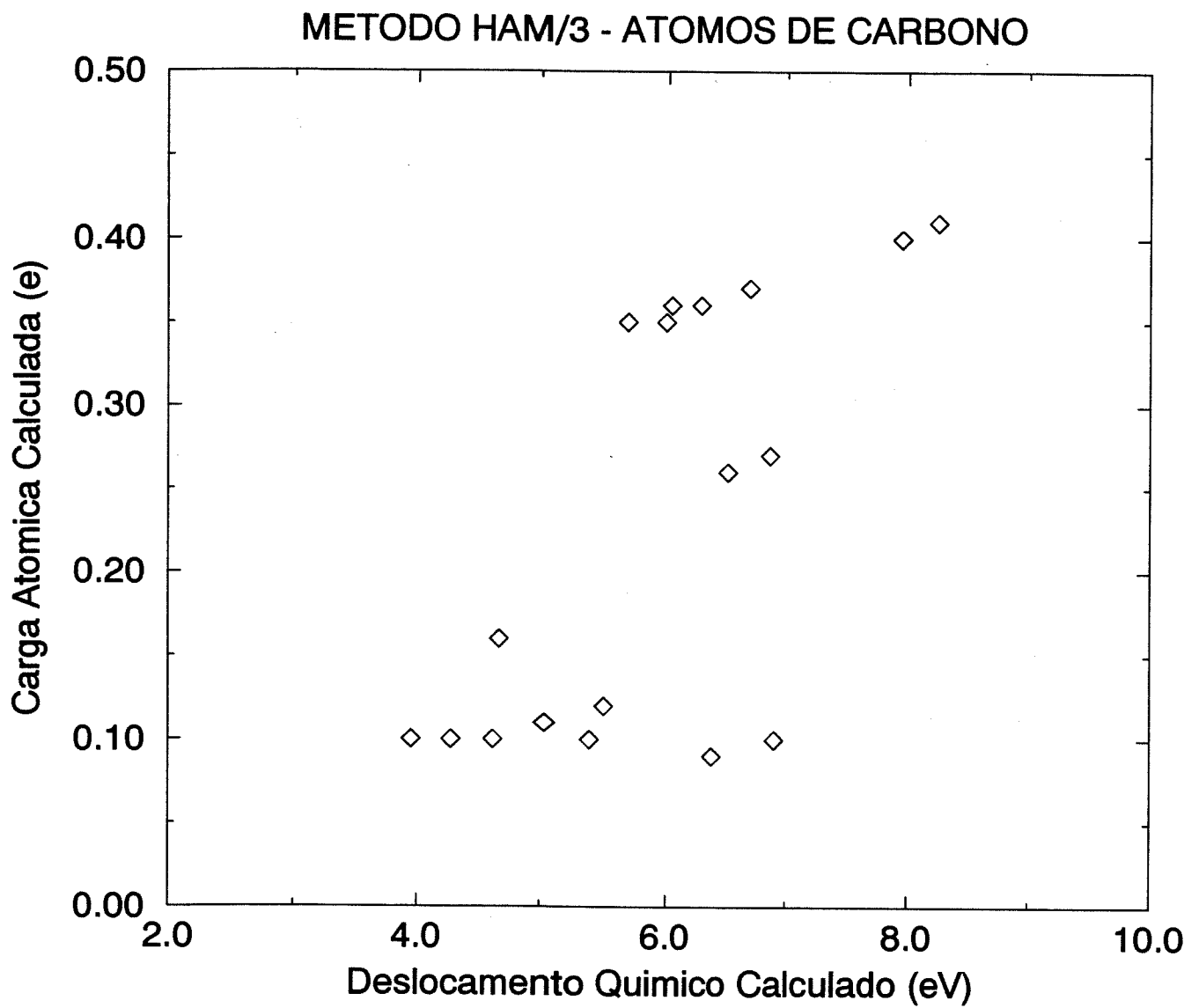


Figura 31. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método HAM/3 - átomos de carbono.

## AB INITIO 4-31G - ATOMOS DE CARBONO

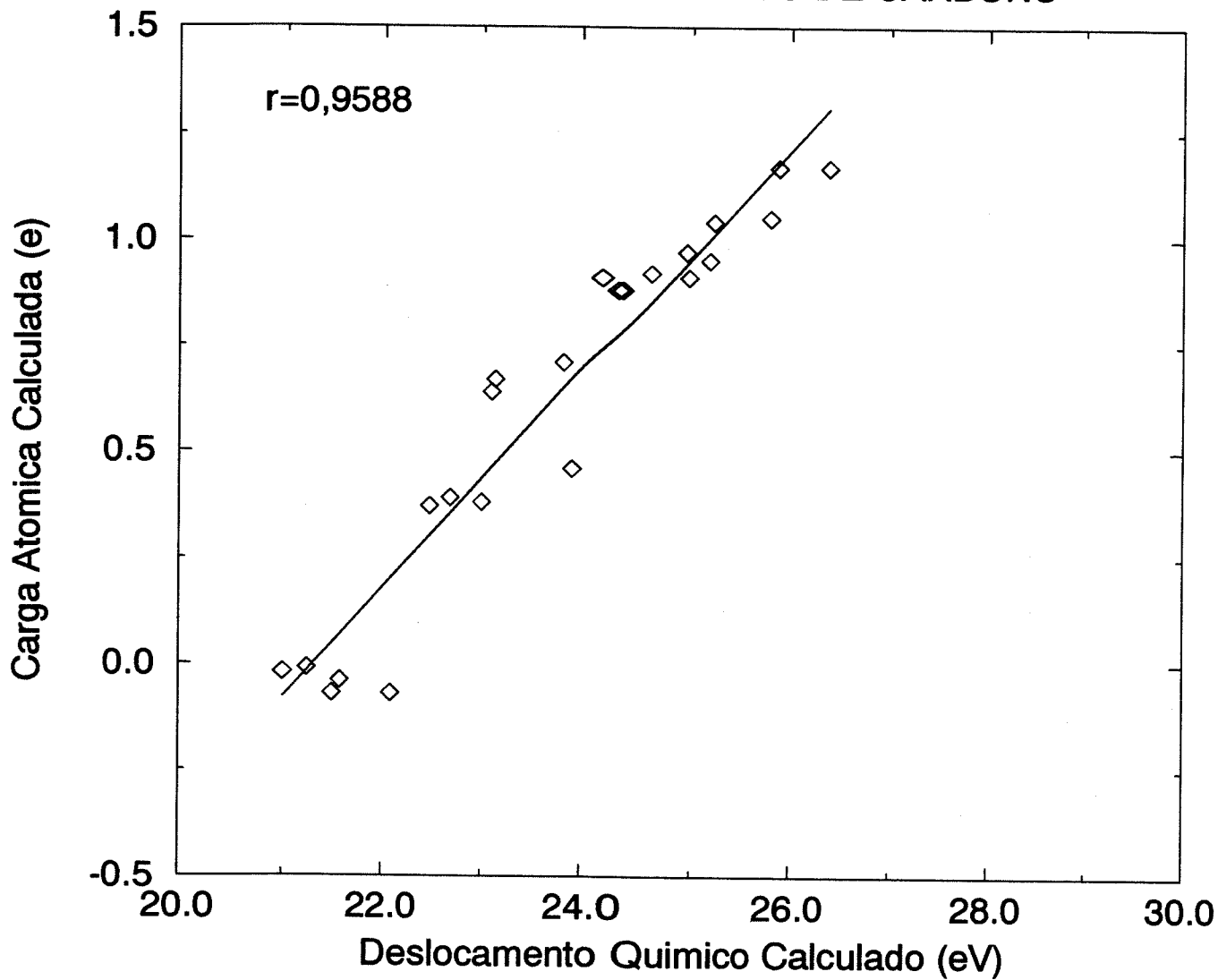


Figura 32. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Ab initio na base 4-31G - átomos de carbono.

## AB INITIO 6-31G - ATOMOS DE CARBONO

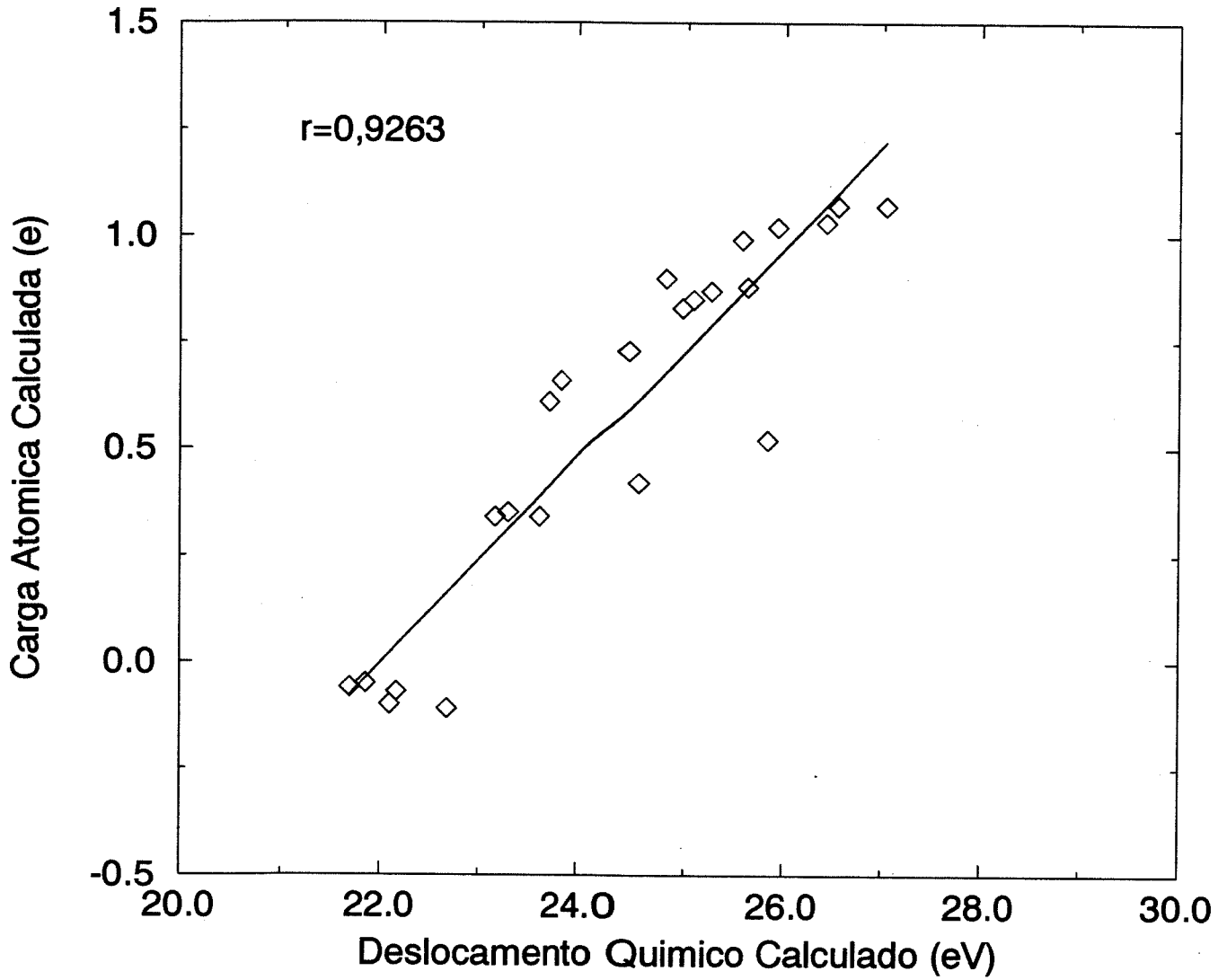


Figura 33. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Ab initio na base 6-31G - átomos de carbono.

## AB INITIO D95 - ATOMOS DE CARBONO

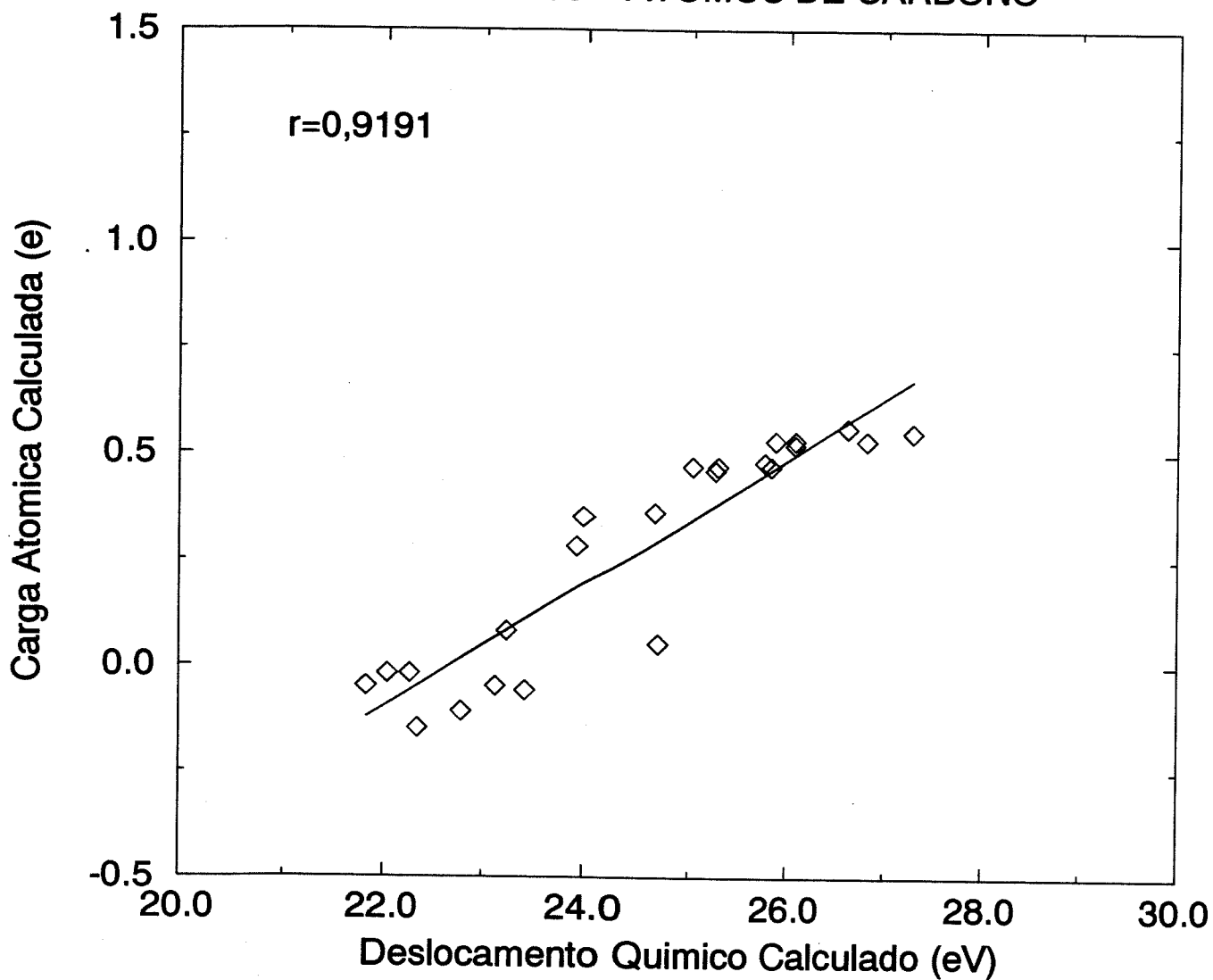


Figura 34. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Ab initio na base D95 - átomos de carbono.

## METODO HAM/3 - ATOMOS DE NITROGENIO

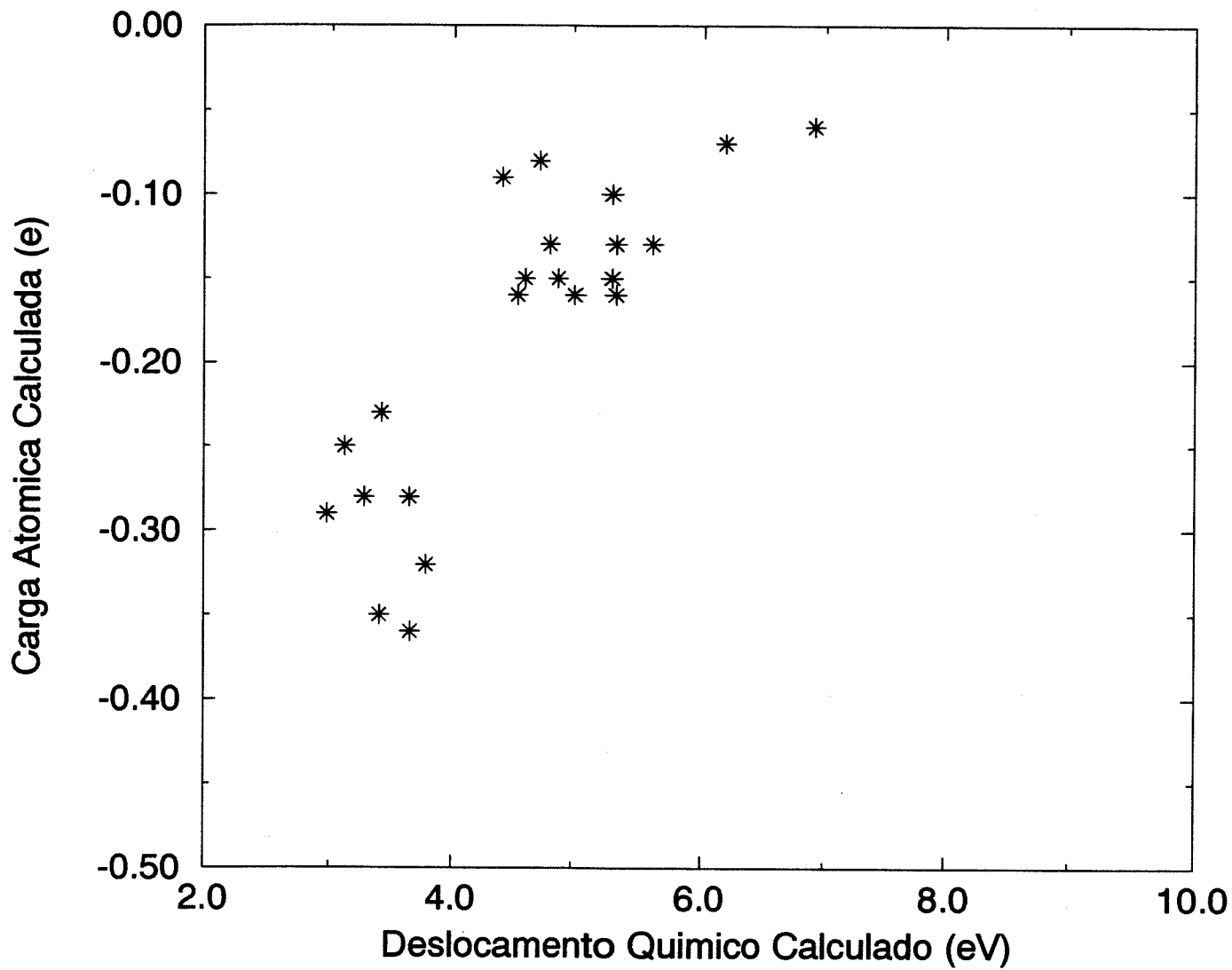


Figura 35. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método HAM/3 - átomos de nitrogênio.

