

DELMIRO MARTINEZ BAQUEIRO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE MOMENTO DE DIPOLO COM
MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS
— UMA APLICAÇÃO DO TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN —

T E S E
D E
D O U T O R A D O

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

1 9 9 1

CONTRIBUICAO AO ESTUDO DE MOMENTO
DE DIPOLO COM METODOS SEMI-EMPÍRICOS



1991/22

M385

021399

À Kátia, Tico e Nara.

RESUMO

Considera-se: (i) que uma das condições enumeradas por Pople para um método de cálculo ser classificado como "modelo teórico químico" é a existência de resultados do método aplicado a um conjunto de propriedades do sistema tal que seja possível documentar sua força e/ou sua fraqueza na determinação de diferentes propriedades moleculares de interesse e (ii) que os métodos semi-empíricos do tipo INDO e CNDO, no que se refere ao estudo de propriedades moleculares relativas a energia vem sendo analisados e aperfeiçoados constantemente mas o mesmo não tem ocorrido com relação ao estudo e cálculo do momento de dipolo molecular.

Observa-se: (i) que não existe na literatura um estudo comparativo, e suficientemente amplo, relativo ao comportamento dos métodos INDO e CNDO (em suas diferentes parametrizações) no cálculo do momento de dipolo elétrico molecular e (ii) que mesmo sendo conhecidas as limitações da fórmula de Pople e Segal usada no cálculo de momento de dipolo com estes métodos ainda não foi considerada uma fórmula alternativa para a determinação desta propriedade.

Apresenta-se: (i) um novo procedimento, baseado no Teorema de Hellmann-Feynman, para a determinação teórica do momento de dipolo elétrico de moléculas por métodos tipo CNDO e INDO; (ii) cálculos realizados para um amplo conjunto de moléculas contendo elementos não-metálicos da 1^a linha da tabela periódica; (iii) um estudo comparativo entre este novo procedimento e a fórmula usual de calcular os momentos dipolares no âmbito desses métodos usando-se as parametrizações CNDO/(1 e 2), INDO/(1 e 2) e CNDO/SW; (iv) comparação com momentos dipolares calculados por métodos *ab initio* (com bases mínima e ampliadas) e outros métodos semi-empíricos.

ABSTRACT

Let us consider: (i) that one of the conditions pointed out by Pople for a calculation method to be classified by "chemistry theoretical model" it is the existence of results of the applied method on a set of properties of the system such as it is possible to show its force and/or its softness in the determination of different molecular properties of interest and (ii) that the semi-empirical methods like CNDO and INDO, about the study of molecular properties referred to the energy has been analysed and improved constantly but the same did have occurred in relation to the study and computing of the molecular dipole moment.

We see (i) that there is not in the literature a comparative study, and sufficiently large, referred to the behaviour of the methods INDO and CNDO (in its different parametrizations) in the computing of molecular electric dipole moment and (ii) that despite have been known the limitations for the Pople and Segal formula used in the calculation of the dipole moment with these methods still was not considered an alternative formula for the determination of this properties.

We show: (i) a new procedure, based on the Hellmann-Feynman Theorem, for the theoretical determination of electric dipole moment of molecules by methods like CNDO and INDO; (ii) calculations have been done for a large set of molecules having non/metallic elements of the first line of periodical table; (iii) a comparative study between this new procedure and the usual formula of computing the dipole moments within these methods using the CNDO/(1 and 2) INDO/(1 and 2) and CNDO/SW parametrizations; (iv) it is compared with dipole moments computed by *ab initio* methods (with minimal and amplified basis) and others semi-empirical methods.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José David M. Vianna pela orientação.

Ao Prof. Arthur Matos Neto pelo incentivo.

À Ana Gonzalez pela digitação e edição.

Aos Profs. Nilo Makiuchi e Paulo Logrado pelo apoio em Brasília.

ÍNDICE

	Pag.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMENTOS	iii
ÍNDICE	iv
ÍNDICE DAS FIGURAS	viii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – Descrição Quântica não Relativística de Moléculas	
1.1 – Introdução	6
1.2 – Separação do Movimento dos Núcleos e dos Elétron.	
A Aproximação Adiabática	10
1.3 – A Solução Nuclear	12
1.4 – As Moléculas Diatômicas. As Soluções Vibracional e	
Rotacional	19
CAPÍTULO II – Alguns Métodos Utilizados na Solução do Problema	
Eletrônico Molecular	
2.1 – Introdução	23
2.2 – O Método Hartree–Fock	25
2.3 – Os Métodos Multideterminantais	28
2.3.1 – Considerações Sobre os Métodos	
Multideterminantais	31
Os Métodos Semi–Empíricos	33
2.4.1 – O Método CNDO	34

2.4.2 – O Método INDO	41
2.4.3 – O Método NDDO	42
2.5 – Parametrizações dos Métodos CNDO e INDO	44
2.5.1 – Determinação dos Parâmetros Atômicos	45
2.5.1.a – Parametrizações Teóricas	46
2.5.1.b – Parametrizações Empíricas	46
2.5.2 – Os Parâmetros Diatômicos	48
2.5.2.a – Os Parâmetros γ_{ab} e β_{ab} nas Parametrizações Teóricas	49
2.5.2.b – Os Parâmetros γ_{ab} e β_{ab} nas Parametrizações Empíricas	50
2.5.3 – Os Parâmetros no Método CNDO e INDO Espectroscópicos	52

CAPÍTULO III – Teorema de Hellman–Feynman e Expressão Aproximada para o Momento de Dipolo Molecular

3.1 – Introdução	55
3.2 – A Densidade de Carga e o Momento de Dipolo no Modelo Hartree–Fock (Roothaan e Pople–Nesbet)	56
3.3 – O Momento de Dipolo no Método CNDO (INDO)	59
3.4 – O Momento de Dipolo no Método CNDO (INDO): Um Procedimento Alternativo	65
3.5 – O Teorema de Hellman–Feynman e as Equações CNDO (INDO) na Presença do Campo Elétrico	69
3.6 – A Matriz F^1 Aproximada no Âmbito do Método CNDO (INDO)	75
3.7 – Determinação do Parâmetro η_a	77

**CAPÍTULO IV – Desempenho de Diferentes Parametrizações INDO e CNDO na
Determinação de Momento de Dipolo**

4.1	Introdução	73
4.2	Os Parâmetros β_a e η_a na Formulação CNDO/SW	79
4.2.1	Os Parâmetros β_{ab} como Média Geométrica	82
4.3	As Parametrizações Teóricas	85
4.4	Comparação entre os Resultados das Parametrizações Teóricas e do Método CNDO/SW	87
4.5	As Parametrizações para o Momento de Dipolo, Energia de Ligação e Potenciais de Ionização	91

**CAPÍTULO V – Parametrizações INDO e CNDO para o Cálculo de Momento de Dipolo Comparados a Cálculos Ab Initio e outros
Métodos Semi-Empíricos**

5.1	Introdução	105
5.2	Cálculos de Momento de Dipolo	107
5.2.a	Moléculas contendo H, C, N	108
5.2.b	Moléculas contendo H, C, O	110
5.2.c	Moléculas contendo H, C, F	111
5.2.d	Moléculas Diversas	111
5.2.e	Derivados do Benzeno e Naftaleno	112
5.3	Análise Gráfica dos Resultados	114
5.4	Comparação com Cálculos Ab Initio	116
5.5	As Quantidades Q_a nos Cálculos Ab Initio e Semi-Empíricos	118
5.6	Orientação dos Momentos Dipolares	121

5.6.a – CO	121
5.6.b – NO	121
5.6.c – Tolueno	122
5.6.d – F ₃ CCN	123
CAPÍTULO VI. Conclusões e Considerações Finais	14
ÁPENDICE A. A Distribuição da Carga Molecular entre os Átomos	151
ÁPENDICE B – Dados de Geometria e Momento de Dipolo	153
BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIA	179

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figuras 1 a 6: Momento de Dipolo. Comparação entre resultados Teóricos e Experimentais	137
Figura 7: Distribuição de Cargas nos Átomos	143

INTRODUÇÃO

Os métodos e técnicas teóricas para o estudo de propriedades físicas e químicas de compostos moleculares tem se desenvolvido rapidamente nos últimos anos. Os estudos envolvem a predição teórica de geometrias de equilíbrio [1, 2], potenciais de ionização [3, 4], energias de dissociação [1, 2, 3, 5], propriedades da distribuição de cargas [2, 3, 6, 7], processos de reações [8], entre outros. No que se refere aos métodos e técnicas teóricas, procuram-se com eles soluções aproximadas da equação de Schrodinger para estes sistemas e, em geral, utilizam-se técnicas variacionais ou perturbativas. O aprimoramento de métodos novos para o tratamento de compostos moleculares, inclusive a elaboração de algoritmos numéricos poderosos, tem possibilitado avanços significativos, auxiliado que tem sido pelo desenvolvimento simultâneo de máquinas computacionais de grande porte. Estes avanços nas técnicas numéricas tem possibilitado a predição teórica de propriedades de sistemas cada vez mais complexos, compostos por muitos elétrons e muitos núcleos, que não podiam ser investigados anteriormente.

A aproximação SCF-LCAO-MO (do inglês: Self-Consistent Field-Linear Combinations of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals) é a base para a maioria dos métodos empregados no estudo de complexos moleculares. Esta teoria é empregada nos métodos monodeterminantais como, por exemplo, Hartree-Fock-Roothaan [9] e Hartree-Fock-Pople-Nesbet [10] e semi-empíricos deles decorrentes [1, 11], e também em métodos multideterminantais tais como Interação de Configurações [12], Teoria de Perturbações para Muitos Corpos [13] e Hartree-Fock Multiconfiguracional [13].

Os métodos semi-empíricos, atualmente de largo uso, derivam dos trabalhos originais de Pople et al [14], no âmbito de aproximação ZDO (do inglês:

Zero Differential Overlap). Nesta linha de modelos podem ser citados os métodos CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) e NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [11], sendo este último o menos usado dos três. Nos últimos anos esses métodos não só têm sido amplamente empregados [15, 16, 17, 18] para o estudo de propriedades de sistemas moleculares mas também têm recebido desenvolvimentos teóricos, podendo, neste sentido, serem citados a inclusão de efeitos relativísticos [19], o aprimoramento na determinação teórica de geometria de equilíbrio [1], de barreiras de potencial [20], e de propriedades de semi-condutores com o modelo de aglomerados [21]. Estes esforços são justificáveis pelo fato que são os resultados de todos os cálculos em um mesmo nível de aproximação que constituem, segundo Pople [22], o chamado "modelo teórico químico". Dentro desta visão a efetividade de qualquer modelo é determinada comparando-se seus resultados com dados obtidos da experiência, onde possível; se esta comparação for favorável o modelo adquire credibilidade para predições e pode ser usado no estudo de sistemas para os quais não se disponha de valores experimentais.

Os métodos semi-empíricos do tipo INDO e CNDO satisfazem as condições definidas por Pople [22] como necessárias em um "modelo teórico químico", ou seja: a) são convencionais e podem ser aplicados a um amplo espectro de sistemas o que possibilita documentar sua força e fraqueza na determinação de diferentes propriedades moleculares; b) são tais que a quantidade de cálculos não é muito grande e não aumenta de forma rápida com o número de elétrons no sistema; c) permitem comparações significativas envolvendo moléculas de diferentes tamanhos; d) calculam a energia eletrônica como um limite superior para a energia do sistema; e) são suficientemente simples para que deles se obtenha os resultados exigidos dentro da precisão determinada.

Deve-se também considerar neste contexto de modelos teóricos que

constitue "arte" da química quântica, selecionar com base na experiência ganha em prévios estudos, o tipo de modelo que melhor se adapte ao cálculo, dentro de uma certa precisão, do valor esperado de uma particular propriedade física ou química de interesse para o sistema. Neste sentido, uma análise dos diferentes trabalhos realizados com os métodos semi-empíricos INDO e CNDO mostra que ainda não se encontra na literatura um estudo detalhado e comparativo do desempenho desses métodos, em suas diferentes parametrizações, na determinação do valor esperado do momento de dipolo. Este aspecto dos métodos INDO e CNDO relativo ao cálculo de momento de dipolo pode constituir uma falha dos mesmos como um "modelo teórico", já que o momento dipolar de sistemas moleculares é uma propriedade de importância e um "modelo teórico químico" deve ter os resultados de sua aplicabilidade a diferentes sistemas e propriedades de tal forma documentados que possibilite, ao ser aplicado a um sistema molecular para o qual não se disponha de informação experimental, inferir a precisão dos resultados e realizar possíveis correções empíricas para os resultados calculados. O presente trabalho trata deste assunto e apresenta como uma de suas partes uma análise do desempenho das parametrizações mais usadas, ou seja, CNDO/1, INDO/1, CNDO/2, INDO/2 e CNDO/SW na determinação do momento dipolar em moléculas.

Há na literatura alguns estudos de momento de dipolo em moléculas usando os métodos *ab initio* [2, 3, 23, 24]. No que se refere a esses cálculos Hartree-Fock (Roothaan e Pople-Nesbet) observa-se que o momento de dipolo é uma quantidade muito sensível à escolha da base LCAO [2] ocorrendo inclusive casos em que a melhora do valor da energia obtido por acréscimo de novas funções atômicas base não é acompanhada de uma melhoria no valor do momento de dipolo [3]. Para muitas moléculas, mesmo no limite Hartree-Fock (no sentido de que o acréscimo de novas funções atômicas base ou a escolha de um melhor conjunto delas não altera significativamente os resultados), os momentos dipolares obtidos não estão em boa

concordância com os dados experimentais; é conhecido o caso do Monóxido de Carbono, CO [25], para o qual o momento de dipolo calculado no limite Hartree-Fock tem orientação contrária àquela determinada por procedimentos experimentais. Com referência aos métodos multiconfiguracionais a obtenção de momentos dipolares concordantes com resultados experimentais exigem a inclusão de configurações mono-excitadas. Lembrando que o teorema de Brillouin implica em que as configurações mais significantes para o abaixamento da energia são as correspondentes às duplas excitações e que as mono-excitações, por acoplamento com o determinante solução Hartree-Fock e com as duplas excitações, proporcionam modificações sensíveis no cálculo do momento de dipolo [24], é-se conduzido, por estes métodos, à definição de esquemas específicos, ou seja, para cada tipo de sistema molecular a inclusão de quais mono-excitações, visando a melhoria das propriedades diretamente ligadas à distribuição de cargas e não ao simples abaixamento da energia, torna-se um problema particular [24].

Para os métodos semi-empíricos que utilizam a aproximação ZDO o cálculo do momento dipolar origina algumas considerações: — a expressão completa do valor esperado do momento de dipolo, ou seja, a expressão resultante do cálculo com o determinante de Slater obtido no método de orbitais moleculares, contém termos da forma $\langle \chi_\mu | \hat{d} | \chi_\nu \rangle$, com χ_μ e χ_ν orbitais não ortogonais centrados em átomos diferentes. Entretanto na aproximação ZDO $\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$, e assim sua contribuição para a distribuição de carga não é considerada. Desta forma aparece no cálculo do momento de dipolo integrais ($\langle \chi_\mu | \hat{d} | \chi_\nu \rangle$), cujas correspondentes contribuições na distribuição de carga ($\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$) não são levadas em consideração; como consequência deste fato, a manutenção da expressão completa do valor esperado do dipolo implica em que o momento dipolar de moléculas neutras perca a sua propriedade de invariância translacional. Uma forma de contornar esta dificuldade mantendo a aproximação ZDO é com o abandono dos termos

$\langle x_\mu | \hat{d} | x_\nu \rangle$, (x_μ e x_ν centrados em átomos diferentes) o que conduz a uma fórmula aproximada devido a Pople e Segal [26] composta de dois termos: a contribuição devido à carga líquida em cada centro e o termo de polarização atômica.

A fórmula resultante de Pople e Segal embora reconhecidamente aproximada [26] é a expressão utilizada nos métodos semi-empírico INDO e CNDO com a base de Slater. Para manter o uso da expressão completa do momento dipolar há, no entanto, na literatura um procedimento em que se realizam transformações sobre a base atômica (ou sobre a matriz dos coeficientes LCAO) com expectativa que a base de Lowdin [27] constitua uma boa aproximação para a base atômica à qual referem-se os coeficientes da expansão LCAO na aproximação ZDO; este processo devido a Dixon [28] foi recentemente utilizado por Chung-Phillips [16] para soluções obtidas com o CNDO/2. Em outra linha de desenvolvimento, Canuto e Vianna [29], Costa-Cabral e Vianna [30] e Machado e Vianna [31] usando o método CNDO/BW [1] analisaram o comportamento desse método com uma nova base LCAO formado por orbitais de Shibuya [32], tendo discutido com essa base os valores de momento de dipolo calculados com a fórmula de Pople e Segal e o procedimento de Dixon para sistemas do tipo AH_{Ti} .

Desta forma no conjunto de esforços para o aprimoramento da determinação do momento de dipolo pelo métodos INDO e CNDO e melhor situá-los como "modelos teóricos químicos" detetam-se três alternativas: (i) o uso da fórmula de Pople e Segal, com a base de LCAO sendo os orbitais de Slater; (ii) o uso da expressão completa do dipolo sendo a base de Slater empregado no processo autoconsistente e o procedimento de Dixon utilizado para passagem à base de Lowdin; (iii) o uso de uma base LCAO nova, os orbitais de Shibuya, mantendo, no entanto, a fórmula de Pople e Segal para o cálculo do dipolo. Nota-se, assim, que ainda não houve uma pesquisa no sentido de estudar como alterar a própria fórmula

de Pople e Segal. Este é outro dos objetivos do presente trabalho. Como mostraremos, o teorema de Hellmann-Feynman possibilitará obter essa modificação; uma análise dos elementos de matriz do operador a uma partícula, h_{pq} , na presença do campo elétrico e com a aproximação ZDO nos conduzirá a incluir de forma coerente e a partir de primeiros princípios um parâmetro novo η na fórmula que determinará o momento dipolar, o qual poderá ser determinado dentro do processo autoconsistente.

Obtida a fórmula modificada nós apresentaremos um procedimento para determinar o parâmetro η dentro de cada uma das parametrizações mais usadas existentes na literatura, e estabeleceremos uma comparação dos resultados obtidos com a fórmula de Pople e Segal e a nova fórmula, usando os métodos CNDO/1, CNDO/2, INDO/1, INDO/2 e CNDO/SW. Desta maneira estabeleceremos uma comparação do desempenho intra-métodos INDO e CNDO com as duas fórmulas. Tendo estabelecido essa comparação analisaremos o desempenho das melhores parametrizações INDO e CNDO no cálculo de dipolo com outros métodos semi-empíricos como o MNDO [33] e AM1 [34] e métodos *ab initio* usando bases mínimas e ampliadas [2, 23]. Para termos uma comparação inter e intra-métodos com significação, procuramos selecionar um conjunto de moléculas contendo um número de átomos e elétrons que justificasse o uso de métodos semi-empíricos em seu estudo, tivessem sido analisadas na literatura por outros métodos semi-empíricos (no caso os métodos MNDO e AM1) e, pelo menos para as menores, existissem resultados com métodos *ab initio*. Esta seleção conduziu a cerca de 70 moléculas formadas por elementos da primeira linha da tabela periódica, as quais, para facilitar a discussão, foram reunidas em diferentes grupos.

O trabalho está dividido em seis capítulos; nos dois primeiros faremos um resumo das técnicas e aproximações utilizadas para a obtenção da solução do problema molecular; no terceiro discutiremos a determinação do momento de dipolo

elétrico no âmbito dos métodos semi-empíricos que utilizam a aproximação ZDO e proporemos um procedimento alternativo para calculá-lo; neste procedimento baseado no teorema de Hellman-Feynman será apresentada uma modificação da fórmula de Pople e Segal; no quarto capítulo apresentaremos os valores do novo parâmetro usando as diferentes parametrizações INDO/1, INDO/2, CNDO/1, CNDO/2 e CNDO/SW e efetuaremos uma análise do desempenho desses métodos com as duas fórmulas (a de Pople e Segal e a modificada) disponíveis para o cálculo do momento de dipolo. O quinto capítulo apresenta uma análise do desempenho dos métodos INDO e CNDO na determinação do momento de dipolo elétrico comparado com outros métodos semi-empíricos (o MNDO e o AM1) e com possíveis resultados *ab initio*. No sexto capítulo, apresentamos as conclusões decorrentes do trabalho e indicamos possíveis orientações a serem seguidas posteriormente.

CAPÍTULO I

DESCRIÇÃO QUÂNTICA NÃO RELATIVÍSTICA DE MOLÉCULAS

1.1 Introdução.

A teoria quântica nos permite, pelo menos em princípio, encontrar as funções de onda associadas aos estados estacionários de uma molécula e, em particular, ao seu estado fundamental. Para isto, devemos obter as soluções da equação de Schroedinger independente do tempo

$$\hat{H} | \Psi_k \rangle = E_k | \Psi_k \rangle, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema, E_k e $| \Psi_k \rangle$ os autovalores e auto-estados, respectivamente. O Hamiltoniano contém os termos de energia cinética das partículas que compõem a molécula e da interação coulombiana entre as mesmas já que estamos tratando de sistemas de partículas carregadas na ausência de campos externos. Os auto-estados $| \Psi_k \rangle$ formam um conjunto completo de soluções do operador Hamiltoniano e de todos os operadores relativos ao sistema que com ele comutam. Considerando, por exemplo, um sistema de f partículas sem spin, tem-se $3f$ graus de liberdade de movimento e, assim, para descrever o sistema completamente precisamos de $3f$ observáveis compatíveis. Cada estado $| \Psi_k \rangle$ é completamente definido por um conjunto de $3f$ números quânticos e k representa um conjunto destes números, apropriado à descrição do sistema. O estado associado ao menor valor de E_k é o estado fundamental do sistema $| \Psi_0 \rangle$.

Se considerarmos uma molécula composta de M núcleos e N elétrons o estado $| \Psi_k \rangle$ do sistema na representação das coordenadas depende das

coordenadas de todas as partículas, ou seja,

$$\langle \{x_i\}, \{R_a\} | \Psi_k \rangle = \Psi_k(x_1, x_2, \dots, x_N, R_1, R_2, \dots, R_M), \quad (1.2)$$

onde as coordenadas eletrônicas x_j englobam o spin, $x_j \equiv (r_j, \sigma_j)$, e os R_a representam coordenadas nucleares. O Hamiltoniano do sistema é

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{nuclear}} + \hat{T}_{\text{elet}} + U(\{r_i\}, \{R_a\}), \quad (1.3)$$

onde

$$\hat{T}_{\text{nuclear}} = - \sum_{a=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2$$

e

$$\hat{T}_{\text{elet}} = - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2$$

são operadores associados às energias cinéticas dos núcleos e elétrons, respectivamente. O potencial $U(\{r_i\}, \{R_a\})$ é a interação coulombiana entre as partículas, r_i é o vetor posição do i -ésimo elétron e R_a o vetor posição do a -ésimo núcleo; M_a e m são as massas dos núcleos e elétrons, respectivamente.

Na prática, entretanto, a equação de Schroedinger com \hat{H} dado por (1.3) não nos possibilita obter soluções exatas para sistemas compostos por mais de duas partículas interagentes. Para estes sistemas, que compõem a quase totalidade da Química, é necessário proceder a aproximações. Neste e no próximo capítulo trataremos destas aproximações.

1.2 – Separação do Movimento dos Núcleos e dos Elétron. A Aproximação

Adiabática

Uma molécula é um estado ligado de vários átomos, ou seja, um sistema de vários núcleos e elétrons movendo-se em uma região do espaço. Uma simplificação no estudo do movimento destas partículas pode ser obtida se considerarmos que a relação entre as massas do elétron e do núcleo é no máximo 10^{-3} (caso do núcleo do Hidrogênio, composto somente de um próton). O potencial que age sobre as partículas, leves (elétrons) e pesadas (núcleos), é, aproximadamente, da mesma magnitude [35]. É razoável supor, então, do ponto de vista fenomenológico, que os elétrons se movam muito mais rapidamente do que os núcleos. As partículas leves executam, então, várias revoluções em torno dos núcleos antes que estes realizem qualquer deslocamento apreciável e neste processo necessitam adaptar de forma muito lenta seu movimento para acompanhar as partículas pesadas. Por outro lado, os núcleos devem sentir os efeitos do movimento dos elétrons somente pela média, após várias revoluções. Assim, pode-se considerar a molécula como se os elétrons circulassem em torno de núcleos fixos. Em consequência, para cada valor das coordenadas nucleares uma solução para o movimento dos elétrons pode ser obtida. Nesta aproximação o movimento eletrônico é determinado pela equação

$$\hat{H}_{\text{elet}} |\phi_n; \{R_a\}\rangle = \epsilon_n(\{R_a\}) |\phi_n; \{R_a\}\rangle, \quad (1.4)$$

com

$$\hat{H}_{\text{elet}} = \hat{T}_{\text{elet}} + U(\{r_j\}, \{R_a\})$$

onde os estados $|\phi_n\rangle$ dependem parametricamente das coordenadas dos núcleos. Alguns dos métodos usados para obter soluções da equação (1.4) serão discutidos no capítulo seguinte. Na presente secção vamos supor que um conjunto de soluções da mesma possa ser obtido: o número n que indexa as soluções representa um conjunto

de números quânticos apropriado à descrição do sistema eletrônico na presença de núcleos fixos; as soluções dependem parametricamente das coordenadas dos núcleos, ou seja, para cada $\{\mathbb{R}_a\}$ determina-se um conjunto de soluções [35]. Para a descrição do sistema molecular a solução completa para \hat{H} pode, então, ser proposta como [36].

$$|\Psi_{m,n}\rangle = |\phi_n; \{\mathbb{R}_a\}\rangle |\psi_m\rangle, \quad (1.5)$$

onde o estado $|\psi_m\rangle$ é definido no espaço de M partículas, os núcleos. O índice m representa os números quânticos adicionais necessários à descrição completa do sistema de $(M + N)$ partículas.

Substituindo $|\Psi_{m,n}\rangle$ na equação de Schroedinger (1.1) obtém-se

$$\left[\hat{T}_{nuclear} + \hat{T}_{elet} + U(\{r_j\}, \{\mathbb{R}_a\}) \right]$$

$$|\phi_n; \{\mathbb{R}_a\}\rangle |\psi_m\rangle = E_{m,n} |\phi_n; \{\mathbb{R}_a\}\rangle |\psi_m\rangle, \quad (1.6)$$

e assim,

$$\begin{aligned} \hat{T}_{nuclear} |\phi_n; \{\mathbb{R}_a\}\rangle |\psi_m\rangle + \left[\hat{T}_{elet} + U(\{r_j\}, \{\mathbb{R}_a\}) \right] |\phi_n; \{\mathbb{R}_a\}\rangle |\psi_m\rangle \\ = E_{m,n} |\phi_n; \{\mathbb{R}_a\}\rangle |\psi_m\rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

O operador entre colchetes atua somente no vetor de estado referente às partes eletrônicas e obedece a Eq. (1.4).

$$\left[\hat{T}_{\text{elet}} + U(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_a\}) \right] |\phi_n; \{\mathbf{R}_a\}\rangle = \epsilon_n(\{\mathbf{R}_a\}) |\phi_n; \{\mathbf{R}_a\}\rangle. \quad (1.8)$$

Por outro lado, supondo que $|\phi_n\rangle$ varia muito lentamente com respeito a \mathbf{R}_a tem-se

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{nuclear}} |\phi_n; \{\mathbf{R}_a\}\rangle &= |\phi_n; \{\mathbf{R}_a\}\rangle \hat{T}_{\text{nuclear}} |\psi_m\rangle + |\psi_m\rangle - \hat{T}_{\text{nuclear}} |\phi_n; \{\mathbf{R}_a\}\rangle \\ &\approx |\phi_n; \{\mathbf{R}_a\}\rangle \hat{T}_{\text{nuclear}} |\psi_m\rangle. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Considerando (1.8) e (1.9) na equação (1.7) obtém-se

$$\left[\hat{T}_{\text{nuclear}} + \epsilon_n(\{\mathbf{R}_a\}) \right] |\psi_m\rangle = E_{m,n} |\psi_m\rangle, \quad (1.10)$$

que é uma equação do tipo Schrodinger descrevendo o movimento dos núcleos sob a ação de um "potencial eletrônico" $\epsilon_n(\{\mathbf{R}_a\})$.

Desta maneira, as Eqs. (1.4) e (1.10) descrevem o movimento dos elétrons e núcleos, respectivamente. E inversamente, resolvendo as equações (1.4) e (1.10) a solução completa (1.5) do problema molecular é obtida como o produto das soluções de cada uma delas. Trataremos, neste capítulo, de aspectos gerais referentes às soluções do problema nuclear.

1.3 - A solução nuclear

Vamos considerar uma molécula com M núcleos. Segue que teremos, relativo aos núcleos, $3M$ graus de liberdade de movimento. Três destes graus de

liberdade referem-se a translações do sistema como um todo. Daí, no referencial do centro de massa pode-se descrever o sistema considerando $3(M-1)$ graus de liberdade de movimento. Por outro lado, considerando que o movimento dos núcleos pode ser analisado [35] como resultado de rotações da molécula como um rotor rígido e movimentos de aproximação e afastamento (vibrações) de um núcleo em relação a outro, sendo estes últimos movimentos de pequena amplitude [35], é possível fazer uma transformação das coordenadas $\{ R_\alpha \}$ para novas coordenadas $\{ q_j \}$ e nestas novas coordenadas separar [36] três coordenadas angulares $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ (duas para moléculas lineares), restando então $3M-6$ (ou $3M-5$, para moléculas lineares) coordenadas q_j associadas às oscilações dos núcleos. Assim, o estado $|\psi_m\rangle$ pode ser escrito como produto de um estado rotacional $|\psi^{rot}\rangle$ e um estado vibracional $|\psi^{vib}\rangle$, tal que,

$$|\psi_m\rangle = |\psi^{rot}\rangle |\psi^{vib}\rangle \quad (1.11)$$

e a Eq. (1.10) nos dá

$$\left[\hat{T}_{nuclear} + \epsilon_n(\{q_j\}) \right] |\psi^{rot}\rangle |\psi^{vib}\rangle = E_{m,n} |\psi^{rot}\rangle |\psi^{vib}\rangle \quad (1.12)$$

onde $\epsilon_n(\{q_j\})$ indica que a equação se refere às novas coordenadas e os índices j e v definem o conjunto de números quânticos necessários à descrição do sistema, nesta aproximação, chamada de rotor rígido.

O "potencial eletrônico" $\epsilon_n(\{q_j\})$ é invariante por translação e rotação da molécula como um rotor rígido [36] e, assim, pode ser escrito como $\epsilon_n(q_1, q_2, q_{3M-6})$; o operador $\hat{T}_{nuclear}$ pode ser decomposto nas novas coordenadas q_j

em dois operadores [36], $\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}$ e $\hat{T}_{q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}}$. Então, segue de (1.12) que

$$\begin{aligned} & \left[\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} + \hat{T}_{q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}} + \epsilon_n(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}) \right] | \psi^{rot} \rangle = | \psi^{vib} \rangle \\ & = E_{m,n} | \psi^{rot} \rangle = | \psi^{vib} \rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

onde [37]

$$\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} = \frac{L_1^2}{2I_{11}} + \frac{L_2^2}{2I_{22}} + \frac{L_3^2}{2I_{33}} \quad (1.14)$$

e

$$\hat{T}_{q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}} = - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (1.15)$$

L_j e I_{jj} , sendo, respectivamente, a componente do momento angular e o momento de inércia relativo ao eixo j em relação ao qual a coordenada θ_j é definida.

Uma análise do "potencial" $\epsilon_n(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6})$, mostra que ele tem um mínimo em um ponto $(q_1^0, q_2^0, \dots, q_{3M-6}^0)$ que é a geometria de equilíbrio da molécula. Então, no limite de pequenas oscilações, os momentos de inércia I_{11}, I_{22}, I_{33} em (1.14) podem ser substituídos [37] pelos seus valores $I_{11}^0, I_{22}^0, I_{33}^0$, calculados para a geometria de equilíbrio, de tal modo que $\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}$ fica dependendo apenas das coordenadas angulares.

Deste modo, usando (1.13) nota-se que a solução nuclear pode ser separada [36] em duas equações de autovalor, uma para as rotações e outra para as oscilações, i.e.,

$$\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}^0 | \psi_j^{\text{rot}} \rangle = E_j | \psi_j^{\text{rot}} \rangle \quad (1.16)$$

e

$$\left[\hat{T}_{q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}} + \epsilon_n(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}) \right] | \psi_\nu^{\text{vib}} \rangle = E_{n, \nu} | \psi_\nu^{\text{vib}} \rangle \quad (1.17)$$

com

$$E_{n, \nu} + E_j = E_{m, n} \quad (1.18)$$

Para encontrar as soluções de (1.16) pode-se considerar três casos: [36]

i) $I^0 = I_{11}^0 = I_{22}^0 = I_{33}^0$. Os três momentos de inércia são iguais e a molécula tem simetria esférica com respeito às rotações. Neste caso, as soluções são as do momento angular pois o operador $\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}^0$ se torna

$$\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}^0 = \frac{L^2}{2I^0} \quad \text{com} \quad L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$$

com autovalores $E_j \equiv E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I^0} \ell(\ell + 1)$ (1.19)

ii) $I^0 = I_{11}^0 = I_{22}^0 \neq I_{33}^0$. Neste caso a molécula tem simetria cilíndrica e obtemos

$$\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}^0 = \frac{L_1^2}{2I^0} + \frac{L_2^2}{2I^0} + \frac{L_3^2}{2I_{33}^0}$$

$$\begin{aligned}
T_{\theta_1, \theta_2, \theta_3} &= \frac{\hat{L}_1^2}{2I_1^0} + \frac{\hat{L}_2^2}{2I_2^0} + \frac{\hat{L}_3^2}{2I_3^0} + \left(\frac{1}{2I_3^0} - \frac{1}{2I_1^0} \right) \hat{L}_3^2 \\
&= \frac{\hat{L}^2}{2I_3^0} + \left(\frac{1}{2I_1^0} - \frac{1}{2I_2^0} \right) \hat{L}_3^2
\end{aligned} \tag{1.20}$$

Como \hat{L}^2 não deve depender do referencial em relação ao qual está expresso, pode-se considerá-lo [37] como dado em relação a um sistema de coordenadas externo a molécula e considerar \hat{L}_3 como uma das componentes do momento angular no referencial da molécula. Assim, pode-se escolher uma das componentes de \hat{L} em relação a um referencial externo (por exemplo, a componente \hat{L}_z) de forma que \hat{L}^2 , \hat{L}_z e \hat{L}_3 comutem [37]. Então, para um autovalor $\ell(\ell + 1)$ associado a \hat{L}^2 tem-se $(2\ell + 1)$ valores possíveis para k (associado a \hat{L}_z) e para m (associado a \hat{L}_3 , no referencial externo). As energias são degeneradas em m mas dependem do número k e são dadas como [37]

$$E_j(\ell, m, k) = \frac{\hbar^2}{2I_3^0} \ell(\ell + 1) + \left(\frac{1}{2I_1^0} - \frac{1}{I_2^0} \right) \hbar^2 k^2 \tag{1.21}$$

iii) $I_{11}^0 \neq I_{22}^0 \neq I_{33}^0$. Os três momentos de inércia são diferentes entre si. A molécula é chamada de rotor assimétrico. Neste caso ficamos

$$\begin{aligned}
T_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}^0 &= \frac{\hat{L}_1^2}{2I_{11}^0} + \frac{\hat{L}_2^2}{2I_{22}^0} + \frac{\hat{L}_3^2}{2I_{33}^0} = \frac{\hat{L}^2}{2I_1^0} + \left(\frac{1}{2I_{11}^0} - \frac{1}{2I_{22}^0} \right) \hat{L}_2^2 + \left(\frac{1}{2I_{33}^0} - \frac{1}{2I_{11}^0} \right) \hat{L}_3^2
\end{aligned} \tag{1.22}$$

Assim, os operadores \hat{L}^2 e \hat{L}_z , como no caso (ii), comutam com $\hat{T}_{\theta_1, \theta_2, \theta_3}^0$ mas não é possível [37] escolher uma componente do momento angular no referencial da molécula já que em (1.22) aparecem \hat{L}_2 e \hat{L}_3 . O estado do sistema pode, entretanto, ser dado como uma combinação linear de estados, para um dado valor de l e m , com todos os valores possíveis de k [37].

Para determinar as soluções da Eq.(1.17) expande-se o "potencial eletrônico" $\epsilon_n(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6})$ em torno do seu ponto de mínimo $(q_1^0, q_2^0, \dots, q_{3M-6}^0)$, obtendo-se [37].

$$\epsilon_n(q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}) = \epsilon_n^0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_n}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \cdot (q_j - q_j^0) (q_i - q_i^0) + \dots \quad (1.23)$$

Por outro lado, ao termo (1.15), ou seja,

$$\hat{T}_{q_1, q_2, \dots, q_{3M-6}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{v_i v_j}{2} \quad (1.24)$$

e à expansão do potencial eletrônico ϵ_n (Eq. 1.23), é possível aplicar uma mudança de coordenadas tal que, nas novas coordenadas $\{ Q_\alpha \}$, o ponto $(0,0,\dots,0)$ seja o mínimo do potencial ϵ_n . Assim, obtém-se

$$\epsilon_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3M-6}) = \epsilon_n^0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} K_{\alpha} Q_{\alpha}^2 \quad (1.25)$$

e

$$\hat{T}_{Q_1, Q_2, \dots, Q_{3M-6}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} v_{\alpha}^2 \quad (1.26)$$

onde

$$K_{\alpha} = \left(-\frac{\delta^2 \epsilon_n}{\delta Q_{\alpha}^2} \right)_0$$

Nas novas coordenadas a equação (1.17) torna-se

$$\left[\sum_{\alpha} \left(-\frac{v_{\alpha}^2}{2} + \frac{1}{2} K_{\alpha} Q_{\alpha}^2 \right) + \epsilon_n^0 \right] | \psi_{\nu}^{\text{vib}} \rangle = E_{n,\nu} | \psi_{\nu}^{\text{vib}} \rangle.$$

E se considerar

$$| \psi_{\nu}^{\text{vib}} \rangle = | \psi_1 \rangle | \psi_2 \rangle \dots | \psi_{3M-6} \rangle. \quad (1.27)$$

com

$$\langle Q_1, Q_2, \dots, Q_{3M-6} | \psi_{\nu}^{\text{vib}} \rangle = \langle Q_1 | \psi_1 \rangle \langle Q_2 | \psi_2 \rangle \dots \langle Q_{3M-6} | \psi_{3M-6} \rangle \quad (1.28)$$

nota-se que a Eq. (1.27) é equivalente a um conjunto de equações para (3M-6) osciladores harmônicos independentes. As coordenadas Q_{α} são chamadas de coordenadas normais; elas são combinações lineares das coordenadas de todos os núcleos da molécula; o índice ν do estado vibracional se refere ao conjunto de 3M-6 frequências de oscilação, ou seja,

$$\nu = \{ \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3M-6} \} \quad (1.29)$$

Entretanto, em moléculas com simetrias bem definidas este número pode se reduzir, ocorrendo casos degenerados.