## AB INITIO 4-31G - ATOMOS DE NITROGENIO

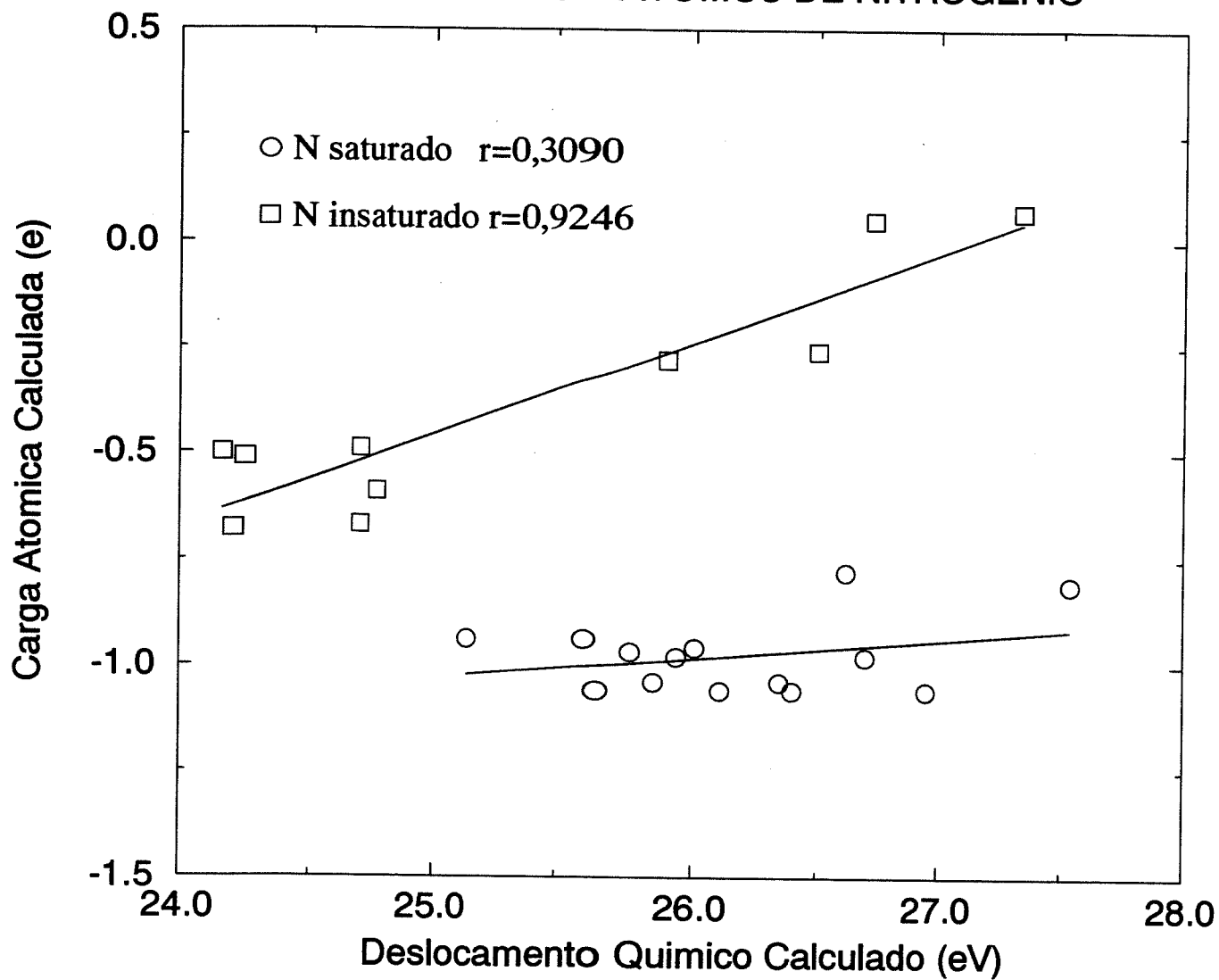


Figura 36. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método ab initio na base 4-31G - átomos de nitrogênio.

## AB INITIO 6-31G - ATOMOS DE NITROGENIO

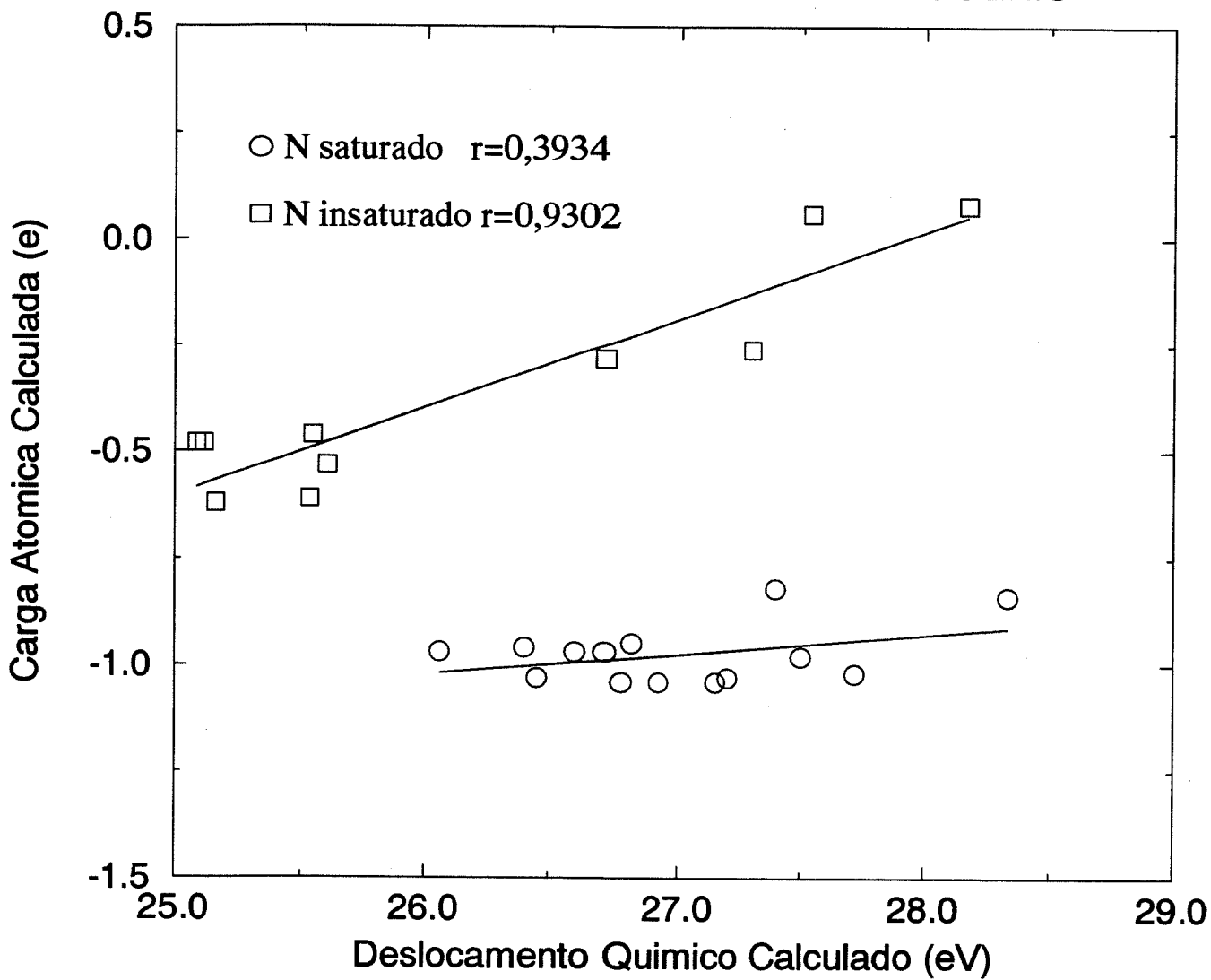


Figura 37. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método ab initio na base 6-31G - átomos de nitrogênio.

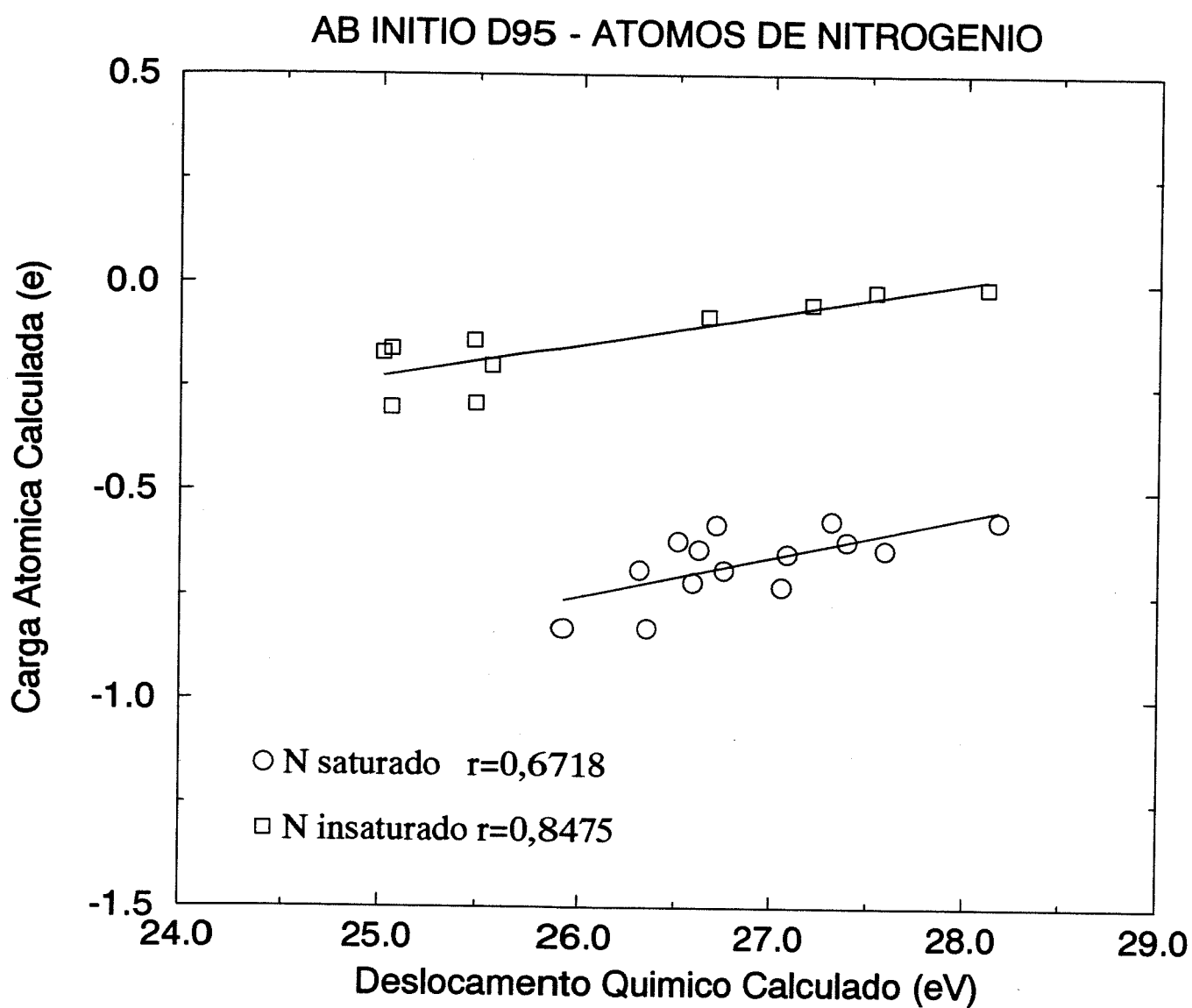


Figura 38. Deslocamentos químicos vs. cargas atômicas. Método ab initio na base D95 - átomos de nitrogênio.



## 3 PES

Seção 3.1 baseada em A.D. Baker e D. Betteridge, Photoelectron Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1972.

### 3.1 Introdução

A técnica PES (Photoelectron Spectroscopy), como já foi descrito, se ocupa com o estudo dos elétrons das camadas de valência das moléculas. Podem ser obtidas informações sobre ligações químicas e efeitos de substituintes sobre a energia destes elétrons. Mas mesmo que fosse tecnicamente possível não seria sempre praticável submeter cada composto examinado pela técnica PES a uma análise completa de orbitais moleculares, especialmente moléculas com o grau de complexidade das estudadas neste trabalho. Pois, ao contrário da técnica ESCA, onde a interpretação é relativamente simples, a técnica PES apresenta alguns fatores complicantes que podem fazer com que algumas bandas consistam de séries de picos ou sejam desdobradas em multipletes. Esta estrutura fina pode aparecer porque a energia transferida para a molécula pela radiação é usada para liberar um elétron e formar um íon. Este íon pode ser formado em diferentes níveis eletrônicos ( $E_{el}$ ), vibracionais ( $E_{vib}$ ) e rotacionais ( $E_{rot}$ ). Então, o fotoelétron removido de um orbital pode ter uma entre várias energias, dependendo do grau de excitação do íon formado. Em geral quanto maior o nível eletrônico do íon formado menor a energia do elétron ejetado (PI).

Sabendo que  $E_{el} \gg E_{vib} > E_{rot}$  a estrutura fina de uma banda de ionização do espectro de fotoelétrons será devida a diferentes valores de  $E_{vib}$  e  $E_{rot}$  dos íons formados.

Entre os fatores que podem influenciar a interpretação de um espectro de fotoelétrons estão:

- Acoplamento spin-órbita — Para a descrição deste fenômeno toma-se como exemplo um caso onde se remove um elétron de um orbital p totalmente preenchido de um átomo em uma molécula com número par de elétrons. A remoção deste elétron p gera um íon com número quântico orbital  $L = 1$  que possui um elétron desemparelhado com spin  $s = \pm \frac{1}{2}$ . Conseqüentemente o acoplamento pode ocorrer para gerar dois estados iônicos caracterizados pelos números quânticos  $J = \frac{1}{2}$  e  $J = \frac{3}{2}$ . Estes dois estados possuem diferentes energias e a banda no espectro PES correspondente a esta ionização aparece como um dublete com razão de intensidades 2:1.

A Fig. 39 mostra uma série de espectros de compostos de iodo onde se pode observar o efeito do acoplamento spin-órbita. Os dois picos na região entre 9eV e 10eV correspondem à ionização de um elétron do orbital 5p deste átomo.

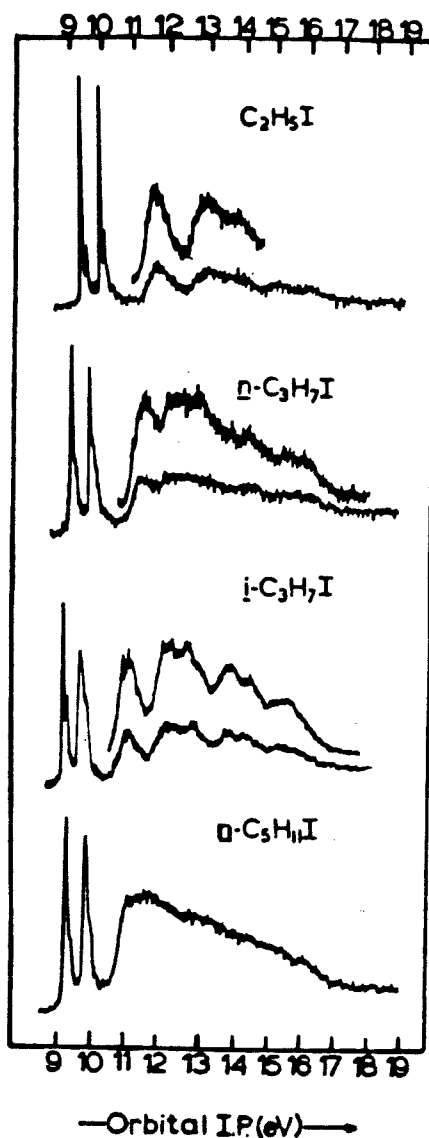


Figura 39. Espectro de fotoelétrons de alguns iodoalcanos. Os dois picos agudos na região 8,5eV-10eV correspondem, em cada caso, à ionização do orbital 5p do iodo. Há dois picos porque a remoção de um elétron deste orbital gera estados iônicos que diferem em seu momento angular total  $J$ . [18]

• Estrutura Vibracional — Como já foi mencionado anteriormente o íon pode ser formado em diferentes estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Com equipamentos e alta resolução esta estrutura pode ser observada em uma banda de ionização. A origem desta estrutura pode ser bem compreendida para o caso de uma molécula diatômica que possui uma curva de potencial

bem definida como mostrado na Fig. 40.

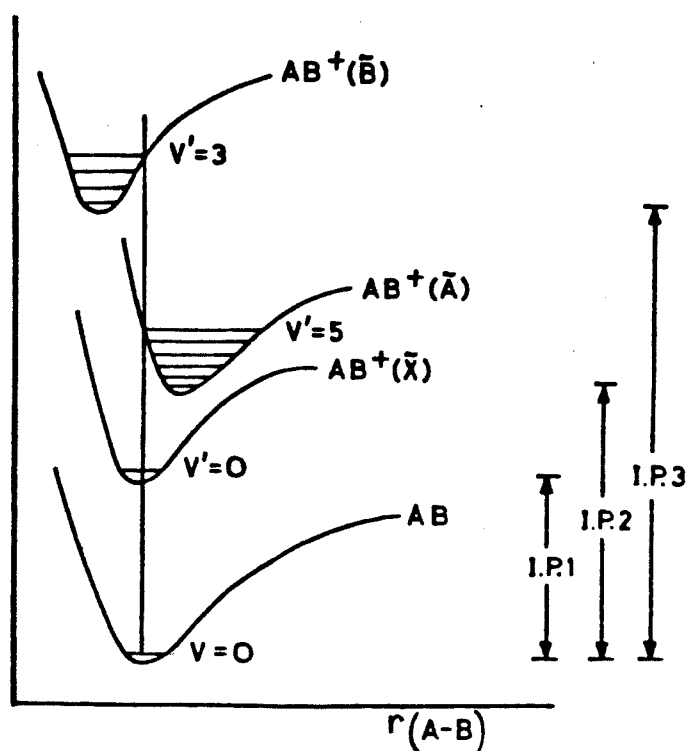


Figura 40. Curvas de energia potencial para o estado fundamental de uma molécula diatômica  $AB$ , e para os três estados eletrônicos do íon  $AB^+$  resultantes da remoção de um elétron de cada um dos três orbitais ocupados de mais alta energia de  $AB$ . [18]

A curva inferior representa o estado fundamental da molécula cuja distância de equilíbrio internuclear é  $r_e$  e para a qual o único estado vibracional populado é o fundamental  $v_0$ . As curvas superiores correspondem aos diferentes íons que podem ser formados à partir da molécula neutra.

Convencionalmente, o estado fundamental do íon—o estado que surge pela remoção de um elétron do orbital de mais alta energia da molécula neutra—é designado por  $\tilde{X}$ , e os outros estados eletrônicos mais energéticos são designados por  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$ , etc, que correspondem aos potenciais de ionização do 2º, 3º, 4º, etc, orbitais moleculares de mais alta energia da molécula neutra.

Estes íons têm níveis de energia vibracional caracterizados por  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ , etc. As distâncias de equilíbrio internuclear podem ser maiores, menores ou iguais aos da molécula neutra dependendo se o elétron ejetado é proveniente de um orbital ligante, anti-ligante ou não ligante, res-

pectivamente. Estes fatores também vão determinar quantos estados vibracionais do íon podem ser formados durante a ionização. De acordo com o princípio de Franck-Condon e a aproximação de Born-Oppenheimer o estado iônico mais provável de ser formado é aquele com a mais baixa energia possível e que apresenta a mesma simetria da molécula neutra (mesma separação internuclear no caso de uma molécula diatômica). Então para os íons  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$  e  $\tilde{B}$  da Fig. 40 estes estados vibracionais correspondem a  $v' = 0$ ,  $v' = 5$  e  $v' = 3$ , respectivamente. Outras transições são possíveis mas estas são muito menos prováveis de ocorrer e isto se reflete no espectro de fotoelétrons onde as alturas dos picos das séries vibracionais são proporcionais à probabilidade de transição. Isto está ilustrado na Fig. 41 onde as curvas de potencial de  $H_2$  e  $HCl$  são mostradas junto com seus espectros de fotoelétrons.

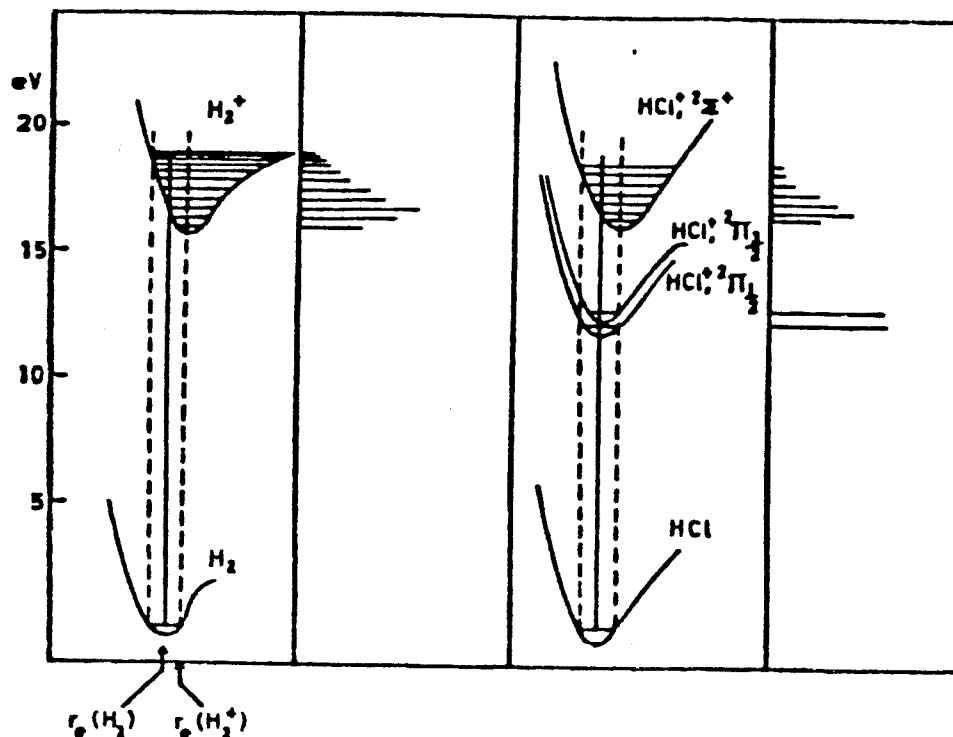


Figura 41. Espectro de fotoelétrons simplificado de  $H_2$  e  $HCl$  mostrando de forma esquemática as curvas de potencial e os diagramas de energia. [18]

• Dissociação — Em alguns casos pode haver uma grande probabilidade de ser produzido um íon em um nível acima do ponto de dissociação do contínuo. Se o íon também puder ser produzido em estados vibracionais estáveis, os espaçamentos entre estes níveis de energia vão diminuir rapidamente com a aproximação do contínuo. Isto pode ser notado observando-se os picos na banda de ionização. O espectro do  $H_2$  da Fig. 41 ilustra esta situação. Se todas as ionizações resultarem em dissociação, então as bandas correspondentes terão a aparência de rampas sem estrutura fina.

A pré-dissociação também pode ocorrer pelo cruzamento de curvas de potencial entre

estados iônicos estáveis e estados repulsivos. Tal cruzamento é distingüido no espectro pelo aparecimento de uma banda com estrutura fina contendo um final abrupto que geralmente corresponde ao aparecimento de um fragmento do íon, como é ilustrado na Fig. 42 com os espectros dos compostos HCN e SF<sub>6</sub>.

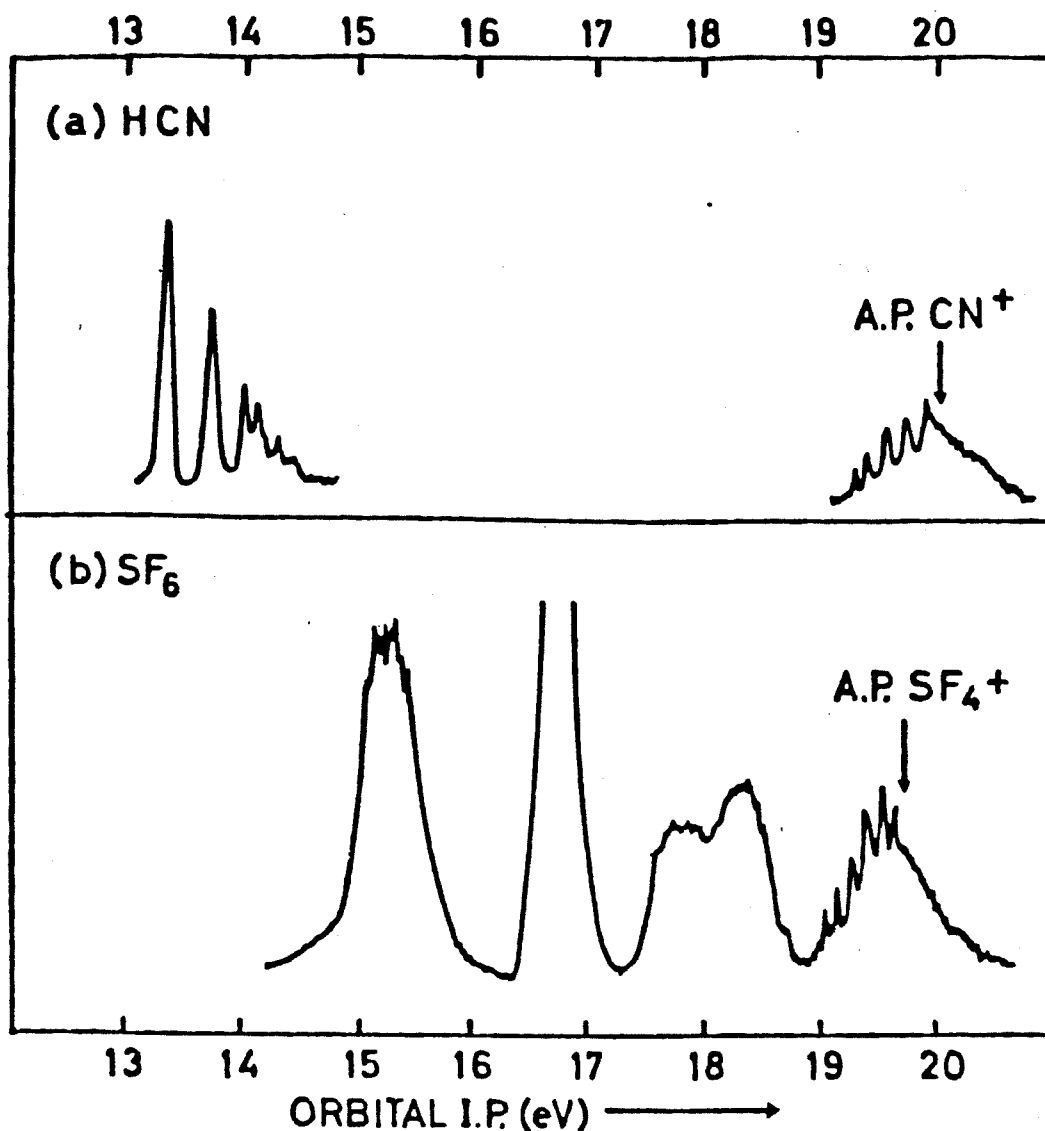


Figura 42. Espectro de fotoelétrons de HCN e SF<sub>6</sub>, mostrando o surgimento de fragmentos do íon molecular.[18]

• Efeito Jahn-Teller — Todas as excitações permitidas pelo momento de dipolo elétrico de um orbital em um conjunto de orbitais degenerados de uma molécula não linear geram dois ou mais estados excitados de diferentes simetrias ao invés de múltiplos estados degenerados com a mesma simetria da molécula neutra. As origens deste efeito são complexas, onde há fatores estáticos e dinâmicos operando. Os fatores estáticos podem ser visualizados de uma maneira simples—se se assume que elétrons em níveis degenerados estão localizados em ligações equivalentes, a remoção de um elétron vai levar a um alongamento de uma das ligações com mudança da simetria da molécula e perda da degenerescência. O fator dinâmico é conectado com mudanças no momento angular que ocorrem durante a ionização. As relações entre estes efeitos não é totalmente compreendida, mas a consequência prática é que nos espectros de fotoelétrons observa-se uma banda com mais de um valor máximo (correspondendo a estados iônicos de diferentes simetrias) ao invés de uma banda suave com um único máximo. O espectro do metano é mostrado na Fig. 43 como exemplo deste efeito.

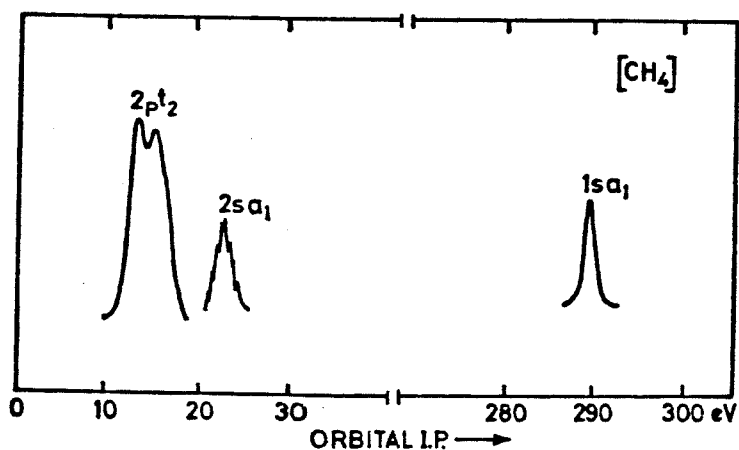


Figura 43. Espectro PES da molécula  $\text{CH}_4$  incluindo também a banda ESCA dos elétrons 1s do carbono.[18]

Neste espectro aparecem três bandas com os rótulos  $1s_{a_1}$ ,  $2s_{a_1}$  e  $2p_{t_2}$ . A primeira banda em  $\approx 290\text{eV}$  ( $1s_{a_1}$ ) é relativa ao orbital de mais baixa energia desta molécula o qual é predominantemente de características C1s. Os orbitais C2s e H1s podem-se combinar para formar um orbital de simetria  $\psi_{C2s}\psi_{H1s}$ , enquanto C2p e H1s se combinam para formar três orbitais de simetria  $\psi_{C2p}\psi_{H1s}$ . Há dez elétrons na molécula para serem acomodados, dois estão no orbital  $1s_{a_1}$ , de forma que o orbital  $\psi_{C2s}\psi_{H1s}$  e os três orbitais  $\psi_{C2p}\psi_{H1s}$  devem estar totalmente preenchidos.

Surgem bandas em 13eV e 23eV no espectro de fotoelétrons desta molécula. A banda em 13eV é desdobrada pelo efeito de Jahn-Teller porque esta representa a ionização de um dos orbitais degenerados. A banda deveria aparecer como um tripleto, mas neste caso não está resolvida.

Na interpretação de um espectro de fotoelétrons é essencial que seja possível associar certos padrões espectrais às características moleculares, da mesma forma que químicos orgânicos tratam os espectros de infravermelho e RMN. As tentativas de interpretação se consistem em atribuir bandas no espectro de uma molécula a seus orbitais moleculares e tentar explicar as diferenças nos potenciais de ionização para o mesmo orbital (ou correspondente) em compostos semelhantes. Para isso geralmente assume-se que:

- Variações nas energias dos orbitais moleculares podem ser correlacionadas a mudanças no padrão de substituição da molécula;

- Os orbitais moleculares podem ser tratados como sendo localizados sobre um átomo (orbital não ligante), ou entre um pequeno número de átomos, como um orbital  $\pi$ .

Pode-se observar o efeito da mudança do padrão de substituição no espectro. O substituinte pode mudar a polaridade ou a distribuição de cargas da molécula como resultado de efeitos indutivos e de eletronegatividade. Então, os elétrons do orbital em estudo poderão estar mais presos e ter um potencial de ionização maior, ou vice-versa.

A eletronegatividade, que é uma medida da atração que um átomo tem por um elétron, é o conceito mais empregado na interpretação dos espectros de fotoelétrons. Pode-se comparar séries em que um átomo ou grupo de átomos é substituído por outros de diferentes eletronegatividades. A troca de um átomo por outro de maior eletronegatividade resultará em um aumento do potencial de ionização dos orbitais adjacentes ao substituinte, pois os elétrons estarão mais atraídos pelo elemento mais eletronegativo. Quando o substituinte for menos eletronegativo espera-se o oposto, ou seja, que o potencial de ionização diminua.

Outros orbitais poderão ser afetados, dependendo de suas posições na molécula e da eletronegatividade do substituinte.

### 3.2 Resultados e Discussão

Cálculos de PES foram realizados para as moléculas guanina, xantina e hipoxantina utilizando-se o método semi-empírico HAM/3 e métodos *ab initio* com os conjuntos de base 4-31G, 6-31G e D95 e aplicação do teorema de Koopmans.

Foram usadas estas moléculas por possuírem dados experimentais de PES disponíveis em literatura[3]. O procedimento de cálculo do HAM/3 é descrito sumariamente no apêndice B.

As Tabs. 21 a 23 mostram os resultados dos cálculos e também os valores experimentais de algumas bandas dos espectros de PES destas moléculas. Estes valores experimentais podem não corresponder a ionização de um único orbital da molécula, pois as bandas são relativamente largas devido à baixa resolução dos espectros.