14 – As Moléculas Diatômicas. As Soluções Vibracional e Rotacional

Com o objetivo de elucidar a teoria apresentada na secção 1.2, vamos tratar do caso de moléculas diatômicas. Para $M = 2$, nós temos seis graus de liberdade para o movimento nuclear, três deles associados a translação do centro de massa da molécula. Os outros três graus de liberdade estão associados a vibrações e rotações. A equação do tipo Schroedinger (1.10) para os núcleos, expressa em coordenadas relativas ao centro de massa da molécula, torna-se neste caso [37]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \epsilon_n(\mathbf{R}) \right\} | \psi_{m,n} \rangle = E_{m,n} | \psi_{m,n} \rangle, \quad (1.30)$$

onde μ é a massa reduzida dos núcleos e o "potencial eletrônico" $\epsilon_n(\mathbf{R})$ depende da distância internuclear. Em coordenadas esféricas relativas ao centro de massa obtém-se, então,

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\hbar^2}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{R^2} L^2 \right] + \epsilon_n(R) \right\} \psi_{m,n}(R, \theta, \varphi) = E_{m,n} \psi_{m,n}(R, \theta, \varphi), \quad (1.31)$$

sendo o operador momento angular.

Considerando o "potencial eletrônico" do estado fundamental $\epsilon_0(R)$ que tem um mínimo para $R = R_0$, é conveniente [37] fazer uma mudança de variável tal que $R = r + R_0$, e que $\psi(r + R_0, \theta, \varphi)$ seja posta na forma

$$\psi(r + R_0, \theta, \varphi) = \frac{1}{r + R_0} \eta(r) \Theta(\theta, \varphi) \quad (1.32)$$

Estas modificações permitem escrever a Eq.(1.31) como

$$\frac{1}{\eta(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \epsilon_0(r) \right] \eta(r) + \frac{1}{2\mu (r + R_0)^2} \frac{\hat{L}^2 \Theta(\theta, \varphi)}{\Theta(\theta, \varphi)} = E_{m,n} \quad (1.33)$$

que, supondo $r \ll R_0$, pode ser separada em duas partes

$$\frac{1}{\eta(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \epsilon_0(r) \right] \eta(r) = E' \eta(r) \quad (1.34)$$

e

$$\frac{1}{2\mu R_0^2} \frac{\hat{L}^2 \Theta(\theta, \varphi)}{\Theta(\theta, \varphi)} = E'' \quad (1.35)$$

com

$$E' + E'' = E_{m,n} \quad (1.36)$$

Tratando inicialmente a equação radial (1.34), o termo eletrônico $\epsilon_0(r)$ pode ser expandido em série de Taylor em torno do ponto 0, ou seja,

$$\epsilon_o(r) = \epsilon_o(0) + \left(\frac{\partial \epsilon_o(r)}{\partial r}\right)_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon_o(r)}{\partial r^2}\right)_0 r^2 + \dots \quad (1.37)$$

o que, levando em conta que o "potencial eletrônico" tem um mínimo para $r = 0$ e limitando a série ao termo quadrático permite obter

$$\epsilon_o(r) = \epsilon_o(0) + \frac{1}{2} K r^2 \quad (1.38)$$

com

$$K = \left(\frac{\partial^2 \epsilon_o(r)}{\partial r^2}\right)_0$$

Substituindo (1.38) na equação radial (1.34) obtém-se

$$\frac{1}{\eta(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} K r^2 \right] \eta(r) = E' - \epsilon_o(0) \quad (1.39)$$

A equação (1.39) descreve o movimento de um oscilador harmônico simples unidimensional. Daí, tem-se para as energias

$$E_\nu \equiv E' - \epsilon_o(0) = \hbar \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (1.40)$$

onde

$$\nu = \sqrt{\frac{K}{\mu}} ; \quad \nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.41)$$

e autofunções da forma

$$\psi_\nu(r) = N_\nu e^{-\alpha r^2/2} H_\nu(\sqrt{\alpha} r) \quad (1.42)$$

onde N_ν é uma constante de normalização, $\alpha = 4\pi^2 \mu \nu / h^2$ e H_ν são os polinômios de Hermite.

A equação referente à parte angular, Eq. (1.35), é uma equação que envolve o momento angular dando, assim, como solução os harmônicos esféricos $Y_{j,m'}(\theta, \varphi)$ e como autovalores as energias

$$E_j = E'' - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} j(j+1) - \beta j(j+1) \quad (1.43)$$

onde

$$\beta = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

Dispondo das soluções para as Eqs. (1.34), (1.35) e (1.4) a solução geral (1.5) pode ser escrita como

$$\psi_{n,\nu,j,m'}(\{\mathbf{x}_i\}, \mathbb{R}) = \eta_n(\{\mathbf{x}_i\}, r) \psi_\nu(r) Y_{j,m'}(\theta, \varphi) \quad (1.44)$$

onde $\psi_\nu(r)$ é dado por (1.42) e com autovalores

$$E_{n,\nu,j,m'} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} = \epsilon_n + E_\nu + E_j \quad (1.45)$$

degenerados no número quântico m' .

CAPÍTULO II

ALGUNS MÉTODOS UTILIZADOS NA SOLUÇÃO DO PROBLEMA ELETRÔNICO MOLECULAR

2.1 -- Introdução

Neste capítulo, nós discutiremos de forma resumida como determinar uma solução para a parte eletrônica da equação de Schrodinger (1.1) [12].

O Hamiltoniano eletrônico do sistema, composto de N elétrons e M núcleos, usando unidades atômicas, pode ser posto na forma

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{elct}} &= \hat{T}_{\text{elct}} + U(r_i, \{R_a\}) \\ &= \sum_i -(\nabla_i^2 + \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij},\end{aligned}\tag{2.1}$$

onde

$$h_i = -\nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}}; \quad g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

h_i é chamado de operador de um corpo (desde que só depende das coordenadas do elétron i ; os núcleos são considerados fixos), g_{ij} é chamado de operador de duas partículas e Z_a é a carga do núcleo a .

Para encontrar as soluções relativas ao Hamiltoniano Eq. (2.1), considera-se uma base para tratar o problema de N elétrons, ou seja, uma base que expanda o espaço de Hilbert de N partículas \mathcal{H} (na verdade trata-se do subespaço expandido por funções anti-simétricas pela troca de partículas pois os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac). Esta base pode ser composta considerando-se o produto direto anti-simetrizado de funções-base do espaço de Hilbert de uma partícula. Assim, uma função-base $|\phi_\alpha\rangle$ do espaço de N elétrons, usualmente chamada de determinante de Slater, é expressa como

$$|\phi_\alpha\rangle = \hat{A} \prod_j |\phi_j\rangle \quad (2.2)$$

onde as funções-base de uma partícula $\langle \mathbf{x}_j | \phi_j \rangle$ podem ser postas na forma

$$\Phi_j(\mathbf{x}_j) = \varphi_j(r_j) \cdot s(\sigma_j), \quad (2.3)$$

desde que o Hamiltoniano não depende do spin das partículas. O operador \hat{A} é um anti-simetrizador, $s(\sigma_j)$ são autofunções de spin, ($s(\sigma_j) = \alpha$ ou $s(\sigma_j) = \beta$), $\varphi_j(r_j)$ refere-se à descrição da parte espacial; as funções Φ_j e φ_j são denominadas, respectivamente, spin-orbitais e orbitais moleculares.

Então, dada a base $\{|\phi_\alpha\rangle\}$ do espaço \mathcal{H} , a solução $|\phi\rangle$ do problema eletrônico pode ser escrita como

$$|\phi; \{\mathbb{R}_a\}\rangle = \sum_\alpha A_\alpha(\{\mathbb{R}_a\}) |\phi_\alpha\rangle \quad (2.4)$$

onde os $|\phi_\alpha\rangle$ são determinantes de Slater e os A_α são coeficientes da expansão, dependentes das coordenadas dos núcleos.

A expansão (2.4) é, em princípio, infinita mas na prática considera-se apenas um número finito de termos; os coeficientes A_α são determinados de forma que (2.4) forneça a melhor solução para o problema. Isto pode ser feito levando em conta que a energia é limitada inferiormente e, então, que os coeficientes podem ser escolhidos como aqueles que permitam obter a energia mais baixa para o sistema. Desta forma, depois de escolher a classe de funções-base determina-se A_α usando-se o teorema variacional [12].

2.2 – O Método Hartree-Fock

A forma mais simples para (2.4) é considerar a expansão com somente um único determinante de Slater; é o chamado modelo Hartree-Fock [9]. Neste caso, o procedimento variacional é realizado sobre as Φ_j , encontrando-se as melhores funções de uma partícula para compor o determinante de Slater. Usualmente, quando esta aproximação é aplicada para a solução de problemas moleculares, $M \geq 2$, onde, em geral, não existe simetria esférica, as funções de uma partícula $\varphi_j(r_j)$ são tomadas como combinações lineares de funções atômicas base e tem-se a chamada aproximação LCAO (do inglês: Linear Combination of Atomic Orbitals) [9]

$$|\varphi_j\rangle = \sum_{\mu} C_{j\mu} |\chi_{\mu}\rangle, \quad j = 1, 2, \dots, \quad (2.5)$$

onde o número de funções atômicas base $|\chi_{\mu}\rangle$ na soma (2.5) deve ser pelo menos igual ao número dos orbitais moleculares. Nesta aproximação o teorema variacional conduz a equações de condições sobre os coeficientes LCAO, $C_{j\mu}$. Essas condições constituem as equações de Hartree-Fock-Roothaan [9] ou Hartree-Fock-Pople-Nesbet [10], dependendo de como o determinante único de Slater é construído. No primeiro caso, os $|\varphi_j\rangle$ são duplamente ocupados, ou seja, um mesmo orbital

molecular é associado às duas possíveis autofunções de spin, (α e β); esta construção é chamada de Hartree-Fock-Restrito. No segundo caso, diferentes orbitais moleculares $|\varphi_j\rangle$ são associados a diferentes funções de spin; é a chamada formulação Hartree-Fock Não Restrito.

As equações de Hartree-Fock-Roothaan [9] são escritas como:

$$F C_j = \epsilon_j S C_j \quad (2.6)$$

onde a matriz F tem como elementos

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)].$$

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(r_1) h_1 \chi_{\nu}(r_1) dr_1$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{N/2} C_{i\lambda}^* C_{i\sigma}$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \chi_{\mu}^*(r_1) \chi_{\nu}(r_1) \frac{1}{r_{1j}} \chi_{\lambda}^*(r_j) \chi_{\sigma}(r_j) dr_1 dr_j$$

e a matriz S é formada por

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(r_j) \chi_{\nu}(r_j) dr_j$$

C_j é a matriz coluna formada pelos coeficientes $C_{j\mu}$ da expansão LCAO e ϵ_j é a energia do elétron no orbital molecular φ_j .

As Eqs. (2.6) são ditas de pseudo-autovalor já que a matriz F depende das próprias soluções $C_{j\mu}$ através da matriz $P = [P_{\lambda\sigma}]$, usualmente chamada de matriz de população [38]. A maneira usual de resolver o problema Hartree-Fock-Roothaan é considerar uma matriz inicial P^0 e gera-se uma matriz F^0 . As Eqs. (2.6) são resolvidas gerando um primeiro conjunto C_1^1 e, daí, uma nova matriz P^1 é construída e também uma nova F^1 . O procedimento é repetido até que P^{n-1} e P^n difiram, entre si, somente de uma quantidade pequena predeterminada [39]. Alternativamente [9], o critério de convergência pode também ser feito usando a energia eletrônica, que é dada por

$$E = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)]. \quad (2.7)$$

Na construção de Pople-Nesbet [10] obtém-se em lugar das Eqs. (2.6) as equações

$$\begin{aligned} F^\alpha C_i^\alpha &= \epsilon_i^\alpha S C_i^\alpha \\ F^\beta C_i^\beta &= \epsilon_i^\beta S C_i^\beta \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde

$$F_{\mu\nu}^\alpha = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\alpha (\mu\lambda|\nu\sigma)],$$

com

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_i^{n_{\alpha}} C_{i\lambda}^{*\alpha} C_{i\sigma}^{\alpha} \quad .$$

$$P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_i^{n_{\beta}} C_{i\lambda}^{*\beta} C_{i\sigma}^{\beta} \quad .$$

$$P_{\lambda\sigma} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta} \quad .$$

$$N = n_{\alpha} + n_{\beta} \quad .$$

$F_{\mu\nu}^{\beta}$ é definido de maneira semelhante a $F_{\mu\nu}^{\alpha}$. O procedimento para a solução das Eqs. (2.8) é semelhante ao descrito para as eqs (2.6), embora agora há dois conjuntos de equações acopladas (F^{α} depende de $P = P^{\alpha} + P^{\beta}$) que devem ser resolvidas simultaneamente. A energia eletrônica, neste caso é dada como

$$E = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^{\alpha} P_{\nu\sigma}^{\alpha} - P_{\mu\lambda}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\beta}] (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (2.9)$$

2.3 – Os Métodos Multideterminantais

As construções de H-F-Roothaan e H-F-Pople-Nesbet possibilitam, dependendo do número de funções atômicas base usadas na expansão LCAO, que outros orbitais moleculares sejam obtidos além daqueles que compõem o determinante de Slater $|\Phi_0\rangle$ que descreve o estado fundamental da molécula. Estes orbitais, chamados virtuais podem ser utilizados para compor novos determinantes de Slater; nesses novos determinantes, orbitais que participam de $|\Phi_0\rangle$ são substituídos por orbitais virtuais. Assim são construídos os determinantes referentes

a excitações simples, duplas, triplas, etc, quando, respectivamente, um, dois, três, etc, orbitais participantes de $|\phi_0\rangle$ são substituídos por igual número de virtuais [12]. O número de determinantes que podem ser construídos por este procedimento depende do número de funções atômicas base utilizadas na expansão LCAO e do número de elétrons do sistema. Este conjunto de determinantes, que chamaremos de determinantes Hartree-Fock, $\{|\phi^{\text{HF}}\rangle\}$, pode ser utilizado para compor a base $\{|\phi_\alpha\rangle\}$ do espaço de Hilbert de N elétrons \mathcal{H} . Em geral, esta base é utilizada para resolver o problema eletrônico em, pelo menos, dois procedimentos distintos:

a) Em um dos procedimentos, as Eqs. de Hartree-Fock (Roothaan ou Pople-Nesbet) são resolvidas, os determinantes $|\phi^{\text{HF}}\rangle$ são construídos e a expansão dada por (2.4) realizada, i.e.,

$$|\phi_j; \{R_a\}\rangle = \sum_{\alpha} A_{j\alpha} |\phi_{\alpha}^{\text{HF}}; \{R_a\}\rangle \quad (2.10)$$

onde os determinantes $|\phi^{\text{HF}}\rangle$ dependem da posição fixa dos núcleos, usada. Neste caso, a solução do problema eletrônico é reduzida a solução da equação de autovalor

$$H_{\text{el}} |\phi_j\rangle = E_j |\phi_j\rangle$$

o que conduz à equação secular para determinar os autovalores E_j e os coeficientes $A_{j\alpha}$; este método é conhecido como Interação de Configuração (CI). Na prática, considera-se a expansão em (2.10) finita. Assim, de um conjunto de m spin-orbitais é possível formar, para N elétrons, um total de $m!/N!(m-N)!$ configurações independentes. Dessas configurações nem todas terão a simetria correta do estado em estudo mas seu número torna-se rapidamente grande para um cálculo CI de

interesse. Daí nos métodos CI há duas questões importantes:

(i) como escolher um conjunto de orbitais com os quais a expansão CI convirja rapidamente;

(ii) como determinar as configurações que mais contribuem para a função de estado $|\phi_j\rangle$ de interesse.

b) No 2.^o procedimento os determinantes Hartree-Fock são utilizados para um tratamento perturbativo do problema eletrônico. De fato, sendo os determinantes $|\phi_\alpha^{\text{HF}}\rangle$ soluções do Hamiltoniano de Hartree-Fock [12]

$$\hat{f} = \hat{F}(1) + \hat{F}(2) + \dots + \hat{F}(N) = \sum_i (h_i + V_i^{\text{HF}}) \quad (2.11)$$

onde V_i^{HF} é a parte da interação coulombiana entre os elétrons que é levada em conta na aproximação Hartree-Fock, pode-se considerar \hat{H}_1 como uma perturbação e escrever [12]

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{\text{elct}} - \hat{f} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i V_i^{\text{HF}}. \quad (2.12)$$

Daí, aplicando-se a teoria de perturbação ao problema $\hat{H}_{\text{elct}} |\phi_j\rangle = E_j |\phi_j\rangle$ toma-se \hat{f} como o Hamiltoniano não perturbado, \hat{H}_1 é identificado com λV , um "potencial de correlação" e $|\phi_\alpha^{\text{HF}}\rangle$ são os auto-estados do Hamiltoniano não perturbado. Neste método a correção de primeira ordem da função de estado, por exemplo, é dada por [12]

$$|\phi_0^{(1)}\rangle = \sum_\alpha A_{0\alpha} |\phi_\alpha^{\text{HF}}; \{R_B\}\rangle$$

com

$$A_{o\alpha} = \frac{\langle \phi_{\alpha}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elct}} | \phi_0 \rangle}{(E_k + E_l + \dots) - (E_p + E_q + \dots)},$$

onde os índices k, l, \dots indicam os orbitais que foram substituídos em $|\phi_0\rangle$ pelos virtuais p, q, \dots para compor o $|\phi_{\alpha}^{\text{HF}}\rangle$.

2.3.1 – Considerações Sobre os Métodos Multideterminantais

O método CI descrito no procedimento a) apresenta dificuldades na sua aplicação devido a convergência lenta e ao número grande de determinantes necessários para resgatar a energia de correlação. O número dos determinantes na expansão (2.10) pode ser diminuído usando as propriedades de simetria do estado de interesse para incluir apenas determinantes com a simetria desejada. O teorema de Brillouin [12] é também de utilidade desde que ele estabelece para os elementos de matriz do Hamiltoniano H_{elct} que

$$\langle \phi_0 | H_{\text{elct}} | \phi_1^{\text{P}} \rangle = 0,$$

onde $|\phi_0\rangle$ é o determinante correspondente ao estado fundamental na aproximação Hartree-Fock e $|\phi_1^{\text{P}}\rangle$ um determinante referente a mono-excitações.

No que se refere a convergência, as tentativas usadas para solucioná-la tem sido, em essência, de dois tipos: em um deles a escolha dos orbitais moleculares precede e determina a escolha de configurações; no outro a escolha de configurações precede e determina a escolha de orbitais moleculares. No primeiro caso, as configurações são construídas com o uso de algum conjunto fixo de funções de uma partícula, as quais, em geral, são os orbitais Hartree-Fock; é o procedimento que

citamos no item (a). No segundo caso, escolhe-se primeiro um conjunto de configurações que por análise qualitativa prévia espera-se mais contribuir para a energia de correlação; por exemplo, escolhem-se todas as configurações necessárias para a descrição correta da dissociação de uma molécula. Os orbitais moleculares com os quais essas configurações são construídas são, então, calculados de forma a minimizar a energia; para um dado conjunto de configurações os melhores orbitais são obtidos pelo Método MC-SCF (do inglês: Multiconfigurational Self – Consistent – Field); neste caso a função de estado multiconfiguracional é tratada da mesma forma que a função de estado mononconfiguracional de Hartree-Fock e o teorema variacional é usado para se obter um conjunto de equações de autovalor para um elétron, análogas as equações de Hartree-Fock.

Uma consequência do teorema de Brillouin é que os termos referentes a mono-excitações não contribuem para a função de estado até primeira ordem (no sentido da teoria de perturbação); são as excitações duplas, através dos elementos de matriz

$$\langle \Phi^0 | \hat{H}_{el,t} | \Phi_{kl}^{pq} \rangle ,$$

em geral diferentes de zero, que propiciam um resgate em torno de 80% da energia de correlação [40].

Considerando somente as excitações duplas, no entanto, as propriedades do sistema eletrônico dependentes de operadores de uma partícula sofrem somente pequenas alterações (através dos elementos de matriz envolvendo estados referentes a excitações duplas que diferem por somente um spin-orbital) e, assim, propriedades como a densidade de carga e o momento de dipolo são pouco modificadas. Pode-se mesmo obter um abaixamento sensível de energia sem que a distribuição de carga do sistema seja alterada apreciavelmente [40]. Isto pode ser o desejável quando se está

interessado na energia de um determinado sistema mas cria dificuldades quando o interesse é a distribuição de carga ou qualquer propriedade a ela relacionada sendo então necessário incluir também as excitações simples [24]. Os critérios para a inclusão ou não das excitações simples não podem, assim, ser baseados apenas na melhor precisão da energia do sistema, embora a questão seja encontrar os auto-estados do Hamiltoniano do sistema. Por esta razão, uma melhoria na determinação de propriedades associadas à distribuição de cargas como, por exemplo, momento de dipolo pode, em princípio, não ser acompanhada de um melhoramento significativo da energia do sistema e vice-versa. Isto contribui para dificultar a escolha de excitações em um cálculo multiconfiguracional que além da energia vise a determinação precisa de outras propriedades.

2.4 – Os Métodos Semi-Empíricos

À época em que as equações de Hartree-Fock-Roothaan (e posteriormente as de Pople-Nesbet) foram obtidas as dificuldades práticas para a realização de um cálculo autoconsistente, mesmo para pequenas moléculas, eram muito grandes [11], principalmente quanto à extensão da base LCAO. Isto levou à necessidade de simplificar a matriz F usando-se aproximações como o modelo de elétron π , ao qual está relacionado o método PPP (Pariser-Parr-Pople) [41], ou o modelo de elétron de valência [11], ao qual está ligada a maioria dos métodos semi-empíricos hoje em uso. Os métodos semi-empíricos, em geral, propõem uma série de procedimentos no sentido de reduzir o número de integrais, abandonando algumas delas e avaliando, por critérios teóricos ou empíricos, as restantes. Os métodos CNDO, INDO, NDDO [11], MINDO [42], MNDO [33], todos utilizando o modelo de elétron de valência, são alguns dos métodos semi-empíricos atualmente em uso. Estes métodos diferem entre si pela quantidade de integrais abandonadas; suas parametrizações especificam

critérios a serem utilizados para avaliar as restantes. O resultado é um conjunto de métodos simples e com capacidade para análise de sistemas para os quais os métodos *ab initio* CI podem ser inacessíveis.

Estes métodos podem trazer vantagens e desvantagens. Por exemplo, o procedimento variacional de Hartree-Fock revela as condições de extremo da energia eletrônica e define o operador F que deve aparecer nelas. Impor aproximações sobre F pode levar à perda do sentido variacional destas equações. Por outro lado, uma boa escolha dos parâmetros que entrarão na definição das integrais que compõem o método aproximado, pode incluir efeitos não previstos na formulação monoconfiguracional de Hartree-Fock e trazer correções que não apareceriam num cálculo *ab initio*.

Veremos, nas seções seguintes, alguns destes métodos mais pormenorizadamente e discutiremos parametrizações dos métodos CNDO e INDO, métodos estes que usaremos no decorrer deste trabalho.

2.4.1 – O Método CNDO

O método CNDO (do inglês: Complete Neglect of Differential Overlap) é o mais simplificado dos métodos semi-empíricos na imagem de elétron de valência, ou seja, no modelo que considera, no átomo, somente os elétrons da camada eletrônica mais externa que correspondem ao número quântico principal n mais elevado para aquele átomo. Os elétrons das camadas mais internas compõem um "caroço" atômico não polarizável cuja carga Z_a é igual, em módulo, à carga dos elétrons de valência. No que segue, usaremos sempre como funções atômicas base os orbitais s , p , d , ... reais propostos por Slater [39] e nos limitaremos a elementos da primeira linha da tabela periódica.

As principais aproximações do método CNDO são [14]:

1º) Aproximação ZDO (do inglês: Zero Differential Overlap): para duas

funções atômicas base χ_μ e χ_ν diferentes é assumido que

$$\int \chi_\mu \chi_\nu \, d\mathbf{r} = 0 \quad (2.13)$$

e daí,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (2.14)$$

ou seja, todas as integrais eletrônicas de três e quatro centros são anuladas por esta aproximação. Decorre também que a matriz de superposição é dada por $S = 1$. Além disto, devido a esta aproximação a carga eletrônica N , em unidades atômicas, fica dada por

$$N = \sum_i \int \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = 2 \sum_i \sum_\mu C_{i\mu} C_{i\mu} \quad (2.15)$$

onde a soma em i é realizada para $N/2$ valores.

De maneira geral, o abandono de integrais $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ ($\mu \neq \nu$) deve implicar no abandono de integrais $h_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) para manter o balanço de energia. No entanto, o processo não pode ser aplicado completamente pois uma molécula é um sistema mais estável do que os átomos que a compõem e, assim, o abandono de integrais $h_{\mu\nu}$ para χ_μ e χ_ν orbitais centrados nos átomos \underline{a} e \underline{b} ($a \neq b$), respectivamente, pode significar o abandono de contribuições relevantes para o abaixamento da energia da molécula. As outras aproximações do método CNDO decorrem diretamente da aproximação ZDO e de argumentos de invariança da matriz \hat{F} .

2º) Para manter as equações de condição (Roothaan ou Pople-Nesbet) invariantes por rotação ou hibridização dos orbitais atômicos as integrais $(\mu\mu|\lambda\lambda)$

são tomadas como

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{ab}, \quad (\mu \in a, \lambda \in b) \quad (2.17)$$

ou seja, para cada par de centros \underline{a} , \underline{b} todas as integrais não abandonadas são associadas a um único parâmetro γ_{ab} dependente dos átomos e não dos orbitais.

3º) As integrais $h_{\mu\nu}$ são analisadas segundo três casos:

a) os elementos de matriz $h_{\mu\mu}$ onde χ_μ é um orbital centrado no átomo \underline{a} são postos na forma

$$\begin{aligned} h_{\mu\mu} &= \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{b(\neq a)} V_b | \mu \rangle \\ &= U_{\mu\mu} - V_{\mu b} \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde,

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_a | \mu \rangle$$

e

$$V_{\mu b} = \langle \mu | V_b | \mu \rangle, \quad (\mu \in a)$$

As quantidades $U_{\mu\mu}$ são puramente atômicas e mantidas; as integrais $V_{\mu b}$ são consideradas, por consistência com a 2ª aproximação, iguais a V_{ab} , qualquer que seja o orbital χ_μ centrado no átomo \underline{a} .

b) os elementos de matriz $h_{\mu\nu}$ com $\chi_\mu \neq \chi_\nu$ mas centrados no mesmo átomo \underline{a} , dão

$$h_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{b(\neq a)} \langle \mu | V_b | \nu \rangle = 0 \quad (2.19)$$

pois, para uma base s, p, d, $U_{\mu\nu}$ se anula por simetria e $\langle \mu | V_b | \nu \rangle$ é abandonado pela aproximação ZDO.

c) os elementos de matriz $h_{\mu\nu}$, com χ_μ e χ_ν centrados em átomos diferentes são escritos sob a forma

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\nabla^2}{2} - V_a - V_b | \nu \rangle - \langle \mu | \sum_{c(\neq a, b)} V_c | \nu \rangle \quad (\mu \in a, \nu \in b) \quad (2.20)$$

As integrais $\langle \mu | V_c | \nu \rangle$ são abandonadas pela aproximação ZDO; as integrais $\langle \mu | -\frac{\nabla^2}{2} - V_a - V_b | \nu \rangle$, entretanto, não são abandonadas pois contribuem, com uma parcela significativa para o abaixamento da energia da molécula [14]. O valor destas integrais está relacionado a superposição entre os orbitais [11] o que conduz a introdução do parâmetro de ressonância β , considerando-se, então,

$$h_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (\mu \in a, \nu \in b) \quad (2.21)$$

e, pelas mesmas razões que levaram à 2ª aproximação, os $\beta_{\mu\nu}$ são postos como

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{ab} \quad (\mu \in a, \nu \in b) \quad (2.22)$$

As aproximações acima enumeradas definem uma nova matriz Hartree-Fock F. Para H-F-Roothaan, tem-se

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{aa} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{aa} + \sum_{b \neq a} (P_{bb} \gamma_{ab} - V_{ab}) \quad (\mu \in a)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{ab} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{ab} \quad (\mu \neq \nu, \mu \in a, \nu \in b) \quad (2.23)$$

e para H-F-Pople-Nesbet,

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + (P_{aa} - P_{\mu\mu}^{\alpha}) \gamma_{aa} + \sum_{b \neq a} (P_{aa} \gamma_{ab} - V_{ab})$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \beta_{ab} S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{ab} \quad (2.24)$$

com expressões correspondentes para F^{β} .

A energia total da molécula, nos modelos Hartree-Fock-Roothaan e Hartree-Fock-Pople-Nesbet após realizadas as aproximações CNDO, pode ser posta na forma [11]

$$E_{\text{total}} = \sum_a E_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b E_{ab} \quad (2.25)$$

onde, para Hartree-Fock-Roothaan

$$E_a = \sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in a} (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \gamma_{aa}$$

e

$$E_{ab} = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} (2 P_{\mu\nu} \beta_{ab} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{ab})$$

$$+ Z_a Z_b R_{ab}^{-1} - P_{aa} V_{ab} - P_{bb} V_{ba} + P_{aa} P_{bb} \gamma_{ab}$$

e, na formulação Hartree-Fock-Pople-Nesbet

$$E_a = \sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in a} (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - (P_{\mu\nu}^\alpha)^2 - (P_{\mu\nu}^\beta)^2) \gamma_{aa}$$

e

$$E_{ab} = \sum_{\mu \in a} \sum_{\nu \in b} (2 P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - (P_{\mu\nu}^\alpha)^2 \gamma_{ab} - (P_{\mu\nu}^\beta)^2 \gamma_{ab})$$

$$+ Z_a Z_b R_{ab}^{-1} - P_{aa} V_{ab} - P_{bb} V_{ba} + P_{aa} P_{bb} \gamma_{ab}$$

Deve-se notar que com as aproximações do CNDO o cálculo das integrais $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ e $h_{\mu\nu}$ envolve as quantidades γ_{ab} , $U_{\mu\mu}$, V_{ab} , β_{ab} e $S_{\mu\nu}$. Antes de discutir como estes parâmetros são determinados, o que caracteriza as parametrizações do método, é interessante verificar a que simplificações as aproximações do CNDO conduzem, a partir de um exemplo específico. A molécula C_6F_6 tem 90 elétrons e um cálculo H-F-Roothaan *ab initio* com uma base mínima envolve orbitais $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ centrados nos átomos de fluor e carbono. Com esta formulação tem-se 60 funções atômicas base e, aproximadamente, 10^7 integrais do tipo $(\mu\nu|\lambda\sigma)$. Considerando somente elétrons de valência o problema se reduz a 66 elétrons e a base mínima para tratar este problema é formada por quatro orbitais ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) em cada centro, totalizando 48 orbitais. Então, ter-se-á, aproximadamente, 10^6 integrais do tipo $(\mu\nu|\lambda\sigma)$. A aproximação ZDO reduz estas integrais a $\frac{1}{2}M(M-1)k^2$, onde k é o número de funções atômicas base em cada centro e M o número de centros atômicos, o que dá, neste caso, aproximadamente, 10^3 integrais.

Quando se aplica a aproximação da eq. (2.17), este número se reduz a

$$\frac{1}{2}M(M+1), \text{ ou seja, } 78 \text{ integrais.}$$

2.4.2 – O Método INDO

O método CNDO, devido ao abandono de integrais ou mesmo por associar várias delas a uma mesma quantidade, não permite que vários estados espectroscópicos sejam diferenciados. Por exemplo, na molécula NH, que tem seis elétrons de valência, a solução obtida [11] para dois estados distintos, considerando determinantes de Slater ($\alpha\alpha\alpha, \beta\beta$) (quatro elétrons com spin α e dois β), ou ($\alpha\alpha, \beta\beta\beta$) é, na aproximação CNDO, a mesma. Mesmo quando aplicada a átomos, a aproximação CNDO não permite a distinção de vários estados; é o caso do Carbono, por exemplo, onde os estados $C(2s, 2p_x^2)$ e $C(2s, 2p_x, 2p_y)$ aparecem com a mesma energia. No caso de NH isto decorre diretamente da aproximação ZDO, pois, a cada integral mono-atômica $(\mu\mu|vv)$ considerada, a integral $(\mu\nu|\mu\nu)$ respectiva é abandonada. No caso do átomo de Carbono ocorre que as integrais $(p_x p_x | p_y p_y)$, $(p_x p_x | p_x p_x)$ são tomadas, pela aproximação CNDO, com o mesmo valor e as integrais $(p_x p_y | p_x p_y)$ são abandonadas o que reflete no valor da energia. O método INDO (do inglês: Intermediate Neglect of Differential Overlap) leva em conta todas as integrais monocêntricas, avaliando portanto as integrais $(\mu\nu|\mu\nu)$ (com $\mu \neq \nu \in \underline{a}$) e diferenciam as integrais $(p_x p_x | p_x p_x)$ e $(p_y p_y | p_x p_x)$ o que sanam essas dificuldades.

As aproximações que levam ao método INDO [11] podem ser resumidas no seguinte:

a) A aproximação ZDO é aplicada parcialmente para as integrais $(\mu\nu|\lambda\sigma)$. Nas integrais monocêntricas a aproximação ZDO é relaxada e, deste modo, todas as integrais mono-atômicas são avaliadas neste método. Quanto as integrais

policêntricas, a aproximação ZDO é mantida e, como no CNDO, todas as integrais de três e quatro centros e as de dois centros $(\mu\nu|\mu\nu)$ (com $\mu \in \underline{a}$, $\nu \in \underline{b}$) são abandonadas; a matriz S é aproximada pela matriz unidade; a matriz C_j ainda é unitária.

b) As integrais $(\mu\mu|\nu\nu)$ com χ_μ e χ_ν centrados em átomos diferentes são postas como no CNDO,

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{ab}, \quad (\mu \in \underline{a}, \nu \in \underline{b})$$

para manter propriedades de invariância do operador \hat{F} .

c) Todas as aproximações impostas aos elementos de matriz $h_{\mu\nu}$ no método CNDO são mantidas no método INDO.

Com estas aproximações a matriz F, na formulação de H-F-Roothaan é dada por

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} [(\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\mu\lambda)] + \sum_b (P_{bb} - V_{ab})\gamma_{ab} \quad (\mu, \lambda \in \underline{a}, b \neq \underline{a}).$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad (\mu, \nu \in \underline{a}, \mu \neq \nu)$$

e

$$F_{\mu\nu} = \beta_{ab} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{ab} \quad (\mu \in \underline{a}, \nu \in \underline{b}) \quad (2.24)$$

e, na formulação de H-F-Pople-Nesbet, é dada por,

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} [P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^{\alpha} (\mu\lambda|\mu\lambda)] + \sum_b (P_{bb} - V_{ab}) \quad (\mu, \lambda \in \underline{a})$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) (\mu\nu | \mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha} (\mu\mu | \nu\nu), \quad (\mu, \nu \in a, \mu \neq \nu)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \beta_{ab} S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{ab}, \quad (\mu \in a, \nu \in b), \quad (2.25)$$

com expressões semelhantes para F^{β} .

Considerando novamente o exemplo da molécula de C_6F_6 nota-se que, na aproximação INDO, o número de integrais $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ se reduz a $Mk^4 + \frac{1}{2} M(M-1)$, ou seja, aproximadamente, 3000 integrais.

O método INDO, quando aplicado a átomos, uma vez que todas as integrais monocêntricas são calculadas, é essencialmente exato dentro da formulação monodeterminantal.

2.4.3 – O Método NDDO [11]

Uma outra aproximação que mantém propriedades de invariância da matriz F é o método NDDO (do inglês: Neglect Diatomic Differential Overlap) que como o próprio nome diz, negligencia o diferencial de superposição somente quando os orbitais estão centrados em átomos diferentes, ou seja,

$$\int \chi_{\mu} \chi_{\nu} dr = 0 \quad (\mu \in a, \nu \in b, a \neq b) \quad (2.25)$$

Assim, este método considera todas as integrais $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ onde χ_{μ} e χ_{ν} pertencem a um átomo e χ_{λ} e χ_{σ} pertencem a outro. A aproximação NDDO, por ela mesma, não abandona nenhuma das integrais $h_{\mu\nu}$; isto pode significar que, como há abandono das integrais eletrônicas (todas as integrais de três e quatro centros são abandonadas, assim como as integrais $(\mu\lambda | \nu\sigma)$ onde μ e ν referem-se a um centro a e λ e σ referem-se a um centro b, com b \neq a) o método NDDO pode tornar a

molécula excessivamente ligada pois o balanço de energia, em princípio, não está sendo mantido. A escolha de procedimentos para avaliar as integrais $h_{\mu\nu}$ e $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ podem, entretanto, corrigir este desequilíbrio.

Na aproximação NDDO, a matriz S continua aproximada pela matriz unidade e a matriz F é dada, na formulação H-F-Roothaan por

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_b \sum_{\lambda, \sigma \in b} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\nu\lambda)], \quad (\mu \text{ e } \nu \in a)$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda \in b} P_{\lambda\sigma} (\mu\sigma|\nu\lambda), \quad (\mu, \sigma \in a), (\nu, \lambda \in b), (a \neq b) \quad (2.26)$$

e na formulação de H-F-Pople-Nesbet, por

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = h_{\mu\nu} + \sum_b \sum_{\lambda, \sigma \in b} [P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma|\lambda\nu)], \quad (\mu, \nu \in a)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = h_{\mu\nu} - \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma}^{\alpha} (\mu\sigma|\nu\lambda), \quad (\mu, \sigma \in a), (\nu, \lambda \in b), (a \neq b) \quad (2.27)$$

com expressões correspondentes para F^{β} .

A maioria dos cálculos realizados com métodos semi-empíricos é feito com um dos procedimentos acima descritos. Dentre os métodos semi-empíricos hoje aplicados encontram-se também o MINDO (do inglês: Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) [42] que contém as mesmas aproximações do INDO e o MNDO (do inglês: Modified Neglect of Differential Overlap) [33], cujas aproximações são as mesmas do NDDO, a modificação residindo nos procedimentos utilizados para avaliar as integrais $h_{\mu\nu}$ e $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

2.5 – Parametrizações dos métodos CNDO e INDO

Realizadas as aproximações que caracterizam um método semi-empírico, resta um conjunto de parâmetros a ser determinado. A avaliação destas quantidades exige perspicácia do pesquisador no sentido de encontrar critérios para que se possa obter propriedades de sistemas moleculares com boa precisão. Os vários procedimentos disponíveis na literatura [1, 5, 11, 33] visam encontrar parâmetros que possibilitem o cálculo de grandezas de interesse, tais como: distância de equilíbrio, energia de ligação, potências de ionização e constante de força, por exemplo. Em geral, cada escolha dos parâmetros leva à obtenção de bons valores de determinadas quantidades e compromete a obtenção de outras.

No método INDO, por exemplo, as seguintes quantidades devem ser determinados: $U_{\mu\mu}$, $S_{\mu\nu}$, $k_{\mu\nu}$, V_{ab} , γ_{ab} , β_{ab} , e $S_{\mu\nu}$, onde

$$S_{\mu\nu} = (\mu\mu|v\nu)$$

$$k_{\mu\nu} = (\mu\nu|\mu\nu), \quad (\mu, \nu \in a).$$

No método CNDO as integrais $S_{\mu\nu}$ transformam-se em uma única, γ_{aa} ($\mu \in a$), e as integrais $k_{\mu\nu}$ são anuladas. O conjunto de parâmetros pode ser separado em três grupos distintos: as integrais de superposição $S_{\mu\nu}$, as quantidades puramente atômicas $U_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$, $k_{\mu\nu}$ e os parâmetros diatômicos V_{ab} , γ_{ab} , β_{ab} . As integrais $S_{\mu\nu}$ são calculadas analiticamente de modo que restam os parâmetros atômicos e diatômicos a serem avaliados.