Os espectros PES são mostrados nas Figs. 44 a 46 onde estão indicadas, na parte inferior, as atribuições feitas por Dougherty[3] e, na parte superior, as atribuições propostas neste trabalho com base nos cálculos HAM/3.

As atribuições de Dougherty para a molécula guanina se basearam em cálculos semi-empíricos CNDO/2, e para xantina e hipoxantina, em cálculos com o método de Hückel extraídos do trabalho de Pullman [42], e apresentam algumas diferenças em relação às atribuições aqui feitas com base nos cálculos HAM/3, como pode ser observado.

No espectros da guanina e xantina Dougherty assinala quatro bandas, e no espectro da xantina cinco bandas, e cada potencial de ionização ele denota por  $I(n)$ , onde  $n$  representa o  $n$ -ésimo grupo de elétrons ejetados.



Tabela 21: Potenciais de ionização da guanina, valores experimentais e calculados.

Guanina				
exp <sup>a</sup>	HAM/3	4-31G	6-31G	D95
8,30	8,16	8,24	8,28	8,47
9,90	9,04	11,09	11,11	11,30
	9,55	11,45	11,49	11,64
10,45	9,79	11,69	11,72	11,91
	9,98	11,83	11,88	12,04
	10,39	12,23	12,25	12,41
11,15	10,59	13,13	13,17	13,26
	12,30	14,95	14,98	15,18
	12,99	16,35	16,41	16,55
	13,09	16,39	16,41	16,62
	13,80	16,65	16,69	16,83
	14,11	17,36	17,41	17,58
	14,66	18,02	18,04	18,26
	14,84	18,51	18,55	18,73

*a* – Ref.[3]

Tabela 22: Potenciais de ionização da xantina, valores experimentais e calculados.

Xantina				
exp <sup>a</sup>	HAM/3	4-31G	6-31G	D95
8,85	8,93	9,28	9,32	9,50
10,10	9,55	11,64	11,67	11,83
	9,97	12,04	12,09	12,26
10,40	10,04	12,09	12,11	12,28
	10,43	12,58	12,62	12,69
10,90	10,72	13,25	13,29	13,45
11,50	11,56	13,71	13,74	13,93
	13,18	15,87	15,91	16,12
	13,50	16,81	16,86	16,98
	13,90	17,30	17,35	17,47
	14,11	17,33	17,36	17,57
	14,44	17,60	17,64	17,75

<sup>a</sup> - Ref.[3]

Tabela 23: Potenciais de ionização da hipoxantina, valores experimentais e calculados.

Hipoxantina				
exp <sup>a</sup>	HAM/3	4-31G	6-31G	D95
8,87	8,73	8,86	8,90	9,10
	9,37	11,40	11,43	11,62
10,30	9,90	11,67	11,71	11,85
	10,35	11,89	11,92	12,10
11,15	10,56	11,92	11,97	12,13
11,40	10,90	13,33	13,37	13,46
	12,26	14,49	14,53	14,72
	13,35	16,46	16,48	16,70
	13,38	16,67	16,73	16,85
	14,05	17,03	17,07	17,22

*a* – Ref.[3]

À primeira banda de cada um dos espectros são atribuídos os orbitais moleculares de mais baixa energia de ionização das respectivas moléculas, que correspondem ao HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e são orbitais de simetria  $\pi$  nos três casos. As atribuições via método HAM/3 são concordantes com estes dados.

A segunda banda do espectro† da guanina, entre 9,5eV e 11,5eV, apresenta três máximos relativos aos quais Dougherty atribui os potenciais de ionização de orbitais moleculares  $n$ ,  $n$  e  $\pi$ , em ordem crescente de energias de ionização. Com os resultados do HAM/3 atribui-se um potencial de ionização ao primeiro pico desta banda, três potenciais para o segundo pico e dois para o terceiro. Estes seis potenciais de ionização estão associados a orbitais  $n$ ,  $n$ ,  $n$ ,  $n$ ,  $\pi$  e  $n$ .

A segunda banda do espectro da xantina, entre 10eV e 12eV, apresenta quatro máximos relativos, são porém menos evidentes que no espectro da guanina. Dougherty associa a eles potenciais de ionização mas não faz atribuições. Com o HAM/3 associa-se a esta banda cinco potenciais de ionização correspondendo a orbitais  $n$ ,  $n$ ,  $n$ ,  $n$  e  $\pi$ .

E o espectro† da hipoxantina praticamente mostra duas bandas entre 10eV e 12eV onde são assinalados, por Dougherty, três potenciais de ionização, mas nenhuma atribuição foi feita. Com o HAM/3 são associados cinco potenciais de ionização correspondendo a orbitais  $n$ ,  $n$ ,  $\pi$ ,  $\pi$  e  $n$ .

As demais atribuições nas regiões acima de 12eV são feitas com base nos cálculos do método HAM/3 e podem ser observadas nos espectros das Figs. 44 a 46. Na guanina (Fig. 44) supõem-se a existência de três bandas centradas em 13eV, 15eV e 18eV, aproximadamente. E a estas bandas foram atribuídos alguns potenciais de ionização correspondendo a orbitais moleculares  $\pi$  e  $\sigma$ .

No espectro da xantina (Fig. 45) a atribuição é mais complicada. Próximo a 12eV há uma banda à qual se atribui apenas um potencial de ionização. Há uma banda larga entre 15eV e 19eV com alguns picos se destacando e aos quais são atribuídos um ou dois potenciais de ionização cada. E há uma outra banda entre 12,5eV e 13,5eV, onde são atribuídos dois potenciais de ionização.

No espectro da hipoxantina (Fig. 46) há uma banda em 12,5eV aproximadamente que corresponde a um único potencial de ionização, uma banda larga entre 13,5eV e 15,5eV que não apresenta nenhum pico se destacando e à qual são atribuídos seis potenciais de ionização. Há também um pico próximo a 16eV ao qual se atribui apenas um potencial de ionização e um patamar no espectro entre 17eV e 20eV com duas bandas de baixa intensidade às quais são atribuídos quatro potenciais de ionização.

Esta é apenas uma tentativa de atribuição destes espectros e podem haver outras propostas.

---

† Os picos agudos presentes nestes dois espectros são referentes à calibração.

## HAM/3 (eV)

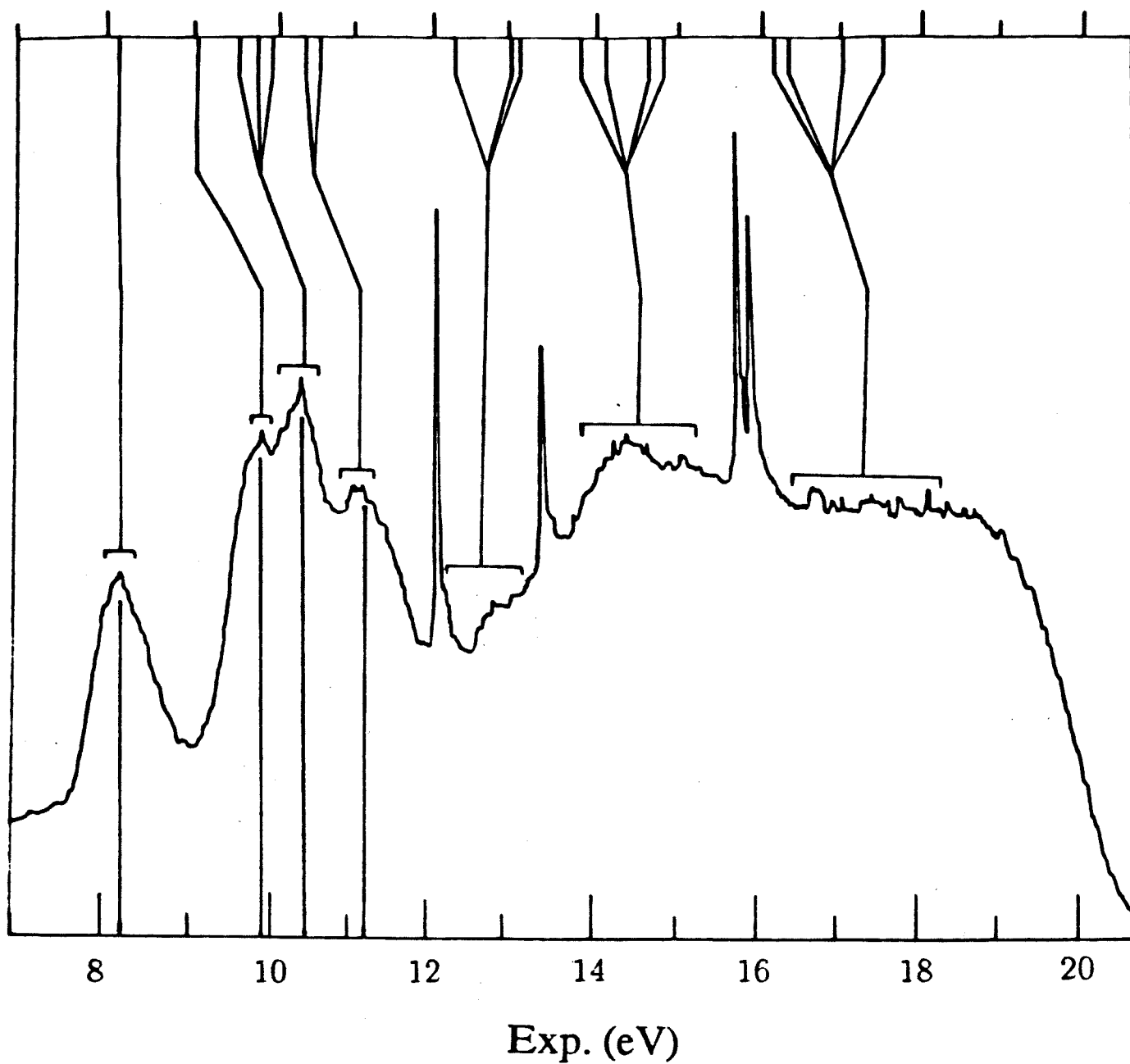


Figura 44. Espectro de fotoelétrons da molécula guanina obtido por Dougherty[3] mostrando as atribuições feitas por ele e as atribuições feitas com base nos cálculos do método HAM/3.

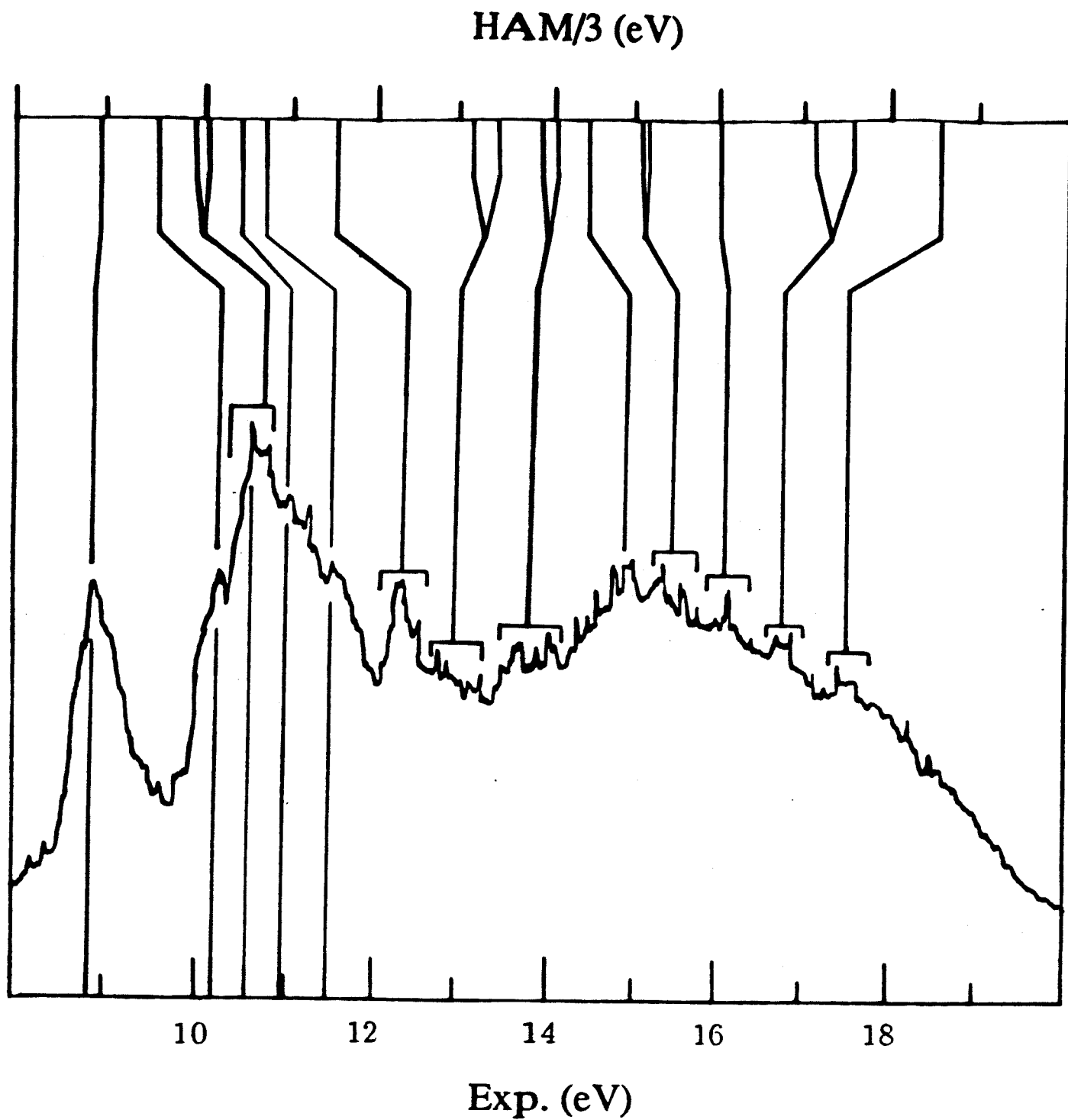


Figura 45. Espectro de fotoelétrons da molécula xantina obtido por Dougherty[3] mostrando as atribuições feitas por ele e as atribuições feitas com base nos cálculos do método HAM/3.

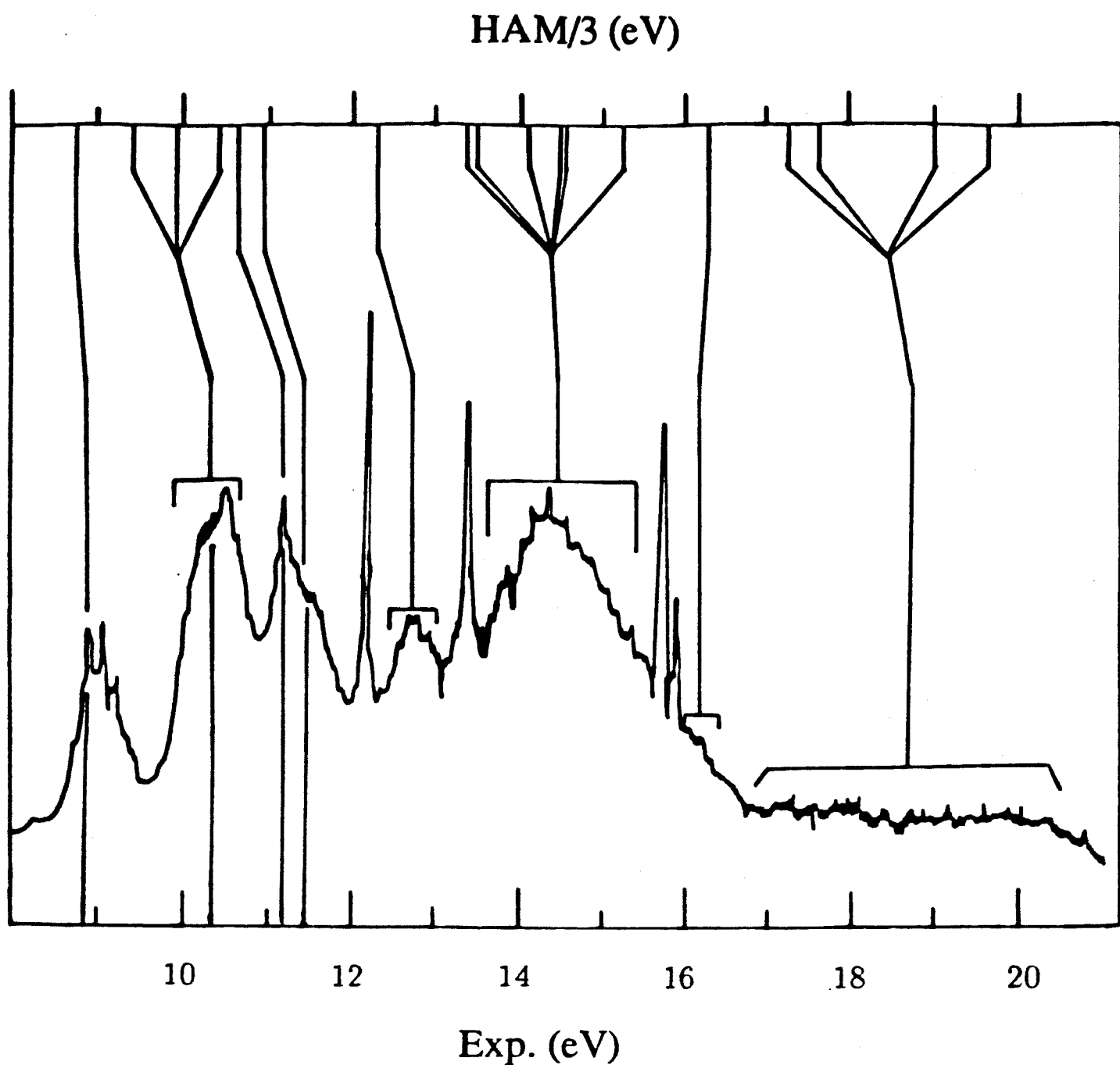


Figura 46. Espectro de fotoelétrons da molécula hipoxantina obtido por Dougherty[3] mostrando as atribuições feitas por ele e as atribuições feitas com base nos cálculos do método HAM/3.