Dois procedimentos gerais [5, 14] são descritos na literatura para encontrar estas quantidades:

a) procura-se determinar os parâmetros de modo a reproduzir resultados obtidos com cálculos *ab initio* Hartree-Fock-Roothaan (ou Pople-Nesbet) de

moléculas pequenas realizados com a mesma base de orbitais atômicos usadas nos métodos semi-empíricos. Chamaremos este procedimento de parametrização teórica;

b) os parâmetros são determinados de modo a reproduzir resultados experimentais (comprimento de ligação, energia de ligação, etc) de moléculas pequenas. Chamaremos este procedimento de parametrização empírica.

O procedimento descrito em a) é, por exemplo, utilizado para a determinação dos parâmetros do método CNDO/1, INDO/1, CNDO/2 e INDO/2 [11]; o descrito em b) é o critério escolhido nos métodos CNDO/SW [5], CNDO/BW [1], MINDO/3 [42] e MNDO [33].

Existem parametrizações dos métodos CNDO e INDO que introduzem novos parâmetros ou modificam parâmetros já existentes. Um exemplo de introdução de parâmetros é o que acontece nas parametrizações CNDO/BW [1] e MINDO/3 [42], onde um novo parâmetro empírico é introduzido na determinação de energia de repulsão entre os caroços atômicos. Quanto à modificação de definição de parâmetros, as duas parametrizações citadas acima redefinem o papel do parâmetro β_{ab} . [1, 42]

2.5.1 – Determinação dos Parâmetros Atômicos

Quando um átomo participa de uma molécula, sua distribuição de carga não é a mesma que no estado isolado. Em vista disto, ao escolher os parâmetros atômicos, deve-se levar em conta que o átomo descrito está em um sistema molecular, ou seja, está em um estado designado por 'estado de valência' [43, 44]. As propriedades deste 'estado de valência' podem ser avaliadas como uma média [43] entre estados espectroscópicos do átomo isolado. Escolhendo apropriadamente o 'estado de valência' e dispondo de dados espectroscópicos do átomo em questão os parâmetros atômicos dos métodos semi-empíricos podem ser calculados. Isto é feito na totalidade ou em parte nos dois procedimentos gerais citados acima.

2.5.1.a – Parametrização Teórica

No âmbito do método CNDO onde existe somente uma integral γ_{aa} por átomo, esta integral é calculada analiticamente usando orbital de valência do tipo s, ou seja,

$$\gamma_{aa} = \left(s_a s_a \mid s_a s_a \right)$$

No método INDO as integrais $g_{\mu\nu}$ e $k_{\mu\nu}$ são calculadas utilizando-se dos fatores de Condon-Slater F^0 , G^1 , F^2 [11].

O cálculo dos parâmetros $U_{\mu\mu}$ tanto no CNDO como no INDO não segue, entretanto, um procedimento teórico. Em lugar disto, as integrais $U_{\mu\mu}$ são calculadas a partir de dados sobre potenciais de ionização e eletro-afinidade dos 'estados de valência' do átomo [11]: a energia do átomo e dos íons unipositivos e uninegativos do 'estado de valência' é calculada em função dos parâmetros $g_{\mu\nu}$, $k_{\mu\nu}$, $U_{\mu\mu}$ (ou somente g_{aa} , $U_{\mu\mu}$ no método CNDO) e é suposto que estas quantidades não se alteram com o número de ocupação dos orbitais atômicos. Assim feito, os potenciais de ionização e eletro-afinidades podem ser expressos como função dos $U_{\mu\mu}$ já que as integrais $g_{\mu\nu}$ e $k_{\mu\nu}$ estão dadas. Deste modo, conhecendo-se as eletro-afinidades e os potenciais de ionização (através de dados empíricos de estados espectroscópicos de átomos) destes 'estados de valência' os valores de $U_{\mu\mu}$ são determinados.

Os procedimentos acima indicados são utilizados, com pequenas modificações, para calcular os parâmetros atômicos dos métodos CNDO/1, CNDO/2, INDO/1, INDO/2, propostos por Pople et al [11].

2.5.1.b – Parametrizações Empíricas.

As parametrizações empíricas baseiam-se, primordialmente, nos 'estados de

valência' dos átomos. Oleari et al [43] define o 'estado de valência' como formado a partir de uma molécula que foi dissociada de maneira adiabática de modo a não permitir rearranjo eletrônico e escreve a energia de um átomo em um 'estado de valência' como

$$E = \sum_{\mu} n_{\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu (\neq \mu)} n_{\mu} n_{\nu} g_{\mu\nu}^{*} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} n_{\mu} (n_{\mu} - 1) g_{\mu\mu} \quad (2.29)$$

onde

$$g_{\mu\nu}^{*} = g_{\mu\nu} - \frac{1}{2} k_{\mu\nu}$$

$$g_{\mu\mu} = k_{\mu\mu}$$

$$n_{\mu} = 0, 1, 2.$$

Dispondo de um número suficiente de valores de energia de "estado de valência", os valores de $U_{\mu\mu}$, $g_{\mu\nu}^{*}$ e $g_{\mu\mu}$ podem ser avaliados a partir de um sistema de equações lineares. Este procedimento, entretanto, não permite determinar os valores de $k_{\mu\nu}$ os quais são encontrados através dos fatores de Condon-Slater como nas parametrizações teóricas.

No método CNDO, no entanto, necessita-se somente de um único valor g_{aa} e isto é encontrado realizando-se uma média das quantidades $g_{\mu\nu}$. Sichel e Whitehead [44] propôs que esta média fosse feita igualando os elementos de matriz $F_{\mu\mu}$ na aproximação ZDO com os $F_{\mu\mu}$ na aproximação CNDO. Quando isto é feito, usando base orbital s, p, as quantidades g_{aa} e $U_{\mu\mu}$ ficam dadas por

$$g_{aa} = \frac{1}{28} (g_{ss} + 12g_{sx} + 3g_{xx} + 12g_{xy}) \quad (2.30)$$

$$U_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \frac{Z_a}{4} \left[\sum_{\nu} g_{\mu\nu} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu}\right) + \frac{7}{2} g_{aa} \right] \quad (2.31)$$

onde g_{ss} , g_{sx} , g_{xx} , g_{xy} são as integrais $g_{\mu\nu}$ obtidos de (2.29) com a base atômica $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

O conjunto de parâmetros determinados desta maneira é utilizado nos métodos CNDO/SW [5, 43] e CNDO/BW [1].

2.5.2 – Os Parâmetros Diatômicos

Independentemente do método (CNDO ou INDO) existem três parâmetros diatômicos γ_{ab} , V_{ab} e β_{ab} . A quantidade V_{ab} que é dada pela integral.

$$V_{ab} = \langle \mu | V_b | \mu \rangle \quad (\mu \in a)$$

representa a interação de um elétron do átomo a (descrito pelo orbital atômico χ_{μ}) com o núcleo do átomo b. Duas situações podem ser descritas:

i) os elétrons do átomo b blindam completamente o seu núcleo e, neste caso, V_{ab} deve ser igual (em valor absoluto) a $Z_b \gamma_{ab}$ de maneira que o elétron do átomo a "não sente" a presença do átomo b;

ii) os elétrons do átomo b não blindam completamente o seu núcleo e, então, o elétron do átomo a "sente" o núcleo de b e daí deve existir um termo de abaixamento de energia, ou seja, V_{ab} deve ser maior (em valor absoluto) do que $Z_b \gamma_{ab}$ e esta diferença é chamada de termo de penetração [45].

A parametrização CNDO/1, proposta por Pople et al [11], calcula a

quantidade V_{ab} analiticamente, usando orbitais de valência de Slater do tipo s , ou seja,

$$V_{ab} = (s_a | V_b | s_a) \quad (2.33)$$

Testes realizados mostraram [11] que esta escolha leva a uma diminuição dos comprimentos de ligação. A solução proposta por Pople, na parametrização CNDO/2, foi considerar $V_{ab} = Z_b \gamma_{ab}$, negligenciando, assim, efeitos de penetração. Esta hipótese é também assumida pela maioria dos parametrizações dos métodos CNDO e INDO surgidas após o CNDO/2.

2.5.2.a. — Os Parâmetros γ_{ab} e β_{ab} nas Parametrizações Teóricas

O parâmetro γ_{ab} é obtido nas parametrizações teóricas calculando-se analiticamente a integral de Coulomb para orbitais de Slater de valência do tipo s definidos para cada átomo, ou seja,

$$\gamma_{ab} = (s_a s_a | s_b s_b) \quad (2.33)$$

O parâmetro β_{ab} é sempre uma quantidade dada empiricamente, mas sua determinação difere nos critérios adotados para avaliá-la.

Em muitos dos métodos [5, 11] se utiliza a relação

$$\beta_{ab} = \frac{1}{2} (\beta_a + \beta_b) \quad (2.34)$$

onde os β_a são encontrados através de moléculas pequenas envolvendo o Hidrogênio e o átomo \underline{a} . Nas parametrizações teóricas [11] o valor de β_{ab} é ajustado de modo a

reproduzir resultados obtidos através de cálculos *ab initio* Hartree-Fock-Roothaan (ou Pople-Nesbet) utilizando a mesma base de Slater. Esta comparação pode ser realizada considerando os coeficientes $C_{j\mu}$ obtidos nos dois métodos. A comparação, entretanto, não é direta uma vez que os coeficientes são obtidos por equações diferentes e, enquanto os coeficientes CNDO formam uma matriz ortogonal os coeficientes *ab initio* não. É necessário então executar uma transformação sobre a matriz dos coeficientes CNDO para realizar a comparação. Esta transformação é realizada considerando [14] que os coeficientes CNDO se referem à base de Löwdin, base ortogonal que se obtém da base de Slater através da relação:

$$x_L = S^{-1/2} x_S \quad (2.35)$$

A base de Löwdin justifica as aproximações até 2ª ordem [46] do método semi-empírico PPP (de Pölder-Parr-Pople) [41], o que significa que, até esta ordem, um cálculo *ab initio* realizado com esta base deve reproduzir os resultados obtidos pelo método PPP. Entretanto, não é conhecido que base justifica as aproximações CNDO. Este fato constitui uma dificuldade para o ajuste de β_{ab} . Além desta dificuldade de ordem conceitual, deve-se notar que um mesmo conjunto de parâmetros β_a é utilizado pelos métodos CNDO/1, INDO/1, CNDO/2, INDO/2. Entretanto, nada assegura que esses parâmetros dispensam otimização, no sentido de obter-se para cada um desses métodos um conjunto β_a distinto.

2.5.2.b – Os Parâmetros γ_{ab} e β_{ab} nas Parametrizações Empíricas

A avaliação das quantidades γ_{ab} nas parametrizações empíricas é realizada analisando o comportamento assintótico destas integrais [5]. Quando a distância interatômica R_{ab} é muito grande os elétrons dos centros *a* e *b* podem ser considerados cargas pontuais e a integral γ_{ab} proporcional a $1/R_{ab}$, ou seja,

$$\lim_{R_{ab} \rightarrow \infty} \gamma_{ab} \Rightarrow \frac{1}{R_{ab}} \quad (2.36)$$

A outra situação assintótica é considerar o colapso dos átomos ($R_{ab} \rightarrow 0$) e, neste caso, se considera [5]

$$\lim_{R_{ab} \rightarrow 0} (\mu_a \mu_a | \nu_b \nu_b) \Rightarrow \frac{1}{2} \{ (\mu_a \mu_a | \mu_a \mu_a) + (\nu_b \nu_b | \nu_b \nu_b) \} \quad (2.37)$$

No caso de ser necessário apenas uma integral γ_{ab} , realiza-se uma média entre as integrais $\gamma_{ab}^{\mu\nu}$. Sichel e Whitehead [5] obtém esta média igualando os elementos de matriz $F_{\mu\mu}$ na aproximação ZDO com os $F_{\mu\mu}$ na aproximação CNDO, (procedimento por ele utilizado também para obter os parâmetros atômicos), obtendo a relação

$$\lim_{R_{ab} \rightarrow 0} \gamma_{ab} = \frac{1}{2} (\gamma_{aa}^* + \gamma_{bb}^*), \quad (2.38)$$

onde

$$\gamma_{aa}^* = \frac{1}{16} (g_{ss} + 6g_{sp} + 3g_{pp} + 6g_{pp'})$$

Conhecendo-se o comportamento assintótico de γ_{ab} , o parâmetro pode ser dado considerando-se uma função que satisfaça estes limites. Sichel e Whitehead [5] usam as relações

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{R_{ab} + A}, \quad (2.39)$$

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{\left[R_{ab}^2 + A^2 \right]^{1/2}} \quad (2.40)$$

onde nas duas expressões, que são conhecidas como fórmulas de Mataga e Ohno, respectivamente, a quantidade A é dada por

$$A = \frac{2}{\gamma_{aa}^* + \gamma_{bb}^*}$$

Este procedimento para determinar γ_{ab} é usado nas parametrizações CNDO/SW e CNDO/BW; ele é também utilizado por Dewar et al no MINDO/3, onde se usa a expressão de Ohno.

Concluindo esta secção é interessante notar que na determinação das quantidades β_{ab} realizada por Sichel e Whitehead [5] usa-se a média aritmética de parâmetros atômicos β_a , semelhante ao procedimento usado por Pople et al [14] mas há diferença na maneira como se avalia os β_a : Sichel e Whitehead avaliam o parâmetro β_H tal que reproduza a energia de ligação da molécula H_2 e a partir deste número encontra os parâmetros β_a de maneira que reproduzam a energia de ligação dos hidretos AH_n mais estáveis (por exemplo, CH_4 , NH_3 , OH_2 , FH , quando estamos tratando dos átomos C, N, O, F). Pople et al [11] utilizam na determinação de β_a a comparação entre resultados *ab initio* e semi-empíricos.

2.5.3. — Os Parâmetros nos Métodos CNDO e INDO Espectroscópicos.

O estudo do espectro de moléculas (transições entre estados eletrônicos) por métodos semi-empíricos foi realizado inicialmente por Pariser e Parr [41], que desenvolveram um procedimento CI dentro do modelo de elétron π ; o método se limitava ao estudo de transições singlete-singlete de simetria π . Com o surgimento

do método CNDO, Del Bene e Jaffé [47] realizaram aplicações da parametrização CNDO/2 para o estudo de transições eletrônicas singlete-singlete e obtiveram resultados piores que aqueles encontrados no modelo de elétron π ; em vista disto, propuseram modificações no CNDO/2, aplicáveis a moléculas planares, consistindo no tratamento diferenciado das ligações σ e π ; estas modificações são:

a) as integrais $h_{\mu\nu}$ são determinadas como

$$h_{\mu\nu}^{\sigma} = \frac{1}{2} (\beta_{\underline{a}} + \beta_{\underline{b}}) S_{\mu\nu}$$

$$h_{\mu\nu}^{\pi} = \frac{1}{2} k (\beta_{\underline{a}} + \beta_{\underline{b}}) S_{\mu\nu}$$

onde k é uma quantidade ajustada tal que se obtenha linhas espectrais em boa concordância com resultados experimentais;

b) as integrais eletrônicas $(\mu\mu|v\nu)$, $(\mu\underline{a}, \nu\underline{b})$ que no CNDO dependem somente dos centros \underline{a} e \underline{b} passam a depender também dos orbitais e são determinadas por relações empíricas [47];

c) as integrais $\gamma_{\underline{a}\underline{b}}$ permanecem dependentes somente do centro \underline{a} e são calculadas empiricamente através de potenciais de ionização e eletro-afinidades eletrônicas.

Estas modificações permitem reproduzir os resultados obtidos com o modelo de elétron π e obter boas energias para outras transições.

A fim de possibilitar o estudo de moléculas não planares, Ridley e Zerner [48] propuseram as seguintes modificações no âmbito do INDO e do CNDO:

a) os $\beta_{\mu\nu}$ são dados como

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{ab} \bar{S}_{\mu\nu}$$

onde

$$\bar{S}_{s_a s_b} = S_{s_a s_b}$$

$$\bar{S}_{s_a p_b} = G_{s_a \sigma_b} S_{s_a p_b}$$

$$\bar{S}_{p_a p_b} = G_{\sigma_a \sigma_b} K_{\sigma_a \sigma_b} S_{p_{\sigma_a} p_{\sigma_b}} + G_{\pi_a \pi_b} K_{\pi_a \pi_b} S_{p_{\pi_a} p_{\pi_b}}$$

As quantidades G designam constantes geométricas e descrevem os caracteres σ e π de cada ligação. Os fatores k são determinados empiricamente e distinguem as ligações σ e π ;

b) as integrais eletrônicas $(\mu\mu|vv)$ e γ_{aa} , $(\mu\epsilon a, \nu\epsilon b)$, são determinados como na parametrização de Del Bene e Jaffé.

Para o tratamento de moléculas (ou aglomerados) envolvendo metais de transição outras parametrizações tem sido propostas, em particular, as de Clack et al [49] e Zerner et al [50].

CAPÍTULO III

TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN E EXPRESSÃO APROXIMADA
PARA O MOMENTO DE DIPOLO MOLECULAR

3.1 – Introdução

Os métodos monoconfiguracionais *ab initio* têm sido usados para o cálculo do momento de dipolo de alguns compostos moleculares [2, 23, 24]. Entretanto, os resultados obtidos para esta grandeza são, em geral, pouco precisos. Os métodos multiconfiguracionais (CI, MCSCF) têm dado bons resultados para pequenas moléculas [24, 51] mas, por dificuldades práticas, são de menor aplicabilidade a moléculas médias e grandes.

No que se refere aos cálculos *ab initio* Hartree-Fock (Roothaan ou Pople-Nesbet) os esforços no sentido de melhorar a determinação de grandezas físicas, em geral, têm consistido em escolher funções atômicas base mais apropriadas e/ou aumentar o número destas funções. Entretanto, a análise dos resultados referentes aos momentos de dipolo obtidos com bases amplas no limite Hartree-Fock (no sentido de que o aumento do número de funções atômicas base ou uma escolha mais apropriada das mesmas não melhora significativamente os resultados) mostra que, com poucas exceções, esses métodos não têm reproduzido os valores experimentais disponíveis [2].

Os métodos semi-empíricos têm sido, também, utilizados [6, 52] para a determinação de momento de dipolo mas não há na literatura uma análise sistemática do desempenho desses métodos no que se refere a essa grandeza. Pode-se esperar, devido a flexibilidade de escolha dos parâmetros, que valores experimentais dessa grandeza física possam ser razoavelmente reproduzidos por estes métodos.

Uma indicação neste sentido é o fato que os métodos semi-empíricos, devidamente parametrizados permitem, em muitos casos, obter melhores resultados para a energia de ligação do que o método Hartree-Fock ab-initio [1, 5]; na literatura especializada, entretanto, não são encontrados esforços (aí incluindo parametrizações específicas) diretamente dirigidas para a determinação do momento dipolar.

Neste capítulo, expressamos a densidade de carga e o momento de dipolo no método Hartree-Fock (Roothaan ou Pople-Nesbet), discutiremos as dificuldades de expressar estas grandezas no método CNDO e correlatos e introduziremos um procedimento específico para a determinação de momento de dipolo, dentro dos métodos semi-empíricos que usam a aproximação ZDO. Para isto usaremos o teorema de Hellman-Feynman.

3.2 -- A Densidade de Carga e o Momento de Dipolo no Modelo

Hartree-Fock (Roothaan e Pople-Nesbet).

O número de elétrons ou, em unidades de carga, a carga eletrônica total [9, 10] na formulação de Roothaan e de Pople-Nesbet é dada, respectivamente, por

$$N_{\bar{R}} = 2 \sum_j \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 2 \sum_i \sum_{\mu, \nu} C_{i\mu}(\{\mathbb{R}_a\}) C_{i\nu}(\{\mathbb{R}_a\}) \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^R(\{\mathbb{R}_a\}) S_{\mu\nu} \quad (3.1)$$

e

$$N_P = \sum_j^{n_\alpha} \langle \varphi_j^\alpha | \varphi_j^\alpha \rangle + \sum_j^{n_\beta} \langle \varphi_j^\beta | \varphi_j^\beta \rangle = \sum_j^{n_\alpha} \sum_{\mu, \nu} C_{j\mu}^\alpha(\{\mathbb{R}_a\}) C_{j\nu}^\alpha(\{\mathbb{R}_a\}) \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle + \sum_j^{n_\beta} \sum_{\mu, \nu} C_{j\mu}^\beta(\{\mathbb{R}_a\}) C_{j\nu}^\beta(\{\mathbb{R}_a\}) \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$$

$$= \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^P(\{R_z\}) S_{\mu\nu} \quad (3.1')$$

$$P_{\mu\nu}^P = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta$$

onde em (3.1) a soma no índice i é realizada sobre $N/2$ orbitais duplamente ocupados e em (3.1') $n_\alpha + n_\beta = N$, o que define as matrizes P^R e P^P dadas, respectivamente, pelas equações (2.8) e (2.14). As matrizes em (3.1) e (3.1') são reais e simétricas e daí

$$N_R = \text{traço}(P^R S) \quad (3.2)$$

$$N_P = \text{traço}(P^P S) \quad (3.2')$$

A densidade de carga [53] pode ser dada como

$$\rho_R(r_1; \{R_z\}) = 2 \sum_i \psi_i^2(r_1) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^R(\{R_z\}) x_\mu(r_1) x_\nu(r_1) \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \rho_P(r_1; \{R_z\}) &= \sum_j^{n_\alpha} [\varphi_j^\alpha(r_1)]^2 + \sum_j^{n_\beta} [\varphi_j^\beta(r_1)]^2 \\ &= \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu}^P(\{R_z\}) x_\mu(r_1) x_\nu(r_1) \end{aligned} \quad (3.3')$$

que podem ser reescritas separando os termos diagonal, híbrido atômico e interatômico, ou seja,

$$\rho(r_1; \{\mathbb{R}_a\}) = \sum_a \left[\sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} \chi_\mu^2 + \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ (\mu \neq \nu)}} P_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu + \sum_{b (\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} \chi_\mu \chi_\sigma \right] \quad (3.4)$$

onde a matriz P , substituída por P^R ou P^P dá, respectivamente, a densidade de carga nas formulações de Roothaan e Pople–Nesbet.

O operador momento de dipolo \hat{d} é dado, em unidades atômicas, como

$$\hat{d} = \sum_a Z_a \mathbb{R}_a - \sum_i r_i \quad (3.5)$$

onde a indica soma sobre os núcleos e i sobre os elétrons. Seu valor esperado, em relação a um estado descrito pela função de onda

$$\Psi(\{r_j\}, \{\mathbb{R}_a\}) = \phi(\{r_j\}, \{\mathbb{R}_a\}) \cdot \delta(\mathbb{R}_1 - \mathbb{R}_1^0) \cdot \delta(\mathbb{R}_2 - \mathbb{R}_2^0) \dots \delta(\mathbb{R}_M - \mathbb{R}_M^0) \quad (3.6)$$

onde $\phi(\{r_j\}, \{\mathbb{R}_a\})$ é o determinante de Slater solução do problema de Hartree–Fock (Roothaan ou Pople–Nesbet) e os núcleos são supostos fixos nas posições $\mathbb{R}_1^0, \mathbb{R}_2^0, \dots, \mathbb{R}_M^0$, é dado por

$$\begin{aligned} d &= \langle \Psi | \sum_a Z_a \mathbb{R}_a - \sum_i r_i | \Psi \rangle \\ &= \sum_a Z_a \mathbb{R}_a^0 - \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde

$$r_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | r | \chi_\nu \rangle$$

o que dá, substituindo \mathbf{P} por \mathbf{P}^R ou \mathbf{P}^P , o momento de dipolo nas formulações de Roothaan ou Pople–Nesbet, respectivamente. Doravante usaremos somente uma expressão para o valor esperado do momento de dipolo e a depender da formulação (Roothaan ou Pople–Nesbet) a matriz \mathbf{P} deve ser substituída por \mathbf{P}^R ou \mathbf{P}^P . É conveniente escrever [54]

$$d = d_{\text{nuclear}} - d_{\text{elet}} = \sum_a Z_a R_a^0 - \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} = \sum_a Z_a R_a^0 - \text{traço}(\mathbf{P}\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

O momento eletrônico d_{elet} pode ser escrito como a soma de três termos, como fizemos para ρ . Assim

$$\begin{aligned} d_{\text{elet}} &= \sum_a \left[\sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} r_{\mu\mu} + \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ (\mu \neq \nu)}} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} + \sum_{b (\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} r_{\mu\sigma} \right] \\ &= d_q + d_{\text{hib}} + d_{\text{inter}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

ou seja, o termo devido as cargas líquidas, o termo híbrido atômico e o interatômico.

3.3 – O Momento de Dipolo no Método CNDO (INDO)

A expressão (3.9), que nos dá o momento de dipolo na aproximação Hartree–Fock, merece uma análise quando se usa um método que aproxima a matriz \mathbf{S} pela matriz unidade. Para entender o que ocorre vamos considerar um cálculo Hartree–Fock com uma base atômica realmente ortogonal e exprimir a carga, a densidade de carga e o momento de dipolo nesta base. Fazendo isto, obtemos

$$N = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \quad (3.10)$$

$$\rho = \sum_a \left[\sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} \chi_{\mu}^2 + \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ (\mu \neq \nu)}} P_{\mu\nu} \chi_{\mu} \chi_{\nu} + \sum_{b(\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} \chi_{\mu} \chi_{\sigma} \right] \quad (3.11)$$

e

$$\tilde{d}_{\text{elet}} = \sum_a \left[\sum_{\mu} P_{\mu\mu} r_{\mu\mu} + \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} + \sum_{b(\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} r_{\mu\sigma} \right] \quad (3.12)$$

Assim, quando uma base ortonormal é utilizada, embora toda a carga eletrônica seja descrita pelos elementos diagonais da matriz P, os termos de fora da diagonal (híbridos atômicos e interatômicos) participam do momento de dipolo descrevendo as "assimetrias" da distribuição de carga.

O fato é que as aproximações do tipo CNDO, INDO e NDDO levam a coeficientes $C_{i\mu}$ que compõem uma matriz ortogonal e, assim, deveriam estar referidos a uma base atômica ortonormal; mas a base de Slater, normalmente usada nos cálculos CNDO e INDO, não é ortonormal e isto cria dificuldades no cálculo com esses métodos, de certas grandezas físicas, como é o caso do momento de dipolo. De fato, usando a Eq. (3.9) com uma solução obtida, por exemplo, pelo método CNDO, o momento de dipolo de moléculas neutras não será invariante por translação da molécula como se deveria esperar. Especificamente, o momento de dipolo \tilde{d} , por (3.8) e (3.9), nos dá

$$\tilde{d} = \tilde{d}_{\text{nuclear}} - \tilde{d}_{\text{elet}} = \sum_a Z_a R_a^0 - \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu}$$

$$\hat{d} = \sum_a \left[(Z_a - P_{aa}) R_a^0 - \sum_{\mu, \nu \in a} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} - \sum_{b (\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} r_{\mu\sigma} \right] \quad (3.13)$$

onde

$$P_{aa} = \sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} \quad (3.14)$$

Quando se usa a expressão (3.13) para uma solução obtida na aproximação CNDO ou INDO, na qual

$$\sum_a P_{aa} = \sum_a Z_a \quad (3.15)$$

o primeiro e o segundo termo de (3.13) são invariantes por translação da molécula mas o terceiro termo não o é. Isto pode ser mostrado como segue:

Considerando dois referenciais A e A' deslocados um em relação ao outro de uma quantidade r^0 de modo que um vetor r definido em relação a A é dado, no referencial A', por $r' = r + r^0$. Um orbital atômico $\chi_\mu(r)$ é expresso, no referencial A', como $\chi'_\mu(r')$ tal que

$$\chi'_\mu(r') = \chi_\mu(r).$$

As integrais $r'_{\mu\nu}$ são dadas, então, por

$$\langle \mu' | r' | \nu' \rangle = \langle \mu' | r + r^0 | \nu' \rangle = \langle \mu | r | \nu \rangle + r^0 \langle \mu | \nu \rangle$$

de modo que

$$r'_{\mu\mu} = r_{\mu\mu} + r^0 \quad (\mu \in a),$$

$$r'_{\mu\nu} = r_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu \in a; \mu \neq \nu),$$

$$r'_{\mu\nu} = r_{\mu\nu} + r^0 \langle \mu | \nu \rangle \quad (\mu \in a, \nu \in b, a \neq b).$$

A matriz P não se modifica por translação da molécula de modo que a Eq. (3.13) escrita no referencial A' nos dá

$$d^i = \sum_a \left[(Z_a - P_{aa}) (R_a^0 + r^0) - \sum_{\mu, \nu \in a} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} - \sum_{b(\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} (r_{\mu\sigma} + r^0 \langle \mu | \sigma \rangle) \right]$$

mas, usando (3.15) no 1.º termo de (3.13') tem-se:

$$\begin{aligned} \sum_a (Z_a - P_{aa}) (R_a^0 + r^0) &= \sum_a (Z_a - P_{aa}) R_a^0 + r^0 \sum_a (Z_a - P_{aa}) \\ &= \sum_a (Z_a - P_{aa}) R_a^0 \end{aligned}$$

e obtém-se

$$d^i = \sum_a \left[(Z_a - P_{aa}) R_a^0 - \sum_{\mu, \nu \in a} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} - \sum_{b(\neq a)} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} (r_{\mu\sigma} + r^0 \langle \mu | \sigma \rangle) \right] \quad (3.13')$$

o que mostra que o primeiro e segundo termos de (3.13) não se alteram por translação da molécula. O terceiro termo, entretanto, não é invariante por translação desde que $\langle \mu | \nu \rangle \neq 0$.

Duas fórmulas aproximadas para o momento de dipolo, usadas em cálculos do tipo CNDO e que são invariantes por translação são dadas por [6]:

$$a) d_q = \sum_a (Z_a - P_{aa}) R_a^0 \quad (3.16)$$

$$b) d_{PS} = \sum_a (Z_a - P_{aa}) R_a^0 - \sum_b \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ (\mu \neq \nu)}} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} \quad (3.17)$$

A primeira destas aproximações é chamada de momento de carga líquida; a segunda aproximação, que acrescenta o termo híbrido atômico, é a mais utilizada na literatura do CNDO e INDO e será referida como momento de dipolo Pople e Segal devido ao seu aparecimento nos trabalhos originais do método CNDO [26]. A não consideração do 3.^o termo em (3.13) na fórmula de Pople e Segal pode ser justificada com a aproximação ZDO uma vez que, na expressão da densidade de carga (3.4), o abandono da superposição dos orbitais centrados em átomos diferentes impõe que o termo respectivo da densidade de carga e do momento de dipolo seja negligenciado; a manutenção do termo híbrido atômico, entretanto, não tem justificativa dentro da aproximação ZDO já que o mesmo contém termos que pela ZDO dariam contribuição nula. A expressão de Pople e Segal, entretanto, é a mais usada para o cálculo do momento de dipolo com métodos semi-empíricos [6, 11, 33, 34].

Uma outra questão é a relativa ao fato que os coeficientes LCAO dos métodos semi-empíricos formam uma matriz ortogonal e, por isso, do ponto de vista matemático, não se referem à base de Slater usada nesses métodos. Como solução para esta questão no que se refere ao cálculo do momento dipolar são conhecidos dois procedimentos:

a) calcular as integrais de dipolo $r_{\mu\nu}$ na base ortogonal à qual os coeficientes

CNDO devem se referir [26];

b) transformar os coeficientes LCAO dos métodos semi-empíricos para a base de Slater e após isto, recalculer a matriz de população [55];

A dificuldade em se usar qualquer dos procedimentos acima referidos é que a base ortogonal à qual os coeficientes CNDO (ou INDO) referem-se não é conhecida. Sabe-se, entretanto, [46] que, até a aproximação de 2ª ordem, a base de Lowdin, obtida da base de Slater pela transformação

$$x_L = S^{-1/2} x_S \quad (3.18)$$

onde os subscritos L e S indicam a base de Lowdin e Slater, respectivamente, é a base ortogonal à qual os coeficientes LCAO do método P.P.P. (Pariser-Parr-Pople) referem-se. Este resultado tem conduzido a utilizar a base de Lowdin também como a base ortogonal aproximada para os cálculos do tipo CNDO e INDO e a considerar que os coeficientes CNDO se referem a base de Lowdin. Em consequência, como com esta consideração as duas matrizes (P e r) tornam-se consistentes, a expressão completa (3.13) para o momento dipolar pode ser utilizada e a invariância translacional assegurada, ou seja, obtém-se:

i) pelo procedimento a),

$$d = \sum_a Z_a R_a^0 - \text{traço} (P r') \quad (3.19)$$

onde r' é a matriz composta pelos elementos

$$r'_{\mu\nu} = \langle x_{\mu}^L | r | x_{\nu}^L \rangle;$$

ii) pelo procedimento b),

$$d = \sum_n Z_a R_a^0 - \text{traço} (P^i r) \quad (3.20)$$

onde P^i é a matriz composta pelos elementos

$$P^i_{\mu\nu} = \sum_i C^i_{i\mu} C^i_{i\nu} \quad (3.21)$$

com $C^i_{i\mu}$ dados pela transformação

$$C^i = S^{-1/2} C, \quad (3.22)$$

sendo C a matriz dos coeficientes CNDO (INDO).

As expressões (3.16), (3.17), (3.19), (3.20) são encontradas em vários trabalhos [6, 11, 28, 55] sobre a determinação do momento de dipolo no método CNDO (INDO).

3.4 – O Momento de Dipolo no Método CNDO (INDO): Um Procedimento

Alternativo.

É conhecido [1, 5] que um método Hartree-Fock semi-empírico permite obter, em certos casos, valores de grandezas em melhor concordância com resultados experimentais do que cálculos Hartree-Fock com bases ampliadas. Um exemplo é a energia de ligação [1, 5] molecular. Embora não se disponha até o momento de um estudo detalhado do comportamento dos métodos do tipo CNDO, INDO, NDDO, no cálculo do momento de dipolo, no geral, constata-se que, as parametrizações existentes desses métodos, não têm possibilitado a obtenção de valores dessa

grandeza no mesmo nível de precisão que a energia, geometria de equilíbrio e o calor de formação, por exemplo. Três hipóteses podem ser levantadas para isto:

a) as fórmulas aproximadas (3.16), (3.17), (3.19) e (3.20) usadas para o cálculo desta quantidade são inadequadas;

b) os métodos semi-empíricos estão parametrizados inadequadamente para o cálculo da grandeza;

c) os casos a e b ocorrem simultaneamente.

Na seção seguinte nós usaremos o teorema de Hellmann-Feynman dentro da aproximação de Hartree-Fock, e apresentaremos o desenvolvimento de um procedimento alternativo que propicie a modificação das fórmulas usadas no cálculo do momento de dipolo pelos métodos tipo CNDO e INDO. Tendo esta fórmula modificada nós desenvolveremos um processo de parametrização e o aplicaremos na análise de moléculas, o que será assunto dos capítulos IV e V.

3.5 — O Teorema de Hellmann-Feynman e as Equações CNDO (INDO)

na Presença do Campo Elétrico.

Consideremos um sistema cujo Hamiltoniano \hat{H}' depende de um parâmetro p . Este parâmetro pode ser, por exemplo, a separação interatômica, um campo elétrico externo ou outras grandezas de interesse. As autofunções deste Hamiltoniano, $\psi(\dots;p)$, e também o valor esperado $E(p)$ dependerão parametricamente daquela quantidade. Deste modo, nós podemos escrever a variação de $E(p)$ como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p} \langle \psi(\dots;p) | \hat{H}'(p) | \psi(\dots;p) \rangle \\ &= \left\langle \frac{\partial}{\partial p} \psi(\dots;p) | \hat{H}'(p) | \psi(\dots;p) \right\rangle + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle \psi(\dots; \mathbf{p}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \hat{H}'(\mathbf{p}) | \psi(\dots; \mathbf{p}) \rangle \\
& + \langle \psi(\dots; \mathbf{p}) | \hat{H}'(\mathbf{p}) | \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \psi(\dots; \mathbf{p}) \rangle \\
& = \langle \psi(\dots; \mathbf{p}) | \frac{\partial \hat{H}'(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} | \psi(\dots; \mathbf{p}) \rangle \tag{3.23}
\end{aligned}$$

desde que \hat{H}' é hermitiano e a variação realizada é tal que não altera a norma de $\psi(\dots; \mathbf{p})$ [12].

No caso em que o parâmetro \mathbf{p} é um campo elétrico aplicado à molécula o Hamiltoniano do sistema se torna

$$\hat{H}' = \hat{H} - \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{d}} \tag{3.24}$$

que, na representação das coordenadas pode ser escrito como

$$\hat{H}' = \hat{H} - p_x \hat{d}_x - p_y \hat{d}_y - p_z \hat{d}_z \tag{3.25}$$

onde $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$, $\hat{d}_x, \hat{d}_y, \hat{d}_z$ são as componentes do operador momento de dipolo em coordenadas cartesianas e \hat{H} não depende do parâmetro \mathbf{p} . Assim, pode-se escrever

$$\left\langle \frac{\partial \hat{H}'}{\partial p_x} \right\rangle = -\hat{d}_x = \frac{\partial E}{\partial p_x}$$

$$\left\langle \frac{\partial H'}{\partial p_y} \right\rangle = -d_y = \frac{\partial E}{\partial p_y}$$

$$\left\langle \frac{\partial H'}{\partial p_z} \right\rangle = -d_z = \frac{\partial E}{\partial p_z} \quad (3.26)$$

o que, no limite em que \mathbf{p} tende a zero permite obter o momento de dipolo permanente da molécula.

O interesse é saber como o teorema de Hellmann-Feynman se aplica a uma solução aproximada, por exemplo, a solução monoconfiguracional de Hartree-Fock-Roothaan. Neste caso, nós devemos escrever o Hamiltoniano do sistema na presença do campo e após isto encontrar as equações de condição que devem ser satisfeitas para que E seja um extremo.

A componente \hat{d}_x do operador momento de dipolo é dada, em unidades atômicas, por

$$\hat{d}_x = \sum_a Z_a X_a^0 - \sum_i x_i = \text{const} - \sum_i x_i \quad (3.27)$$

desde que os núcleos são considerados fixos. Os operadores \hat{d}_y e \hat{d}_z são dados de maneira semelhante. Assim, $\hat{\mathbf{d}}$ é um operador de uma partícula e podemos escrever com a expansão LCAO os elementos de matriz do Hamiltoniano de uma partícula, na presença do campo elétrico, como

$$h'_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + p_x \langle \mu | x | \nu \rangle + p_y \langle \mu | y | \nu \rangle + p_z \langle \mu | z | \nu \rangle$$

$$= h_{\mu\nu} + \mathbf{p} \cdot \langle \mu | \mathbf{r} | \nu \rangle \quad (3.28)$$

Daí, a energia do composto molecular na presença do campo elétrico é dada por

$$E_{\text{total}}(\{P'_{\mu\nu}\}; \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (h'_{\mu\nu} + F'_{\mu\nu}) P'_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \mathbf{p} \cdot \sum_a Z_a \mathbf{R}_a^0 \quad (3.29)$$

onde

$$F'_{\mu\nu} = h'_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (3.30)$$

com $G_{\mu\nu}$ contendo as integrais de Coulomb e de Exchange e os dois últimos termos de (3.29) sendo constantes.