Alguns diagramas de energias de ionização dos orbitais moleculares são elaborados para mostrar a relação entre cálculos realizados pelos métodos HAM/3 e ab initio e resultados experimentais.

Estes diagramas estão nas Figs. 47 a 49, as simetrias dos orbitais ( $\pi$ ,  $\sigma$  ou  $n$ ) são fornecidas pelos autovetores gerados pelo HAM/3, outros métodos de cálculo podem gerar diferentes autovetores e levar a diferentes interpretações.

Por meio dos diagramas de energias pode-se ver que o primeiro potencial de ionização é bem estimado pelos métodos HAM/3 e ab initio.

À partir do segundo potencial de ionização observa-se que o HAM/3 subestima os valores experimentais produzindo orbitais com menor energia de ionização. Quanto aos métodos ab initio observa-se o inverso, há uma grande superestimação das energias de ionização em relação ao experimento.

E em todos os casos observa-se que a base D95 produz maior energia de ionização que a base 6-31G que por sua vez produz energia maior que a base 4-31G.



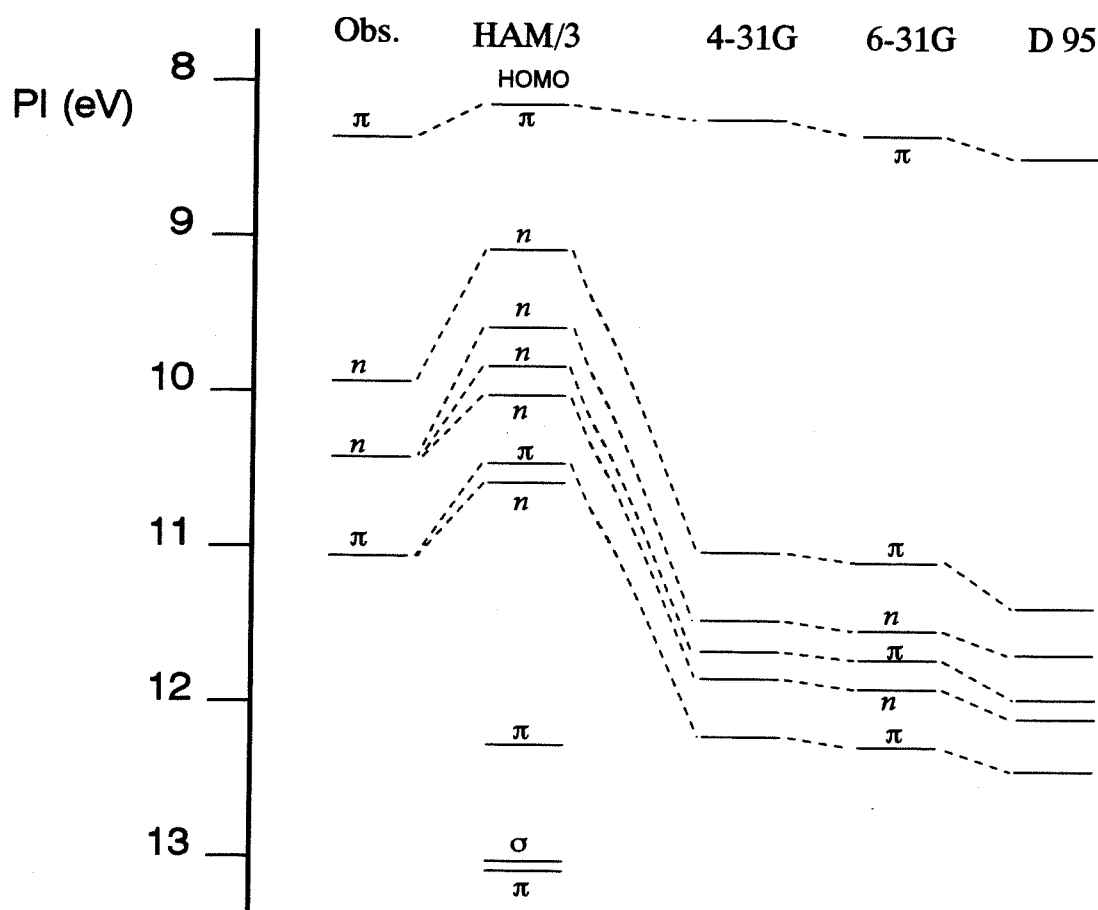


Figura 47. Diagrama de orbitais moleculares para a guanina mostrando a relação entre os cálculos HAM/3, ab initio e as energias de ionização experimentais.

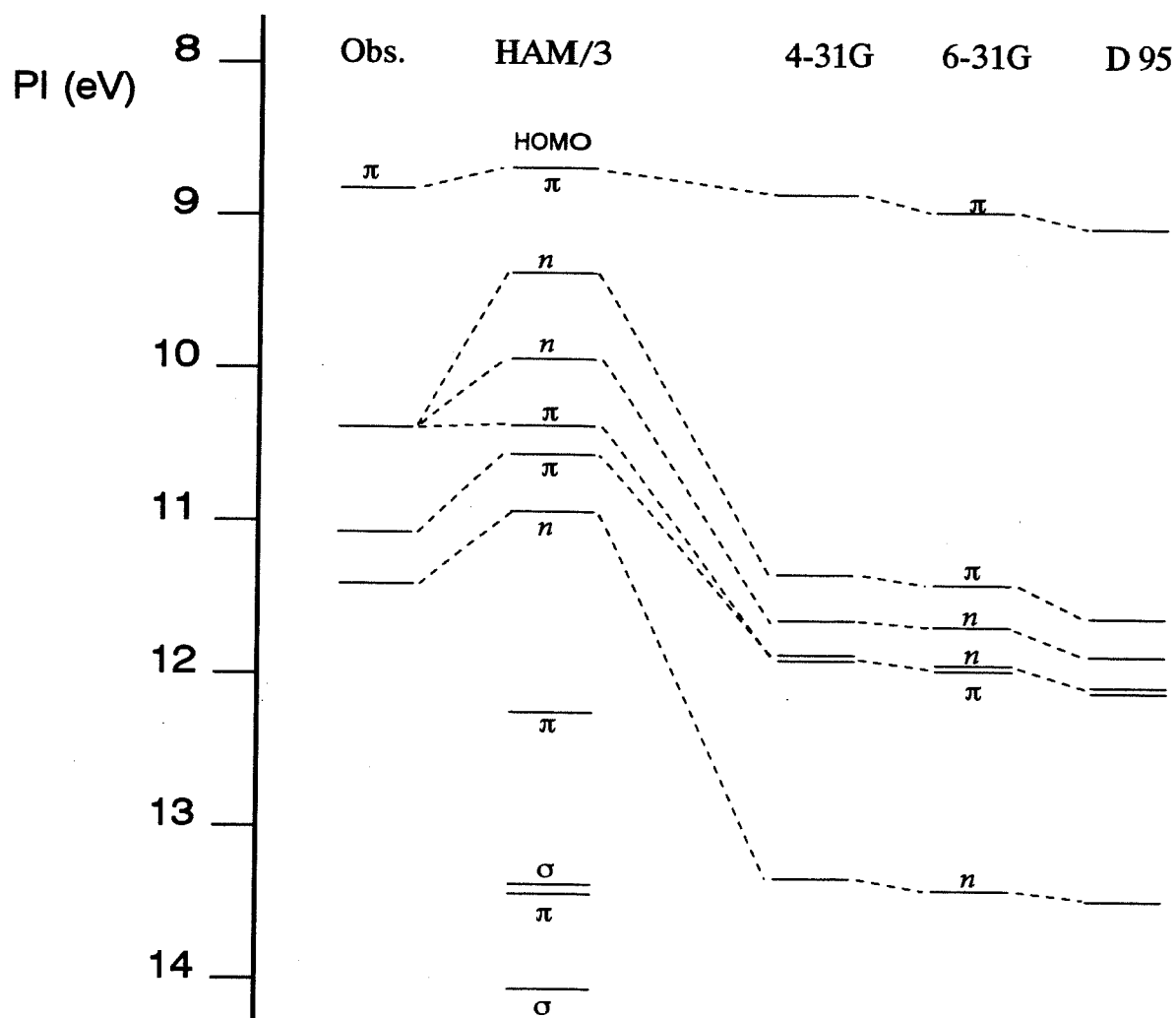


Figura 48. Diagrama de orbitais moleculares para a hipoxantina mostrando a relação entre os cálculos HAM/3, ab initio e as energias de ionização experimentais.

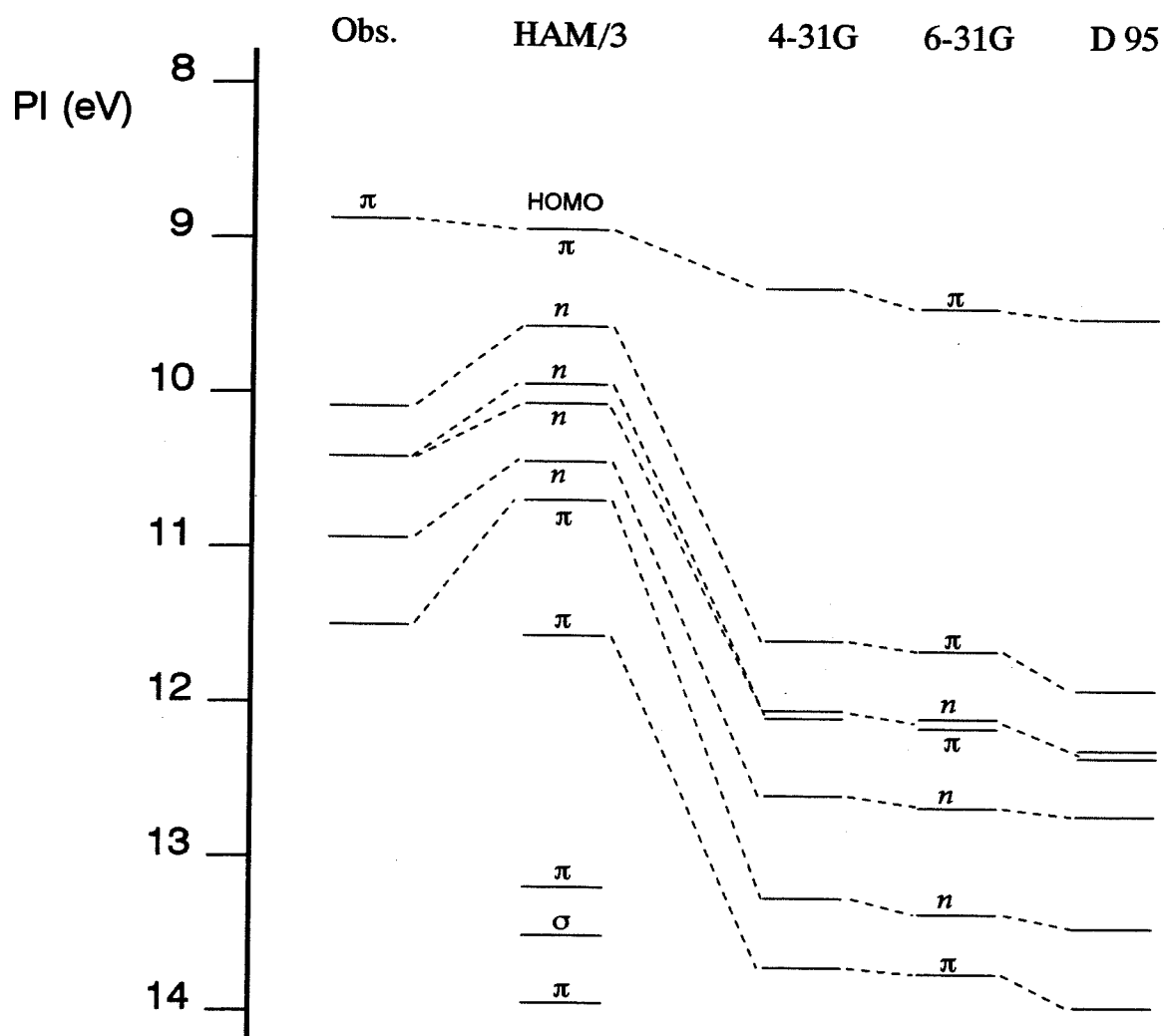


Figura 49. Diagrama de orbitais moleculares para a xantina mostrando a relação entre os cálculos HAM/3, ab initio e as energias de ionização experimentais.

Na Fig. 50, está um diagrama de correlação entre os orbitais das três moléculas. Na coluna esquerda estão os cálculos HAM/3 e na direita os resultados experimentais.

A relação entre um orbital de uma determinada molécula com outro orbital de uma molécula semelhante pode ser feita com base na representação esquemática destes orbitais moleculares. Na Fig. 51 estão algumas representações destes orbitais que foram feitas com base nos coeficientes dos autovetores gerados pelo método HAM/3. Neste esquema são colocados lado a lado as representações dos orbitais de cada molécula em ordem crescente de energia de ionização. Os três primeiros são correspondentes ao HOMO e são de simetria  $\pi$ —um orbital  $\pi$  entre C4 e C5. Na próxima linha estão os orbitais correspondentes ao sHOMO (second-Highest Occupied Molecular Orbital) e assim por diante.

Quando têm-se moléculas semelhantes espera-se encontrar alguns orbitais equivalentes. No caso destas três moléculas a única diferença estrutural está na posição 2 (Cap. 1—Fig. 1.). A guanina possui um grupo  $\text{NH}_2$ , a hipoxantina um átomo de hidrogênio e a xantina uma carbonila ( $\text{C} = \text{O}$ ).

Abaixo são mostradas algumas equivalências encontradas.

Guanina	Hipoxantina	Xantina
28	25	28
27	24	
26	23	24
22	20	
20	18	20

Entretanto estes resultados são baseados na Fig. 51 que foi elaborada manualmente. Eventualmente algumas correlações podem estar equivocadas.

Uma nova comparação é feita adiante onde são usadas representações mais precisas dos orbitais moleculares obtidas com auxílio de um programa desenvolvido para este fim.

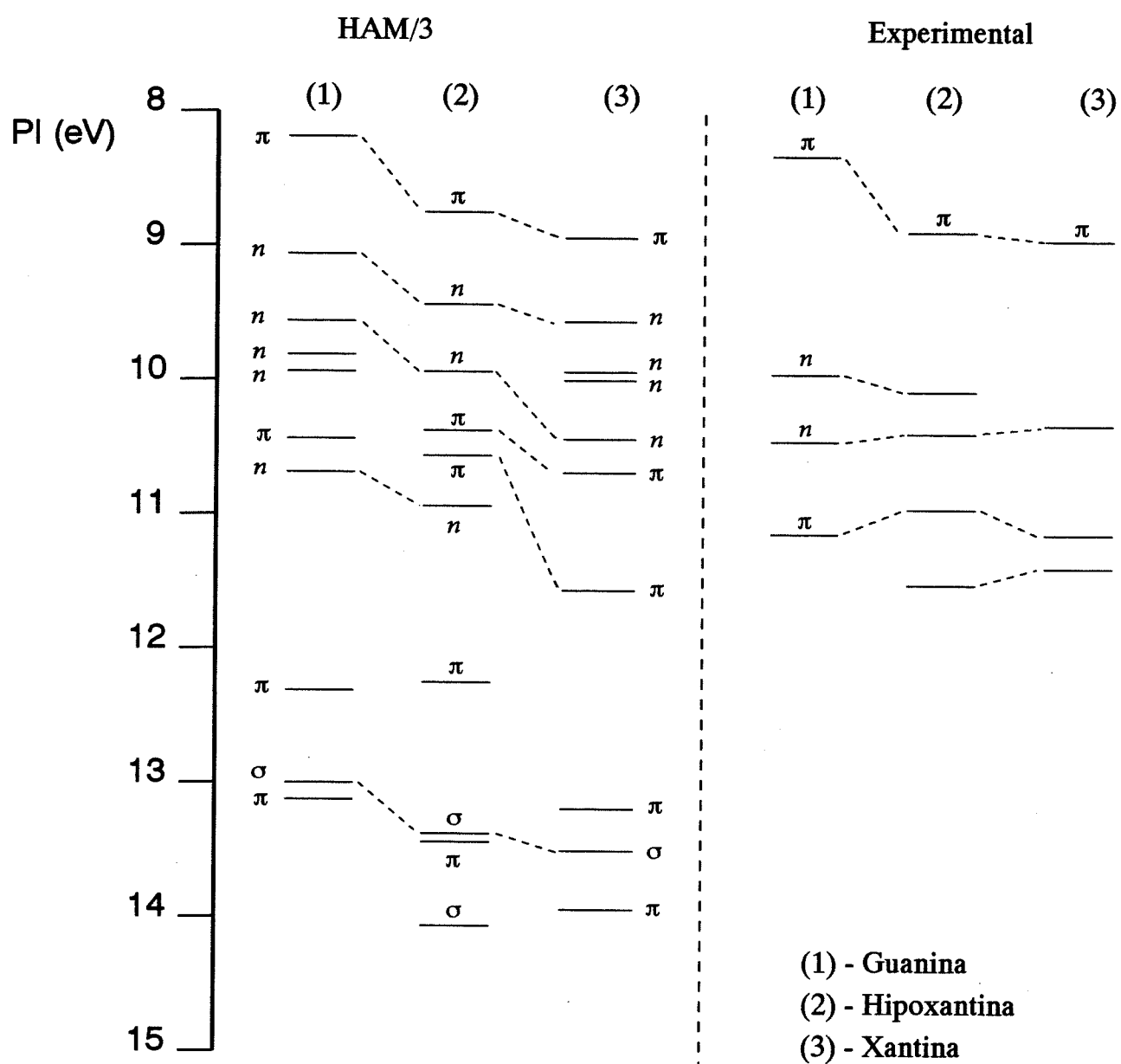


Figura 50. Diagrama de correlação entre os orbitais das três moléculas. Na coluna esquerda estão os cálculos HAM/3 e na direita os resultados experimentais.