O procedimento a seguir é tomar a variação de $E_{\text{total}}(\{P'_{\mu\nu}\}; \mathbf{p})$. Antes, deve-se verificar se o novo Hamiltoniano \hat{H}' é limitado inferiormente e assim assegurar a existência de mínimo e justificar o uso do teorema variacional. Para isto considera-se que a fonte que cria o campo \mathbf{p} constitui um sistema de Hamiltoniano $\hat{H}_{\mathbf{p}}$ e que juntamente com o composto molecular compõe um sistema cujo Hamiltoniano \hat{H} é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{\mathbf{p}} + \hat{H}_{\text{molécula}} + \hat{H}_{\text{campo-molécula}} \\ &= \hat{H}_{\mathbf{p}} + \hat{H}' \end{aligned} \quad (3.21)$$

Supondo então que a molécula interage com o campo somente através do termo $\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{d}}$, ou seja, que a molécula não modifica o Hamiltoniano $\hat{H}_{\mathbf{p}}$ segue que, como \hat{H} e $\hat{H}_{\mathbf{p}}$ são Hamiltonianos de sistemas físicos e, por isso, limitados inferiormente, o Hamiltoniano \hat{H}' é também limitado inferiormente. Assim, é

possível realizar o procedimento variacional. Quando isto é feito, assumindo por simplicidade, um sistema de camada fechada, obtém-se as equações de Hartree-Fock-Roothaan na presença do campo elétrico, ou seja,

$$F^i C_j^i = \epsilon_j^i S C_j^i \quad (3.32)$$

onde os elementos da matriz F^i são dados como

$$F_{\mu\nu}^i = h_{\mu\nu}^i + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^i [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (3.33)$$

Para verificar se a solução aproximada C_j^i atende ao teorema de Hellmann-Feynman devemos calcular a energia do composto molecular na presença e ausência de campo e daí encontrar a variação da energia. De fato, para um campo pequeno δp nós podemos escrever

$$C_{i\mu}^i = C_{i\mu} + \delta C_{i\mu} \quad (3.34)$$

e daí a matriz de população pode ser construída como

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^i &= 2 \sum_i C_{i\mu}^i C_{i\nu}^i \\ &= 2 \sum_i (C_{i\mu} + \delta C_{i\mu})(C_{i\nu} + \delta C_{i\nu}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P'_{\mu\nu} &= 2 \sum_i (C_{i\mu} C_{i\nu} + \delta C_{i\mu} C_{i\nu} + \delta C_{i\nu} C_{i\mu} + \delta C_{i\mu} \delta C_{i\nu}) \\
&= 2 \sum_i C_{i\mu} C_{i\nu} + 2 \sum_i (C_{i\mu} \delta C_{i\nu} + C_{i\nu} \delta C_{i\mu}) + 2 \sum_i \delta C_{i\mu} \delta C_{i\nu} \\
&= P_{\mu\nu} + \delta P_{\mu\nu}
\end{aligned} \tag{3.35}$$

onde

$$\delta P_{\mu\nu} = \sum_i (C_{i\mu} \delta C_{i\nu} + C_{i\nu} \delta C_{i\mu})$$

e os termos de 2ª ordem foram abandonados.

Então, de (3.29) temos

$$E_{\text{total}}(\{P'_{\mu\nu}\}, \delta P) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (h_{\mu\nu} + \delta h_{\mu\nu} + h_{\mu\nu} + \delta h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} + \delta G_{\mu\nu}) (P_{\mu\nu} + \delta P_{\mu\nu})$$

+ termos do núcleo

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \left[(2\delta h_{\mu\nu} + \delta G_{\mu\nu}) P_{\mu\nu} + \right. \\
&\quad \left. + (2h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} + 2\delta h_{\mu\nu} + \delta G_{\mu\nu}) \delta P_{\mu\nu} \right]
\end{aligned}$$

+ termos dos núcleos (3.36)

Levando em conta que $G_{\mu\nu}$ é dado por

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)], \quad (3.37)$$

temos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \delta G_{\mu\nu} F_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \sigma} P_{\mu\nu} \delta F_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \sigma, \mu, \nu} P_{\lambda\sigma} \delta P_{\mu\nu} [(\lambda\sigma|\mu\nu) - \frac{1}{2}(\lambda\mu|\sigma\nu)] \end{aligned} \quad (3.35)$$

já que os índices $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ assumem os mesmos valores. Então,

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \delta G_{\mu\nu} P_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} G_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} \quad (3.39)$$

e, desta forma, nós podemos escrever

$$\begin{aligned} E_{\text{total}}(\{P_{\mu\nu}\}, \delta P) &= \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (\hbar_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} 2\delta\hbar_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (2\hbar_{\mu\nu} + 2G_{\mu\nu} + 2\delta\hbar_{\mu\nu} + \delta G_{\mu\nu}) \delta P_{\mu\nu} \\ &+ \text{termos dos núcleos.} \end{aligned} \quad (3.40)$$

E, negligenciando termos de 2º ordem, obtemos

$$E_{\text{total}}(\{F_{\mu\nu}\}, \delta p) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} (\hbar_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} 2\delta h_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} 2F_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} \\ + \text{termos dos núcleos} \quad (3.41).$$

A variação de energia δE é dada, então, por

$$\delta E = \sum_{\mu, \nu} \delta h_{\mu\nu} P_{\mu\nu} + \sum_{\mu, \nu} F_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} - \delta p \cdot \sum_a Z_a R_a^0 \quad (3.42)$$

Uma análise do 2.^o termo da direita da equação (3.42) nos permite escrever

$$\sum_{\mu, \nu} F_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} = \sum_i \sum_{\mu, \nu} (F_{\mu\nu} (C_{i\mu} \delta C_{i\nu} + \delta C_{i\mu} C_{i\nu})) \\ = \sum_i \{ \langle C_i | F | \delta C_i \rangle + \langle \delta C_i | F | C_i \rangle \}. \quad (3.43)$$

E como a matriz F satisfaz a equação de condição de Roothaan

$$F C_i = \epsilon_i S C_i \quad (3.44)$$

temos que

$$\sum_{\mu, \nu} F_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} = \sum_i \{ \langle C_i | \epsilon_i S | \delta C_i \rangle + \langle \delta C_i | \epsilon_i S | C_i \rangle \} \\ = \sum_i \epsilon_i \{ \langle C_i | S | \delta C_i \rangle + \langle \delta C_i | S | C_i \rangle \} \quad (3.45)$$

uma vez que F é uma matriz hermitiana. O termo entre chaves é zero já que representa a variação da norma do orbital molecular φ_j , que é suposta fixa, igual a unidade. Assim,

$$\sum_j F_{\mu\nu} \delta P_{\mu\nu} = 0 \quad (3.46)$$

e a variação de energia δE é dada por

$$\delta E = \sum_{\mu, \nu} \delta h_{\mu\nu} P_{\mu\nu} - \delta p \cdot \sum_a Z_a R_a \quad (3.47)$$

Então, considerando, por exemplo, a variação de E com relação a p_x nós temos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta E}{\delta p_x}\right)_{0,0,0} &= \left[\sum_{\mu, \nu} \{ \delta p_x \langle x_\mu | x | x_\nu \rangle + \delta p_y \langle x_\mu | y | x_\nu \rangle + \delta p_z \langle x_\mu | z | x_\nu \rangle \} P_{\mu\nu} \right. \\ &\quad \left. - \delta p_x \sum_a Z_a X_a^0 - \delta p_y \sum_a Z_a Y_a^0 - \delta p_z \sum_a Z_a Z_a^0 \right] / \delta p_x \\ &= \sum_{\mu, \nu} \langle x_\mu | x | x_\nu \rangle P_{\mu\nu} - \sum_a Z_a X_a^0 = -d_x \end{aligned} \quad (3.48)$$

As contribuições d_y e d_z são obtidas de maneira análoga. Tem-se, portanto, que neste caso a energia obtida na aproximação Hartree-Fock satisfaz o teorema de Hellmann-Feynman. Um procedimento semelhante ao realizado pode ser feito na

formulação de Pople—Nesbet.

Com o resultado (3.48) é possível utilizá-lo para obter expressões para o momento dipolar de moléculas nos métodos do tipo CNDO e INDO impondo as condições deste método. É o que faremos na próxima secção.

3.6 – A Matriz F' Aproximada no Âmbito dos Métodos CNDO e INDO

A matriz hamiltoniana de Hartree—Fock F' , na presença de campo elétrico, (vide Eq. 3.33), possui um termo $h'_{\mu\nu}$ tal que

$$h'_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \delta h_{\mu\nu} \quad (3.50)$$

com $h_{\mu\nu}$ o termo que aparece no Hamiltoniano Hartree—Fock F sem campo elétrico e $\delta h_{\mu\nu}$ dado por

$$\delta h_{\mu\nu} = \delta p_x \langle \mu | x | \nu \rangle + \delta p_y \langle \mu | y | \nu \rangle + \delta p_z \langle \mu | z | \nu \rangle, \quad (3.51)$$

onde δp_x , δp_y , δp_z são as componentes do campo elétrico δp e (x, y, z) são coordenadas de elétron. Para analisarmos como as aproximações características dos métodos semi-empíricos do tipo CNDO e INDO são aplicadas aos elementos de matriz $h'_{\mu\nu}$ devemos observar que:

i) Em (3.47), os elementos de matriz diagonais $\langle \mu | r | \mu \rangle$ e os interatômicos $\langle \mu | r | \nu \rangle$ ($\mu \neq a$, $\nu \neq b$, $a \neq b$) não são invariantes por translação. Desta falta de invariância pode resultar, por exemplo, que a energia total E do sistema molecular varie por translação da molécula, o que não é fisicamente aceitável. Na realidade, considerando a expressão da energia, nota-se no que concerne aos elementos diagonais $r_{\mu\mu}$ que a invariância de E é recuperada pela consideração dos termos nucleares. Entretanto, permanece a perda de invariância de E devido aos elementos

interatômicos. É necessário, então abandonar estes elementos $\langle \mu | r | \nu \rangle$ e nós impomos que:

$$\delta h_{\mu\nu} = 0 \text{ para } \mu \in a, \nu \in b, a \neq b \quad (3.52)$$

ii) Os elementos de matriz $\delta h_{\mu\nu}$ atômicos não diagonais são invariantes por translação e dependem fortemente da base atômica. No cálculo autoconsistente sem campo elétrico os elementos de matriz $h_{\mu\nu}$ atômicos não diagonais são postos iguais a zero. Entretanto, no presente desenvolvimento, devido a expressão de $\delta h_{\mu\nu}$, essa razão não pode ser invocada. Daí, nós impomos que as quantidades $h'_{\mu\nu}$ atômicas não diagonais sejam avaliadas usando a relação

$$h'_{\mu\nu} = \eta_a \{ \langle \mu | x | \nu \rangle \delta p_x + \langle \mu | y | \nu \rangle \delta p_y + \langle \mu | z | \nu \rangle \delta p_z \}, \quad \mu \neq \nu \in a \quad (3.53)$$

onde η_a é um parâmetro a determinar e que depende da natureza do átomo a.

Com as relações (3.52, 3.53) e mantendo inalteradas as demais aproximações dos métodos uma matriz F' pode ser definida e cálculos autoconsistentes poderão ser realizados na presença de campo elétrico. A energia do sistema molecular, dada pela equação (3.29) poderá ser calculada e o teorema de Hellman-Feynman aplicado de modo a obter:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta p_x} \right)_{0,0,0} = -\dot{\alpha}_x = \sum_a [(P_{aa} - Z_a) X_a^0 + \eta_a \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ (\mu \neq \nu)}} P_{\mu\nu} X_{\mu\nu}] \quad (3.54)$$

com relações semelhantes para as componentes $\dot{\alpha}_y$ e $\dot{\alpha}_z$.

3.7 – Determinação do Parâmetro $\eta_{\underline{a}}$

As quantidades $\eta_{\underline{a}}$ serão escolhidas de tal modo que o momento de dipolo permanente de um conjunto de moléculas escolhidas seja reproduzido como o uso da relação (3.54). Para a escolha do conjunto de moléculas nós seguiremos uma sistemática semelhante àquela utilizada por Sichel e Whitehead [5] na determinação dos parâmetros $\beta_{\underline{a}}$ do método CNDO/SW. Especificamente, usaremos as moléculas diatômicas AH. Considerando que no átomo de hidrogênio, está centrado somente um orbital s, as integrais $\langle \mu | x | \nu \rangle$, ($\mu, \nu \in a$) não ocorrem para H o que dispensa definir a quantidade η_{H} . Em consequência, os parâmetros $\eta_{\underline{a}}$ podem ser determinados de forma unívoca com este conjunto de moléculas. Esses valores serão então utilizados para todas as moléculas onde o átomo do tipo a esteja presente.

CAPITULO IV

DESEMPENHO DE DIFERENTES PARAMETRIZAÇÕES INDO E CNDO NA DETERMINAÇÃO DE MOMENTO DE DIPOLO.

4.1 – Introdução

No capítulo precedente, nós apresentamos, no contexto dos métodos INDO e CNDO, um novo procedimento para o cálculo de momento de dipolo. Por este procedimento o momento de dipolo é determinado dentro do processo autoconsistente e um novo parâmetro empírico η_a , dependente somente da natureza do átomo, foi introduzido. Neste capítulo, os valores de η_a serão determinados para os elementos não metálicos da primeira linha da tabela periódica (H, B, C, N, O, F), dentro de várias parametrizações dos métodos CNDO e INDO, a saber, as parametrizações teóricas CNDO/1, CNDO/2, INDO/1 e INDO/2 propostas por Pople et al [11] e a parametrização empírica de Sichel e Whitehead, CNDO/SW [5, 44]. A escolha dos elementos H, B, C, N, O F deve-se ao fato que é para compostos contendo estes elementos que se dispõe de um maior número de resultados sobre momento dipolar calculado com os métodos INDO e CNDO existentes. Modificações serão introduzidas na definição de alguns parâmetros característicos das várias parametrizações citadas no sentido de melhor determinação e comparação dos momentos dipolares obtidos. Faremos comparação entre os diversos métodos e depois escolhendo aqueles que conduzem aos melhores resultados faremos uma discussão por tipos de moléculas. Os parâmetros η_a serão determinados segundo o processo exposto na secção 3.5.

Dispondo das quantidades η_a para cada método, o momento de dipolo de um conjunto de moléculas será calculado, utilizando as expressões de Pople e Segal

(Eq. 3.17) e a obtida pelo teorema de Hellmann–Feynman, (Eq. 3.54). Uma comparação entre os resultados obtidos com as duas expressões citadas acima será realizada para cada parametrização. Uma análise do efeito de abandonar ou não os termos de penetração, de determinar β_{ab} como uma média geométrica em lugar da média aritmética, e de calcular γ_{ab} por uma expressão híbrida envolvendo as relações de Ohno e Mataga também será apresentada.

Os cálculos foram efetuados por um algoritmo por nós construído a partir de um programa desenvolvido por Camargo–Blanco–Vianna [56] para a parametrização CNDO/BW. As várias parametrizações dos métodos CNDO e INDO foram implementadas criando novas sub-rotinas ou modificando rotinas já existentes naquele programa.

4.2 – Os parâmetros β_a e η_a na formulação CNDO/SW

A proposta original do método CNDO/SW [5, 44] é obter um método semi-empírico capaz de fornecer boas energias de ligação e potenciais de ionização de sistemas moleculares usando parâmetros dependentes apenas da natureza dos átomos. Os parâmetros interatômicos são definidos a partir de médias de quantidades puramente atômicas. Assim, o parâmetro β_{ab} é definido com uma média aritmética de parâmetros atômicos β_a , as integrais eletrônicas γ_{ab} são definidas pelas expressões de Mataga e Ohno (Eqs. 2.39 e 2.40, respectivamente) e os V_{ab} são postos proporcionais a γ_{ab} .

Os parâmetros β_a são puramente empíricos e são ajustados, na proposta original, de modo a obter energias de ligação em concordância com dados experimentais para um pequeno número de moléculas. A quantidade β_H é ajustada de modo a reproduzir a energia de ligação da molécula H_2 . Definido β_H , os β_a são ajustados tal que permitam obter energias de ligação para as moléculas BH_3 , CH_4 , NH_3 ,... em concordância com os dados experimentais. Determinados desta maneira,

os parâmetros β_a são fortemente dependentes de como o átomo H é representado no modelo semi-empírico. É razoável, então, procurar a representação do hidrogênio que melhores resultados ofereça para um conjunto de moléculas. Isto é realizado modificando o orbital de Slater $1s$ do Hidrogênio através do seu expoente ZH . Nos artigos originais do CNDO/SW [4, 5, 6, 44] dois valores de ZH são utilizados (1.0 e 1.2).

Nós procuraremos manter os objetivos originais do CNDO/SW e ampliá-los com a inclusão do cálculo preciso de momento de dipolo. Para isso as quantidades η_a foram também determinadas empiricamente. No entanto, não foi possível usar o mesmo conjunto de moléculas para determinar β_a e η_a porque algumas moléculas usadas para ajustar β_a (por exemplo, BH_3 e CH_4) tem momentos de dipolo nulos e, neste caso, η_a não pode ser determinado. Por esta razão optou-se em usar sistematicamente, para o cálculo de η_a , as moléculas diatômicas AH.

A determinação de γ_{ab} é realizada, no CNDO/SW usando as expressões de Ohno e Mataga. Nós, além dessas expressões, também empregaremos uma média aritmética das duas expressões ou seja a expressão híbrida

$$\gamma_{ab} = \frac{1}{2} (\text{OHNO}) + \frac{1}{2} (\text{MATAGA}) \quad (4.1)$$

Definido o conjunto de parâmetros (os parâmetros atômicos são os mesmos definidos por Sichel e Whitehead [44]) cálculos autoconsistentes podem ser realizados para determinar a energia de ligação, o potencial de ionização e o momento de dipolo. A tabela 4.1 mostra os parâmetros β_a e η_a para seis situações distintas: usando γ_{ab} dado pelas expressões de Ohno (O), Mataga (M) e a média aritmética das duas expressões anteriores $(O+M)/2$ e dois valores de ZH (1.0 e 1.2). Os resultados dos cálculos realizados para um conjunto de moléculas, contendo

muitas das ligações possíveis entre os átomos de H, B, C, N, O, F são mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3 (ZH igual a 1.0 e 1.2, respectivamente).

Em todas as seis situações apresentadas, os resultados obtidos com o teorema de Hellmann–Feynman apresentaram-se melhores que os obtidos com a expressão de Pople e Segal o que pode ser constatado pelos desvios absolutos médios listados nas tabelas. Comparando os resultados mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3 observa-se que para $ZH = 1.0$ os momentos de dipolo estão em melhor concordância com os dados experimentais disponíveis. Nas seis situações apresentadas nota-se uma tendência a superestimação dos momentos dipolares, o que pode ser observado pela simples inspeção das quantidades $\Sigma\Delta^+$ e $\Sigma\Delta^-$ listadas naquelas tabelas e também, dos desvios individuais para cada molécula. Mesmo com a melhor obtida com o teorema de Hellmann–Feynman algumas moléculas ainda apresentam resultados, sob certas condições, distantes dos dados experimentais. Exemplos são NF_3 (usando a expressão de Ohno para γ_{ab} e $ZH = 1.0$ e 1.2), FCN e HCCF (usando a expressão $(O+M)/2$ para γ_{ob} e $ZH = 1.0$ e 1.2), FCN , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ e H_2CO (para γ_{ob} dado pela expressão de Mataga e $ZH = 1.0$ e 1.2). Nota-se também que o uso da expressão de Mataga para γ_{ab} não conduz à convergência dos cálculos autoconsistentes para todos os sistemas e, por esta razão, certos resultados não são apresentados.

Um ponto relevante a salientar no cálculo do momento de dipolo pelo CNDO/SW é a superestimação dos resultados, o que indica um possível desvio sistemático no cálculo desta grandeza pelo método; essa indicação é reforçada pelo fato de que ela ocorre independente da expressão utilizada para calculá-lo. Assim, é conveniente efetuar um exame dos parâmetros com o fim de determinar sua influência no momento de dipolo e se possível alterá-los.

Os parâmetros puramente atômicos do método CNDO/SW são dados por critérios bem definidos e constituem a essência desta parametrização. As

modificações que se pode realizar sem alterar os procedimentos fundamentais desta parametrização se restringem aos parâmetros interatômicos γ_{ab} , β_{ab} , V_{ab} .

As integrais eletrônicas γ_{ab} foram expressas de três maneiras distintas e os resultados obtidos não parecem indicar que esta quantidade seja a responsável pela sobrevaloração dos momentos dipolares. No que se refere aos V_{ab} , a grande maioria dos métodos tem optado por mantê-lo proporcional aos γ_{ab} , abandonando efeitos de penetração. Restam os parâmetros β_{ab} e, em especial, o procedimento de associá-los a média aritmética (MA) de parâmetros atômicos, i.e.,

$$\beta_{ab} = \frac{1}{2} (\beta_a + \beta_b). \quad (4.2)$$

Não há critérios de natureza física ou química que justifiquem a utilização de média aritmética para expressar β_{ab} e a sua utilização tem sido empregada em várias parametrizações, por argumentos de natureza empírica, ou seja, por permitir a obtenção de resultados referentes à energia concordantes com dados experimentais. Entretanto, mesmo mantido o procedimento de expressar β_{ab} como média de quantidades atômicas, característica do método CNDO/SW, um outro tipo de média pode ser adotado; Sichel e Whitehead sugeriram, nos trabalhos originais do CNDO/SW [5] que uma média geométrica poderia ser utilizada para determinar β_{ab} . Embora sugerida, a utilização de média geométrica para determinar β_{ab} não foi, entretanto, realizada no âmbito dos métodos tipo CNDO e INDO. Nós a implementamos visando a análise do momento de dipolo.

4.2.1 – Os Parâmetros β_{ab} como Média Geométrica

Consideremos β_{ab} dados por:

$$\beta_{ab} = (\beta_a' \beta_b')^{1/2} \quad (4.3)$$

Para determinar os β_a' nós mantivemos, como no caso do uso da MA, a obtenção de valores de energia concordantes como dados experimentais da energia de ligação das moléculas H_2 , BH_3 , CH_4 , ... ; deste modo, o parâmetro β_H' do Hidrogênio é idêntico a β_H e os outros valores de β_a' ($a \neq H$) deverão ser aqueles que assegurem obter o mesmo β_{ab} encontrado com média aritmética, ou seja,

$$\frac{1}{2} (\beta_a + \beta_H) = (\beta_H \beta_a')^{1/2} \quad (4.4)$$

E, assim,

$$\beta_a' = (\beta_a + \beta_H)^2 / 4 \beta_H \quad (4.5)$$

A tabela 4.4 mostra os valores de β_a' obtidos pela Eq. (4.5). Com a forma por nós usada, para as moléculas AH_n as soluções encontradas são as mesmas, independente do uso de média aritmética ou geométrica. Entretanto, no caso de moléculas que contém mais de um átomo diferente de hidrogênio as soluções são alteradas sensivelmente. Por exemplo, para a molécula CO, usando a expressão de Ohno e $ZH = 1.0$, $\beta_{CO} = 9.77$ e $\beta_{CO}' = 11.74$ eV de modo que a solução autoconsistente é modificada, já que todos os outros parâmetros utilizados são os mesmos. A utilização de média aritmética ou geométrica para definir os β_{ab} não altera a solução autoconsistente para as moléculas AH e, daí, os parâmetros η_a não são modificados, permanecendo os mesmos dados anteriormente.

A tabela 4.5 mostra os resultados de momento de dipolo para o mesmo conjunto de moléculas previamente estudado, usando $ZH = 1.0$ e as expressões de

Ohno, Mataga e a fórmula híbrida (Eq. 4.1). Novamente se verifica que a expressão obtida pelo teorema de Hellmann-Feynman permite obter momentos dipolares significativamente melhores que aqueles calculados com a expressão de Pople e Segal, o que pode ser observado pela inspeção dos desvios absolutos médios apresentados (para Ohno 0.53×0.32 D, para Mataga 0.39×0.23 D e para a fórmula híbrida 0.49×0.17 D, onde o primeiro número é obtido com a expressão de Pople e Segal). É também observado, comparando os valores expressos nas tabelas 4.2, 4.3, 4.5 que, em geral, os resultados são melhores quando β_{ab} é dado por média geométrica; exceção ocorre quando a expressão de Ohno é utilizada para definir os γ_{ab} , para a qual o desvio médio é menor quando a média aritmética é utilizada (0.27×0.32 D). As moléculas que apresentam menor concordância com os valores experimentais apresentam agora diferenças não superiores a 0.60 D: é o caso das moléculas NH_3 , CO , F_2CH_2 e NF_3 (com γ_{ab} definido por Ohno). Os resultados mostram que com o uso da média geométrica e a utilização da expressão híbrida para γ_{ab} que permite obter os melhores resultados, observando-se, neste caso, um desvio absoluto médio de 0.17 D enquanto o maior desvio individual atinge 0.5 D (para NH_3).

O uso da expressão de Mataga para a determinação de γ_{ab} mesmo com a utilização da média geométrica apresenta problemas de convergência do cálculo autoconsistente e, por esta razão, alguns resultados não são apresentados.

Em resumo, no âmbito do método CNDO/SW, os resultados mostram que, com respeito a determinação teórica de momentos dipolares:

a) a nossa expressão, obtida com o teorema de Hellmann-Feynman, permite a determinação de momentos de dipolo com precisão significativamente superior àquela obtida quando a expressão de Pople e Segal é utilizada;

b) a nossa modificação com a introdução do uso de média geométrica para

avaliar os parâmetros β_{ab} produz resultados apreciavelmente melhores que aqueles obtidos quando uma média aritmética é utilizada;

c) o melhor conjunto de parâmetros encontrado, no sentido da obtenção de uma melhor precisão nos valores dos momentos dipolares, para o conjunto de moléculas estudado, é aquele definido por média geométrica para β_{ab} , o uso da expressão híbrida $((O + M)/2)$ e $ZH = 1.0$, observando-se neste caso um desvio médio de 0.17 D e com o maior desvio individual de 0.5 D.

d) a superestimação dos valores é verificada tanto com o uso da média aritmética como da média geométrica. Nota-se, no entanto, que o uso da média geométrica ameniza esta tendência.

4.3 – As Parametrizações Teóricas

A comparação entre as parametrizações CNDO/1 (INDO/1) e CNDO/2 (INDO/2) revela que somente as integrais $U_{\mu\mu}$ e V_{ab} são definidas de maneira diferente em cada método. As quantidades $U_{\mu\mu}$ são calculadas no CNDO/1 (ou INDO/1) a partir de dados experimentais de potenciais de ionização e das integrais atômicas γ_{aa} ($\gamma_{\mu\nu}$ no INDO) enquanto que no CNDO/2 (ou INDO/2) além das quantidades acima citadas são também usados dados experimentais de eletroafinidade eletrônica. As integrais V_{ab} são calculadas analiticamente no CNDO/1 (e INDO/1) usando orbitais de valência do tipo s enquanto que no CNDO/2 (e INDO/2) são consideradas proporcionais a γ_{ab} , abandonando os efeitos de penetração.

Com o objetivo de analisar o comportamento de nossa expressão no contexto das parametrizações INDO/(1 e 2) e CNDO/(1 e 2), bem como observar o efeito de negligenciar ou não o termo de penetração no cálculo do momento dipolar

nós determinamos as quantidades $U_{\mu\mu}$ no INDO/1 (CNDO/1) da mesma maneira que no INDO/2 (CNDO/2) resultando assim como única diferença entre os respectivos métodos a consideração ou não dos fatores de penetração.

A tabela 4.6 mostra as quantidades β_a e η_a para as quatro parametrizações que estamos investigando. Os parâmetros β_a são aqueles dados por Pople et al [11] e são os mesmos independente da parametrização utilizada. Os parâmetros η_a são calculados pelo mesmo procedimento descrito anteriormente para o CNDO/SW. A comparação entre os η_a obtidos nas quatro situações mostra que para o CNDO/1 (e INDO/1) os valores são predominantemente maiores que a unidade enquanto que no CNDO/2 (e INDO/2) os valores de η_a são sempre menores que a unidade, diferença que está, em face de nossa modificação, ligada diretamente ao abandono ou não dos termos de penetração.

A tabela 4.7 registra os resultados de momento de dipolo para o mesmo conjunto de moléculas analisado anteriormente, usando as parametrizações CNDO/1 (INDO/1) e CNDO/2 (INDO/2). A simples inspeção dos desvios médios indica que os métodos CNDO/2 e INDO/2 (onde há abandono dos efeitos de penetração) produzem momentos dipolares em melhor concordância com dados experimentais do que o CNDO/1 e o INDO/1, independente da expressão (μ_{PS} ou μ_η) usada por calcular aquelas quantidades, sendo que o INDO/2 leva aos melhores resultados, usando as duas expressões. Comparando-se o desempenho de cada método com relação às expressões usadas para o momento de dipolo verifica-se um comportamento diferenciado para as parametrizações (1) e (2): nos métodos CNDO/1 e INDO/1 o uso de nossa expressão obtida com o teorema de Hellmann-Feynman conduz a melhores resultados enquanto que no CNDO/2 e INDO/2 é a expressão de Pople e Segal que permite obter os melhores valores. Entretanto, em nenhuma das situações analisadas verifica-se uma acentuada supremacia de uma das expressões sobre a outra, ou seja, cada método apresenta

desvios médios muito próximos para as duas expressões utilizadas.

Ao contrário do método CNDO/SW, a tabela 4.7 mostra que os métodos INDO/(1 e 2) e CNDO/(1 e 2) têm uma tendência à subestimação dos momentos dipolares. Esta tendência é mais acentuada para o CNDO/1 e o INDO/1 mas se verifica também para o CNDO/2 e INDO/2. A expressão obtida do teorema de Hellmann-Feynman acentua este efeito no caso do CNDO/2 e INDO/2; para os métodos CNDO/1 e INDO/1 ocorre o inverso.

Nas quatro parametrizações, independente da expressão usada no cálculo nota-se que para aqueles sistemas com desvios individuais grandes, esses desvios são sempre maiores que no caso CNDO/SW.

A discussão acima realizada nos permite fazer com relação ao conjunto de moléculas estudadas as seguintes afirmações:

a) de maneira diferenciada do CNDO/SW, as parametrizações teóricas CNDO/1 e 2 e INDO/1 e 2 não permitem afinar sem ambiguidade qual a melhor expressão (d_{PS} ou d_{η}) para o cálculo de momentos dipolares;

b) comparando os métodos CNDO/1, CNDO/2, INDO/1 e INDO/2 entre si nota-se que os melhores resultados obtidos são aqueles produzidos com a parametrização INDO/2 utilizando a expressão de Pople e Segal, que apresenta um desvio médio igual a 0.32 Debyes.

4.4 — Comparação entre os Resultados das Parametrizações Teóricas e do Método CNDO/SW.

Uma comparação entre os resultados obtidos com os dois procedimentos — parametrizações teóricas (CNDO/1 e 2, INDO/1, 2) e o CNDO/SW — pode ser realizada examinando as tabelas 4.5, 4.7. Verifica-se, pelo exame direto dos desvos

médios, que os resultados produzidos com o método CNDO/SW (usando média geométrica para β_{ab} , γ_{ab} dado pela expressão híbrida $(O + M)/2$, $ZH = 1.0$ e utilizando a expressão obtida do teorema de Hellmann-Feynman) são acentuatadamente melhores do que aqueles obtidos com as parametrizações teóricas CNDO/(1 e 2) e INDO/(1 e 2).

Com a finalidade de determinar possíveis razões para o comportamento diferenciado dos dois procedimentos com respeito ao cálculo de momento dipolar, vamos introduzir nesta secção modificações que tornem os dois procedimentos gerais de parametrização mais próximos. Estas modificações nós as faremos de modo que sejam mantidas as características essenciais de cada método, e as aplicaremos às formulações CNDO/2 e INDO/2 que se mostraram, dentre as parametrizações teóricas, as mais adaptadas à determinação dos momentos dipolares.

As características essenciais dos métodos CNDO/2 e INDO/2 são os procedimentos para avaliar as integrais $U_{\mu\mu'}$, γ_{ab} ($\gamma_{\mu\nu}$ no INDO) e γ_{ab} . As quantidades V_{ab} são definidas da mesma maneira, tanto no CNDO/SW como no CNDO/2 (INDO/2) e serão mantidos sem modificações. As alterações que proporemos restringir-se-ão aos parâmetros β_{ab} , N_{ab} (a repulsão nuclear) e ao expoente do orbital 1s do hidrogênio, que faremos igual a unidade. Assim, consideraremos o INDO/2 e CNDO/2 com as alterações seguintes:

a) os parâmetros β_{ab} serão determinados como aqueles que reproduzam as energias de ligação das moléculas H_2 , BH_3 , CH_4 , ... e definidos como média de quantidades puramente atômicas β_a ; Usaremos como no caso do CNDO/SW as médias aritmética e geométrica;

b) As quantidades N_{ab} serão postas iguais a

$$N_{ab} = Z_a Z_b \gamma_{ab}, \quad (4.6)$$

como adotado no CNDO/SW;

c) o expoente do orbital $1s$ do hidrogênio ZH será considerado igual a unidade.

Notaremos os métodos CNDO/2 e INDO/2 com essas alterações como CNDO/2M e INDO/2M, (M = modificado), respectivamente. Como as quantidades $U_{\mu\mu'}$, γ_{aa} ($g_{\mu\nu}$ e $h_{\mu\nu}$ no INDO) e γ_{ab} continuarão sendo determinadas de forma diferente nas duas parametrizações as diferenças de comportamento destas parametrizações estarão diretamente relacionadas aos critérios de avaliação destas quantidades.

A tabela 4.8 mostra os parâmetros β_a e η_a obtidos para os métodos CNDO/2M (A e G) e INDO/2M (A e G) (as extensões A e G referem-se ao uso de média aritmética e geométrica, respectivamente, para definir β_{ab}). Observa-se que os novos β_a são modificados de maneira sensível quando comparados aos valores propostos por Pople et al e de uma forma geral se aproximam daqueles encontrados com a parametrização CNDO/SW. Os parâmetros η_a obtidos com os métodos CNDO/2MA (ou /2MG) e o INDO/2MA (ou /2MG) mostram um comportamento semelhante àqueles obtidos com o método CNDO/SW, ou seja, decresce quando o número atômico cresce. Este comportamento é sensivelmente diferente daquele apresentado no CNDO/2 (ou INDO/2) onde estas quantidades são sempre próximas da unidade mais não se deteta uma tendência relacionada ao número atômico.

As tabelas 4.9 e 4.10 mostram os valores calculados de momentos dipolares para o conjunto de moléculas estudado com os métodos modificados. Observa-se, pela inspeção dos desvios absolutos médios, um comportamento diferenciado quando se usa média geométrica ou aritmética para determinar β_{ab} . O uso de média aritmética produz melhores resultados quando a expressão obtida com o teorema de

Hellmann–Feynman é utilizada; o uso da média geométrica leva a uma conclusão inversa, ou seja, os melhores resultados são obtidos com a expressão de Pople e Segal. Por estes métodos os melhores valores são encontrados com o método CNDO/2MA (desvio médio de 0.24 D) usando a nossa expressão (d_{η}) para o momento dipolar.

Uma comparação com as parametrizações CNDO/2 e INDO/2 mostra que os resultados obtidos com o CNDO/2MA usando a expressão derivada do teorema de Hellmann–Feynman são acentuadamente melhores que os produzidos pelas parametrizações originais de Pople e co-autores. Usando a expressão de Pople e Segal, os resultados apresentam desvios da mesma ordem (desvio médio de 0.37 D para o CNDO/2 e 0.40 D para o CNDO/2MA) de modo que as alterações realizadas nos parâmetros não modificam sensivelmente os resultados se mantivermos a expressão de Pople e Segal para o momento de dipolo. Quando esta comparação é feita com o CNDO/SW verifica-se que o CNDO/2M produz melhores resultados usando média aritmética para β_{ab} enquanto para o CNDO/SW se obtém uma conclusão inversa. A tendência à subvalorização do momento dipolar é observada tanto nas parametrizações INDO/2 (CNDO/2) como no INDO/2M (CNDO/2M).

Concluindo esta secção, podemos resumir os aspectos de maior interesse, com as constatações:

a) A utilização da nova expressão obtida pelo teorema de Hellmann–Feynman apresenta melhores valores de momento de dipolo, independentemente do procedimento (empírico ou teórico) usado para avaliar as quantidades $U_{\mu\mu'}$, γ_{ab} e γ_{ab}^i .

b) o uso de média aritmética ou geométrica para determinar os parâmetros de ressonância β_{ab} leva a resultados diferenciados: o CNDO/SW permite melhores

valores d_η com β_{ab} dado por média geométrica; o CNDO/2M e o INDO/2M conduzem a valores d_η mais concordantes com resultados experimentais quando se usa média aritmética.

c) os melhores valores de dipolo são obtidos com a expressão d_η e a parametrização empírica de Sichel e Whitehead, usando a média geométrica para definir β_{ab} , γ_{ab} dado pela expressão híbrida $(O + M)/2$ e $ZH = 1.0$; neste caso, o desvio absoluto médio para o conjunto de moléculas analisado foi de 0.17 Debyes e o maior desvio individual igual a 0.50 D;

d) são fatores determinantes na tendência à sobrevaloração dos momentos dipolares pelo CNDO/SW e à subvaloração pelas parametrizações teóricas os procedimentos usados para avaliar as quantidade $U_{\mu\mu'}$, γ_{aa} , γ_{ab} ;

4.5 – As Parametrizações para Momento de Dipolo.

Energia de Ligação e Potenciais de Ionização

Os momentos de dipolo apresentados ao longo deste capítulo foram calculados a partir do operador Hamiltoniano de Hartree-Fock F obtido com várias parametrizações dos métodos CNDO e INDO. Para explorar e comparar os resultados de cada parametrização no cálculo do momento dipolar nós introduzimos modificações nas mesmas. Como as parametrizações originais foram propostas visando propriedades relativas à energia torna-se necessário verificar como nossas parametrizações para o momento de dipolo comportam-se com relação à determinação de energias. Este é o objetivo desta seção.