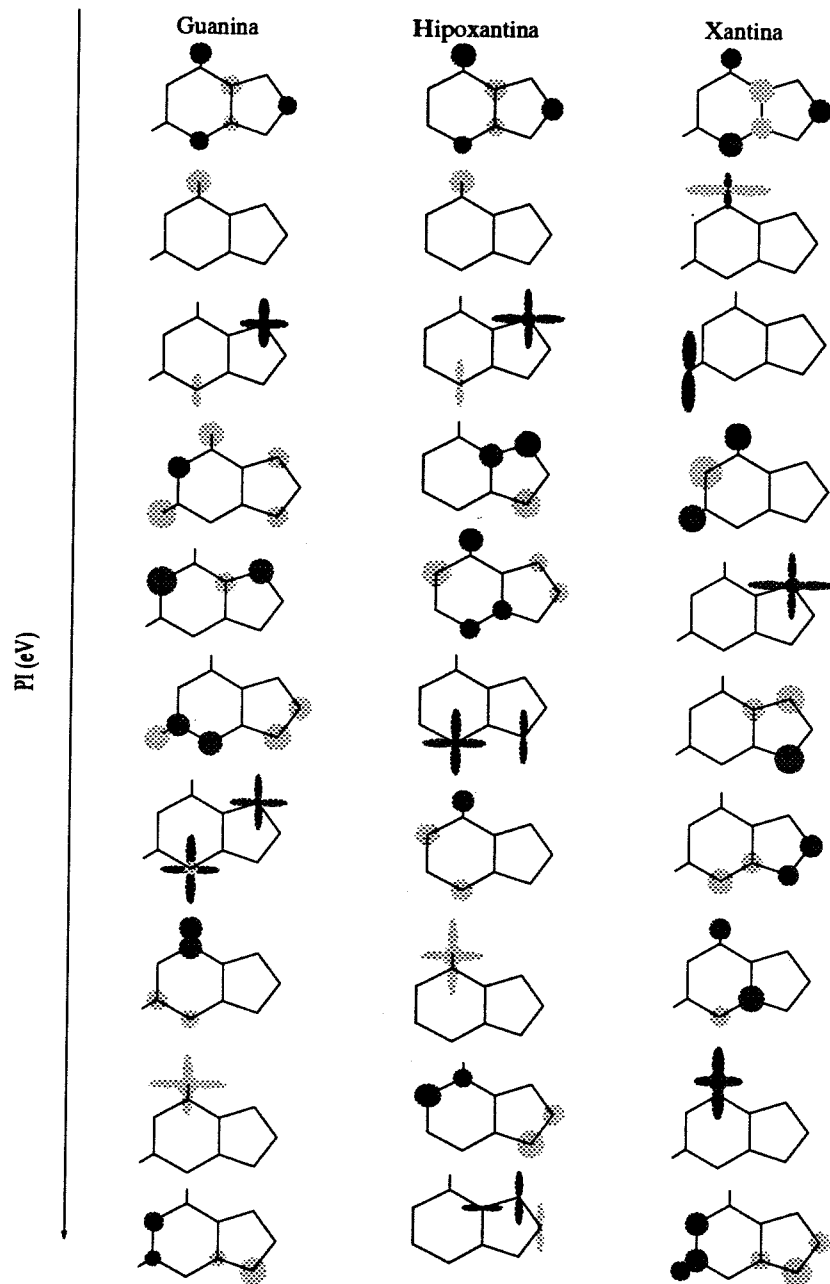


Figura 51. Representação esquemática dos orbitais moleculares da guanina, xantina e hipoxantina com base nos autovetores gerados pelos cálculos com o método HAM/3.

Nas figuras seguintes (52 a 55) são mostrados os desenhos dos 10 primeiros orbitais moleculares da guanina (primeira coluna), hipoxantina (segunda coluna) e xantina (terceira coluna). Nas Figs. 52 e 53 estão os orbitais correspondentes à função de onda do método semi-empírico AM1, e nas Figs. 54 e 55 estão os orbitais correspondentes à função de onda ab initio na base 6-31G.

Estes desenhos são obtidos pela aplicação dos programas contidos no pacote PSI/88 que foi desenvolvido por W.L. Jorgensen e D.L. Severance, Universidade de Yale (EUA), com a finalidade de representar graficamente os orbitais moleculares gerados em cálculos semi-empíricos e ab initio nas bases STO-3G, 3-21++G(\*) e 6-31++G(d,p) para elementos entre H e Ar.

Desta forma se obtém uma representação mais precisa dos orbitais, pois este pacote emprega todo o autovetor correspondente ao orbital, enquanto que os desenhos da Fig. 51 são feitos manualmente considerando apenas os maiores coeficientes do autovetor gerado pelo método HAM/3.

Dois tipos de comparação foram feitas entre os cálculos ab initio e semi-empíricos:

- Primeiro procurou-se orbitais semelhantes entre as três moléculas utilizando-se separadamente os desenhos referentes aos cálculos AM1 (Figs. 52 e 53) e ab initio (Figs. 54 e 55). Montou-se um pequeno esquema onde são mostradas as equivalências encontradas:

AM1			ab initio		
Guanina	Hipoxantina	Xantina	Guanina	Hipoxantina	Xantina
28	25	28	39	35	39
27	24	25	38	34	36
26	23	24	37	33	35
25	-	27	36	-	38
24	22	26	35	31	37
23	-	22	34	-	33
22	20	-	33	30	-
21	19	21	32	29	32
20	18	-	31	-	-
19	-	-	30	27	31

Neste esquema os orbitais ocupados de menor potencial de ionização (HOMO) são os de número 28 na guanina e xantina e 25 na hipoxantina, nos cálculos AM1. Nos cálculos ab initio, estes correspondem aos números 39 na guanina e xantina e 35 na hipoxantina.

- A segunda comparação é feita entre os dois métodos onde são utilizados orbitais semi-empíricos e ab initio 6-31G de cada molécula. Observa-se grande semelhança entre os métodos. Apenas algumas diferenças nas simetrias e ordens de energia são observadas. Na guanina observa-se grande semelhança entre os cinco primeiros orbitais nas Figs. 52 e 54 e também nos três primeiros nas Figs. 53 e 55, apenas os dois últimos nestas figuras apresentam diferenças. Na hipoxantina observa-se inversão nas energias entre o quarto e quinto orbital molecular (Figs. 52 e 54) e diferenças entre os três últimos orbitais nas Figs. 53 e 55. Na molécula xantina apenas o

quarto orbital da Fig. 55 apresenta diferença entre AM1 e ab initio 6-31G.

Não foi possível fazer os desenhos dos orbitais moleculares destas moléculas com a função de onda do método HAM/3, via pacote PSI/88, porque este método não possui uma rotina que construa um arquivo com os dados necessários para o uso do pacote.

Entretanto, a grande similaridade observada entre os orbitais AM1 e ab initio indica que estas representações dos orbitais devem-se assemelhar às do HAM/3. Por exemplo, na Fig. 51 os orbitais HOMO de cada molécula são parecidos com os orbitais correspondentes das Figs. 52 e 54. Espera-se situação semelhante para os demais orbitais.

A seguir são mostrados os orbitais moleculares obtidos com o pacote PSI/88 e as funções de onda AM1 e ab initio 6-31G.



P.I.

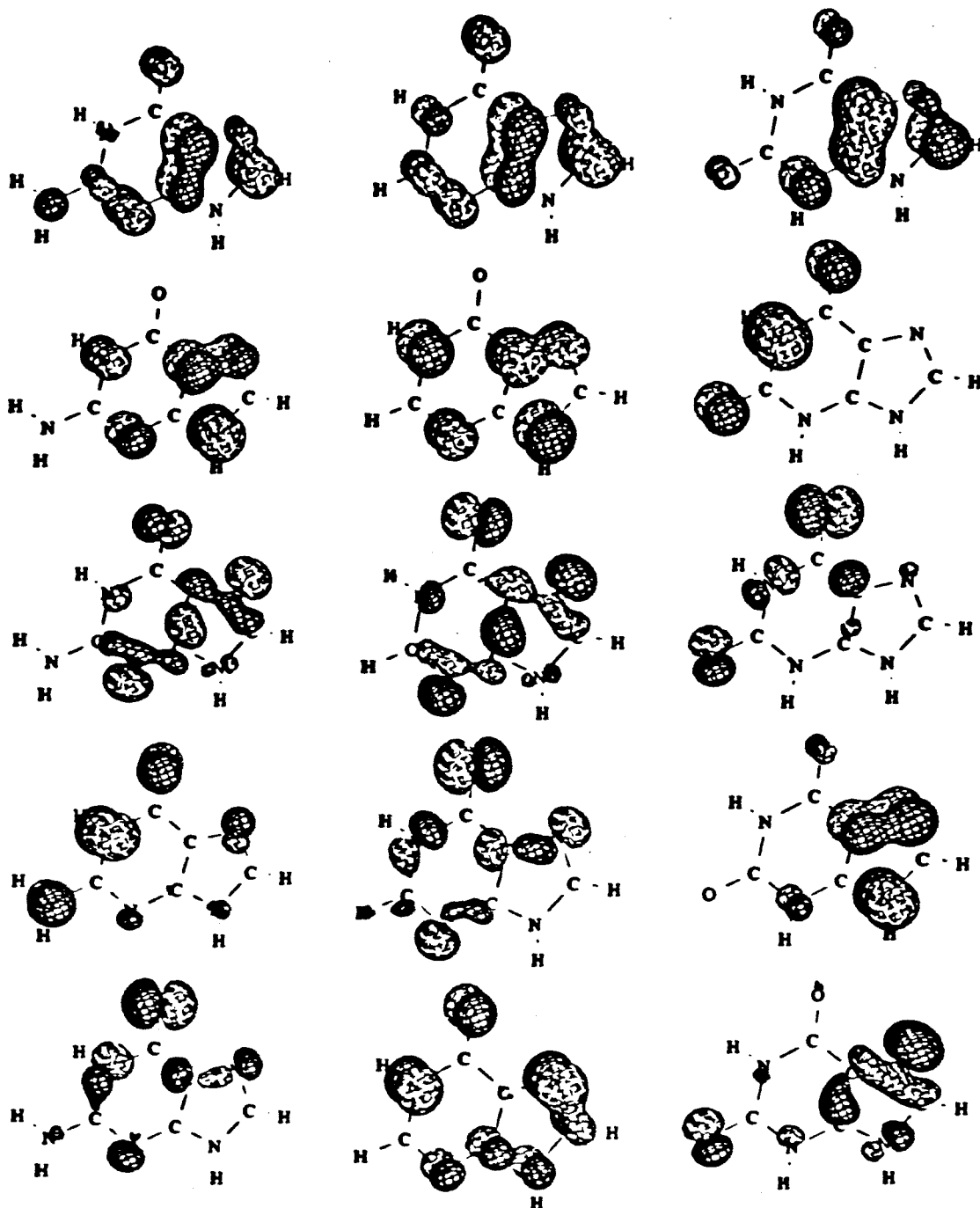


Figura 52. Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método AM1.

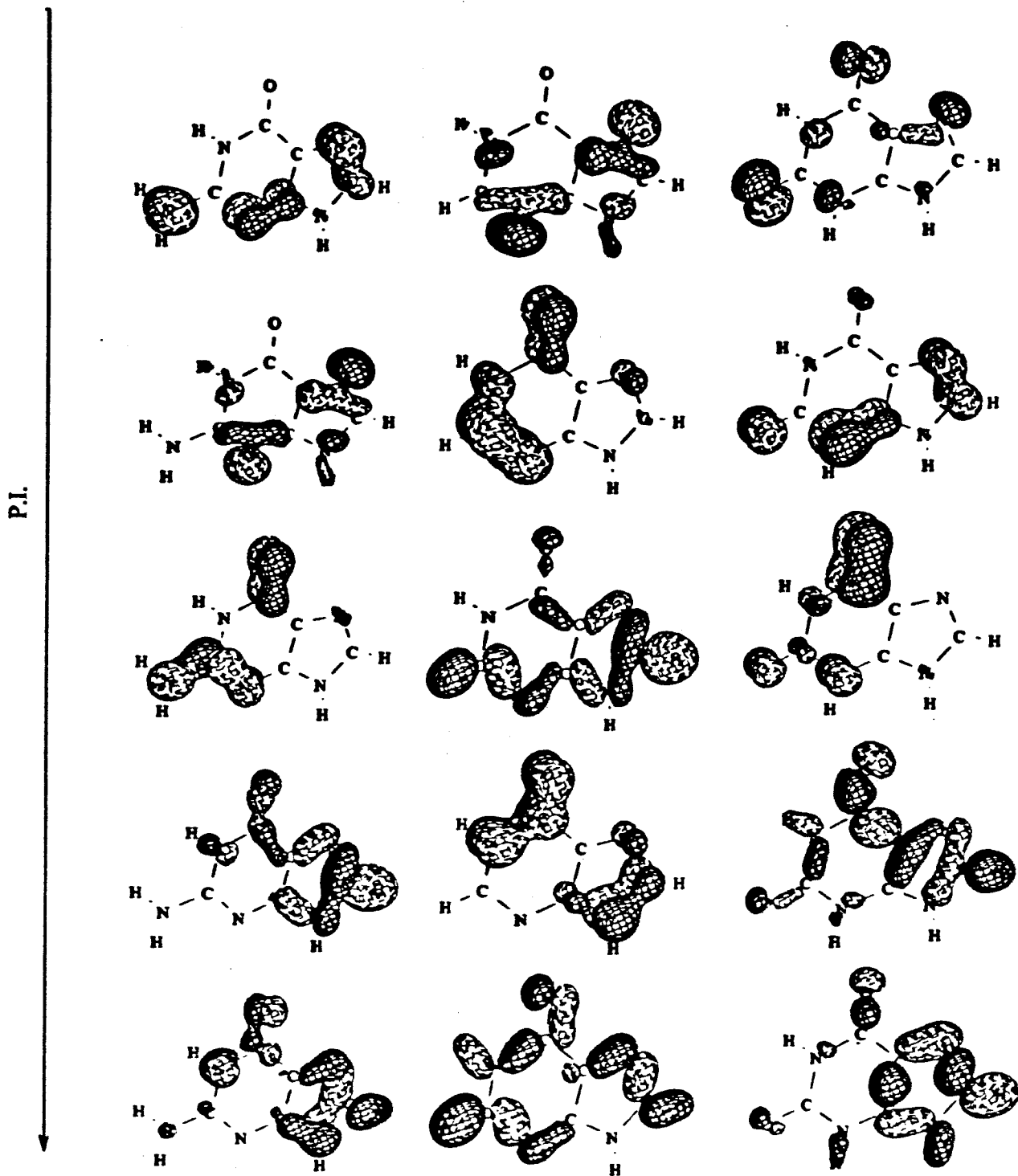


Figura 53. Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método AM1, continuação.

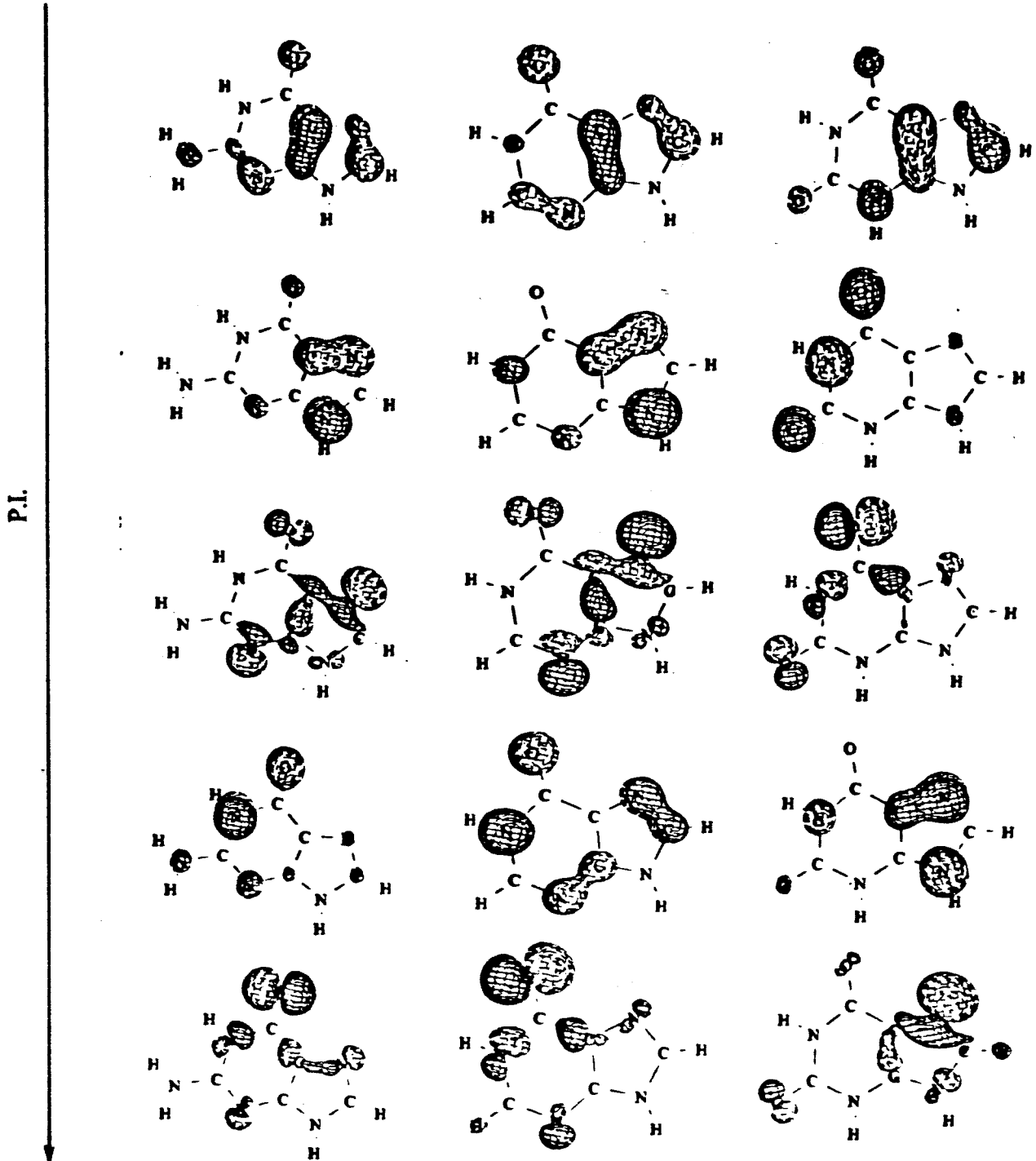


Figura 54. Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método ab initio na base 6-31G.