A Tabela 4.11 mostra os valores de energia de ligação de um conjunto de moléculas, calculados com várias parametrizações dos métodos CNDO e INDO. A comparação com dados experimentais disponíveis permite afirmar que:

a) o uso de média aritmética na determinação de β_{ab} conduz à valores de energias de ligação em boa concordância com dados experimentais, tanto com a parametrização empírica CNDO/SW quanto com as parametrizações CNDO/2MA e INDO/2MA. No âmbito do CNDO/SW, os melhores valores são obtidos quando se considera o expoente de orbital 1s do Hidrogênio igual a 1.2. As parametrizações CNDO/SW, CNDO/2MA e INDO/2MA levam a aproximadamente os mesmos desvios médios;

b) quando a média geométrica é usada para determinar β_{ab} as energias de ligação calculadas teoricamente não estão em boa concordância com os resultados experimentais disponíveis; os desvios médios apresentados na tabela (5.49 eV para o CNDO/SWG e 7.88 eV para o CNDO/2MG), mostram, no entanto, que os métodos parametrizados para o cálculo do dipolo apresentam melhores resultados que os métodos CNDO/2 e INDO/2.

c) em geral, em todas as parametrizações apresentadas existe uma tendência à sobrevaloração das energias de ligação;

A Tabela 4.12 lista valores de potenciais de ionização segundo o Teorema de Koopmans para os mesmos sistemas apresentados na Tabela 4.11. Para cada sistema o primeiro potencial de ionização (menor energia requerida para separar um elétron da molécula) é apresentado e corresponde ao negativo do autovalor associado ao último orbital molecular ocupado. A observação dos valores dispostos na tabela e os desvios médios relacionados permitem fazer as seguintes considerações:

a) em geral, os primeiros potenciais de ionização calculados usando o método CNDO/SW estão em boa concordância com os resultados experimentais; o

uso de média geométrica para β_{ab} permite a determinação de melhores resultados que a aritmética o que pode ser constatado pelos desvios médios apresentados (0.66 eV para o CNDO/SWG, 0.72 eV para o CNDO/SWA e 0.93 eV para o CNDO/SWA1.2); os desvios médios listados mostram que os melhores valores ocorrem, para $ZH = 1.0$, ou seja, o mesmo resultado constatado no caso do momento de dipolo;

b) embora melhores que aqueles obtidos com o CNDO/2 e o INDO/2 (desvios médios maiores do que 3 eV) os primeiros potenciais de ionização obtidos com as parametrizações CNDO/2M(A e G) e INDO/2MA não apresentam boa concordância com os resultados experimentais disponíveis, apresentando desvios médios da ordem de 3 eV;

c) em geral, em todas as parametrizações apresentadas observa-se uma superestimação da quantidade analisada.

Considerando os resultados obtidos referentes a momento de dipolo, energia de ligação e primeiros potenciais de ionização constata-se que das parametrizações utilizadas, incluindo as modificadas, aquela que apresenta, no geral, um melhor desempenho é a CNDO/SWG embora seu poder de prever energias de ligação seja inferior à das parametrizações em que β_{ab} é determinado via média aritmética. As modificações introduzidas nas parametrizações CNDO/2 e INDO/2 propiciam que essas parametrizações determinem melhores valores para energia de ligação, potenciais de ionização e momentos de dipolo mas, no geral, elas são inferiores à CNDO/SWG e apresentam dificuldades, em muitos casos, no processo de convergência do cálculo autoconsistente.

T A B E L A 4.1

Valores de β_a (eV) e η_a (adimensional)

	ZH=1.0			ZH=1.2		
	O ^a	(O+M)/2 ^b	M ^c	O	(O+M)/2	M
β_H	3.904	4.400	4.895	4.357	4.910	5.463
β_B	5.111	5.427	5.713	4.931	5.210	5.476
β_C	7.833	8.322	8.802	7.324	7.765	8.200
β_N	8.012	8.859	9.631	7.197	7.973	8.684
β_O	11.716	13.003	14.178	10.452	11.612	12.678
β_F	15.684	17.498	19.156	14.010	15.640	17.135
η_B	1.510	1.285	1.117	1.691	1.441	1.268
η_C	1.557	1.389	1.266	1.791	1.596	1.451
η_N	0.748	0.842	0.883	0.952	1.037	1.066
η_O	0.455	0.741	0.893	0.674	0.966	1.111
η_F	-0.297	0.296	0.631	-0.100	0.515	0.859

a) O – Ohno (Eq. 2.40)

b) (O+M)/2 – (Ohno + Mataga)/2 (Eq. 4.1)

c) M – Mataga (Eq. 2.39)

TABELA 4.2

Momento de Dipolo (D) no Método CNDO/SW. (ZH = 1.0)

	OHNO		(O+M)/2		MATAGA		Exp
	d_{PS}^a	d_v^b	d_{PS}	d_η	d_{PS}	d_η	
OH ₂	2.36	1.89	2.10	1.85	1.98	1.87	1.85
NH ₃	2.44	2.09	2.21	1.97	2.17	1.97	1.47
CO	1.23	0.09	-0.8	0.02	—	—	0.112
H ₂ CO	3.03	2.61	3.06	2.86	3.16	3.10	2.239
F ₂ CO	0.08	0.72	0.13	0.64	0.23	0.60	0.951
HCN	3.17	3.04	3.17	3.10	—	—	2.985
FCN	0.96	1.82	0.82	1.39	0.81	1.16	2.17
F ₂ CH ₂	3.04	2.07	3.03	2.40	3.03	2.63	1.96
NF ₃	1.60	1.33	0.93	0.78	0.55	0.50	0.23
OF ₂	0.87	0.68	0.65	0.52	0.51	0.41	0.297
HOF	2.74	2.36	2.73	2.52	2.74	2.63	2.23
NOF	2.29	2.16	1.91	1.83	1.67	1.62	1.81
NNO	0.55	0.43	0.58	0.56	—	—	0.166
HCCF	2.44	0.92	2.58	1.62	—	—	0.73
H ₂ C ₂ O	2.61	1.59	2.63	2.01	2.67	2.30	1.45
CH ₃ CN	4.11	4.03	4.15	4.10	—	—	3.92
$\Sigma \Delta^+$ ^c	9.80	3.77	8.26	4.67	5.36	3.58	
$\Sigma \Delta^-$ ^d	3.32	0.60	3.08	1.13	2.22	1.55	
$\Sigma \Delta $	13.12	4.37	11.36	5.85	7.58	5.13	
$ \bar{\Delta} $	0.81	0.27	0.71	0.37	0.69	0.47	

a - calculado pela equação 3.17

b - calculado pela equação 3.54

 $c \Delta^+ = d - d_{exp} > 0$ $d \Delta^- = d - d_{exp} < 0$

TABELA 4.3

Momento de Dipolo (D) no CNDO/SW (ZH=1.2)

	OHNO		(O+M)/2		MATAGA		EXP.
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
OH ₂	2.18	1.93	1.93	1.90	1.80	1.91	1.85
NH ₃	2.22	2.16	2.01	2.06	1.97	2.07	1.47
CO	-1.38	-0.06	-1.01	-0.10	—	—	0.112
H ₂ CO	3.00	2.89	3.03	3.14	3.12	3.36	2.339
F ₂ CO	-0.32	0.58	-0.24	0.51	-0.11	0.48	0.951
HCN	2.95	3.18	2.95	3.21	—	—	2.985
FCN	0.64	1.70	0.49	1.25	0.47	1.00	2.17
F ₂ CN ₂	3.11	2.13	3.07	2.43	3.04	2.65	1.96
NF ₃	1.78	1.41	1.04	0.79	0.63	0.49	0.23
OF ₂	0.93	0.72	0.70	0.54	0.55	0.42	0.297
HOF	2.66	2.41	2.66	2.56	2.66	2.66	2.23
NOF	2.35	2.18	1.93	1.80	—	—	1.81
NNO	0.60	0.45	0.60	0.54	—	—	0.166
HCCF	2.60	0.89	2.73	1.63	—	—	0.73
H ₂ C ₂ O	2.60	1.65	2.63	2.12	2.66	2.40	1.45
CH ₃ CN	3.72	4.00	3.72	4.00	—	—	3.92
$\Sigma\Delta^+$	9.47	4.55	7.79	5.28	6.35	4.13	
$\Sigma\Delta^-$	4.53	1.01	4.23	1.58	1.11	1.64	
$\Sigma \Delta $	14.00	5.56	12.02	6.86	7.46	5.77	
$ \bar{\Delta} $	0.88	0.40	0.72	0.43	0.75	0.58	

Para notação vide tabela 4.1 e 4.2

TABELA 4.4

Valores de β_{E} (eV) e η_{E} (adimensional) — ZH=1.0
 (β_{ob} dado por média geométrica).

	Ohno	(O+M)/2	Mataga
β_{H}	3.904	4.400	4.895
β_{B}	5.204	5.487	5.747
β_{C}	8.820	9.196	9.582
β_{N}	9.093	9.989	10.777
β_{O}	15.624	17.208	18.579
β_{F}	24.570	27.247	29.543
η_{B}	1.510	1.285	1.117
η_{C}	1.557	1.389	1.266
η_{N}	0.748	0.842	0.883
η_{O}	0.455	0.741	0.893
η_{F}	-0.297	0.296	0.631

para notação vide tabela 4.1.

T A B E L A 4.5

Momento de dipolo (D) com o CNDO/SWG (ZH = 1.0)

	Ohno		(O+M)/2		Mataga		Exp.
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
OH	2.35	1.89	2.10	1.85	1.85	1.87	1.85
NH ₃	2.43	2.08	2.21	1.97	2.17	1.97	1.47
CO	-0.63	0.77	-0.42	0.50	0.30	0.29	0.112
H ₂ CO	2.72	2.10	2.74	2.40	2.82	2.66	2.339
F ₂ CO	0.78	1.46	0.72	1.24	0.73	1.11	0.951
HCN	3.24	2.97	3.22	3.05	—	—	2.985
FCN	1.72	2.71	1.51	2.15	1.45	1.83	2.17
F ₂ CH ₂	2.52	1.36	2.59	1.85	2.65	2.19	1.96
NF ₃	1.21	0.87	0.69	0.50	0.37	0.31	0.23
OF ₂	0.66	0.40	0.49	0.31	0.38	0.24	0.297
HOF	2.48	2.09	2.46	2.23	2.45	2.32	2.23
NOF	2.07	1.93	1.76	1.67	1.57	1.50	1.61
NNO	0.36	0.21	0.42	0.39	—	—	0.166
HCCF	1.89	0.24	2.08	1.04	—	—	0.73
H ₂ C ₂ O	2.31	1.15	2.29	1.56	2.33	1.68	1.45
CH ₃ CN	4.25	4.01	4.27	4.12	—	—	3.92
$\Sigma\Delta^+$	7.04	3.35	6.31	2.44	3.51	2.01	
$\Sigma\Delta^-$	1.36	1.79	1.46	0.27	1.18	0.71	
$\Sigma \Delta $	8.40	5.14	7.77	2.71	4.69	2.72	
$ \bar{\Delta} $	0.53	0.32	0.49	0.17	0.39	0.23	

para notação vide tabelas 4.1 e 4.2

TABELA 4.6

Valores de β_a (eV) e η_a (adimensional)

	CNDO/1	CNDO/2	INDO/1	INDO/2
β_H	9	9	9	9
β_B	17	17	17	17
β_C	21	21	21	21
β_N	25	25	25	25
β_O	31	31	31	31
β_F	39	39	39	39
η_B	0.895	0.687	1.041	0.776
η_C	1.065	0.783	1.212	0.860
η_N	1.166	0.787	1.264	0.813
η_O	1.328	0.876	1.363	0.833
η_F	1.473	0.973	1.391	0.818

TABELA 4.7

Momento de Dipolo com as Parametrizações Teóricas

	CNDO/1		CNDO/2		INDO/1		INDO/2		EXP.
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
OH ₂	1.79	2.26	2.14	1.98	1.81	2.29	2.18	1.97	1.85
NH ₃	1.90	2.20	2.10	1.75	1.81	2.24	2.02	1.73	1.47
CO	0.84	0.59	0.97	0.60	0.80	0.87	0.95	0.83	0.112
H ₂ CO	1.40	1.82	1.89	1.81	1.41	1.79	1.89	1.74	2.339
F ₂ CO	0.87	0.85	0.87	0.65	0.81	0.95	0.79	0.69	0.951
HCN	2.16	2.44	2.46	2.14	2.15	2.55	2.46	2.18	2.985
FCN	1.65	1.52	1.72	1.24	1.63	1.81	1.68	1.46	2.17
F ₂ CH ₂	1.40	1.89	1.94	2.02	1.40	1.71	1.94	1.84	1.96
NF ₃	0.00	0.19	0.14	0.52	0.21	0.09	0.36	0.54	0.23
OF ₂	0.09	0.10	0.14	0.26	0.26	0.16	0.30	0.35	0.297
HOF	1.37	1.75	2.05	1.95	1.44	1.79	2.15	2.01	2.23
NOF	0.73	0.75	1.26	1.38	1.13	1.06	1.68	1.73	1.81
NNO	0.71	0.92	0.75	0.94	0.49	0.53	0.55	0.64	0.166
HCCF	0.62	1.05	0.94	1.10	0.63	0.85	0.94	0.90	0.73
H ₂ C ₂ O	0.81	1.22	1.40	1.40	0.79	1.11	1.37	1.26	1.45
CH ₃ CN	2.55	2.84	3.06	2.74	2.45	2.83	2.96	2.69	3.92
$\Sigma\Delta^+$	1.70	2.69	2.57	2.39	1.35	2.45	2.44	2.10	
$\Sigma\Delta^-$	7.49	4.98	3.42	4.59	6.81	4.50	2.71	3.96	
$\Sigma \Delta $	9.19	7.67	5.99	6.98	8.16	6.95	5.15	7.36	
$\bar{\Delta}$	0.57	0.48	0.37	0.44	0.51	0.43	0.32	0.38	

TABELA 4.8

Parâmetro β_a (eV) e η_a com Parametrizações Teóricas Modificadas

	CNDO/2M		INDO/2M	
	ARIT	GEO	ARIT	GEO
β_H	4.166	4.166	4.166	4.166
β_B	6.120	6.349	6.056	6.270
β_C	9.109	10.575	9.250	10.801
β_N	10.927	13.670	12.550	16.768
β_O	15.539	23.301	17.000	26.884
β_F	21.557	39.707	22.161	41.593
η_B	1.340	1.340	1.968	1.968
η_C	1.350	1.350	1.774	1.774
η_N	1.190	1.190	1.466	1.466
η_O	0.993	0.993	1.044	1.044
η_F	0.813	0.813	0.471	0.471

TABELA 4.9

Momentos de Dipolo (D) com as Parametrizações

Teóricas Modificadas do CNDO

	CNDO/2MA		CNDO/2MG		d_{exp}
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
OH ₃	1.93	1.92	1.93	1.92	1.85
NH ₃	1.99	2.33	1.99	2.33	1.47
CO	-0.46	0.10	0.02	0.65	0.112
H ₂ CO	2.87	3.03	2.19	2.12	2.339
F ₂ CO	0.76	1.23	1.20	1.62	0.951
HCN	2.67	3.08	2.66	2.99	2.985
FCN	1.03	1.70	1.67	2.43	2.17
F ₂ CH ₂	2.27	1.96	1.88	1.51	1.96
NF ₃	0.35	-0.05	0.15	-0.35	0.23
OF ₃	0.30	0.22	0.16	0.03	0.297
HOF	2.49	2.45	2.13	2.13	2.23
NOF	—	—	0.96	0.86	1.81
NNO	0.50	0.28	0.58	0.28	0.116
HCCF	1.63	1.01	1.30	0.68	0.73
H ₂ C ₂ O	1.84	1.52	1.33	0.89	1.45
CH ₃ CN	3.24	3.66	3.21	3.54	3.92
$\Sigma\Delta^+$	3.32	2.67	1.83	2.51	
$\Sigma\Delta^-$	3.02	1.10	3.10	3.56	
$\Sigma\Delta$	6.34	3.77	4.93	6.07	
$\bar{\Delta}$	0.40	0.24	0.31	0.33	

 Δ^+ , Δ^- conforme tabela 4.2

TABELA 4.10

Momentos de Dipolo (D) com as Parametrizações
Teóricas Modificadas do INDO

	INDO/2MA		INDO/2MG		d_{exp}
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
OH ₂	1.98	2.02	1.98	2.02	1.85
NF ₃	1.87	2.57	1.87	2.57	1.47
CO	-0.50	0.65	0.03	1.37	0.112
H ₂ CO	2.21	2.23	1.74	1.51	2.339
F ₂ CO	0.34	1.23	0.75	1.60	0.951
HCN	2.15	2.79	2.25	2.80	2.985
FCN	0.42	1.72	1.16	2.68	2.17
F ₂ CH ₂	2.29	1.57	1.78	0.92	1.96
NF ₃	0.79	-0.08	0.44	-0.75	0.23
OF ₂	0.52	0.25	0.32	-0.10	0.297
HOF	2.55	2.46	2.21	2.10	2.23
NOF	1.63	1.39	1.49	1.28	1.81
NNO	0.34	0.44	0.57	-0.04	0.166
HCCF	1.98	0.74	1.47	0.17	0.73
H ₂ C ₂ O	1.79	1.13	1.24	0.41	1.45
CH ₃ CN	2.48	3.10	2.54	3.08	3.92
$\Sigma\Delta_{+}$	4.22	3.35	1.90	3.69	
$\Sigma\Delta_{-}$	5.56	2.32	4.74	6.75	
$\Sigma\Delta$	9.78	5.67	6.64	10.44	
$\bar{\Delta}$	0.61	0.35	0.42	0.65	

Δ_{+} , Δ_{-} conforme tabela 4.2

TABELA 4.11

Energia de Ligação (em eV)

	SWA ^a	SWG ^b	SWA ^c	INDO ^d	CNDO ^e	CNDO ^f	CNDO ^g	INDO ^h	EXP.
NH ₃	12.93	12.93	12.93	12.93	12.93	12.93	23.98	21.04	12.93
CO	12.00	17.82	13.92	13.71	13.72	20.94	24.65	22.21	11.225
H ₂ CO	16.94	21.55	18.40	17.75	17.96	23.58	37.91	35.90	16.30
F ₂ CO	21.06	32.79	24.57	23.90	23.93	39.16	45.73	43.15	—
HCN	14.83	18.77	16.43	15.95	16.36	21.26	37.92	34.69	13.537
FCN	17.01	24.73	19.61	18.92	19.51	29.58	41.25	37.50	13.586
F ₂ CH ₂	20.04	27.05	22.03	20.96	20.74	30.17	44.43	43.07	—
NF ₃	12.95	22.60	15.73	11.87	12.61	28.15	38.20	33.88	—
OF ₂	5.75	14.26	7.41	3.13	4.03	17.40	19.66	17.01	—
HOF	7.68	11.56	8.48	6.21	6.68	12.74	15.82	13.66	—
NOF	—	18.76	13.61	10.92	—	22.87	30.40	25.92	—
NNO	14.98	22.88	17.97	17.23	18.01	29.23	43.32	37.15	11.724
HCCF	19.23	27.53	22.14	22.33	22.67	32.44	54.03	52.18	—
H ₂ C ₂ O	—	32.77	27.76	27.21	27.81	36.72	62.76	59.95	—
CH ₃ CN	28.77	34.70	31.21	30.36	30.89	37.79	74.85	70.91	28.586
HC	4.84	4.80	4.80	4.06	4.65	4.65	9.61	8.62	3.649
HN	4.20	4.16	4.16	3.99	4.13	4.13	8.24	6.84	3.97
HO	4.97	4.97	4.97	4.82	4.95	4.95	7.19	6.09	4.627
NF	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.29	5.76	6.11
OH ₂	10.06	10.06	10.06	10.06	10.06	10.06	13.85	12.10	10.96
CH ₄	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	37.96	37.35	18.18
Δ	1.48	5.49	2.92	2.40	2.88	7.88	16.46	14.19	

^a – CNDO/SWA1.2; ^b – CNDO/SWG; ^c – CNDO/SWA; ^d – INDO/2MA; ^e – CNDO/2MA; ^f – CNDO/2MG; ^g – CNDO/2; ^h – INDO/2.

T A B E L A 4.12

Potencial de Ionização (em eV)

	SWA ^a	SWG ^b	SWA ^c	INDO ^d	CNDO ^e	CNDO ^f	CNDO ^g	INDO ^h	EXP.
OH ₃	14.22	14.08	14.08	15.84	16.43	16.43	17.83	16.31	12.62
NH ₃	12.89	12.75	12.75	13.84	14.90	14.90	16.30	14.22	10.85
CO	13.51	14.05	13.72	15.32	16.13	16.79	17.26	15.20	14.01
H ₂ CO	12.13	11.39	11.66	13.53	14.17	13.53	14.52	13.69	10.88
F ₂ CO	14.99	14.58	14.90	17.62	18.05	17.74	17.34	16.64	—
HCN	13.44	13.35	13.45	15.86	16.21	15.22	18.16	16.05	13.60
FCN	13.44	13.35	13.45	15.86	16.21	15.92	17.20	16.58	—
F ₂ CH ₂	13.40	12.61	12.93	15.69	15.69	15.17	17.09	16.66	12.72
NF ₃	15.52	15.41	15.51	18.21	18.61	16.67	18.14	16.81	13.73
OF ₂	16.35	15.71	16.34	19.34	19.09	19.71	19.27	18.26	—
HOF	15.32	14.90	15.26	17.45	16.92	17.86	16.69	17.50	—
NOF	—	13.77	13.82	15.44	—	16.01	15.33	14.51	12.94
NNO	13.15	12.88	13.08	14.84	15.78	15.20	14.49	13.86	12.90
HCCF	11.32	11.45	11.41	13.16	13.66	13.73	16.22	15.41	11.26
H ₂ C ₂ O	—	10.47	10.55	11.70	12.63	12.44	2.79	11.86	9.64
CH ₃ CN	11.86	11.82	11.80	13.20	13.59	13.67	15.94	15.32	12.21
NC	11.11	11.07	11.07	14.06	13.91	13.91	13.58	13.60	10.64
HN	13.16	13.11	13.11	17.23	16.06	16.06	16.34	17.13	13.10
HO	14.92	14.83	14.83	17.88	17.63	17.63	18.89	18.04	13.36
HF	16.40	16.28	16.18	19.07	19.16	19.16	21.28	20.11	15.77
CH ₄	13.10	12.77	12.77	14.97	14.88	14.88	19.72	19.55	—
$ \bar{\Delta} $	0.81	0.66	0.72	2.66	3.00	2.95	4.16	3.24	

^a – CNDO/SWA1.2; ^b – CNDO/SWG; ^c – CNDO/SWA; ^d – INDO/2MA; ^e – CNDO/2MA;
^f – CNDO/2MG; ^g – CNDO/2; ^h – INDO/2.

CAPÍTULO V

PARAMETRIZAÇÕES INDO E CNDO PARA O CÁLCULO DE MOMENTO DE DIPOLO. COMPARADOS A CÁLCULOS AB INITIO E OUTROS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

5.1 — Introdução

No capítulo anterior, determinamos os parâmetros β_a e n_a para várias situações no âmbito da parametrização empírica CNDO/SW e das parametrizações teóricas mais usadas, propostas por Pople et al [11], para o CNDO e o INDO. Nossa determinação dos parâmetros apropriados para momento de dipolo foi realizada para um conjunto de moléculas contendo ligações características envolvendo os átomos não metálicos da 1.^a linha da tabela periódica. A análise dos resultados obtidos com os vários métodos (originais e modificados) mostrou que o melhor desempenho é obtido pela parametrização empírica CNDO/SWG (com β_{ab} dado por média geométrica, γ_{ab} dado pela expressão híbrida $(O + M)/2$, Eq. (4.1), $ZH = 1.0$ e usando-se a nova expressão d_{ij} obtida com o teorema de Hellman—Feynman) e pela parametrização teórica modificada CNDO/2MA (i.e., com modificações citadas na secção 4.3, γ_{ab} dado pelos valores originais do CNDO/2, $ZH = 1.0$ e usando-se a expressão d_{ij}).

Neste capítulo apresentaremos os cálculos de momento de dipolo e distribuição de carga por nós realizados para um conjunto mais amplo de moléculas. Os resultados serão apresentados para o CNDO/SWG, o CNDO/2MA, o CNDO/2 e o INDO/2. As duas primeiras parametrizações apresentaram os melhores resultados para o conjunto de moléculas analisadas no capítulo anterior; os resultados do CNDO/2 e INDO/2 são apresentados pela relevância destas parametrizações e para possibilitar a comparação e análise dos nossos cálculos. Todos os cálculos serão

comparados, onde possível, com os existentes na literatura determinados pelos métodos semi-empíricos MNDO [57, 58] e AM1 [34] e por métodos *ab initio* usando bases mínimas e bases ampliadas. A falta na literatura de valores de momento de dipolo obtidos com cálculos CI para a grande maioria de nossos sistemas impediu uma comparação com tais métodos.

Para a comparação com resultados teóricos devemos lembrar alguns aspectos importantes:

i) A determinação teórica do momento de dipolo e também da distribuição da carga molecular entre os átomos depende da geometria utilizada por estes cálculos. Para a grande maioria das moléculas estudadas, os nossos cálculos referem-se a geometria de equilíbrio determinada experimentalmente. Entretanto, grande parte dos cálculos semi-empíricos existentes na literatura (em particular, o MNDO e o AM1) apresentam resultados obtidos com geometria otimizada por estes métodos;

ii) Na comparação com resultados *ab initio* deve-se observar o conjunto de funções atômicas base utilizado pois enquanto os cálculos semi-empíricos são realizados com base de orbitais atômicos fixada, os cálculos *ab initio* têm a liberdade de escolha de base. Uma comparação mais direta deveria ser realizada com cálculos *ab initio* feito com base minimal. No entanto, os cálculos mais recentes são realizados com bases ampliadas e, daí, nosso interesse em realizar comparações com estes resultados.

5.2 -- Cálculos de Momento de Dipolo

Nesta seção analisaremos os valores por nos obtidos para um conjunto amplo de moléculas contendo átomos não metálicos da primeira linha da tabela

periódica. Em nossa análise compararemos nossos resultados com os existentes na literatura obtidos por métodos semi-empíricos MNDO [57, 58] e AM1 [34] usando a expressão de Pople e Segal d_{PS} , CNDO/2 usando a fórmula de Dixon [28] (i.e., CNDO/2D) e métodos *ab initio* com diferentes bases. Na realidade, foi a existência desses resultados na literatura o que determinou a escolha do conjunto de moléculas estudadas, mesmo assim, no entanto, para várias moléculas, não foram encontrados valores para comparação.

A tabela 5.1 mostra nossos momentos dipolares determinados pelas equações (3.17) e (3.54), a expressão utilizada por Pople e Segal e a expressão obtida do teorema de Hellmann-Feynman, respectivamente. Na tabela 5.2 nos apresentamos os resultados existentes na literatura obtidos com os métodos semi-empíricos MNDO, AM1 e CNDO/2D; as tabelas 5.3 e 5.4 contêm resultados *ab initio* detetados na literatura para diferentes conjuntos base. Nas tabelas 5.2, 5.3, 5.4, 5.4, para facilitar a comparação de resultados, nós listamos nossos resultados do método com melhor desempenho, o CNDO/SWG usando a expressão d_{μ} . Os sistemas foram separados em cinco grupos distintos a fim de facilitar a análise e observar o comportamento dos vários métodos e das expressões usadas no cálculo do momento dipolar. A comparação com dados experimentais é realizada determinando-se o valor do desvio absoluto médio para cada um dos grupos. Quando não especificada, a geometria utilizada por nós é a determinada experimentalmente e está descrita no Apêndice B, que lista os comprimentos e ângulos de ligação para todos os sistemas estudados. Os métodos MNDO, AM1 utilizam geometria de equilíbrio determinada teoricamente minimizando a energia com respeito aos comprimentos e ângulos de ligação; o método CNDO/2D utiliza comprimentos e ângulos de ligação padrões [11].

5.2.a. - Moléculas contendo H, C, N

A análise e comparação de resultados expostos nas tabelas 5.1 e 5.2 para

moléculas contendo átomos de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio permitem afirmar:

1) comparando-se as parametrizações CNDO/SWG, CNDO/2MA, CNDO/2 e INDO/2 tem-se que:

1a) o CNDO/SWG apresenta os melhores resultados tanto com a expressão original de Pople e Segal d_{PS} como com a fórmula d_{η} ; a comparação entre os resultados obtidos com d_{PS} e d_{η} mostra que d_{η} é superior na determinação dos valores; o CNDO/2MA apresenta melhores resultados que o CNDO/2 e INDO/2 com a expressão d_{η} e é comparável à essas parametrizações com d_{PS} ;

1b) o uso da fórmula d_{η} com as parametrizações CNDO/2 e INDO/2 não melhora os resultados; na realidade, para estas parametrizações, d_{PS} fornece melhores valores que d_{η} .

2) comparando-se o desempenho de nossos métodos com os métodos MNDO, AM1 e CNDO/2D temos que:

2a) os métodos CNDO, AM1 são menos adequados para o estudo dos momentos dipolares dessas moléculas que as parametrizações CNDO/SWG e CNDO/2MA;

2b) o número de resultados existentes com a parametrização CNDO/2D é pequeno mas seus valores são muito próximos dos obtidos com o MNDO e o AM1 o que também pode indicar sua inadequabilidade.

5.2.b – Moléculas contendo H, C, O

Das tabelas 5.1 e 5.2, a análise dos resultados de moléculas contendo átomos de Carbono, Oxigênio e Hidrogênio permite as conclusões:

1) comparando-se as parametrizações CNDO/SWG, CNDO/2MA, CNDO/2 e INDO/2 observa-se que:



1a) os cálculos realizados com o CNDO/SWG usando-se a expressão d_{ij} permitem a obtenção de momentos dipolares em melhor concordância com os resultados experimentais que os outros métodos, apresentando um desvio absoluto médio igual a 0.22 D;

1b) as parametrizações CNDO/2 e INDO/2 apresentam desvios absolutos médios muito próximos, independente da expressão utilizada no cálculo (desvio de ordem de 0.25 D);

1c) a parametrização CNDO/2MA apresenta problemas de convergência no processo autoconsistente para várias moléculas do grupo, o que inviabiliza sua comparação com os outros métodos.

2) comparando-se o desempenho de nossos métodos (CNDO/SWG e CNDO/2MA) com os métodos MNDO, AM1 e CNDO/2D temos que:

2a) nem todas as moléculas do grupo listadas na tabela 5.1 foram ainda estudadas pelos métodos MNDO, AM1 e CNDO/2D; para aquelas às quais esses métodos foram aplicados nota-se que o CNDO/SWG, o MNDO e AM1 apresentam resultados com desvios absolutos médios iguais a 0.16; 0.22 e 0.11 D, respectivamente, ou seja, o CNDO/SWG e o AM1 apresentam melhores resultados que o MNDO;

5.2.c - Moléculas contendo H, C, F

As conclusões que podem ser tiradas a partir dos resultados das tabelas 5.1 e 5.2 com relação às moléculas contendo átomos de Carbono, Fluor e Hidrogênio são as seguintes:

(1) comparando-se as parametrizações CNDO/SWG, CNDO/2MA, CNDO/2 e INDO/2 nota-se que:

(1.a) o método CNDO/SWG usando a expressão d_{η} permite obter resultados que embora menos precisos que o CNDO/2 e INDO/2 com a expressão d_{pS} estão em boa concordância com os dados experimentais, apresentando um desvio absoluto médio de 0.22D;

(1.b) os resultados obtidos com o CNDO/2 e INDO/2 estão em boa concordância com os dados experimentais; para este grupo de moléculas os cálculos realizados com a expressão d_{η} no métodos INDO/2 (desvio médio de 0.14 D) são da mesma precisão que os determinados com a expressão de Pople e Segal no método CNDO/2 (desvio médio de 0.12 D);

(1.c) os cálculos apresentados pelo método CNDO/2MA para estas moléculas são em geral menos precisos, quando comparados aos outros métodos.

(2) a comparação dos resultados dos métodos CNDO/SWG e CNDO/2MA com o MNDO, AM1 e CNDO/2D só pode ser realizada, na realidade, com os métodos MNDO pois não há na literatura um número suficiente de resultados dessas moléculas com o métodos CNDO/2D e a parametrização do método AM1 não inclui o fluor:

(2a) a comparação do MNDO e CNDO/SWG indica que a nova parametrização é mais adequada para os sistemas estudados: enquanto o CNDO/SWG apresenta um desvio médio de 0.21 D, o MNDO, para os mesmos sistemas, tem um desvio de 0.49 D.

5.2.d -- Moléculas Diversas

A comparação e análise dos resultados expostos nas tabelas 5.1 e 5.2 para moléculas contendo átomos da primeira linha da tabela periódica permitem as observações:

(1) A comparação entre as parametrizações CNDO/SWG, CNDO/2MA, INDO/2 e CNDO/2 mostra que:

(1a) o método CNDO/SWG com a expressão d_{η} é o que apresenta os melhores resultados com um desvio absoluto médio de 0.24 D;

(1b) o método CNDO/SWG com a expressão d_{PS} apresenta resultados semelhantes aos obtidos com o INDO/2 e CNDO/2 com ambas expressões - d_{PS} e d_{η} . O desvio médio obtido para o CNDO/SWG com d_{PS} é 0.41 D, para o CNDO/2 com d_{PS} e d_{η} é 0.35 D e para o INDO/2 é 0.32 D e 0.34 D quando se usa d_{PS} e d_{η} , respectivamente;

(1c) o método CNDO/2MA apresenta melhores resultados com a expressão d_{η} do que com a expressão d_{PS} , entretanto, o desvio médio é da ordem de 0.35 D, ou seja, semelhante ao INDO/2 e do CNDO/2; novamente observa-se que para alguns sistemas o método não converge;

(2) comparando-se o desempenho de nossos métodos com os métodos MNDO, AM1 e CNDO/2D, observamos que:

(2a) nem todas as moléculas consideradas por nós já foram estudadas pelos métodos MNDO, AM1, CNDO/2D sendo que os dois últimos apresentam um número muito pequeno de resultados inviabilizando uma comparação; comparado com o MNDO, o método CNDO/SWG com a expressão d_{η} apresenta resultados melhores: enquanto o desvio absoluto médio do MNDO é 0.32 D, o CNDO/SWG para os mesmos sistemas apresenta um desvio de 0.24 D. O maior desvio absoluto individual apresentado pelo CNDO/SWG é 0.50 D (para NH_3) enquanto o MNDO chega a apresentar desvios maiores do que 1.0 D (caso do NOF e FCN).

5.2.a - Derivados do Benzeno e Nafaleno

A tabela 5.1 também lista os valores calculados do momento de dipolo de

um conjunto composto de moléculas derivadas de Benzeno e Naftaleno. A falta de dados experimentais para a geometria da maioria destes sistemas nos levou a considerar para esses derivados os mesmos valores usados para os ângulos e comprimentos de ligação do Benzeno e do Naftaleno. O anel de Benzeno foi considerado rígido para todos os derivados considerados, o mesmo ocorrendo com os anéis interligados do Naftaleno para as moléculas dele derivadas. Para os grupos que substituem o Hidrogênio foram considerados comprimentos e ângulos de ligação característicos [59]. Todos os parâmetros relacionados com a geometria destes compostos moleculares estão dados no Apêndice B. Como a parametrização CNDO/2MA apresentou no geral resultados menos precisos que a CNDO/SWG e, em alguns casos, problemas de convergência, nossa comparação para estes sistemas envolverá o CNDO/SWG, o INDO/2 e o CNDO/2. A inexistência na literatura de cálculos MNDO, AM1, CNDO/2D e *ab initio* para a maioria dos sistemas derivados do Benzeno e do Naftaleno torna improdutiva a comparação do desempenho do CNDO/SWG com relação àqueles métodos. No que se refere aos métodos INDO/2, CNDO/2 e CNDO/SWG observa-se que:

— os métodos CNDO/SWG e INDO/2 com a expressão d_{η} e o CNDO/2 com a expressão d_{PS} apresentam resultados equivalentes, com desvio absoluto médio da ordem de 0.32 D;

— os métodos INDO/2 e CNDO/2 apresentam para essas moléculas, no geral, desvios absolutos médios de 0.35 D. Nota-se para esses métodos que não se pode concluir com certeza qual a expressão (d_{η} ou d_{PS}) apresenta melhores resultados: enquanto os resultados do INDO/2 com a expressão d_{η} apresentaram-se levemente melhores que os obtidos com d_{PS} , para o CNDO/2 observa-se um desempenho contrário.

5.3 — Análise Gráfica dos Resultados

Nas subsecções 5.2.a — 5.2.e nós discutimos os valores obtidos com cálculos realizados para um conjunto de moléculas, dividido em cinco grupos. O desempenho dos métodos para cada grupo de moléculas foi explicitado indicando—se os mais adaptados para cada grupo. A parametrização CNDO/SWG determina valores com boa concordância com dados experimentais para todos os grupos de moléculas; para este método o uso da expressão d_{η} obtida com o teorema de Hellmann—Feynman permite obter resultados significativamente melhores que aqueles obtidos com a expressão de Pople e Segal; apenas em duas das dez comparações realizadas o CNDO/SWG apresenta resultados menos precisos que outros métodos: i) um dos casos é o grupo H, C, F para o qual seu desvio médio é 0.21 D enquanto o CNDO/2 e INDO/2 apresentam desvios da ordem de 0.13 D; ii) o outro caso é o grupo H, C, O onde os resultados apresentam um desvio de 0.16 D enquanto o método AM1 apresenta o desvio de 0.11 D.

Um fato a notar no que se refere aos métodos INDO/2 e CNDO/2 é que a alteração da expressão de cálculo para o momento de dipolo, ou seja, a substituição de d_{PS} por d_{η} não modifica de forma substancial os resultados destes métodos, sendo que o INDO/2 em alguns casos mostra—se levemente mais preciso com d_{η} do que com d_{PS} , enquanto para o CNDO/2 nota—se o oposto.

Nas figuras 1, 2 e 3 nós apresentamos uma comparação global dos resultados obtidos pelos métodos CNDO/SWG, INDO/2 e CNDO/2. Estas figuras mostram pontos correspondentes aos valores de momento de dipolo calculados teoricamente, respectivamente, pelo CNDO/SWG, CNDO/2 e INDO/2 e valores experimentais. A reta de 45° corresponde ao resultado ideal, ou seja, à concordância completa entre os valores da abscissa (valores teóricos) e da ordenada (valores experimentais); o afastamento da reta indica do desvio absoluto individual dos

resultados teóricos. A figura 1 ilustra a concordância dos momentos dipolares calculados pelo método CNDO/SWG usando a expressão obtida com o teorema de Hellmann–Feynman. O desvio absoluto médio deste método para o conjunto de 60 moléculas que compõem a fig. 1 é de 0.26 D. A figura mostra também a tendência do método à superestimação dos momentos dipolares o que é constatado pela concentração de pontos abaixo da reta de 45°. A fig. 2 contém os resultados obtidos com o CNDO/2 usando a expressão de Pople e Segal. A inspeção da figura mostra que, neste caso, há um maior número de pontos mais afastado da reta de 45° do que no caso do CNDO/SWG; na realidade, para as 59 moléculas que ilustram a fig. 2 há um desvio absoluto médio de 0.32 D. A figura, para este caso, mostra a tendência do método CNDO/2 à subestimação dos momentos dipolares, o que é notado pela concentração de pontos acima da reta de 45°. A fig. 3 ilustra os resultados obtidos pelo método INDO/2 usando a expressão de Pople e Segal. O comportamento é muito semelhante ao observado para o CNDO/2 e as observações feitas acima para este método valem também para os cálculos realizados com o INDO/2.

É importante observar que as comparações realizadas nesta seção referem-se às moléculas cujo cálculo de momento de dipolo, para todos os métodos usados indica vetores de mesma orientação, ou seja, as componentes destes vetores em relação a um referencial cartesiano estão sempre no mesmo sentido. As moléculas cujos cálculos levam a orientações diferentes serão discutidas em outra seção.

Nas fig. 4, 5 e 6 (a, b) nós apresentamos uma comparação entre os cálculos realizados com o método CNDO/SWG (figs. a) usando a expressão d_{γ} e os resultados na literatura com os métodos MNDO, AM1 e CNDO/2D. (Figs. b).

As figs. 4a e 4b permitem a comparação entre os resultados obtidos com o CNDO/SWG (fig. 4a) e o MNDO (fig. 4b); a dispersão dos pontos na fig. 4b em contraste com a concentração de pontos ao longo da reta na fig. 4a mostra que os

resultados com o MNDO são menos precisos, comparados com os valores experimentais, que aqueles determinados com o CNDO/SWG. As figs. 5a e 5b mostram valores obtidos com o método CNDO/SWG e o AM1; o menor número de pontos nesta figura do que nas figs. 4a e 4b deve-se ao fato de haver na literatura menos resultados referentes a momento de dipolo calculados com o AM1 do que com o MNDO. Verifica-se analisando as figuras que o método CNDO/SWG, principalmente nos pontos do topo da figura e que correspondem a sistemas contendo a ligação CN, mostra-se mais adequado ao cálculo do momento dipolar que o método AM1. As figs. 6a e 6b mostram os resultados obtidos com o CNDO/SWG e o CNDO/2D; de forma nítida, essas figuras mostram que os resultados obtidos com o CNDO/SWG usando a expressão d_{η} são mais próximos dos valores experimentais que aqueles determinados pelo CNDO/2D; as figuras mostram também que o CNDO/SWG tem uma tendência a superestimar os valores do dipolo enquanto o CNDO/2D subestima-os.

5.4 – Comparação com Cálculos Ab Initio

As tabelas 5.3. e 5.4 mostram, para um conjunto de moléculas, resultados obtidos com o método CNDO/SWG e cálculos ab initio Hartree-Fock, utilizando várias bases de orbitais atômicos [2]. O conjunto de moléculas analisados nestas tabelas foi determinado pelos resultados detetados na literatura que usavam o método ab initio no cálculo de momento dipolar. Os cálculos para as diferentes bases utilizam a mesma geometria de equilíbrio, para algumas moléculas é usada geometria determinada experimentalmente e para outras a geometria utilizada é obtida por otimização teórica. Verifica-se, analisando a tabela 5.3 que os valores ab initio obtidos com base STO-3G subestimam os momentos dipolares enquanto que aqueles obtidos com base 6-31G⁺ (e também com 3-21G) superestimam estas quantidades.

A tabela 5.4 mostra os valores Hartree-Fock *ab initio* de momentos de dipolo obtidos usando a base 6-311G^{**} [23], os valores determinados pelo CNDO/SWG e dados experimentais de um segundo conjunto de moléculas. Os valores *ab initio* apresentados na tabela 5.4 foram obtidos com geometria de equilíbrio otimizada teoricamente minimizando a energia com respeito aos ângulos e comprimentos de ligação e utilizando o modelo de "átomos em molécula" [60]; este modelo utiliza um procedimento alternativo para determinar a distribuição de carga nos átomos que compõem a molécula e propicia uma nova maneira de calcular os momentos dipolares, considerando apenas as cargas atômicas e a contribuição devida a não esfericidade da distribuição de cargas em torno dos átomos [23]. Os dados mostram uma tendência de bases ampliadas dos tipos 6-311G^{**} e 6-31G^{*} em superestimar os momentos dipolares. Os resultados obtidos com o CNDO/SWG para este conjunto de moléculas mostram também, embora de forma menos acentuada, a mesma tendência. Examinando os desvios absolutos médios os dois cálculos mostram resultados equivalentes, obtendo-se 0.23 D com o cálculo *ab initio* e 0.24 D com o semi-empírico CNDO/SWG.

Não é do conhecimento do autor a existência na literatura de cálculos *ab initio* para um grande número de moléculas realizados sob as mesmas condições, ou seja, para uma mesma base de orbitais atômicos e com geometrias obtidas pelo mesmo procedimento. A existência de tais dados propiciaria uma análise comparativa mais elaborada e conclusiva. Entretanto, com relação aos resultados apresentados pode-se afirmar que os cálculos realizados com o CNDO/SWG são melhores que os das bases STO-3G e 3-21G e comparáveis aos cálculos LCAO Hartree-Fock *ab initio* realizados com bases ampliadas.

5.5 – As Quantidades Q_a nos Cálculos *Ab Initio* e Semi-Empíricos

A comparação entre as quantidades Q_a (vide Apêndice A) obtidas por métodos *ab initio* Hartree–Fock (Roothaan ou Pople–Nesbet) e semi-empíricos tais como o CNDO e o INDO é dificultada pela definição diferenciada destas quantidades nos dois procedimentos de cálculo. Entretanto, a análise dos resultados produzidos por estes dois procedimentos pode elucidar alguns aspectos referentes ao bom desempenho do método CNDO/SWG no cálculo de momentos dipolares.

A tabela 5.5 mostra a carga sobre o átomo de Hidrogênio utilizando as equações [A.2] e [A.5] para os cálculos *ab initio* e semi-empíricos, respectivamente. São apresentados resultados de cálculos *ab initio* usando-se três bases diferentes (STO-3G, 3-21G, 6-31G⁺) [2] e resultados semi-empíricos com CNDO/2, INDO/2, CNDO/SW e MNDO. A quantidade ΔQ_H referida na tabela representa a variação de carga no átomo de Hidrogênio ao longo da série AH_n ($A = C, N, O, F$) e, assim, deve estar relacionada à escala de eletronegatividade. A escolha da série AH_n baseia-se no fato que para obter o parâmetro η_a introduzido por nós no cálculo do momento de dipolo usamos moléculas do tipo AH.

A inspeção da tabela mostra que as cargas obtidas com cálculos *ab initio* são fortemente dependentes da base utilizada. Esta dependência em relação à base pode ser observada sob dois aspectos: a carga no átomo de Hidrogênio Q_H para cada molécula AH_n e a variação da carga do Hidrogênio ΔQ_H ao longo da série AH_n , sendo que as quantidades ΔQ_H são mais sensíveis à base do que as próprias cargas em H para cada molécula. Um aspecto a notar é que não sendo possível obter experimentalmente informações sobre a distribuição de cargas nos átomos que compõem a molécula, pode-se pensar em usar o momento de dipolo como critério para avaliar estas distribuições. Neste sentido deve-se observar (vide tabela 5.5) que a base STO-3G tende a subestimar os momentos de dipolo enquanto as outras duas

bases tendem a superestimar estas quantidades. As razões para as bases 3-21G e 6-31G⁺ superestimarem os momentos dipolares, no entanto, devem ser distintas desde que, enquanto a base 6-31G⁺ produz momentos dipolares menores que a 3-21G, as cargas encontradas com a base 6-31G⁺ são maiores do que as obtidas com a 3-21G. Se considerarmos que os momentos dipolares obtidos com a base 6-31G⁺ estão em melhor concordância com os dados experimentais é razoável afirmar [2] que esta base reflete melhor a escala de eletronegatividade que as outras duas bases.

No que se refere aos cálculos semi-empíricos as cargas no átomo de Hidrogênio estão, em geral, próximas àquelas produzidas com a base STO-3G. Com respeito à molécula de Metano, CH₄, o MNDO produz uma carga sobre o átomo de Hidrogênio negativa, contrária à escala de eletronegatividade enquanto que todos os outros métodos encontram cargas concordantes com aquela escala. Ao longo da série AH_n as cargas sobre o átomo de Hidrogênio calculadas com os métodos semi-empíricos crescem mais rapidamente do que aquelas encontradas com a base STO-3G. As quantidades ΔQ_H calculadas com semi-empíricos são, por outro lado, mais próximas daquelas obtidas com as bases 3-21G e 6-31G⁺. Neste sentido, se tomarmos os valores de momento de dipolo como critério, é razoável afirmar que os métodos semi-empíricos, refletam melhor a escala de eletronegatividade do que os cálculos STO-3G, desde que, em geral, estes métodos semi-empíricos permitam obter momentos dipolares mais concordantes com os dados experimentais. Dentre estes métodos, o CNDO/SW encontra um valor para ΔQ_H praticamente igual àquele encontrado com a base 6-31G⁺ (0.355 e 0.352, respectivamente) o que nos permite inferir que estes dois cálculos revelam escalas de eletronegatividade bastante próximas. É possível considerar, sob esse aspecto, então, que os cálculos CNDO/SW tem características semelhantes aos cálculos ab initio realizados com a base 6-31G⁺.

Estas características podem ser as responsáveis pelo bom comportamento desse método no cálculo dos momentos dipolares utilizando a expressão d_{η} obtida do teorema de Hellmann-Feynman. Na realidade, a hipótese que a determinação dos parâmetros η_{α} a partir de moléculas diatômicas AH conduzirá a bons resultados para o momento dipolar se as cargas atômicas refletirem convenientemente a escala de eletronegatividade, (ou seja, se o método semi-empírico permitir encontrar bons valores de ΔQ_{H}) pode explicar porque com a fórmula d_{η} o desempenho do CNDO/SWG é superior ao do INDO/2 e este é superior ao do CNDO/2, pois com relação a ΔQ_{H} esses métodos nos dão: com o método CNDO/SW ($\Delta Q_{\text{H}} = 0.355$), com o INDO/2 ($\Delta Q_{\text{H}} = 0.265$) e com o CNDO/2 ($\Delta Q_{\text{H}} = 0.220$).

O comportamento das cargas atômicas obtidas com os métodos *ab initio* e semi-empíricos pode, também, ser discutido a partir dos dados constantes da figura 7. Esta figura mostra as cargas atômicas obtidas para quatro moléculas (CO, H₂CO, HCN, H₃CF) usando o CNDO/SW, CNDO/2, INDO/2, MNDO e cálculos *ab initio* usando três bases distintas. São apresentados resultados CNDO/SW utilizando média geométrica e aritmética na definição de β_{ab} com o fim de comparar os dois cálculos. Analisando as cargas atômicas no átomo (não hidrogênio) ligado ao carbono verifica-se, para as quatro moléculas, que o método CNDO/SW (A ou G) apresenta resultados apreciavelmente diferentes daqueles obtidos com os outros métodos semi-empíricos e com o cálculo *ab initio* usando base STO-3G. Novamente como no caso da série AH_n nota-se que o método CNDO/SW produz distribuição de cargas entre os átomos que compõem a molécula diferente dos cálculos *ab initio* realizados com base mínima STO-3G. Uma razão para isto pode ser a determinação no CNDO/SW das integrais atômicas através dos estados de valência dos átomos, usando dados do espectro atômico; este procedimento, como já foi dito anteriormente, pode incluir informações no método semi-empírico que não são obtidas por um cálculo teórico *ab initio* Hartree-Fock-Roothaan (ou

5.6 – Orientação dos Momentos Dipolares

Na secção 5.1 nós apresentamos o desempenho dos métodos analisados considerando o valor do módulo do momento de dipolo. A orientação dos momentos dipolares para a grande maioria dos compostos moleculares estudados, e apresentados na secção 5.1, mostrou-se a mesma para os diferentes métodos utilizados. Entretanto, para alguns poucos casos, os métodos apresentaram orientações diferentes. Nesta secção apresentaremos alguns destes casos:

5.6.a – CO

É conhecido [25] que o método Hartree-Fock-Roothaan não permite obter o sentido correto do momento de dipolo desta molécula. Os resultados obtidos quando uma base mínima é utilizada produzem o sentido correto embora a intensidade seja imprecisa, enquanto que o uso de base ampla, no limite Hartree-Fock, leva a um sentido incorreto [25]. Também falha neste caso a análise via escala de eletronegatividade, que prediz um sentido inverso ao determinado experimentalmente. Deve corresponder a $C^{-}O^{+}$. No que se refere aos resultados apresentados na tabela 5.1 para esta molécula a utilização da expressão d_{γ} obtida do teorema de Hellmann-Feynman fornece o sentido correto do momento dipolar enquanto o uso da expressão de Pople e Segal com os métodos CNDO/SWA, CNDO/SWG e CNDO/2MA prediz sentido contrário ao experimental.

5.6.b – NO

Não é conhecido, por procedimento experimental, o sentido do momento de dipolo desta molécula. No entanto, sua semelhança com o Monóxido de Carbono

permite fazer algumas considerações sobre o sentido do vetor. Ambas as moléculas tem momentos dipolares pequenos 0.112 D e 0.158 D para CO e NO, respectivamente. Cálculos no limite Hartree-Fock predizem o mesmo sentido para os dipolos (N^+O^- e C^+O^-) e intensidade da mesma ordem (0.285 D e 0.274 D) [51], concordantes com argumentos de eletronegatividade. Por outro lado, quando cálculos multiconfiguracionais são realizados os momentos determinados para ambas as moléculas apresentam o sentido (N^-O^+ e C^-O^+) com intensidade 0.167 D e 0.139 D, respectivamente [51]. Esta similaridade de resultados permite inferir que o momento de dipolo de NO provavelmente corresponde a (N^-O^+). Dos cálculos realizados para NO, mostrados na tabela 5.1 os métodos CNDO/2 (utilizando a expressão de Pople e Segal) e o INDO/2 (com ambas as expressões usadas para o cálculo de dipolo) predizem o sentido (N^-O^+) enquanto o CNDO/SWG e o CNDO/2MA (com ambas expressões para d) indicam sentido correspondente a (N^+O^-).

5.6.c – Tolueno

Teoricamente, o sentido do momento de dipolo desta molécula pode ser inferida por argumentos de momento de ligação (bond moments). A monosubstituição, no Benzeno, do Hidrogênio por Fluor ou por um grupo CN produz compostos que, por argumentos de eletronegatividade [61], tem momentos dipolares tais que o Fluor ou o grupo CN representa a extremidade negativa. Fazendo outra substituição de Hidrogênio por um grupo CN na posição para são formados os compostos $p - CNC_6H_4CH_3$ e $p - FC_6H_4CH_3$. Considerando que para todos estes compostos os grupos estão no mesmo plano que o anel benzênico e que estes grupos estão suficientemente distanciados de modo que suas propriedades de ligação não são modificadas pela presença de outro grupo o momento de dipolo de, por exemplo, $p - CNC_6H_4CH_3$ pode ser dado pela superposição dos momentos

dipolares de CNC_6H_5 e $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, ou seja,

$$d(p - \text{CNC}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = d(\text{CNC}_6\text{H}_5) - d(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$$

Os momentos dipolares de $\text{CNC}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ e CNC_6H_5 são respectivamente, 4.37 D e 3.94 D. Deste modo, o momento de dipolo do Tolueno é igual a $4.37 \text{ D} - 3.94 \text{ D} = 0.37 \text{ D}$ e deve ter sentido tal que o grupo CH_3 seja a extremidade positiva. O mesmo raciocínio pode ser utilizado para o Fluor, obtendo-se

$$d(p - \text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = d(\text{FC}_6\text{H}_5) - d(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3).$$

Daí, considerando que os momentos dipolares de $p - \text{FC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ e FC_6H_5 são, 2.10 D e 1.66 D, respectivamente, pode-se escrever $d(\text{tolueno}) = 2.10 \text{ D} - 1.66 \text{ D} = 0.44 \text{ D}$, novamente com o grupo CH_3 sendo a extremidade positiva. A intensidade do momento de dipolo do Tolueno, determinada experimentalmente é igual a 0.36 D, o que mostra que o valor obtido com o modelo de momento de ligação está em boa concordância com a experiência.

Os resultados apresentados na tabela 5.1 para esta molécula predizem o sentido inferido acima; dos valores obtidos aqueles que melhor concordam com o valor experimental são os determinados pelo CNDO/SWG usando a expressão d_η , seguidos do CNDO/2 também usando a expressão d_η . A comparação dos resultados obtidos pelo modelo de momento de ligação com aqueles determinados diretamente (vide tabela 5.1) mostra que o cálculo direto subestima a intensidade, com exceção do CNDO/SWG usando a expressão d_{PS} , confirma o sentido.

5.6.d - F_3CCN

O sentido do momento de dipolo desta molécula não é conhecida

experimentalmente [62]. Entretanto, do ponto de vista teórico, os argumentos de eletronegatividade e de momentos de ligação pode ser utilizado para inferir esta direção. O momento dipolar de CF_3CN resulta da competição do Fluor e do grupo CN [62]. Os momentos dipolares de CH_3F e CH_3CN (1.86 D e 3.92 D, respectivamente) são devidos, quase completamente, ao Fluor e ao grupo CN. Nos dois casos o Fluor e o grupo CN definem a extremidade negativa destes dipolos. O momento de dipolo de CF_3CN , pode ser tomado como a soma vetorial de três momentos de ligação de CF e do momento de CN. Assim, utilizando o ângulo FCC (determinado experimentalmente como sendo 111.4°) pode-se inferir que o momento de dipolo de CF_3CN tem intensidade 1.86 D e sua extremidade negativa é o grupo CN [63]. A intensidade determinada experimentalmente é igual a 1.26 D e que indica que o modelo de momentos de ligação subestima esta intensidade. Isto deve-se provavelmente ao fato que no cálculo a interferência entre os grupos, principalmente os átomos de Fluor, precisa também ser considerada. No entanto, a direção do dipolo deve ser como a prevista acima.

Uma parte de nossos cálculos diretos prediz uma direção para o momento de dipolo desta molécula que está em desacordo com o proposto acima. Dos resultados mostrados na tabela 5.1 aqueles que reproduzem a direção proposta acima são os determinados com o método CNDO/SWG usando ambas expressões para o momento de dipolo e o CNDO/2 com a expressão d_η . Desses resultados aquele com melhor concordância com o valor experimental é o determinado com o CNDO/SWG usando d_η (0.66 D).

TABELA 5.1

Momento de Dipolo (D)

MOLECULAS	CNDO/SWG		CNDO/2		INDO/2		CNDO/2MA		EXP
	d_{PS}	d_{η}	d_P	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
Moléculas contendo H, C, N									
HCN	3.22	3.06	2.46	2.14	2.46	2.18	2.67	3.08	2.985
CH ₃ CN	4.27	4.12	3.06	2.74	2.96	2.69	3.24	3.66	3.92
HCCCN	4.33	4.28	2.94	2.62	3.04	2.76	3.61	4.15	3.72
CH ₃ NC	2.33	2.77	3.90	3.45	3.63	3.55	2.03	2.54	3.85
Piridina	2.20	2.10	2.09	1.74	2.00	1.71	1.72	2.11	2.21
C ₂ H ₅ CN	4.29	4.02	3.03	2.71	2.94	2.67	3.17	3.56	4.02
H ₂ CCCNH	4.46	4.25	2.98	2.66	2.97	2.70	—	—	3.88
$ \bar{\Delta} (H,C,N)$	0.51	0.34	0.60	0.93	0.63	0.90	0.71	0.44	
Moléculas contendo H, C, O									
H ₂ CO	2.74	2.40	1.89	1.81	1.89	1.74	2.87	3.03	2.339
H ₂ C ₂ O	2.29	1.56	1.40	1.40	1.37	1.26	1.84	1.52	1.45
CicloPent-O	3.45	3.13	2.53	2.42	2.54	2.37	—	—	3.25
H ₃ COH	2.00	1.71	1.99	1.84	1.95	1.76	1.75	1.73	1.70
HCOOH	1.30	1.31	0.94	0.93	1.11	1.10	—	—	1.415
(CCCCO)H ₄	0.92	0.28	0.62	0.64	0.55	0.46	—	—	0.66

Continuação TABELA 5.1

	CNDO/SWG		CNDO/2		INDO/2		CNDO/2MA		EXP
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
$(CCO)-H_4$	2.19	1.51	2.06	2.03	2.07	1.94	1.79	1.56	1.89
HCCCOH	2.01	2.70	2.99	2.49	2.84	2.49	—	—	2.47
$(C_4)H_6O$	3.58	3.23	2.75	2.62	2.70	2.53	—	—	2.89
C_2H_5OH	1.81	1.49	1.85	1.53	1.80	1.60	1.56	1.55	1.71
HCOOCH ₃	1.78	1.74	1.43	1.41	1.62	1.59	—	—	1.77
H_3CCOOH	2.10	2.03	1.22	1.23	1.22	1.23	—	—	1.74
H_3CCOH	3.40	3.11	2.56	2.46	2.55	2.39	—	—	2.69
$ \Delta (H,C,O)$	0.54	0.32	0.37	0.29	0.30	0.29	0.27	0.28	
Moléculas contendo H, C, F									
FCH ₃	2.30	1.70	1.72	1.79	1.76	1.68	1.96	1.71	1.855
F ₂ CH ₂	2.59	1.85	1.94	2.02	1.94	1.84	2.27	1.96	1.96
F ₃ CH	2.42	1.73	1.66	1.74	1.64	1.56	2.08	1.80	1.65
HCCF	2.09	1.04	0.94	1.10	0.94	0.90	1.63	1.01	0.73
F ₂ C ₂ H ₂	2.18	1.03	1.42	1.60	1.53	1.49	1.52	0.73	1.37
HFCCFH(cis)	3.80	2.65	2.74	2.86	2.82	2.67	3.36	2.90	2.41
F ₂ CCHF	2.20	1.38	1.48	1.56	1.53	1.46	—	—	1.30
CF ₃ CH ₃	3.60	2.71	2.31	2.44	2.40	2.36	3.55	3.03	2.32
$ \Delta (H,C,F)$	0.95	0.21	0.12	0.21	0.16	0.14	0.58	0.34	

Continuação TABELA 5.1

	CNDO/SWG		CNDO/2		INDO/2		CNDO/2MA		EXP
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
Moléculas Diversas									
HCCCH ₃	0.53	0.51	0.41	0.41	0.23	0.23	0.22	0.25	0.78
(CCC)H ₄	0.94	0.90	0.91	0.95	1.06	1.07	—	—	0.45
(C ₄)H ₆ -CH ₂	0.47	0.69	—	—	—	—	—	—	0.50
NH ₃	2.21	1.97	2.10	1.75	2.02	1.73	1.99	2.33	1.47
OH ₂	2.10	1.85	2.14	1.98	2.18	1.97	1.93	1.92	1.85
CO	-0.42	0.50	0.97	0.60	0.95	0.83	-0.46	0.19	0.112
NO	-0.22	-0.18	0.16	-0.05	0.17	0.07	-0.98	-0.79	0.165
BO	1.10	0.69	1.24	1.32	1.11	1.11	0.54	0.01	—
BF	-0.38	0.50	2.21	1.21	1.87	1.36	-0.20	0.70	0.50
NO ₂	0.52	0.52	0.94	1.04	1.02	1.06	-0.77	-0.64	0.40
NF ₃	0.69	0.50	0.14	0.52	0.36	0.54	0.35	0.05	0.23
OF ₂	0.49	0.31	0.14	0.26	0.30	0.35	0.30	0.22	0.297
HOF	2.46	2.23	2.05	1.97	2.15	2.01	2.49	2.45	2.23
NOF	1.76	1.67	1.26	1.38	1.68	1.73	—	—	1.81
NNO	0.42	0.39	0.75	0.94	0.55	0.65	0.50	0.28	0.166
FCN	1.52	2.15	1.72	1.24	1.68	1.46	1.03	1.07	2.17
F ₂ CO	0.72	1.24	0.87	0.65	0.79	0.69	0.76	1.23	0.951
HCOF	2.84	2.48	2.01	1.96	2.00	1.87	2.65	2.77	2.02
HB ₂ F ₂	1.85	1.20	0.65	0.89	0.59	0.65	—	—	0.97

Continuação TABELA 5.1

	CNDO/SWG		CNDO/2		INDO/2 -		CNDO/2MA		EXP
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
CHOCN	3.01	2.73	2.09	1.88	2.00	1.87	—	—	—
HONO	2.06	1.86	1.99	1.97	1.98	1.92	—	—	1.86
H ₃ CCOF	3.82	3.40	2.72	2.68	2.73	2.61	—	—	2.96
F ₃ CCN	-0.01	-0.66	-0.03	0.37	0.21	0.40	—	—	1.26
O ₃	0.89	0.89	1.18	1.16	1.07	1.07	1.08	1.08	0.58
$ \bar{\Delta} $ (diversos)	0.89	0.23	0.36	0.36	0.34	0.36	0.47	0.34	—

Continuação TABELA 5.1

MOLECULA	CNDO/SWG		CNDO/2		INDO/2		CNDO/2MA		EXP
	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	d_{PS}	d_{η}	
Derivados do Benzeno e Naftaleno									
C_6H_5OH	2.08	1.70	1.90	1.76	1.87	1.68	—	—	1.45
$C_6H_5CH_3$	0.02	0.09	0.18	0.19	0.09	0.10	—	—	0.36
C_6H_5CN	4.95	4.59	3.20	2.89	3.21	2.95	—	—	3.94
C_6H_5F	2.62	1.75	1.64	1.74	1.71	1.65	—	—	1.66
$C_6H_4F_2(1,3)$	2.90	1.95	1.62	1.72	1.68	1.62	—	—	1.51
$C_6H_4F_2(1,2)$	4.51	3.03	2.90	3.07	3.04	2.92	—	—	2.59
$p-CH_3C_6H_4F$	2.79	1.99	1.82	1.93	1.79	1.73	—	—	2.10
$p-CH_3C_6H_4CN$	5.19	4.92	3.49	3.20	3.40	3.14	—	—	4.37
$p-FC_6H_4CN$	2.19	2.72	1.59	1.18	1.54	1.34	—	—	—
$o-CH_3C_6H_4F$	2.36	1.50	1.52	1.61	1.63	1.56	—	—	1.35
$m-CH_3C_6H_4F$	2.77	1.94	1.79	1.89	1.61	1.74	—	—	1.56
$\alpha-F$ -naftaleno	2.20	1.38	1.44	1.55	1.53	1.47	—	—	1.41
$\beta-F$ -naftaleno	3.18	2.20	1.77	1.87	1.85	1.76	—	—	1.56
$\alpha-F$ -naftol	1.20	0.87	1.52	1.38	1.51	1.33	—	—	1.10
$\beta-F$ -naftol	1.94	1.60	1.77	1.61	1.73	1.56	—	—	1.32
$ \Delta $	0.98	0.33	0.33	0.39	0.37	0.34	—	—	

TABELA 5.2

Momento de Dipolo.

Comparação com outros resultados semi-empíricos

	CNDO/SWG	MNDO	AM1	CNDO/2D	EXP
	d_{Dix}	d_{PS}	d_{PS}	$d_{\text{Dix}}^{\text{a}}$	
Moléculas contendo H, C, N					
HCN	3.06	2.51	2.38	2.21	2.985
CH ₃ CN	4.12	2.63	2.59	2.57	3.92
HCCCN	4.26	3.21	3.04	—	3.72
CH ₃ NC	2.77	2.17	2.62	—	3.85
Piridina	2.10	1.97	1.96	—	2.21
H ₂ CCCNH	4.25	2.97	3.00	—	3.68
Molécula contendo H, C, O					
H ₂ CO	2.40	2.16	2.32	1.68	2.339
H ₂ C ₂ O	1.56	1.04	1.34	1.39	1.45
H ₃ COH	1.71	1.48	1.62	1.48	1.70
HCOOH	1.31	1.49	1.46	0.82	1.415
C ₂ H ₅ OH	1.49	1.40	1.55	—	1.71
HCOOCH ₃	1.74	1.63	1.51	—	1.77
H ₃ CCOOH	2.03	1.68	1.69	—	1.74
H ₃ CCOH	3.11	2.34	2.69	2.10	2.69

Continuação TABELA 5.2

MOLÉCULA	CNDO/SWG	MNDO	AMI	CNDO/2D	EXP
	d_3	d_{PS}	d_{PS}	d_{Dix}^a	
Moléculas contendo H, C, F					
FCH ₃	1.70	1.76	—	1.35	1.855
F ₂ CH ₂	1.85	2.21	—	—	1.96
F ₃ CH	1.73	2.23	—	1.40	1.65
HCCF	1.04	1.57	—	1.25	0.73
F ₂ C ₂ H ₂	1.03	2.03	—	—	1.37
HFCCFH(CIS)	2.65	2.85	—	—	2.42
F ₂ CCHF	1.38	1.82	—	—	1.30
CF ₃ CH ₃	2.71	2.87	—	1.92	2.32
Moléculas Diversas					
HCCCH ₃	0.51	0.12	0.40	0.19	0.78
(CCC)H ₄	0.90	0.48	0.36	—	0.45
NH ₃	1.97	1.76	1.85	1.49	1.47
OH ₂	1.85	1.78	1.86	1.71	1.85
CO	0.50	0.19	0.06	—	0.112
NF ₃	0.50	0.20	—	—	0.23

Continuação TABELA 5.2

MOLÉCULA	CNDO/SWG	MNDO	AM1	CNDO/2D	EXP
	d_{η}	d_{PS}	d_{PS}	d_{Dix}^a	
OF ₂	0.31	0.33	—	—	0.297
HOF	2.23	1.81	—	—	2.23
NOF	1.67	0.60	—	—	1.81
NNO	0.39	0.76	0.59	—	0.166
FCN	2.15	0.89	—	—	2.17
F ₂ CO	1.24	0.81	—	—	0.951
HCOF	2.48	2.50	—	—	2.02
BF ₂	1.20	1.33	—	—	0.97
HONO(trans)	1.86	2.27	—	—	1.86
H ₃ CCOF	2.40	2.96	—	—	2.96
O ₃	0.89	1.18	1.20	—	0.58
$ \bar{\Delta} _{39}$	—	—	—	—	
Δ_{21}	—	—	—	—	
Δ_{14}	—	—	—	—	

a — calculado com a expressão de Dixon (Eq. 3.22)

TABELA 5.3

Momento de Dipolo (em Debyes)

Comparação entre resultados *ab initio* e semi-empíricos.

MOLECULA	STO-3G	3-21G	6-31G ⁺	CNDO/SWG	EXP
NH ₃	1.79	2.17	1.95	1.97	1.47
H ₂ O	1.73	2.44	2.22	1.85	1.85
CH ₃ F	1.16	2.25	2.06	1.70	1.855
H ₂ CO	1.51	2.63	2.75	2.40	2.339
HCN	2.44	3.07	3.23	3.00	2.935
C ₂ H ₅ OH	1.44 ^b	2.04 ^b	1.89 ^b	1.49	1.69
CH ₃ OH	1.51 ^b	2.21 ^b	2.04 ^b	1.71	1.70
(CCO)-H ₄	1.46 ^b	2.67 ^b	2.43 ^b	1.51	1.89
$ \bar{\Delta} $	0.42	0.46	0.35	0.17	

^b - cálculo realizado com geometria otimizada teoricamente.

TABELA 5.4

Momento de Dipolo.

Comparação entre resultados *ab initio* e semi-empíricos

MOLÉCULA	6/311G ^{**}	CNDO/SWG	EXP
C ₂ H ₅ OH	1.72	1.49	1.71
C ₂ H ₅ CN	4.22	4.02	4.02
HCOF	2.41	2.46	2.02
HCOOH	1.64	1.31	1.42
HCOCN	2.77	2.73 ^o	—
CH ₃ COH	3.02	3.11	2.69
$ \bar{\Delta} $	0.23	0.24	

^o — calculado com geometria otimizada teoricamente.

TABELA 5.5

	Carga sobre o Hidrogênio				
	CH ₄	NH ₃	OH ₂	FH	ΔQ_H
STO-3G	0.065	0.157	0.183	0.211	0.146
3-21G	0.197	0.279	0.364	0.453	0.256
6-31G ⁺	0.165	0.331	0.433	0.517	0.352
MNDO	-0.018	0.082	0.159	0.287	0.305
CNDO/SW	0.026	0.121	0.204	0.381	0.355
INDO/2	0.010	0.084	0.167	0.275	0.265
CNDO/2	0.012	0.078	0.142	0.232	0.220
CNDO/2D	0.042	0.128	0.200	0.297	0.255

$$\Delta Q_H = Q_H^{(FH)} - Q_H^{(CH_4)}.$$

TABELA 5.6

Momento de Dipolo do Tolueno

Calculado e obtido por modelo de Momento de Ligação

	CNDO/SWG		CNDO/2		INDO/2		EXP
	μ_{PS}	μ	μ_{PS}	μ_{η}	μ_{PS}	μ_{η}	
P-CNC ₆ H ₄ CH ₃	5.19	4.92	3.49	3.20	3.40	3.14	4.37
CNC ₆ H ₅	4.95	4.59	3.20	2.89	3.21	2.95	3.94
C ₆ H ₅ CH ₃	0.24	0.33	0.29	0.31	0.19	0.19	0.36
P-FC ₆ H ₄ CH ₃	2.79	1.99	1.62	1.93	1.79	1.73	2.10
FC ₆ H ₅	2.62	1.75	1.64	1.74	1.71	1.65	1.66
C ₆ H ₅ CH ₃	0.17	0.24	0.13	0.19	0.08	0.08	0.44
C ₆ H ₅ CH ₃ (Calc)-0.02		0.05	0.18	0.19	0.09	0.10	0.36

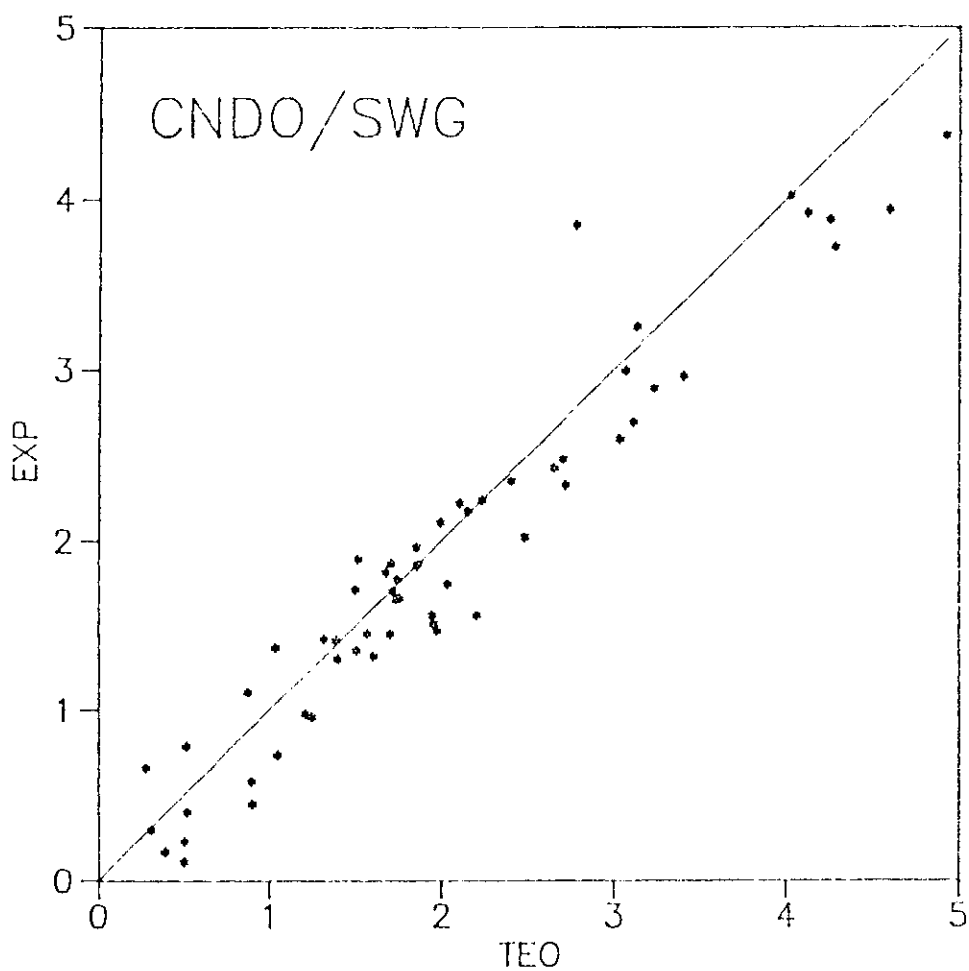


Figura 1: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teóricos e experimentais.