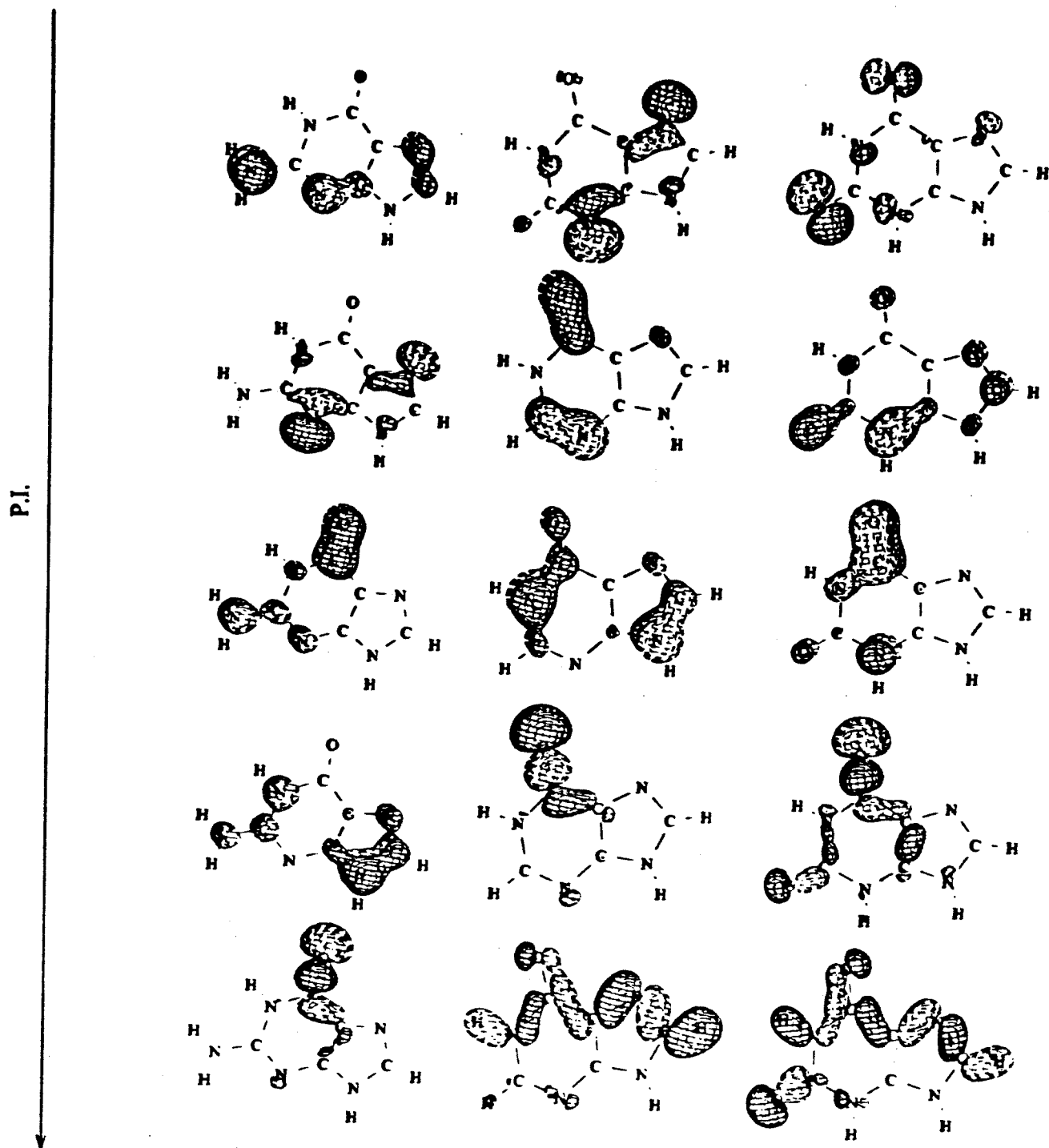


Figura 55. Representação esquemática dos orbitais moleculares das moléculas guanina, hipoxantina e xantina obtidas pelo uso do pacote PSI/88 e dos autovetores gerados pelo método ab initio na base 6-31G, continuação.

## A Métodos MNDO, AM1 e MNDO-PM3

A evolução da teoria do orbital molecular resultou em dois principais métodos, ab initio e semi-empíricos. Destes, o ab initio não necessita nenhum parâmetro determinado experimentalmente. Estes métodos são muito lentos e sua aplicação rotineira, num nível qualquer de precisão, a sistemas com algumas dezenas de átomos não é praticável. Em contraste, os métodos semi-empíricos empregam parâmetros determinados experimentalmente e sua precisão é limitada à dos dados experimentais usados na determinação dos parâmetros. Entretanto os métodos semi-empíricos são rápidos o suficiente para aplicações rotineiras em sistemas grandes. Em conseqüência, alguns métodos semi-empíricos se tornaram populares, em especial o MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)[9] do qual derivam o AM1 (Austin Model 1)[10] e o MNDO-PM3 (Modified Neglect of Diatomic Overlap - Parametric Method 3)[11].

O bom desempenho dos métodos semi-empíricos não é devido ao rigor do tratamento teórico mas ao fato de que seus parâmetros ajustáveis são otimizados para reproduzir propriedades químicas importantes. Uma comparação entre métodos ab initio e semi-empíricos mostrou que para o cálculo de calores de formação em sistemas para os quais os métodos semi-empíricos foram parametrizados, a precisão destes métodos é comparável à dos métodos ab initio com funções de base extensas[43].

No método MNDO e AM1 o calor de formação é descrito por

$$\Delta H_f = E_{\text{Elect}} + E_{\text{Nuc}} - \sum_A E_{el}^A + \sum_A \Delta H_f^A \quad (17)$$

onde  $\Delta H_f^A$  é o calor de formação experimental do átomo A.  $E_{el}^A$  é a energia de formação calculada do átomo no estado gasoso originado do seu íon

$$E_{el}^A = f(P_{ii}, U_{ii}, \langle ii|jj \rangle, \langle ij|ij \rangle) \quad (18)$$

onde  $P_{ii}$  é a população, no estado fundamental, do orbital atômico  $i$ .  $U_{ii}$  são as energias de 1 elétron dos orbitais atômicos do íon resultante da remoção de todos os elétrons de valência (representados pelos parâmetros  $U_{ss}$  e  $U_{pp}$ ).  $\langle ii|jj \rangle$  são as integrais de 2 elétrons e 1 centro que são representadas pelos parâmetros  $\langle ss|ss \rangle = G_{ss}$ ,  $\langle ss|pp \rangle = G_{sp}$ ,  $\langle pp|pp \rangle = G_{pp}$ ,  $\langle pp|p'p' \rangle = G_{p2}$  e  $\langle sp|sp \rangle = H_{sp}$ . Aqui  $p$  e  $p'$  são orbitais atômicos  $p$  em um único centro mas diferindo na forma de sua função angular.

$E_{\text{Nuc}}$  é a energia de repulsão nuclear dada por

$$E_{\text{Nuc}} = \sum_{i < j} E_N(i, j) \quad (19)$$

com

$$E_N(i, j) = Z_A Z_B \langle AA|BB \rangle \left( 1 + e^{(-\alpha_A R_{ij})} + e^{(-\alpha_B R_{ij})} \right) \quad (20)$$

$$+ \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \left( \sum_k a_{kA}^{-bk_e A (R_{ij} - c_{kA})^2} \right) + \left( \sum_k a_{kB}^{-bk_e B (R_{ij} - c_{kB})^2} \right) \quad (21)$$

onde o átomo  $i$  é do tipo  $A$ , o átomo  $j$  é do tipo  $B$ ,  $\langle AA|BB \rangle$  é uma integral de 2 centros do tipo  $\langle ss|ss \rangle$ ,  $Z_i$  é o número de elétrons de valência no átomo  $i$  e  $R_{ij}$  é a distância interatômica.

Somente o primeiro termo desta expressão está presente no método MNDO. O segundo termo foi introduzido no AM1 para corrigir as excessivas repulsões nucleares de longa distância. As quantidades  $\alpha_A$ ,  $a_{ik}$ ,  $b_{ik}$  e  $c_{ik}$  são parâmetros otimizáveis.

A energia eletrônica total é dada por

$$E_{\text{Elect}} = \frac{1}{2} \mathbf{IP} (\mathbf{H} + \mathbf{F}) \quad (22)$$

com  $\mathbf{IP}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{F}$  sendo as matrizes densidade, de 1 elétron e de Fock, respectivamente. A matriz de Fock é composta de termos de 1 e de 2 elétrons. Os elementos da diagonal desta última são definidos por

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu, B} + \sum_\nu P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu|\nu\nu \rangle - \langle \mu\nu|\mu\nu \rangle] + \sum_B \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu|\lambda\sigma \rangle \quad (23)$$

onde  $V_{\mu\mu, B}$  é o potencial sobre o orbital atômico  $\phi_\mu$  devido a todos os núcleos no sistema, exceto aquele do orbital  $\phi_\mu$ . Os elementos da matriz de Fock fora da diagonal são dados por

$$F_{\mu\nu} = \frac{S_{\mu\nu}(\beta_\mu + \beta_\nu)}{2} - \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda|\nu\sigma \rangle \quad (24)$$

onde  $\beta_\mu$  e  $\beta_\nu$  são parâmetros atômicos do tipo  $\beta_s$  ou  $\beta_p$ . O recobrimento  $S_{\mu\nu}$  ocorre sobre dois orbitais de Slater do tipo

$$\phi_\mu = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (25)$$

onde  $\xi$  é o expoente de um orbital atômico do tipo  $\xi_s$  ou  $\xi_p$ . Integrais do tipo  $\langle \mu\lambda|\nu\sigma \rangle$  são funções dos expoentes de Slater e das integrais de 2 elétrons e 1 centro. O mais simples dos termos de 2 centros é a integral  $\langle ss|s's' \rangle$  que é a repulsão entre dois elétrons em um orbital  $s$ . Esta integral tem a forma

$$\langle ss|s's' \rangle = \frac{27, 21}{\sqrt{\frac{1}{R} + \frac{1}{4} \left( \frac{27, 21}{G_{ssA}} + \frac{27, 21}{G_{ssB}} \right)^2}} \quad (26)$$

Todas as outras integrais de 2 elétrons e 2 centros envolvem os expoentes de Slater.[44]

Doze variáveis são identificadas por elemento dentro do MNDO, as quais podem ser consideradas como parâmetros. Num primeiro esforço somente sete delas foram otimizadas às quais

são designados os símbolos  $U_{ss}$ ,  $U_{pp}$ ,  $\beta_s$ ,  $\beta_p$ ,  $\xi_s$ ,  $\xi_p$  e  $\alpha$ . Às cinco restantes ( $G_{ss}$ ,  $G_{sp}$ ,  $G_{pp}$ ,  $G_{p2}$  e  $H_{sp}$ ), enquanto parâmetros ajustáveis em princípio, foram atribuídos valores determinados de espectros atômicos.[45] O método AM1 introduz um segundo conjunto de parâmetros na forma de Gaussianas de interação caroço-caroço para corrigir as excessivas repulsões de longa distância na expressão original de repulsão do MNDO. Assinalando-se mais de quatro destas Gaussianas por átomo, cerca de doze parâmetros são introduzidos. Cada elemento no AM1 é descrito por 10 a 19 parâmetros.

A base teórica do AM1 é similar à do MNDO, a única diferença é a presença no AM1 de Gaussianas radiais que modificam a repulsão caroço-caroço. O método PM3 é uma reparametrização do MNDO, por esta razão é designado por MNDO-PM3 (MNDO - Parametric Method 3). Para cada elemento, neste método, há um conjunto de 18 parâmetros com exceção do hidrogênio que possui 11 parâmetros. Estes parâmetros são os seguintes:  $U_{ss}$ ,  $U_{pp}$ ,  $\beta_s$ ,  $\beta_p$ ,  $\xi_s$ ,  $\xi_p$ ,  $\alpha$ ,  $G_{ss}$ ,  $G_{sp}$ ,  $G_{pp}$ ,  $G_{p2}$ ,  $H_{sp}$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $a_2$ ,  $b_2$  e  $c_2$ . Para o hidrogênio os sete parâmetros envolvendo os orbitais  $p$  não aparecem. A seguir é apresentada uma tabela onde estão reunidos estes parâmetros para os átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

	H	C	N	O
$U_{ss}$	-13,073321	-47,270320	-49,335672	-86,993002
$U_{pp}$		-36,266918	-47,509736	-71,879580
$\xi_s$	0,967807	1,565085	2,028094	3,796544
$\xi_p$		1,842345	2,313728	2,389402
$\beta_s$	-5,626512	-11,910015	-14,062521	-45,202651
$\beta_p$		-9,802755	-20,043848	-24,752515
$G_{ss}$	14,794208	11,200708	11,904787	15,755760
$G_{sp}$		10,265027	7,348565	10,621160
$G_{pp}$		10,796292	11,754672	13,654016
$G_{p2}$		9,042566	10,807277	12,406095
$H_{sp}$		2,290980	1,136713	0,593883
$\alpha$	3,356386	2,707807	2,830545	3,217102
$a_1$	1,128750	0,050107	1,501674	-1,131128
$b_1$	5,096282	6,003165	5,901148	6,002477
$c_1$	1,537465	1,642214	1,710740	1,607311
$a_2$	-1,060329	0,050733	-1,505772	1,137891
$b_2$	6,003788	6,002979	6,004658	5,950512
$c_2$	1,570189	0,892488	1,716149	1,598395

Os métodos MNDO e AM1 são parametrizados para os elementos H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg e Zn e o método MNDO-PM3 é parametrizado para os elementos H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd e Hg. Para um total de 713 compostos, erros absolutos médios nos valores de  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  para os três métodos são

MNDO	22,5kcal/mol
AM1	13,8kcal/mol
PM3	8,2kcal/mol



## B Método HAM/3

O método HAM/3 [16] emprega a teoria da densidade funcional que provém da energia eletrônica total ( $E$ ) da molécula, a qual é a soma das energias cinética, atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron, correlação e troca. Todos estes termos são funções da densidade eletrônica total  $\rho$ .

A expressão da energia total na aproximação Hartree-Fock é

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\tau \quad (27)$$

$$- \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \sum_B \frac{Z_B}{r_B} d\tau \quad (28)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\lambda\sigma) \right] \quad (29)$$

$$+ \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (30)$$

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

No modelo HAM esta expressão é transformada por meio da aproximação de Mulliken e da propriedade de idempotência das matrizes densidade. Aplicando-se a aproximação de Mulliken na integral em (27) e considerando-se  $\mu$  em  $A$  e  $\nu$  em  $B$ , tem-se

$$\int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\tau = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left[ \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\mu} d\tau + \int \phi_{\nu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\tau \right] + \beta_{cin}^{\mu\nu}(\mu, \nu, R_{AB}) \quad (31)$$

onde  $S_{\mu\nu}$  é a integral de recobrimento entre  $\mu$  e  $\nu$  e  $\beta_{cin}^{\mu\nu}$  é uma função desconhecida dependente de  $\mu$ ,  $\nu$  e da distância internuclear  $R_{AB}$ .

Utilizando esta transformação em (27) tem-se

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\nu} d\tau = -\frac{1}{2} \sum_{\mu} N_{\mu} \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\mu} d\tau - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \beta_{cin}^{\mu\nu} \quad (32)$$

onde  $N_{\mu}$  é a densidade eletrônica no orbital  $\mu$ .

Utilizando-se a mesma aproximação para o termo de atração elétron-núcleo de (28) obtém-se os seguintes termos

$$\int \phi_{\mu_A}^* \phi_{\nu_B} \frac{Z_A}{r_A} d\tau = \frac{1}{2} S_{\mu_A \nu_B} \left[ \int \phi_{\mu_A}^2 \frac{Z_A}{r_A} d\tau + \int \phi_{\nu_B}^2 \frac{Z_A}{r_A} d\tau + Z_A \beta_{en}(\mu, \nu, R_{AB}) \right] \quad (33)$$

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

$$\int \phi_{\mu_A}^* \phi_{\nu_B} \frac{Z_C}{r_C} d\tau = \frac{1}{2} S_{\mu_A \nu_B} \left[ \int \phi_{\mu_A}^2 \frac{Z_C}{r_C} d\tau + \int \phi_{\nu_B}^2 \frac{Z_C}{r_C} d\tau + Z_C \beta_{enn}(\mu, \nu, R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) \right] \quad (34)$$

para o caso em que nenhum dos orbitais pertença ao átomo  $C$ .