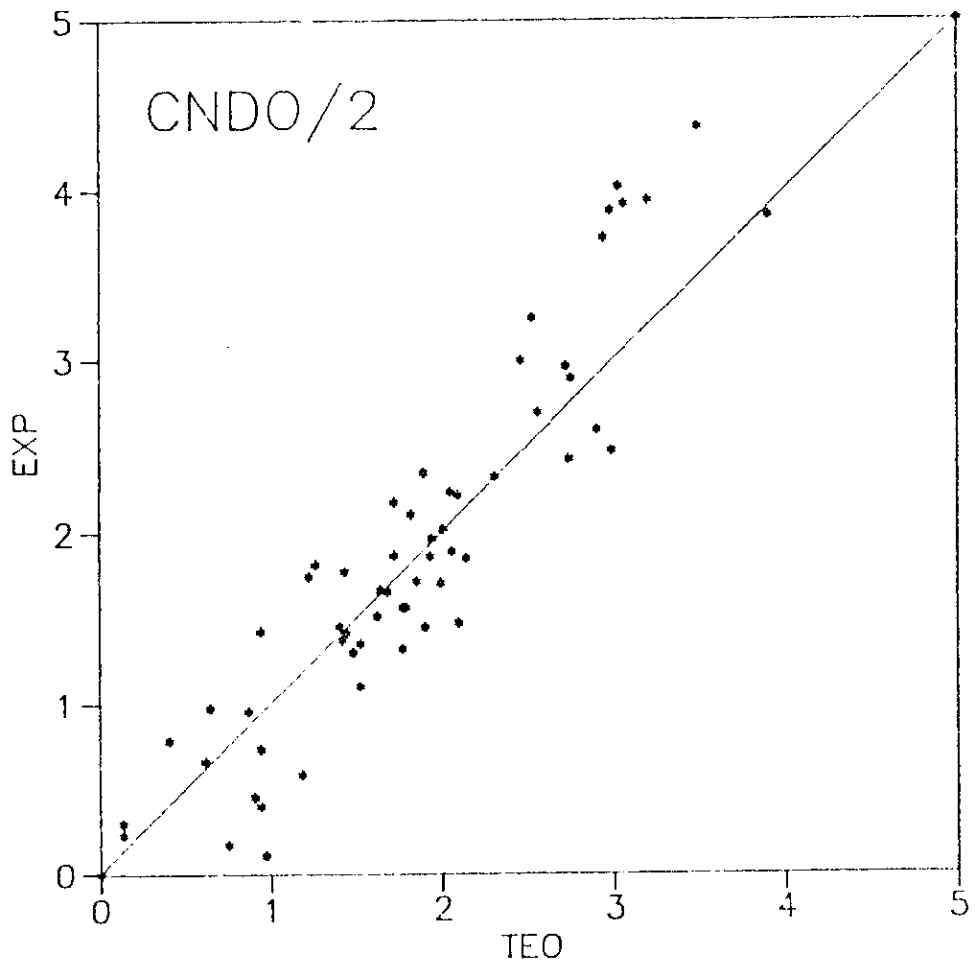


Figura 2: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

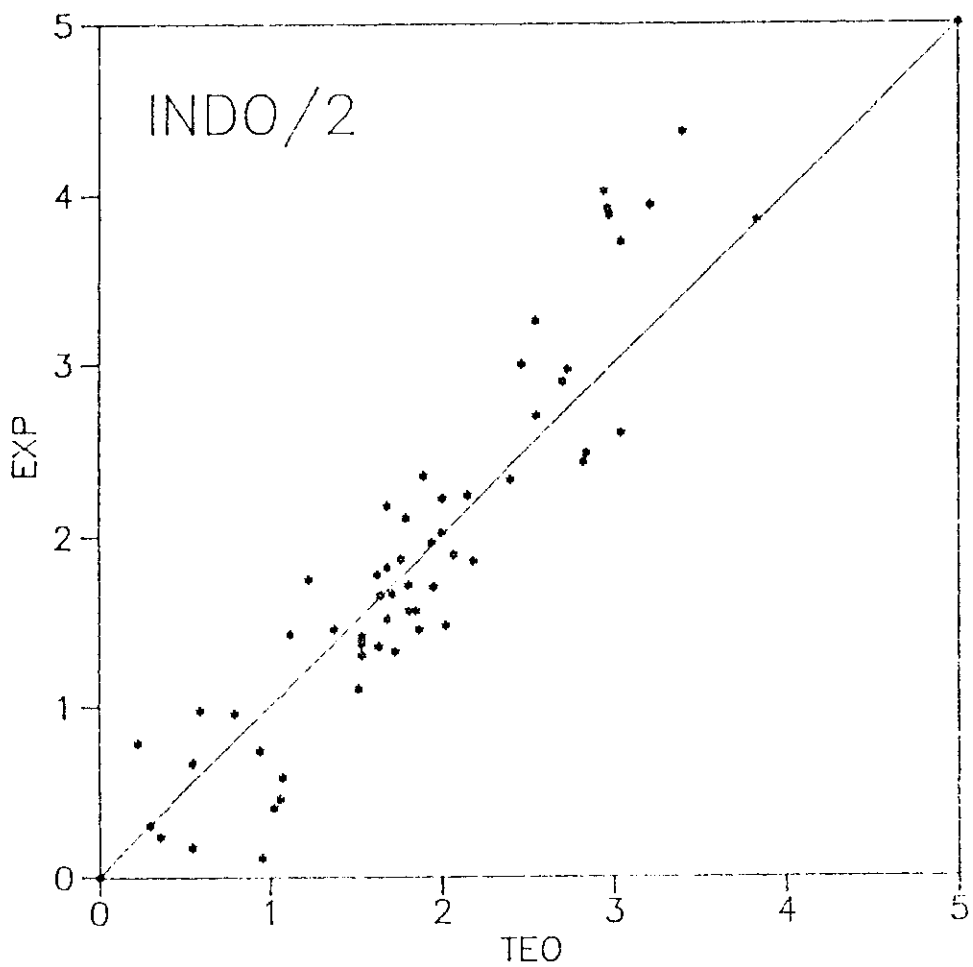


Figura 3: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

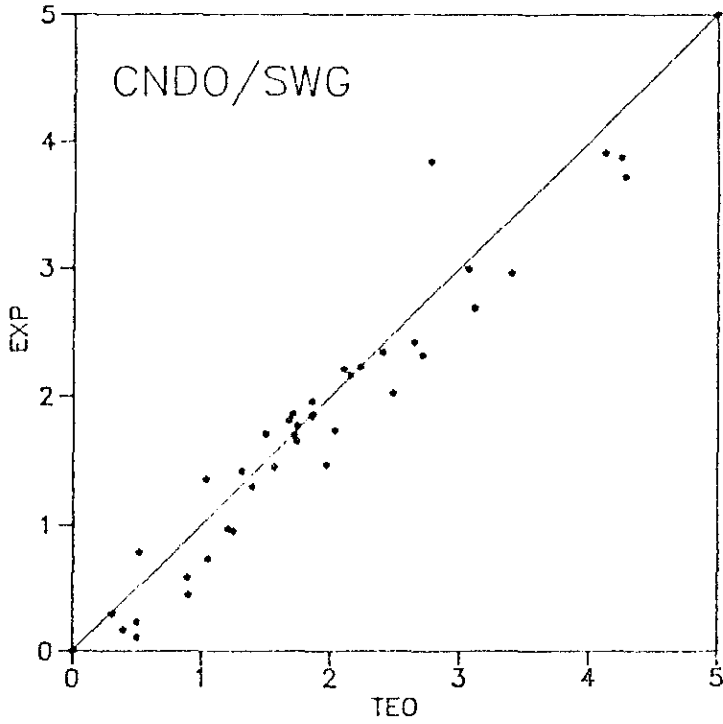


Figura 4a: Momento de dipolo (em Debyes).
Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

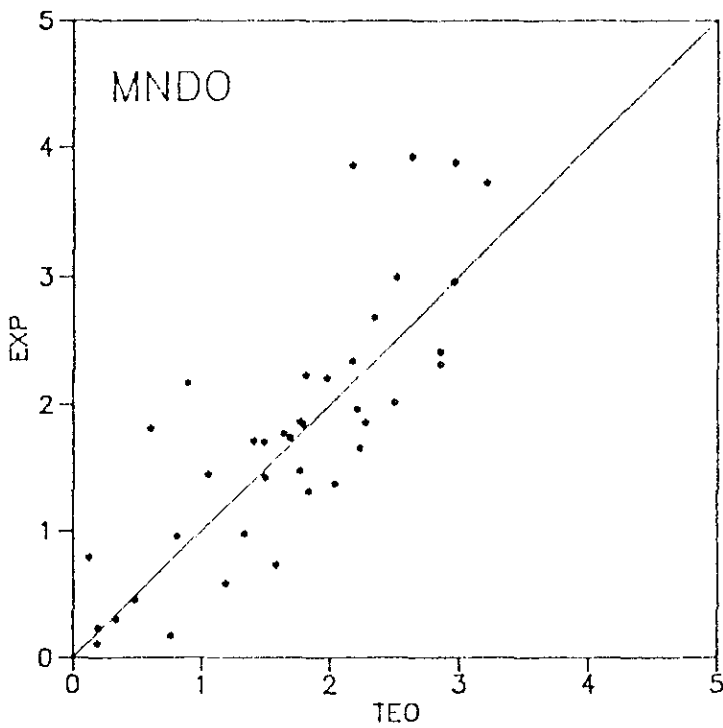


Figura 4b: Momento de dipolo (em Debyes).
Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

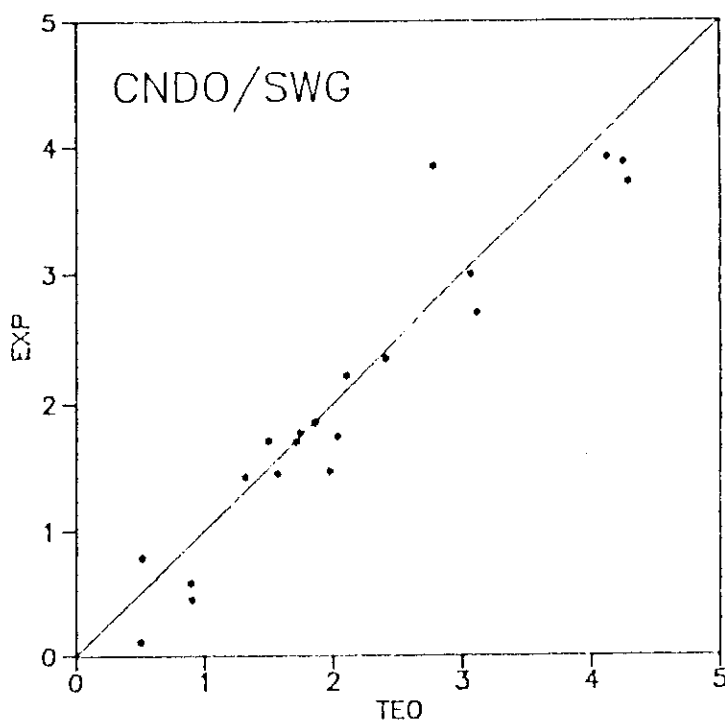


Figura 5a: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

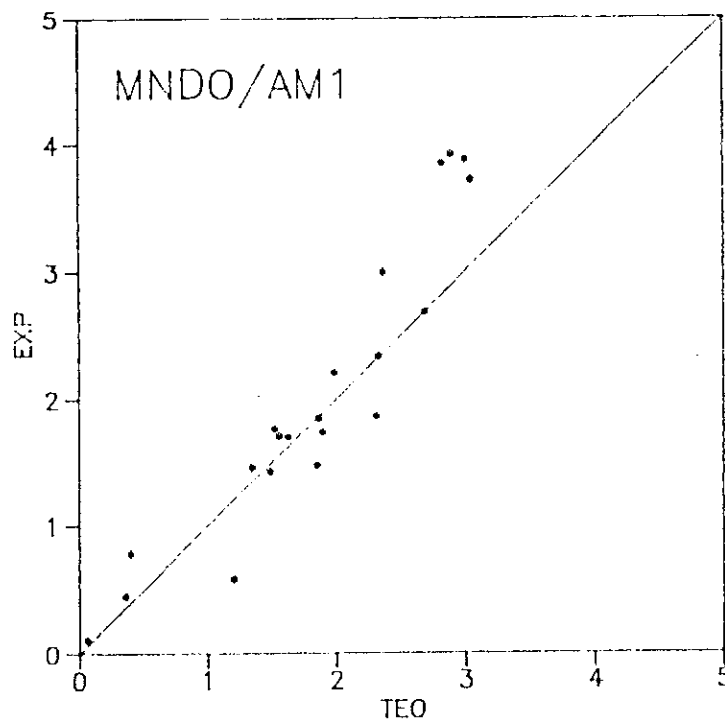


Figura 5b: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

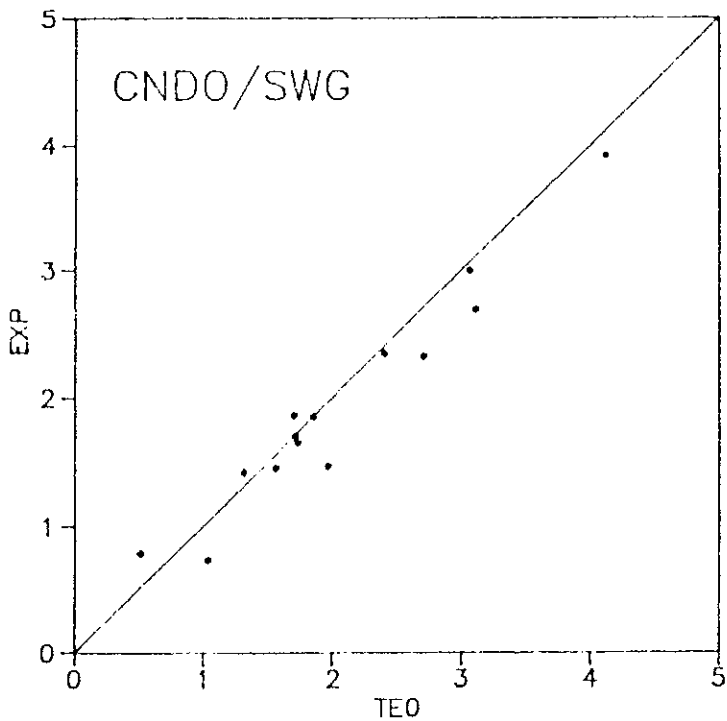


Figura 6a: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

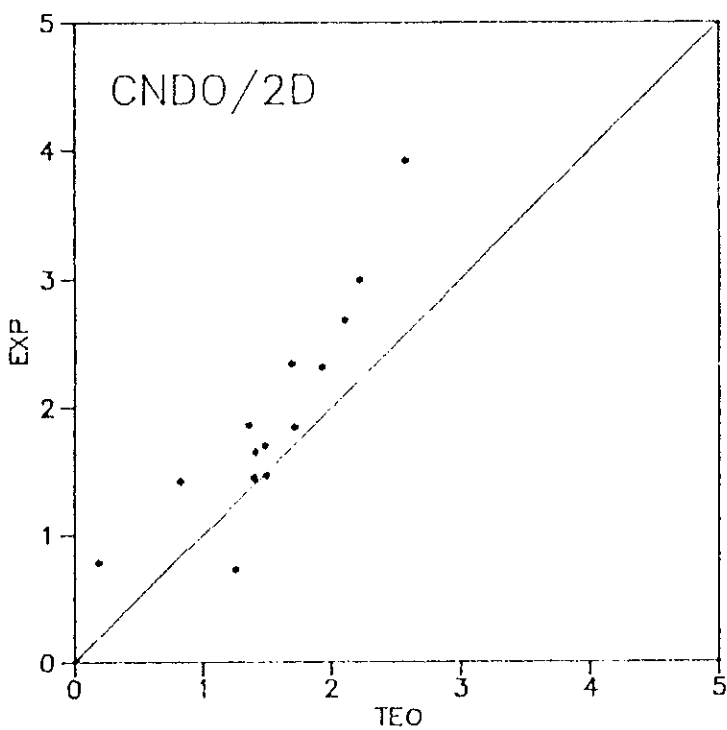


Figura 6b: Momento de dipolo (em Debyes). Comparacao entre dados teoricos e experimentais.

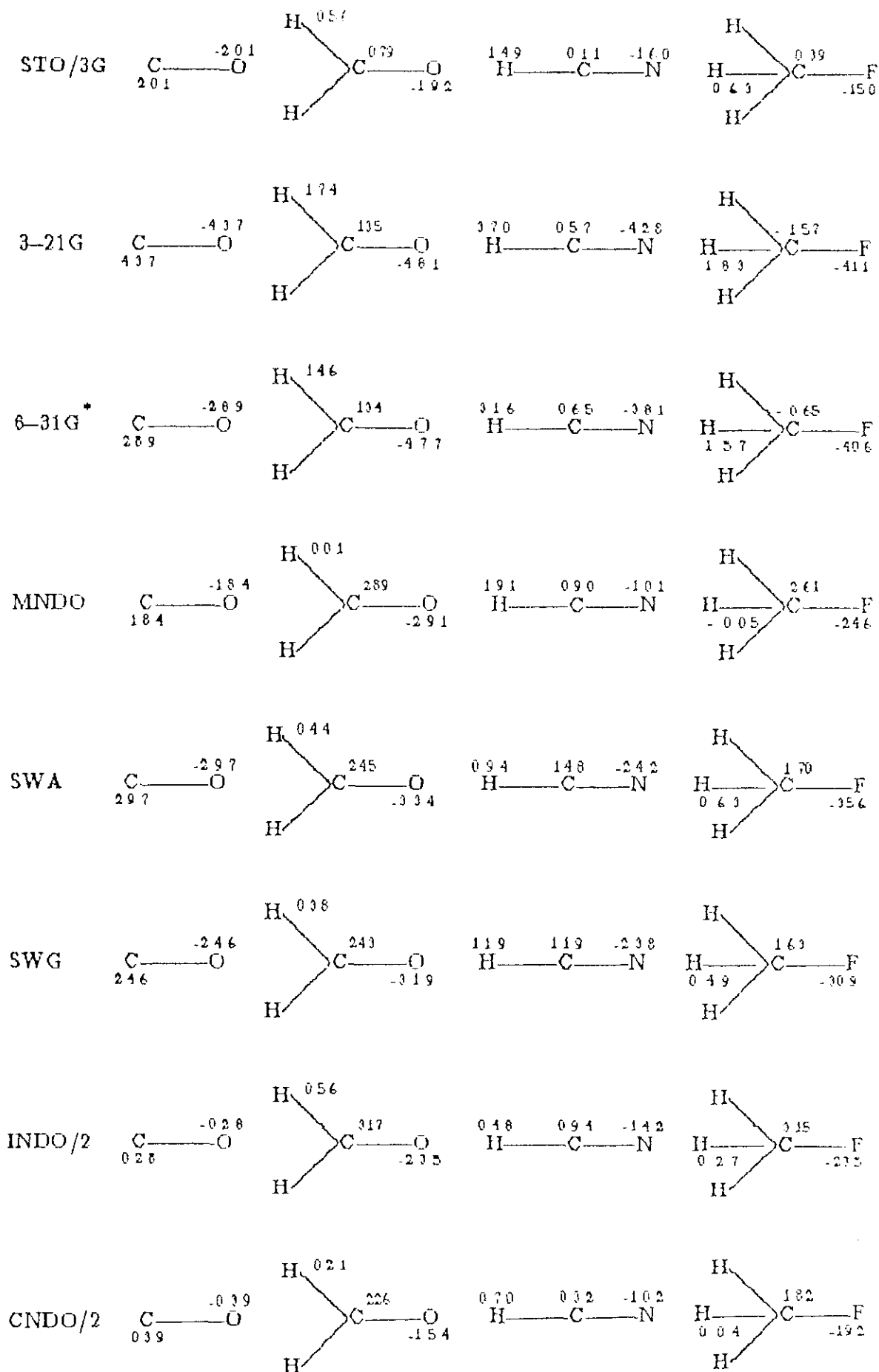


FIGURA 7 - DISTRIBUIÇÃO DE CARGA NOS ÁTOMOS

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento da computação e as constantes aplicações que devem sendo realizadas, os métodos CNDO, INDO e em menor escala o NDDO vêm preenchendo cada vez com maior propriedade as condições que segundo Pople [12] são necessárias para que um método de cálculo torna-se um "modelo teórico químico".

Dentre as condições enumeradas por Pople, uma delas diz respeito ao conhecimento que se deve ter de resultados do método aplicado a um tal espectro de sistemas que possibilite documentar sua força e/ou fraqueza na determinação de diferentes propriedades moleculares.

Uma análise dos trabalhos existentes na literatura sobre os métodos CNDO e INDO indica, entretanto, que ainda não foi realizado um estudo comparativo e amplo o suficiente, no que se refere ao comportamento desses métodos (em suas diferentes parametrizações) quando aplicados ao cálculo do momento de dipolo elétrico. Sobre o mesmo tema, observa-se que mesmo conhecendo-se as limitações da fórmula d_{pS} proposta por Pople e Segal para o cálculo do momento dipolar com os métodos INDO e CNDO, não é encontrada uma expressão alternativa para esta grandeza. No presente trabalho nós tratamos desses dois aspectos.

Para o estudo comparativo consideramos que há na literatura dois tipos básicos de parametrizações: em um deles a ênfase é sobre a comparação e uso de resultados experimentais; chamamos esse procedimento de parametrização empírica e escolhemos como representante deste enfoque o método CNDO/SW devido a Sichel e Whitehead [5, 44]. No outro proceder a ênfase reside na comparação e uso

de resultados *ab initio*; denominamos as parametrizações com este enfoque de teóricas e tomamos como representantes desta linha os métodos INDO/1, INDO/2, CNDO/1 e CNDO/2 propostos por Pople et al [11].

Para a determinação de uma outra fórmula para o cálculo do momento de dipolo elétrico compatível com as aproximações dos métodos INDO e CNDO nos baseamos no Teorema de Hellmann–Feynman, considerando as moléculas na presença de campos elétricos fracos. Em consequência obtivemos de primeiros princípios uma expressão alternativa d_η que inclui um novo parâmetro atômico η_a e possibilita que o momento dipolar seja determinado dentro do processo auto-consistente; o parâmetro introduzido, em princípio, tende a corrigir a expressão d_{PS} no sentido que ele pode permitir indiretamente a inclusão de contribuições que o termo interatômico abandonado por Pople e Segal traria, mas sem os inconvenientes do proceder sugerido por Dixon [23] e que consiste em fazer transformações entre diferentes conjunto de funções atômicas base.

Tendo determinado a expressão d_η propomos um método para determinação do parâmetro η_a usando como vetores de referência os momentos dipolares de sistemas do tipo AH (A = B, C, N, O, F) e calculamos este parâmetro para as cinco parametrizações acima citadas.

Os resultados obtidos com as cinco parametrizações e as duas fórmulas disponíveis d_η e d_{PS} foram comparados entre si (a esta comparação chamamos *intra-métodos*) e comparados com resultados existentes na literatura usando os métodos MNDO [57, 58], AM1 [34], CNDO/2D [16] e *ab initio* com bases mínimas e ampliadas (esta comparação denominamos *inter-métodos*). Para estas comparações adquirirem significado precisamos escolher o maior número disponível de compostos moleculares que tivessem o momento dipolar elétrico estudado com os métodos MNDO, AM1, CNDO/2D e *ab initio* o que nos conduziu a moléculas poliatômicas contendo elementos da 1.^a linha da tabela periódica. A comparação foi efetuada em

termos dos desvios médios entre os valores determinados pelos métodos teóricos e os valores experimentais.

Na análise intra-métodos as principais conclusões são as seguintes:

1) Com relação ao método CNDO/SW:

1a) a expressão d_{η} permite a determinação de momentos de dipolo elétrico com precisão (a precisão é definida pelo desvio médio) significativamente melhor do que a obtida com a fórmula de Pople e Segal, d_{PS} :

1b) a nossa modificação com a introdução do uso da média geométrica para avaliar os parâmetros de ressonância β_{ab} possibilita a determinação de melhores valores para o momento dipolar do que quando se usa a média aritmética na determinação daqueles parâmetros.

2) Com relação aos métodos INDO/1, 2 e CNDO/1, 2 obtivemos que:

2a) para essas parametrizações as duas fórmulas, d_{η} e d_{PS} , apresentam resultados equivalentes;

2b) comparadas entre si, as parametrizações INDO/1, 2 e CNDO/1, 2 aquela que apresentou um melhor desempenho foi o INDO/2 com a fórmula d_{PS} , tendo apresentado um desvio médio de 0,32 D ou seja quase o dobro do desvio apresentado pela parametrização CNDO/SWG.

Nesta análise intra-métodos, com o objetivo de melhor compreender o desempenho do método CNDO/SW quando comparado com aquele das parametrizações teóricas, introduzimos modificações (M) nessas parametrizações de modo que mesmo mantendo suas características básicas os métodos diferissem apenas em um número (o menor possível) restrito de parâmetros; este enfoque originou as parametrizações INDO/2M e CNDO/2M, as quais mostrarão-se com

melhor desempenho no que se refere ao cálculo de dipolo que a INDO/1M e CNDO/1M. Também na comparação intra-métodos analisamos o efeito de substituir no cálculo do parâmetro de ressonância β_{ab} a média aritmética (A) por uma média geométrica (G) dos parâmetros β_a e β_b , e efetuamos cálculos usando a fórmula de Ohno [5], a fórmula de Mataga [5] e uma fórmula híbrida (O + M)/2 na determinação das quantidades γ_{ab} . Os resultados obtidos permitem as seguintes considerações:

3a) o uso da fórmula d_η obtida com o teorema de Hellmann-Feynman apresenta no geral os melhores valores para o momento de dipolo independente do procedimento usado (empírico ou teórico) para avaliar as quantidades $U_{\mu\mu'}$, γ_{aa} e γ_{ab} .

3b) o uso da média geométrica ou aritmética na determinação dos parâmetros de ressonância β_{ab} leva a resultados diferenciados no seguinte sentido: usando a expressão d_η , para o CNDO/SW os valores obtidos são melhores quando se usa a média geométrica, e para o CNDO/2M e INDO/2M os melhores valores são determinados com a utilização da média aritmética.

3c) a melhor parametrização para a determinação de momentos dipolares elétricos nas moléculas estudadas é a CNDO/SWG ou seja a parametrização que usa a média geométrica na determinação do β_{ab} , complementada com a utilização da expressão híbrida (O + M)/2 para o cálculo de γ_{ab} e expoente do orbital 1s do átomo de Hidrogênio igual a um. Esta parametrização apresentou um desvio médio de 0.17 D.

3d) os resultados parecem indicar que são fatores determinantes na tendência à sobrevaloração dos momentos dipolares pelo CNDO/SW e a subvaloração pelas parametrizações teóricas os procedimentos (empírico ou teórico) usados na determinação das quantidades $U_{\mu\mu'}$, γ_{aa} e γ_{ab} .

Ainda na análise intra-métodos, considerando que foram obtidas

parametrizações específicas para a determinação dos momentos de dipolo, ou seja, a CNDO/SWG, CNDO/SWA, CNDO/2M (A e G) e INDO/2M (A e G) analisamos o comportamento dessas parametrizações no que se referia à determinação da energia de ligação e dos primeiros potenciais de ionização. Desta análise pudemos concluir que:

4a) as parametrizações CNDO/SWA, CNDO/2MA e INDO/2MA apresentam, para os sistemas estudados, melhores valores de energia de ligação que as parametrizações CNDO/SWG, CNDO/2MG e INDO/2MG. Ambas as parametrizações, i. e., tanto as primeiras (CNDO/SWA, CNDO/2MA e INDO/2MA) como as segundas (nessas $\bar{\mu}_{ab}$ é determinado como média geométrica, apresentam melhores resultados para a energia de ligação que as usuais CNDO/2 e INDO/2.

4b) no que se refere ao potencial de ionização a parametrização empírica CNDO/SW (A e G) determina potenciais de ionização em melhor concordância com a experiência (desvios médios de 0.72 eV e 0.93 eV respectivamente) do que as parametrizações CNDO/2M (A e G) e INDO/2M (A e G) para as quais o desvio médio foi de 3 eV.

Concluindo a análise intra-métodos devemos observar que:

5a) das parametrizações CNDO/SW (A e G), INDO/2M (A e G) e CNDO/2M (A e G) aquela que melhores resultados apresentou no cálculo de dipolo elétrico foi a CNDO/SWG seguida da CNDO/2MA, sendo que essa última em alguns casos apresentou problemas de convergência no cálculo autoconsistente.

Na análise inter-métodos fizemos um estudo comparativo entre os resultados obtidos com as parametrizações de melhor desempenho no cálculo de dipolo, ou seja, a parametrização CNDO/SWG e a CNDO/2MA e resultados existentes na literatura obtidos com o MNDO, o AM1, o CNDO/2D e o CNDO/2M.

usando três bases distintas: STO-3G, 3-21G e 6-31G⁺. Para tornar a análise mais útil também incluímos resultados dos métodos usuais CNDO/2 e INDO/2 e dividimos as moléculas em cinco grupos: moléculas contendo H, C, N; moléculas contendo H, C, O; moléculas contendo H, C, F; moléculas diversas; moléculas derivadas do Benzeno e Naftaleno. Dos resultados obtidos as principais conclusões podem ser resumidas nas observações;

6a) com relação à comparação entre os métodos CNDO/SWG e CNDO/2MA e os métodos semi-empíricos CNDO/2, INDO/2, MNDO, AM1 e CNDO/2D tivemos que a parametrização CNDO/SWG determina valores em boa concordância com os dados experimentais para todos os grupos de moléculas, e o CNDO/2MA em vários casos apresentou problemas de convergência o que tornou inviável uma conclusão sobre seu desempenho nesta análise. Para o CNDO/SWG o uso da fórmula d_{η} permite determinar resultados significativamente melhores que aqueles obtidos com a expressão d_{PS} de Pople e Segal. Apenas em duas das dez situações comparativas consideradas o CNDO/SWG apresentou resultados menos precisos que outros métodos; um dos casos foi nos cálculos do grupo de moléculas contendo H, C, F para os quais o seu desvio médio foi de 0.21 D enquanto o CNDO/2 e o INDO/2 apresentaram um desvio da ordem de 0.13 D; o outro caso foi no grupo H, C, O onde seus resultados apresentaram um desvio de 0.16 D e o método AM1 um desvio de 0.11 D.

6b) um fato a notar é que no que se refere aos métodos INDO/2 e CNDO/2 a mudança na fórmula do cálculo de dipolo, ou seja, a substituição de d_{PS} por d_{η} , não modifica de forma substancial os resultados destes métodos; para o INDO/2, no entanto, o uso da fórmula d_{η} melhora levemente os resultados;

6c) referindo-se à comparação do método CNDO/SWG com os resultados até então publicados nota-se que o CNDO/SWG apresenta resultados equivalentes aos até então com bases ampliadas, e melhores que os determinados com até então

usando as bases STO-3G e 3-21G.

A análise do comportamento dos diferentes métodos semi-empíricos (do tipo INDO e CNDO) estudados, no tocante ao sentido do momento de dipolo, mostrou que na grande maioria dos resultados obtidos os sentidos coincidem em todos os métodos. Houve, entretanto, alguns casos, em que foram detetados sentidos diferentes a depender do método ou fórmula usados: para o CO, por exemplo, a fórmula d_{η} forneceu o sentido correto enquanto o d_{PS} com os métodos CNDO/SWA, o CNDO/SWG e CNDO/2MA predisse o sentido contrário; também o NO, o Tolueno e o F_3CCN apresentaram sentidos que diferiram de um método para outro, conforme explicado no Capítulo V.

Em conclusão, apresentamos um estudo que dentro dos limites impostos pela existência de resultados teóricos para momentos de dipolo elétrico calculados por outros métodos diferentes do CNDO e INDO possibilitou um ganho de experiência com relação ao desempenho das diferentes parametrizações do CNDO e INDO na determinação de momento de dipolo elétrico em moléculas contendo elementos não-metálicos da 1.^ª linha da tabela periódica. Desta forma, nosso trabalho pode contribuir para o aprimoramento do "estado d'arte" da Química Quântica no domínio dos métodos aproximados uma vez que propicia selecionar com base nas conclusões obtidas o método CNDO e/ou INDO e a fórmula que melhor se adaptem ao cálculo do momento dipolar de determinada molécula cujo estudo justifique o uso de métodos semi-empíricos.

Como possível seqüência ao trabalho aqui desenvolvido parece-nos natural a extensão e uso da fórmula d_{η} para cálculos CI no âmbito dos métodos CNDO e INDO, a análise do desempenho desses métodos e fórmulas no cálculo do momento de dipolo elétrico para estados excitados e a inclusão de moléculas contendo elementos da 2.^ª linha da tabela periódica, trabalhos em que uma das dificuldades pode ser escassez de resultados publicados com o uso de outras técnicas.

APÊNDICE A

A DISTRIBUIÇÃO DA CARGA MOLECULAR ENTRE OS ÁTOMOS

A equação (3.1) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
 N &= 2 \sum_i \sum_{\mu, \nu} C_{i\mu} C_{i\nu} \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} + \sum_{a \neq b} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \\
 &= \sum_a P_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} P_{ab} \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

considerando que os orbitais base sobre um mesmo átomo são ortogonais e que

$$\begin{aligned}
 P_{aa} &= \sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} \\
 P_{ab} &= 2 \sum_{\substack{\mu \in a \\ \nu \in b}} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}
 \end{aligned}$$

chamados, respectivamente, de carga atômica líquida e de carga de superposição. Não existe uma maneira única de dividir a carga de superposição entre os átomos. Uma divisão largamente utilizada, proposta por Mulliken [40], considera que P_{ab} é dividida igualmente entre os átomos A e B de modo que uma nova quantidade P'_{ab} pode ser definida como

$$P'_{ab} = P_{ab} + \frac{1}{2} P_{ab} \tag{A.2}$$

onde P_{aa}^{-1} é chamada de carga eletrônica bruta do átomo \underline{a} . A carga em cada átomo $Q_{\underline{a}}$ pode se dada como

$$Q_{\underline{a}} = z_{\underline{a}} - P_{aa}^{-1} \quad (\text{A.3})$$

onde $Z_{\underline{a}}$ é a carga nuclear do átomo \underline{a} .

Nos métodos semi-empíricos que utilizam a aproximação ZDO a carga eletrônica total N é dada pela soma dos elementos de matriz diagonais $P_{\mu\mu}$. Neste caso, a carga eletrônica da molécula pode ser facilmente dividida entre os átomos, ou seja,

$$P_{aa} = \sum_{\mu \in a} P_{\mu\mu} \quad (\text{A.4})$$

e a carga em cada átomo pode ser dada por

$$Q_{\underline{a}} = z_{\underline{a}} - P_{aa}^{-1} \quad (\text{A.5})$$

onde, agora, $Z_{\underline{a}}$ é a carga do carço do átomo \underline{a} , já que estamos na aproximação do elétron de valência.

APÊNDICE B

Dados de Geometria e Momento de Dipolo

Neste Apêndice apresentamos a geometria (comprimentos de ligação em Å) dos sistemas utilizada em nossos cálculos, os valores experimentais do momento de dipolo elétrico (D) e as correspondentes referências para esses dados.

1. BH

$$\text{BH} = 1.233 \quad d_{\text{exp}} = 1.27$$

a)Ref. geometria – G. Herzberg–Diatomic Molecules, D. Van Nostrand and Co., Princeton, N.J.,1950

b)Ref. Dipolo–R. Thomson e F. W. Dalby, Can. J. Phys., 47,1155 (1969)

in: c)W. Meyer and P.Rosmus, J. Chem. Phys., 63, 2356 (1975)

2. CH

$$\text{CH} = 1.120 \quad d_{\text{exp}} = 1.46$$

a)Ref. geometria– Vide 1a

b)Ref. dipolo– F. H. Phelps e F.W. Dalby, Phys. Rev. Lett, 16, 3 (1966)

in: Vide 1c

3. NH

$$\text{NH} = 1.038 \quad d_{\text{exp}} = 1.49$$

a) Ref. geometria — Vide 1a

b) Ref. dipolo — in: c) S. Green — Source of error and expected accuracy in *ab initio* one-electron operator properties: The Molecular Dipole Moment— Ad. in Chemical Phys., 25, 179 (1975)

4. OH

$$\text{OH} = 0.971 \quad d_{\text{exp}} = 1.668$$

a) Ref. geometria — Vide 1a

b) Ref. dipolo — W. L. Moerts e A. Dymanus; Chem. Phys. Lett., 23,45 (1973)

in: Vide 1c

5. FH

$$\text{FH} = 0.917 \quad d_{\text{exp}} = 1.627$$

a) Ref. geometria — Vide 1a

b) Ref. Dipolo — J. S. Muenter e W. Klemperer; J. Chem. Phys., 52, 6033 (1970)

in: vide 1c

6. CO

$$\text{CO} = 1.128 \text{ \AA} \quad d_{\text{exp}} = 0.112 \text{ (C}^{-}\text{O}^{+}\text{)}$$

a) Ref. Geometria — vide 1a

b) Ref. Dipolo — B. Rosenblum, A. H. Netherest, Jr. e C. H. Townes; Phys. Rev. 109, 400 (1958)

in: c) J. A. Pople e D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory; McGraw — Hill, N. Y., 1970.

7. NO

$$\text{NO} = 1.151 \quad d_{\text{exp}} = 0.159$$

a) Ref. Geometria - vide 1a

b) Ref. Dipolo - Vide 3b

8. BO

$$\text{BO} = 1.204$$

a) Ref. geometria - Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions - The Chemical Society, London, 1965.