Substituindo estas relações em ( 28 ), e após um rearranjo chega-se a

$$-\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} \sum_B \frac{Z_B}{r_B} d\tau = -\sum_{\mu} N_{\mu_A} Z_A \int \phi_{\mu} \frac{1}{r_A} d\tau \quad (35)$$

$$-\sum_{\mu} N_{\mu_A} \sum_{B \neq A} Z_B V_{AB} \quad (36)$$

$$-\sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left[ Z_A \beta_{en} + \sum_{C \neq A} Z_C \beta_{enn} \right] \quad (37)$$

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

A transformação de ( 29 ), que representa a repulsão eletrônica, é mais complicada e envolve a adição de dois novos termos formalmente nulos. O primeiro deles ( $N_{\mu}$ ) é derivado da definição de densidade eletrônica em  $\mu$

$$N_{\mu} N_{\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} S_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma} S_{\nu\sigma} \quad (38)$$

Após a troca dos índices  $\nu$  e  $\lambda$  no último termo, pode-se obter a seguinte relação

$$0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} N_{\mu} N_{\nu} (\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (39)$$

O segundo termo é derivado da propriedade de idempotência das matrizes densidade

$$2P_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} P_{\sigma\nu} \quad (40)$$

que utilizada na definição de densidade eletrônica resulta em

$$2N_{\mu} = 2 \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\nu\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} S_{\lambda\sigma} P_{\sigma\nu} S_{\nu\mu} \quad (41)$$

Após a troca dos índices  $\nu$  e  $\lambda$  no último termo resulta, finalmente, a expressão

$$0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} N_{\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\sigma\lambda} S_{\lambda\mu} S_{\nu\sigma} (\mu\mu|\mu\mu) \quad (42)$$

Somando-se ( 38 ) e ( 41 ) à ( 29 ) e reorganizando-se convenientemente os termos, tem-se

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\nu|\lambda\sigma) \right] = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} N_{\mu} N_{\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad (43)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mu} N_{\mu} (\mu\mu|\mu\mu) \quad (44)$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ \frac{1}{2} (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{4} (\mu\sigma|\lambda\nu) + \frac{1}{4} S_{\sigma\mu} S_{\nu\lambda} (\mu\mu|\mu\mu) - \frac{1}{2} S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\lambda) \right] \quad (45)$$

Como a maior parte da energia de correlação é devida ao desprezo da repulsão eletrônica de elétrons com spin opostos considera-se, geralmente, que a energia de correlação é aditiva em pares. Esta suposição é a base do método de correlação de pares. Por este método a correlação pode ser representada por

$$E_{corr} = \frac{1}{2} \sum_A \left[ \sum_{\mu} N_{\mu} (N_{\mu} - 1) \varepsilon_{\mu\mu}^{corr} + \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\mu \neq \nu} N_{\mu} N_{\nu} \varepsilon_{\nu\mu}^{corr} \right] \quad (46)$$

Considerando-se esta forma para a energia de correlação é possível incorporá-la a (43) e (45). Emprega-se a seguinte notação

$$\gamma_{\mu\nu} = (\nu\nu|\mu\mu) + \varepsilon_{\mu\nu}^{corr}. \quad (47)$$

Com  $\mu$  e  $\nu$  em  $A$ , e fazendo-se a aproximação de que todas as repulsões eletrônicas entre  $A$  e  $B$  são iguais, tem-se

$$\gamma_{AB} = (\nu\nu|\mu\mu) \quad (48)$$

onde  $\mu$  pertence a  $A$  e  $\nu$  a  $B$ .

Considerando-se a introdução da energia de correlação (29) é escrita como

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\lambda\sigma) \right] = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu} \left[ (N_{\mu} - 1) \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} N_{\nu} \gamma_{\nu\mu} \right] \quad (49)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_A \sum_{\mu} \sum_B \sum_{\nu} N_{\mu} N_{\nu} \gamma \quad (50)$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ \frac{1}{2}(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{4}(\mu\sigma|\lambda\nu) + \frac{1}{4}S_{\sigma\mu}S_{\nu\lambda}(\mu\mu|\mu\mu) - \frac{1}{2}S_{\mu\nu}S_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda) \right] \quad (51)$$

Após um novo rearranjo das equações, a expressão da energia total Hartree-Fock é descrita por

$$E = - \sum_A \sum_{\mu} N_{\mu} \left[ \frac{1}{2} \int \phi_{\mu}^* \nabla^2 \phi_{\mu} d\tau + Z_A \int \phi_{\mu}^2 \frac{1}{r_A} d\tau - \frac{1}{2} (N_{\mu} - 1) \gamma_{\mu\mu} \right] \quad (52)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} N_{\nu} \gamma_{\nu\mu} \left] + \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{2} \beta_{cin}^{\mu\nu} + Z_A \beta_{en} + \sum_C Z_C \beta_{enn} \right] \quad (53)$$

$$+ \sum_{A>B} \left( Z_A - \sum_{\mu} N_{\mu} \right) \left( Z_B - \sum_{\nu} N_{\nu} \right) \gamma_{AB} \quad (54)$$

$$+ \sum_{A \neq B} \left[ \frac{1}{2} Z_A Z_B (R_{AB} - \gamma_{AB}) - Z_A \sum_{\nu} N_{\nu} (V_{AB} - \gamma_{AB}) \right] \quad (55)$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ \frac{1}{2}(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{4}(\mu\sigma|\lambda\nu) + \frac{1}{4}S_{\sigma\mu}S_{\nu\lambda}(\mu\mu|\mu\mu) - \frac{1}{2}S_{\mu\nu}S_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda) \right] \quad (56)$$

Esta expressão de energia, que representa a fusão dos termos da transformação da energia Hartree-Fock através da aproximação de Mulliken com a energia de correlação, é a base do método HAM.

### Expressão da Energia Molecular e Parametrização do HAM/3

A energia total molecular no caso do HAM é descrita por ( 27) a ( 31). Os termos que representam as energias de 1 centro na molécula são modificados introduzindo-se o conceito de blindagem  $s_\mu$

$$Z_A \int \phi_\mu^2 \frac{1}{r_A} d\tau - \frac{1}{2} (N_\mu - 1) \gamma_{\mu\mu} - \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu}^A N_\nu \gamma_{\nu\mu} = (Z_A - s_\mu) \int \phi_\mu^2 \frac{1}{r_A} d\tau \quad (57)$$

ou

$$2s_\mu \int \phi_\mu^2 \frac{1}{r_A} d\tau = (N_\mu - 1) \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^A N_\nu \gamma_{\nu\mu} \quad (58)$$

resultando em

$$- \sum_A \sum_\mu N_\mu \left[ \frac{1}{2} \int \phi_\mu^* \nabla^2 \phi_\mu d\tau + Z_A \int \phi_\mu^2 \frac{1}{r_A} d\tau - \frac{1}{2} (N_\mu - 1) \gamma_{\mu\mu} - \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu}^A N_\nu \gamma_{\nu\mu} \right] = \quad (59)$$

$$- \sum_\mu N_\mu \int \phi_\mu^* \left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z_A - s_\mu}{r_A} \right] \phi_\mu d\tau \quad (60)$$

Pode ser demonstrado que os orbitais  $\phi_\mu$  presentes em ( 59) são autofunções da equação

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z_A - s_\mu}{r_A} \right] \phi_\mu = E \phi_\mu \quad (61)$$

a qual é a equação de Schrödinger de um átomo hirogenóide de carga nuclear  $Z_A - s_\mu$ . Então o orbital  $\phi_\mu$  é uma autofunção hidrogenóide com expoente

$$\xi_\mu = \frac{Z_A - s_\mu}{n_\mu} \quad (62)$$

onde  $n_\mu$  é o número quântico principal. Os autovalores destas autofunções são

$$E = -\frac{1}{2} \xi_\mu^2 \quad (63)$$

que substituidos em ( 63) resulta em

$$\sum_\mu N_\mu \int \phi_\mu^* \left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z_A - s_\mu}{r_A} \right] \phi_\mu d\tau = -\frac{1}{2} \sum_\mu N_\mu \xi_\mu^2 \quad (64)$$

Empregando-se o conceito de eficiência de blindagem  $\sigma_{\mu\nu}$  ou constante de blindagem temos que

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{\gamma_{\mu\nu}}{2 \int \phi_\mu^2 \frac{1}{r_A} d\tau} = \frac{(\nu\nu|\mu\mu) + \varepsilon_{\nu\mu}^{corr}}{2 \int \phi_\mu^2 \frac{1}{r_A} d\tau} \quad (65)$$

Pode-se mostrar, à partir de (60), que

$$s_{\mu} = (N_{\mu} - 1) \sigma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu}^A N_{\nu} \sigma_{\nu\mu} \quad (66)$$

Esta é a expressão empregada no método HAM/3 para a determinação da blindagem. O cálculo da blindagem  $s$  exige que sejam conhecidas as eficiências de blindagem  $\sigma_{\mu\nu}$ . A avaliação das eficiências de blindagem devem ter como base (64). O denominador desta equação, para um átomo hidrogenóide é igual a  $2\xi_{\mu}/n_{\mu}$ , onde  $\xi_{\mu}$  é o expoente do orbital do elétron blindado. O primeiro termo do numerador pode ser calculado para orbitais hidrogenóides e o seu valor é praticamente constante, o que permite a sua aproximação por uma constante denominada  $a_{\nu\mu}$ . O segundo termo do numerador foi tabulado para diversos átomos e seu comportamento pode ser descrito por

$$\epsilon_{\nu\mu}^{corr} = - \frac{b_{\nu\mu} + c_{\nu\mu} Z_A}{\xi_{\mu}} \quad (67)$$

onde  $b$  e  $c$  são constantes

Portanto, uma expressão adequada para o cálculo da eficiência de blindagem é

$$\sigma_{\nu\mu} = a_{\nu\mu} - (b_{\nu\mu} + c_{\nu\mu} Z_A) \xi_{\mu} \quad (68)$$

No método HAM/3 as constantes  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram parametrizadas a partir de dados de espectroscopia atômica de 311 configurações atômicas de H a Ne.

O HAM/3 calcula as energias de ionização dos elétrons do caroço por meio de

$$PI_{1s}^{\alpha} = E_{SCF}(q_{1s}^{\alpha} - 1) - E_{SCF}(q_{1s}^{\alpha}) \quad (69)$$

Primeiro é calculada a energia SCF da molécula neutra  $E_{SCF}(q_{1s}^{\alpha})$  e em seguida a energia SCF da molécula ionizada  $E_{SCF}(q_{1s}^{\alpha} - 1)$ . Para remover um elétron do átomo número 3, por exemplo, deve-se especificar no arquivo de entrada o código "ESCA 3".

Nos cálculos  $\Delta E_{SCF}$  são levadas em conta todas as energias de reorganização, e a energia de correlação é compensada pelos coeficientes de blindagem.

Os cálculos de potenciais de ionização dos elétrons de valência são feitos de acordo com as seguintes considerações.

Considera-se a carga eletrônica no orbital molecular  $\psi_i$  como sendo  $q_i$  e que a remoção de uma porção infinitesimal desta carga ( $dq_i$ ) corresponde a um potencial de ionização diferencial:

$$\frac{\partial E}{\partial dq_i} = \sum_{\mu\nu} \frac{\partial E}{\partial P_{\mu\nu}} \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial dq_i} = \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial dq_i} = \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} = \epsilon_i \quad (70)$$

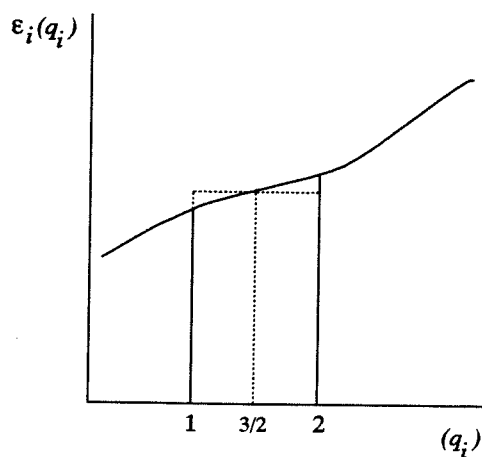
onde  $\epsilon_i$  é a energia orbital e  $P_{\mu\nu} = \sum_i q_i c_{\mu i} c_{\nu i}$

Então o potencial de ionização é obtido por integração de (70):

$$PI_i = \int_{q_i=2}^{q_i=1} \epsilon_i dq_i \approx -\epsilon_i \quad (71)$$

com  $q_i = \frac{3}{2}$ .

Esta aproximação é baseada no teorema do valor médio:



$$PI_i = \int_{q_i=2}^{q_i=1} \epsilon_i dq_i \approx -\epsilon_i\left(\frac{3}{2}\right)$$

Aproximadamente o mesmo conjunto de autovalores  $\epsilon_i$  é encontrado quando se retira  $\frac{1}{2}$  elétron de um orbital molecular  $\psi_i$ . Portanto é conveniente retirar  $\frac{1}{2}$  elétron uniformemente de todos os orbitais moleculares.

## Referências

- [1] L.W. Law, *Cancer Res.*, **10**, 186(1950).
- [2] J. Peeling, F.E. Hruska e N.S. McIntyre, *Can. J. Chem.*, **56**, 1555(1978).
- [3] D. Dougherty, E.S. Younathan, R. Voll, S. Abdunur e S.P. McGlynn *J. Elec. Spectr. Relat. Phen.*, **13**, 379(1978).
- [4] G.M. Bancroft, I. Adamns, L.L. Coatsworth, C.D. Bennewitz, J.D. Brown e W.D Westwood, *Anal. Chem.*, **47**, 586(1975).
- [5] Y. Takahata, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **150**, 309(1987).
- [6] E. Lindholm e L. Åsbrink, *Molecular Orbitals and their Energies, Studied by the Semiempirical HAM Method*, Spring-Verlag, Berlin, 1985.
- [7] D.P. Chong, *Theor. Chim. Acta*, **51**, 55(1979).
- [8] U. Thewalt, C.E. Bugg, e R.E. Marsh, *Acta Cryst.* **B27**, 2358(1971).
- [9] M.J.S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [10] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy e J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902(1985).
- [11] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **10**, 20(1989).
- [12] D. Kozlowisky, P. Singh e D.J. Hodgson, *Acta Cryst.* **B30**, 2806(1974).
- [13] M. Spencer, *Acta Cryst.* **12**, 59(1959).
- [14] L. Pauling e R.B. Corey, *Arch. Biochem. Biophys.* **65**, 164(1956).
- [15] J.A. Polpe, D.L. Beveridge e P.A. Dobosh, *J. Phys. Chem.* **47**, 2026(1967).
- [16] L. Åsbrink, C. Frich, e E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 63, 69, 72(1977).
- [17] B. Pullman e A. Pullman, *Adv. Heterocycl. Chem* **13**, 77(1971).
- [18] A.D. Baker e D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, 1972.
- [19] K. Siegbahn, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.* **268**, 33(1970).
- [20] J. Hedmann, P.F. Heden, R. Nordberg, C. Nordling e B.J. Lindberg, *Spectrochim. Acta* **26A**, 761(1970).
- [21] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, 1st ed., Cornell U.P., 1939.
- [22] R.T. Sanderson, *Inorg. Chem.*, Reinhold, NY, 1967.

- [23] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordbert, K. Hamrin, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren e B. Lindberg, *ESCA - Atomic, Molecular, and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy*, Almqvist & Wiksells, Uppsala, 1967.
- [24] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne e Y. Baer, *ESCA Applied to Free Atoms and Molecules*, North Holland, Amsterdam, 1970.
- [25] M. Barber e D.T. Clark, *Chem. Comm.* **22 e 24**, (1970).
- [26] J. Hedmann, P.F. Heden, C. Nordling e K. Siegbahn, *Phys. Lett.* **29A**, 178(1969).
- [27] C. Nordling, S. Hangström e K. Siegbahn, *Z. Phys.* **138**, 443(1964).
- [28] D.N. Hendrickson, J.M. Hollander e W.L. Jolly, *Inorg. Chem.* **8**, 2642(1969).
- [29] J.M. Hollander e W.L. Jolly, *Accts. Chem. Res.* **3**, 1(1970).
- [30] S. Hangström e S.E. Karlson, *Arkiv. Fysik.*, **26**, 451 (1964).
- [31] P. Bergvall, O. Hörnfeldt e C. Nordling, *Arkiv. Fysik.*, **17**, 113(1960).
- [32] R.S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **23**, 1833(1955).
- [33] A. Szabo e N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, MacMillan Publishing Co. Inc., NY, 1982.
- [34] P.O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474(1955).
- [35] L.S. Chirlian e M.M. Francl, *J. Comput. Chem.*, **8**, 894(1987).
- [36] L.A. Maij, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis. Kim. Ser.*, **3**, 105(1974).
- [37] J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins, NY, 1983.
- [38] L. Dixit, *Appl. Spectr. Rev.*, **20**, 159(1984).
- [39] D.T. Clark e T.R. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1671(1976).
- [40] P. Sundberg, R. Larsson e B. Folkesson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **46**, 19(1988).
- [41] R.J. Meier e A.P. Pijpers, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **50**, 129(1990).
- [42] B. Pullman e A. Pullman, *Quantum Biochemistry*, Wiley-Interscience, London, 1963.
- [43] M.J.S. Dewar e D.M. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3898(1895).
- [44] M.J.S. Dewar e W. Thiel, *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, **46**, 89(1977).
- [45] L. Oleari, L. DiSipio e G. DeMichelis, *Mol. Phys.*, **10**, 97(1966).