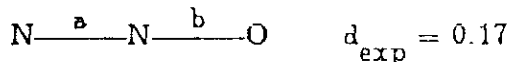
9. BF

$$\text{BF} = 1.262$$

a) Ref. geometria - Vide 8a

10. NNO

$$a = 1.1286 \quad b = 1.1875$$

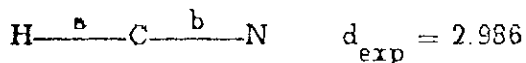


a) Ref. geometria - Vide 8a

b) Ref. dipolo - R. D. Nelson, Jr., D. R. Lide e A. A. Maryott, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand, 10 (1967)

11. HCN

$$a = 1.063 \quad b = 1.155$$



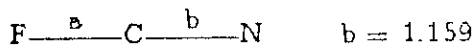
a) Ref. Geometria - J. K. Tyler e J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. 59, 2661 (1963)

b) Ref. Dipolo - Vide 10b

12. FCN

$a = 1.262$

$d_{\text{exp}} = 2.17$



$b = 1.159$

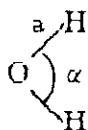
a) Ref. geometria – Vide 11a

b) Ref. Dipolo – Vide 10b

13 OH₂

$a = 0.957$

$d_{\text{exp}} = 1.85$



$\alpha = 104.5^\circ$

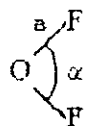
a) Ref. Geometria – G. Herzberg – Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, N. Y., 1966.

b) Ref. Dipolo – Vide 10b

14. OF₂

$a = 1.41$

$d_{\text{exp}} = 0.297$



$\alpha = 103.8^\circ$

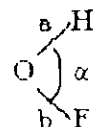
a) Ref. geometria – Vide 8a

b) Ref. Dipolo – L. Pierce, R. Jackson e N. DiCianni; J. Chem. Phys., 35,2240 (1961)

15. HOF

$a = 0.966$

$\alpha = 96.8^\circ$



$b = 1.442$

$d_{\text{exp}} = 2.21$

a) Ref. Geometria – M. W. Chase et al. J. Phys. Chem. Ref. Data 4,1 (1975)

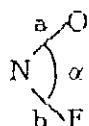
in: b) M. J. S. Dewar e H. S. Rzepa; J. Am. Chem. Soc., 100, 58 (1978)

c) Ref. Dipolo – S. L. Rock et al; J. Chem. Phys., 59, 3940 (1973)

16. FNO

$a = 1.13$

$\alpha = 110^\circ$



$b = 1.52$

$d_{\text{exp}} = 1.81$

a) Ref. Geometria – R. L. Cook, J. Chem. Phys. 42, 2927 (1965)

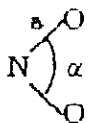
in: Vide 6c

b) Ref. Dipolo – A.L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, Vol.1, W. H. Freeman, San Francisco, Calif.1963

17. NO₂

$a = 1.200$

$d_{\text{exp}} = 0.40$



$\alpha = 132^\circ$

a) Ref. geometria – Vide 8a

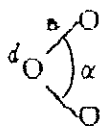
b) Ref. Dipolo – S. Claesson, et al, J. Chem. Phys., 16, 207 (1948)

in: Vide 6c

18. O₃

$a = 1.278$

$d_{\text{exp}} = 0.58$



$\alpha = 116.8^\circ$

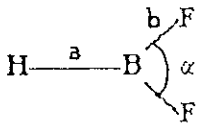
a) Ref. geometria – Vide 8a

b) Ref. Dipolo – L. H. Hughes, J. Chem. Phys., 21, 959 (1953)

in: Vide 6c

19. HBF_2

planar



$$a = 1.19$$

$$b = 1.311$$

$$\alpha = 116,3^\circ$$

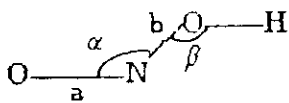
$$d_{\text{exp}} = 0.97$$

a) Ref. geometria — T. Kasuya, W. J. Lafferty e D. R. Lide, J. Chem. Phys., 48, 1 (1968)

in: Vide 15a

b) Ref. Dipolo — S. C. Wofsy, J. S. Muenter e W. Klempner, J. Chem. Phys., 55, 2014 (1971)

20. HONO (trans)



$$a = 1.163$$

$$c = 0.954$$

$$b = 1.433$$

$$\alpha = 110.7^\circ$$

$$\beta = 102.1^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.86$$

a) Ref Geometria — D. J. Finnigan et al, J. Chem., Soc. Faraday Trans. II, 68, 549 (1972)

in: b) M. J. S. Dewar e W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4907 (1977)

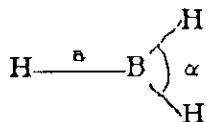
c) Ref. Dipolo — A. P. Cox et al, Trans. Faraday Soc., 67, 2179 (1971)

in: Vide b

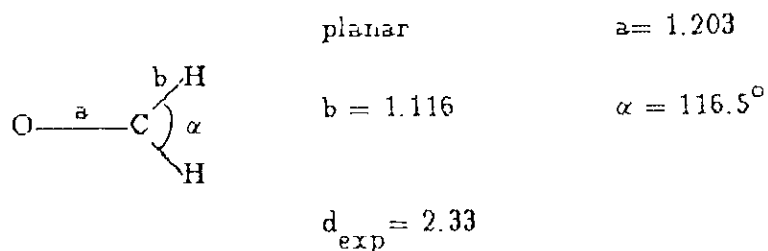
21. BH_3

$$a = 1.180$$

$$\alpha = 120^\circ$$

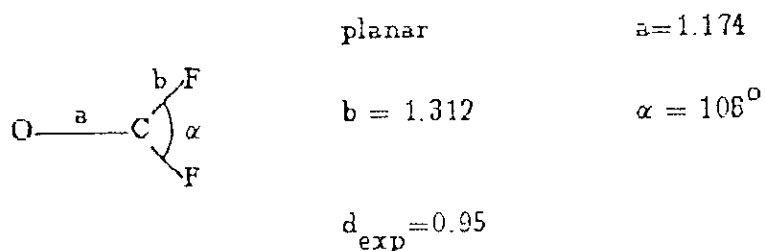


a) Ref. geometria — Vide 6c

22. H₂CO

a) Ref. geometria e Dipolo — K Takagi, T. Oka, J. Phys. Soc. Japan, 18, 1174 (1963)

in: Vide 6c

23. F₂CO

Ref. Geometria e Dipolo — V.W. Laurie, D.T. Pierce e R. H. Jackson, J. Chem. Phys. 37, 2999 (1962)

24. NH₃

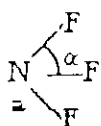
a) Ref. geometria — vide 13a

b) Ref. Dipolo — vide 10b

25. CH₄

$$CH = 1.094$$

Ref. Geometria — Vide 10a

26. NF_3 

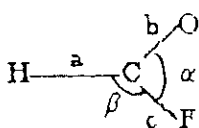
$$a = 1.37$$

$$\alpha = 102.3^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 0.24$$

a) Ref. Geometria — M. Otake, C. Matsumura e Y. Morino, J. Mol. Spectrosc., 28, 316 (1968)

b) Ref. Dipolo — vide 6c

27. HCOF 

$$a = 1.093$$

$$c = 1.345$$

$$b = 1.190$$

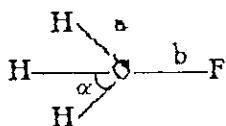
$$\alpha = 121^\circ 6'$$

$$\beta = 118^\circ 14'$$

$$d_{\text{exp}} = 2.02$$

a) Ref. geometria — vide 8a

b) Ref. Dipolo — Vide 16b

28. H_3CF 

$$a = 1.105$$

$$b = 1.385$$

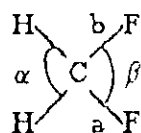
$$\alpha = 109.9^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.855$$

a) Ref. Geometria — C.C. Costain, J. Chem. Soc., 29, 864 (1964)

in: Vide 6c

b) Ref. Dipolo — Vide 19b

29. H_2CF_2 

$$a = 1.093 \qquad b = 1.360$$

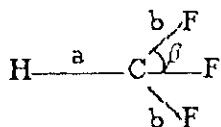
$$\alpha = 109.5^\circ \qquad \beta = 108.5^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.96$$

Ref. Geometria — S. P. S. Porto, J. Mol. Spec., 3, 248 (1958)

in: Vide 6c

a) Ref. Dipolo — Vide 16b

30. HCF_3 

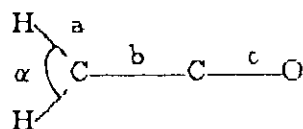
$$a = 1.098 \qquad b = 1.332$$

$$\beta = 108.8^\circ \qquad d_{\text{exp}} = 1.65$$

Ref. Geometria — S. N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, J. Chem. Phys., 20, 605 (1952)

in: Vide 6c

Ref. Dipolo — Vide 19b

31. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ 

$$\text{planar} \qquad a = 1.075$$

$$b = 1.310$$

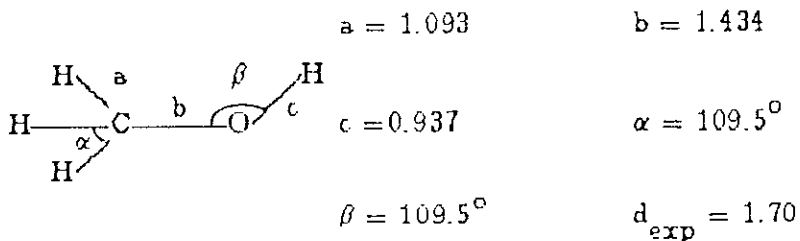
$$c = 1.170 \qquad \alpha = 123.5^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.42$$

a) Ref. Geometria — Vide 8a

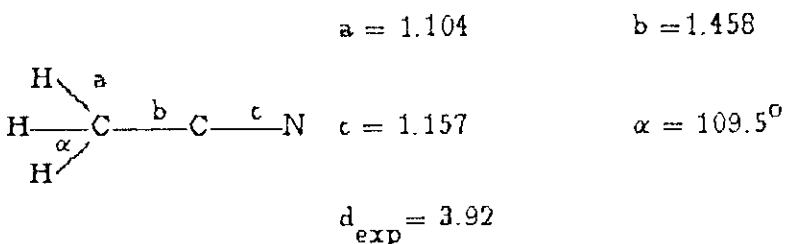
b) Ref. Dipolo — Vide 10b

32. H₃COH



Ref. Geometria e Dipolo— E. V. Svaeh, D. M. Dennison, J. Chem. Phys., 21, 1804 (1957)

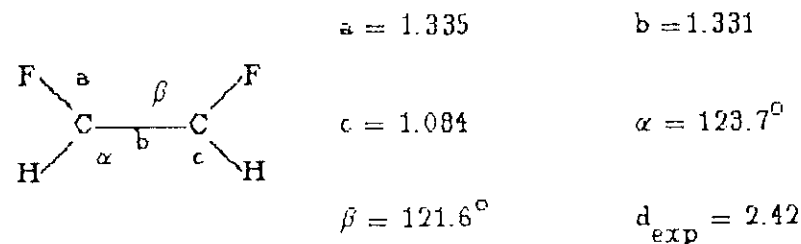
33. CH₃CN



Ref. Geometria — Vide 28a

Ref. Dipolo — Vide 10b

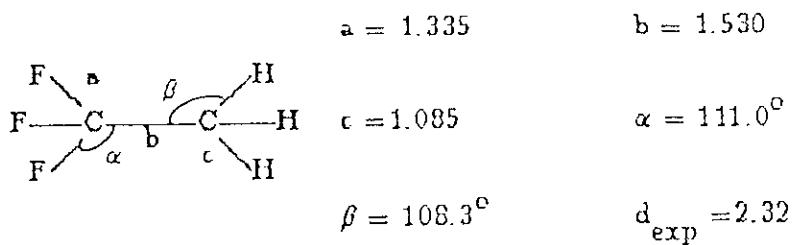
34. HFC = CFH (cis)



a) Ref. Geometria — J. L. Carlos, R. R. Karl, S. H. Bauer, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 2, 177 (1974)

b) Ref. Dipolo — Vide 16b

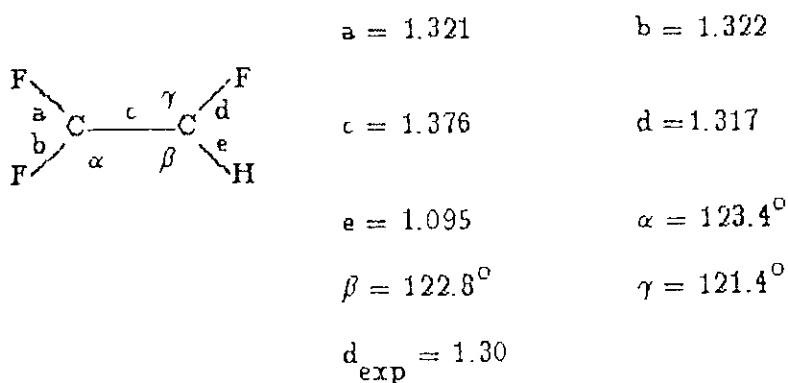
35. $\text{H}_3\text{C} - \text{CF}_3$



a) Ref. Geometria - Vide 34a

b) Ref. Dipolo - Vide 16b

36. $\text{F}_2\text{C} = \text{CHF}$



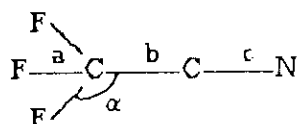
Ref. geometria - Vide 34a

Ref. Dipolo - A. Bhaumik, W. V. F. Brooks e S. C. Dass, J. Mol. Struct., 16, 29 (1973)

37. CF_3CN

$a = 1.335$

$b = 1.461$



$c = 1.153$

$\alpha = 111.4^\circ$

$d_{\text{exp}} = 1.26$

a) Ref. Geometria — D. R. Stull, H. Prophet, *Janaf Thermochemical Tables*, 2ª Edição, Natl. Stand. Ref. Data Serv., Natl. Bur. Stand., 37, (1971)

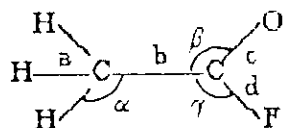
in: Vide 15

b) Ref. Dipolo — P. B. Foreman, K. R. Chien e J. R. Williams, *J. Mol. Spectrosc.*, 52, 251 (1974)

38. $\text{H}_3\text{C} - \text{COF}$

$a = 1.093$

$b = 1.503$



$c = 1.164$

$d = 1.348$

$\alpha = 1.093$

$\beta = 128.3^\circ$

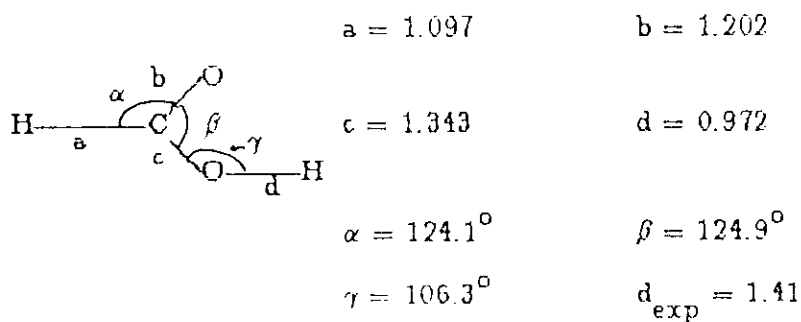
$\gamma = 110.3^\circ$

$d_{\text{exp}} = 2.98$

a) Ref. Geometria — R. Pozzi, D. R. Ramaprasad e E. A. C. Lucken, *J. Mol. Struct.*, 28, 111 (1975)

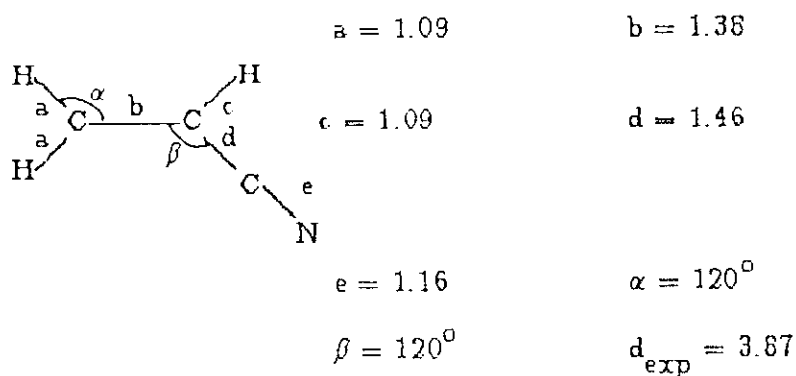
b) Ref. Dipolo — Vide 16b

39. HCOOH



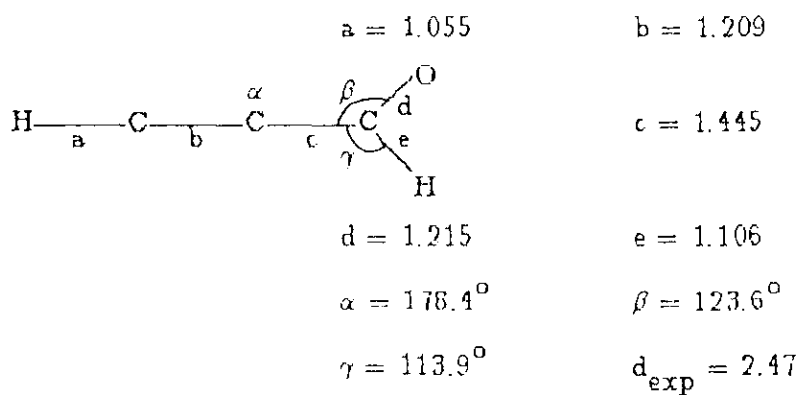
Ref. Geometria — G. H. Kwei e R.F. Curl, Jr., J. Chem. Phys., 32,1592 (1968)

Ref. Dipolo — Vide 10b

40. H₂C = CH - CN

a) Ref. Geometria — Vide 8a

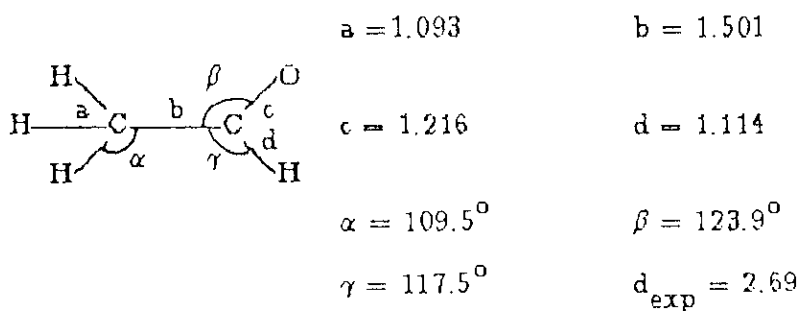
b) Ref. Dipolo — Vide 10b

41. HC₂OH

a) Ref. Geometria — C. C. Constain e J. R. Norton, J. Chem. Phys. 31, 339 (1953)

in: Vide 20a

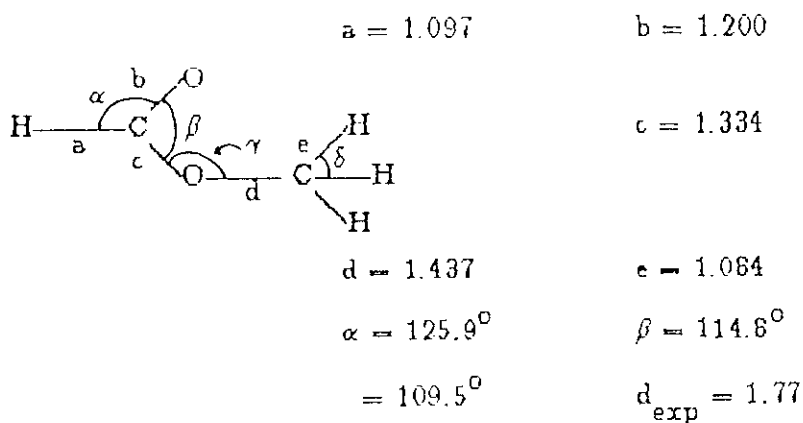
b) Ref. Dipolo — Vide 10b

42. H₃C₂OH

a) Ref. Geometria — R. W. Kilb, C. C. Lin, C. B. Wilson, Jr.; J. Chem. Phys., 26, 1695(1957)

in: Vide 20

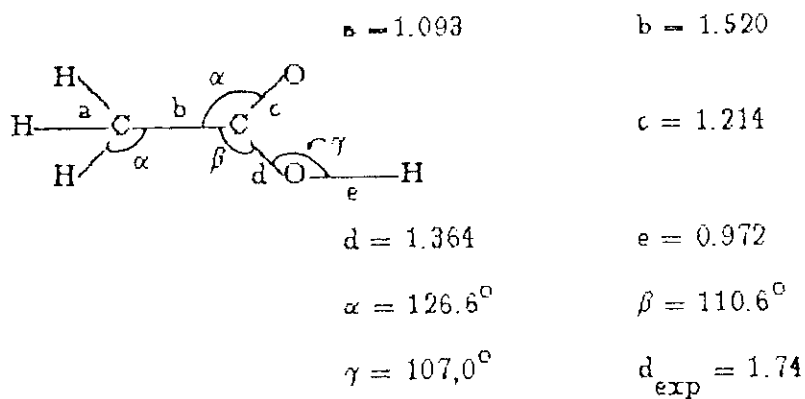
b) Ref. Dipolo — Vide 10b

43. HCOOCH3

Ref. Geometria — R. F. Curl, Jr.; J. Chem. Phys., 30, 1529 (1959)

in: Vide 20a

a) Ref. Dipolo — Vide 10b

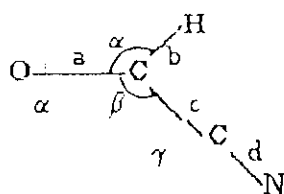
44. H3CCOOH

a) Ref. Geometria — J. L. Darissen, J. Mol Struct., 7, 67 (1971)

in: Vide 20a

b) Ref. Dipolo — vide 10b

45. HOC - CN



$$a = 1.179$$

$$b = 1.088$$

$$c = 1.479$$

$$d = 1.134$$

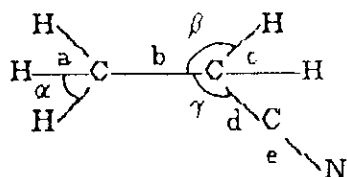
$$\alpha = 123.628^\circ$$

$$\beta = 121.977^\circ$$

$$\gamma = 181.998^\circ$$

a) Ref. Geometria - J. Slee et al; J. Phys. Chem; 92, 6226 (1988)

(otimizada teoricamente)

46. C₂H₅CN

$$a = 1.084$$

$$b = 1.532$$

$$c = 1.084$$

$$d = 1.473$$

$$e = 1.135$$

$$\alpha = 110^\circ$$

$$\beta = 110^\circ$$

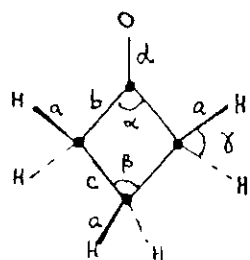
$$\gamma = 112.15^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 4.04$$

a) Ref. Geometria - Vide 45

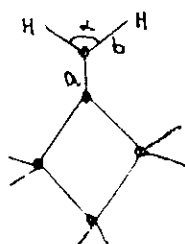
b) Ref. Dipolo - J.R. Partington; An Advanced Treatise on Physical Chemistry.

Vol.5; Longmans, Green and Co.(1954)

47. C_4H_6O 

$a = 1.09$	$b = 1.527$
$c = 1.556$	$d = 1.215$
$\alpha = 93.1^\circ$	$\beta = 90.9^\circ$
$\gamma = 112.0^\circ$	$d_{\text{exp}} = 2.89$

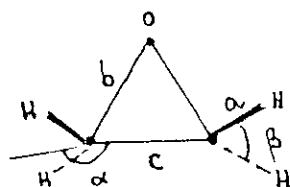
a) Ref. Geometria e Dipolo— L. H. Scharpen e V. W. Laurie; J. Chem. Phys., 49, 221(1968)

48. C_5H_8 

$a = 1.340$	$b = 1.09$
$\alpha = 118^\circ$	Outros dados como em 47
$d_{\text{exp}} = 0.50$	

a) Ref. Geometria — T. B. Malloy, Jr., F. Fisher e R. M. Hedges; J. Chem. Phys., 52, 5325 (1970)

b) Ref. Dipolo — L. H. Scharpen e V. W. Laurie; J. Chem. Phys., 49, 3041 (1968)

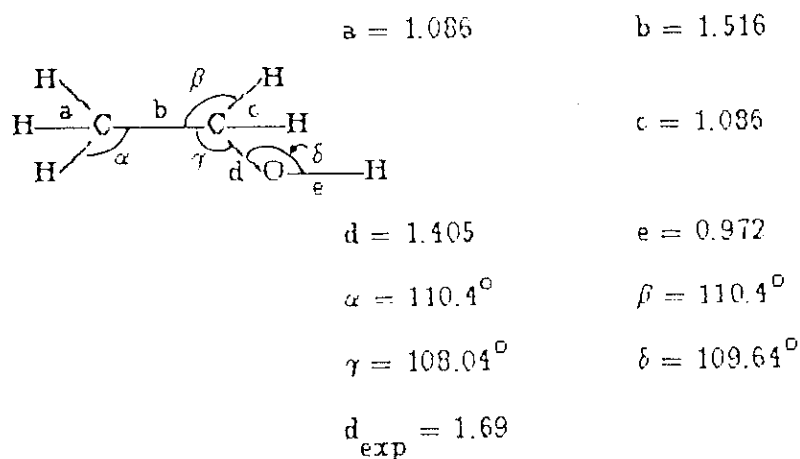
49. H_4C_2O 

$a = 1.084$	$b = 1.435$
$c = 1.470$	$\alpha = 158.1^\circ$
$\beta = 116.3^\circ$	$d_{\text{exp}} = 1.89$

a) Ref. Geometria — T. E. Turner e J. A. Howe; J. Chem. Phys., 24, 924, (1956)

in: Vide 20a

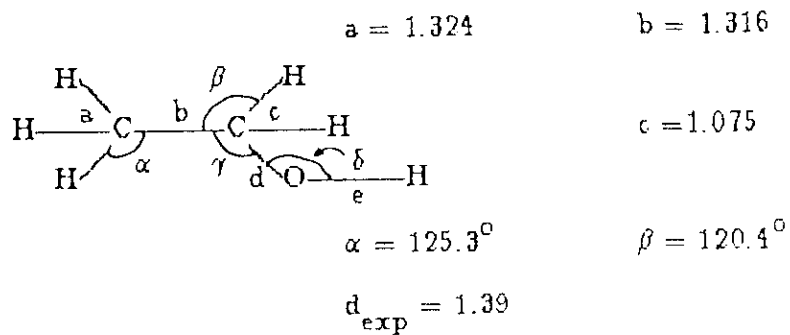
a) Ref. Dipolo — Vide 10c

50. C_2H_5OH 

Ref. Geometria — T. E. Turner e J. A. Howe; J. Chem. Phys., 24, 924, (1956)

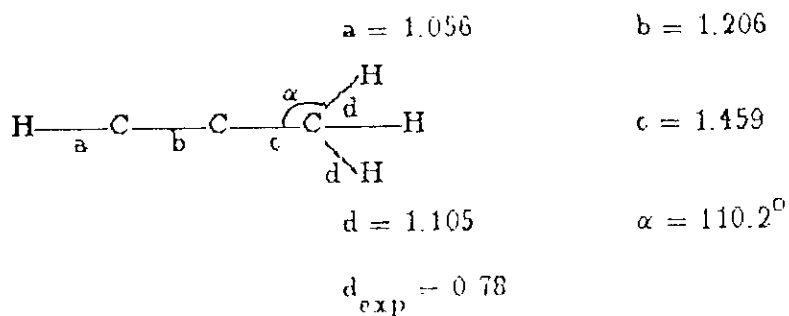
in: Vide 20a

Ref. Dipolo — Vide 10c

51. $F_2C_2H_2$ 

a) Ref. Geometria — Vide 34a

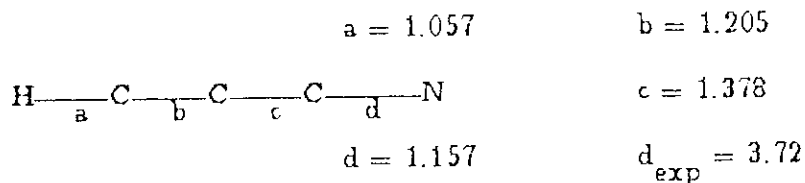
b) Ref. Dipolo — Vide 16b

52. HCCCH₃

a) Ref. Geometria – Vide 28a

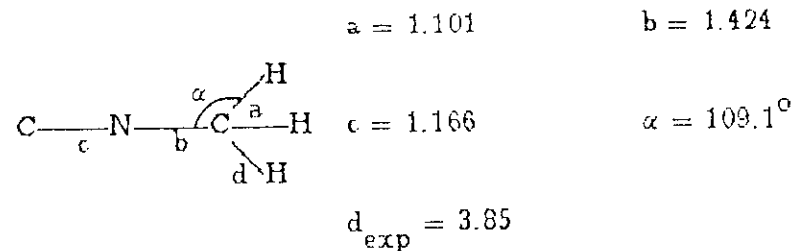
b) Ref. Dipolo – Vide 10c

53. HCCCN



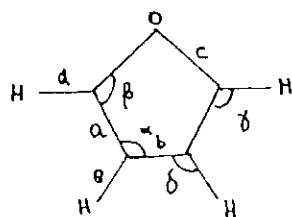
a) Ref. Geometria – Vide 28a

b) Ref. Dipolo – Vide 10b

54. CH₃NC

a) Ref. Geometria – Vide 28a

b) Ref. Dipolo – Vide 10b

55. CCCCCOH₄

a = 1.354

b = 1.440

c = 1.371

d = 1.080

e = 1.080

$\alpha = 106.1^\circ$

$\beta = 110.9^\circ$

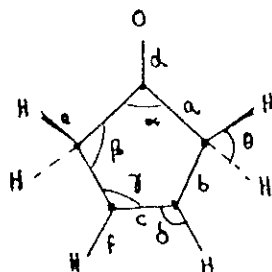
$\gamma = 133.8^\circ$

$\delta = 128^\circ$

$d_{\text{exp}} = 0.66$

Ref. Geometria - B. Bak, L. Housen, J. Rastrup-Andersen, Discuss. Faraday Soc.,
19,30(1955)

Ref. Dipolo - Vide 10b

56. C₅H₆O

a = 1.524

b = 1.509

c = 1.338

d = 1.210

e = 1.086

f = 1.079

$\alpha = 109^\circ 12'$

$\beta = 103^\circ 08'$

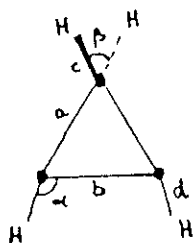
$\gamma = 112^\circ 26'$

$\delta = 124^\circ 42'$

$\theta = 107^\circ 18'$

$d_{\text{exp}} = 2.79$

a) Ref. Geometria e Dipolo - I. W. Bevan e A. C. Legon; J. Chem. Soc. Faraday
Trans II, 69, 902 (1973)

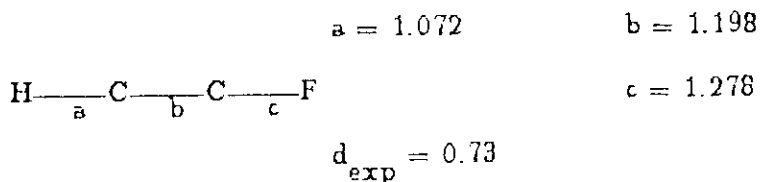
57 C₃H₄

$$\begin{aligned}
 a &= 1.509 & b &= 1.296 \\
 c &= 1.072 & d &= 1.088 \\
 \alpha &= 149.9^\circ & \beta &= 114.6^\circ \\
 d_{\text{exp}} &= 0.45
 \end{aligned}$$

a) Ref. geometria — W. M. Stigliani, V. W. Laurie e J. C. Li; J. Chem. Phys., 62, 1890 (1975)

b) Ref. Dipolo — Vide 10b

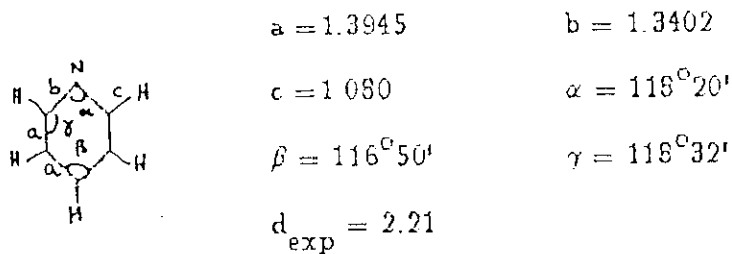
58. HCCF



a) Ref. Geometria e Dipolo — J. K. Tyler e J. Sheridan; Trans. Faraday Soc., 59, 2661 (1963)

in: Vide 15b

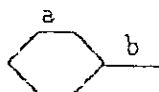
59. Piridina



Ref. Geometria — Vide 8a

Ref. Dipolo —

60. C_6H_6



$$a = 1.397$$

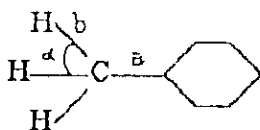
$$b = 1.084$$

a) Ref. Geometria – Vide 13a

61. $C_6H_5CH_3$

$$a = 1.51$$

$$b = 1.093$$



$$\alpha = 109.5^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 0.36$$

a) Ref. Geometria – a, b, etc distâncias e ângulos característicos – vide 5a

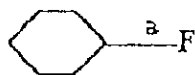
Outros dados Vide 60

b) Ref. dipolo – Vide 46b

62. C_6H_5F

$$a = 1.328$$

$$d_{\text{exp}} = 1.66$$



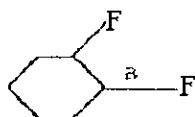
a) Ref. Geometria – Vide 61a

b) Ref. Dipolo – Vide 16b

63. (1,2) $C_6H_4F_2$

$$a = 1.328$$

$$\alpha = 120^\circ$$

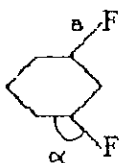


$$d_{\text{exp}} = 2.59$$

a) Ref. Geometria – Vide 61

b) Ref. Dipolo – L. Nygaard, E. R. Hansen, R. Hansen, J. Rastrup-Anderson e G. O. Sorensen, Spectrochim. Acta, Part A, 23, 2813 (1967)

64. (1,3) $C_6H_4F_2$



$$a = 1.328$$

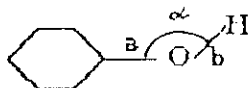
$$\alpha = 120^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.51$$

a) Ref. Geometria – Vide 61a

b) Ref. Dipolo – Vide 63b

65. C_6H_5OH



$$a = 1.434$$

$$b = 0.937$$

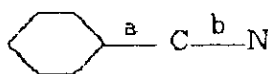
$$\alpha = 105.9^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.45$$

a) Ref. Geometria – Vide 61

b) Ref. Dipolo – Vide 46

66. C_6H_5CN



$$a = 1.464$$

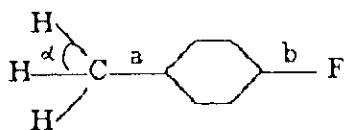
$$b = 1.157$$

$$d_{\text{exp}} = 3.94$$

a) Ref. Geometria – Vide 61

b) Ref. Dipolo – Vide 46

67. p-CH₃C₆H₄F



$$a = 1.51$$

$$b = 1.328$$

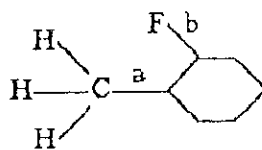
$$\alpha = 105.9^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 2.10$$

a) Ref. Geometria -- Vide 61a

b) Ref. Dipolo -- Vide 46b

68. o-CH₃C₆H₄F



$$a = 1.51$$

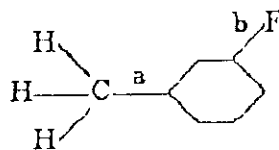
$$b = 1.328$$

$$d_{\text{exp}} = 1.35$$

a) Ref. Geometria -- Vide 61a

b) Ref. Dipolo -- Vide 46b

69. m-CH₃C₆H₄F



$$a = 1.51$$

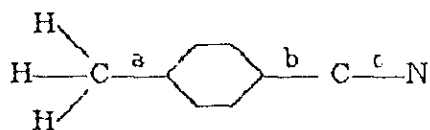
$$b = 1.328$$

$$d_{\text{exp}} = 1.56$$

a) Ref. Geometria -- Vide 61a

b) Ref. Dipolo -- Vide 46b

70. p-CH₃C₆H₄CN



$$a = 1.51$$

$$b = 1.464$$

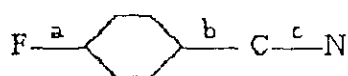
$$c = 1.157$$

$$d_{\text{exp}} = 4.37$$

a) Ref. Geometria - Vide 61a

b) Ref. Dipolo - Vide 46b

71. p-FC₆H₄CN



$$a = 1.328$$

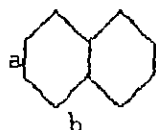
$$b = 1.464$$

$$c = 1.157$$

a) Ref. Geometria - Vide 61a

b) Ref. Dipolo - Vide 46b

72. Naftaleno

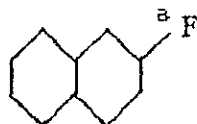


$$a = 1.397$$

$$b = 1.084$$

Ref. Geometria - Vide 8

73. α -F Naftaleno



$$a = 1.328$$

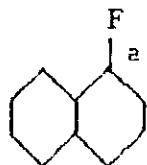
a, b, etc valores característicos

$$d_{\text{exp}} = 1.41$$

a) Ref. Geometria - (vide 8), outros dados vide 72

b) Ref. Dipolo - Vide 46

74. β - F naftaleno



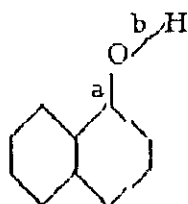
$$a = 1.328$$

$$d_{\text{exp}} = 1.56$$

a) Ref. Geometria - Vide 73a

b) Ref. Dipolo - Vide 46b

75. α - naftol



$$a = 1.39$$

$$b = 0.971$$

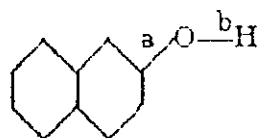
$$\alpha = 114^{\circ}$$

$$d_{\text{exp}} = 1.10$$

a) Ref. Geometria - Vide 73a

b) Ref. Dipolo - Vide 46b

76. β - Naftol



$$a = 1.39$$

$$b = 0.971$$

$$d_{\text{exp}} = 1.32$$

a) Ref. Geometria - Vide 73a

b) Ref. Dipolo - Vide 46b

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS

- [1] R. J. Boyd and M. A. Whitehead – An SCF–MO–CNDO Study of Equilibrium Geometries, Force Constants, and Bonding Energies: CNDO/BW. Part I. Parametrization – J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1972), 73.
- [2] W. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople – *Ab initio* Molecular Orbital Theory – 1^a Edição, John Wiley & Sons (1986), Cap.6.
- [3] A. Szabo and N. S. Ostlund – Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory – 1^a Edição – Macmillan Publishing Co., Inc. (1982), Secção 3.7.
- [4] J. M. Sichel and M. A. Whitehead – Semi–Empirical All Valence Electrons SCF–MO–CNDO Theory III. Orbital Energies and Ionization Potentials – Theoret. Chim. Acta, Berl. 11 (1968), 239.
- [5] J. M. Sichel and M. A. Whitehead – Semi–Empirical All Valence Electrons SCF–MO–CNDO Theory II. Interatomic Parameters and Binding Energies – Theoret. Chem. Acta, Berl. 11 (1968), 220.
- [6] J. M. Sichel and M. A. Whitehead – Semi–Empirical All Valence Electrons SCF–MO–CNDO Theory IV. Dipole Moments – Theoret. Chem. Acta (Berl.) 11 (1968), 254;

[7] P. Rosmus and H.-J. Werner – Electric Dipole and Electronic Transition Moment Functions in Molecular Spectroscopy – in: Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties – P. Jorgensen and J. Simons (eds.), D. Reidel Publishing Co., 1986

[8] Ib. Referência (2), Secção 7.6

[9] C. C. J. Roothaan – New Developments in Molecular Orbital Theory – Rev. Mod. Phys. 23 (1951), 69.

[10] J. A. Pople and R. K. Nesbet – Self-Consistent Orbitals for Radicals – J. Chem. Phys. 22 (1954), 571.

[11] J. A. Pople and D. L. Beveridge – Approximate Molecular Orbital Theory – 1.^a Edição – Mc Graw Hill Inc., N.Y. (1970) – Cap. 3.

[12] E. Steiner – The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions – 1.^a Edição – Cambridge University Press, Cambridge (1976) – Cap. 3. e 4.

[13] Ib Referência (3) – Cap. 4.

[14] J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal – Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory I. – J. Chem. Phys., 43 (1965), S129.

- [15] J. O. Morley, P. Pavlides and D. Pugh — CNDO/VS—SOS Calculations of Second — Order Hyperpolarizabilities — J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 85 (1989), 1789
- [16] A. Chung—Phyllips — Deorthogonalization of Atomic Orbitals in the CNDO Approach — J. Comp. Chem., 10 (1989), 17.
- [17] W. D. Edwards, B. Weiner and M. C. Zerner — Electronic Structure and Spectra of Various Spin States of (Porphinato) iron (III) Chloride — J. Phys. Chem. 92 (1988), 6188.
- [18] G. Buemi — Geometries and Electronic Spectra of Dithienothiophene Sulfones and Related Sulfoxides. A MNDO and CNDO Study—Jour. Chimie Physique, 66 (1989), 2023.
- [19] R. Boca —Inclusion of Relativistic Effect into ZDO Methods. V. Effect of Core and Polarization Functions in Bonding of First—Group Elements — Intern. J. Quant. Chem. 36 (1989), 727.
- [20] R. L. Longo, E. Longo, A. N. Senapeschi and F. M. L. G. Starnato — The Influence of the Molecular Geometry on the Barriers to Internal Rotation — Química Nova, 11 (1988), 81.
- [21] N. Makiuchi — Correlação Eletrônica em Semicondutores III — V Dopados com metais de Transição — Tese de Doutorado, USP, S.P., 1990.

- [22] a) *Ib. Referência (11) – Cap. 3;* b) *Ib. Referência (2) – Introdução.*
- [23] A. Sles, A. Larouche and R. F. W. Bader – Properties of Atoms in Molecules: Dipole Moments and Substituent Effect in Ethyl and Carbonyl Compounds – *J. Phys., Chem.*, 92 (1988), 6219.
- [24] a) S. Green – Electric Dipole Moment of Diatomic Molecules by Configuration Interaction, I. Closed Shell Molecules – *J. Chem. Phys.*, 54 (1971), 327.
 b) *Ib. Referência 3 – Secção 4.3.*
- [25] W. M. Huo – Electronic Structure of CO and BF – *J. Chem. Phys.*, 43 (1965); 624.
- [26] J. A. Pople and G. A. Segal – Approximate Self-Consistent Orbital Theory II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap – *J. Chem. Phys.*, 43 (1965), S136.
- [27] P.-O. Lowdin – in: Discussion on the Hartree-Fock Approximations, P. Lykos and G. W. Pratt, Chairmen – *Rev. Mod. Phys.* 35 (1963), 196.
- [28] R. M. Dixon – Approximate Self-Consistent Field Molecular Orbital Calculations for Valence Shell Electronic States – *Molec. Phys.* 12 (1967), 33.
- [29] S. R. Accioly Canuto e J. D. M. Vianna – New Basis Set for Molecular Calculations I. A Study of AH_n Molecules Using the Complete Neglect of Differential Overlap Method of Boyd and Whitehead. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 8 (1975), 2987.

- [30] B. J. C. Cabral e J. D. M. Vianna – New Basis Set for Molecular Calculations II. A CNDO Study of Electric Dipole and Electronic Valence Population on AH and AB Systems Using the Modified Slater Orbitals: *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 13, (1980), 211.
- [31] L. E. Machado e J. D. M. Vianna – General Formulas for Overlap Integrals Involving spd Modified Slater Orbitals: *Physica Scripta (UnB)* 3 (1975), 1–13.
- [32] M. Shibuya – Modified Slater Orbitals – *J. Phys. Soc. Japan.* 34 (1973), 567.
- [33] M. J. S. Dewar and W. Thiel – Ground States of Molecules, 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters – *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), 4899.
- [34] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart – AM1: A New Purpose Quantum Mechanics Molecular Model – *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), 3102.
- [35] A. Messiah – *Mecânica Quântica* – Vol. II – 1.^a Edição Reimpressa – Editorial Tecnos, Sa., Madrid, 1975 p. 733–745.
- [36] A. S. Davidov – *Quantum Mechanics* – 2.^a Edição – traduzido, editado e com adições por D. ter Haar – Pergamon Press, Oxford, 1965 – Capítulo XV.
- [37] M. Weissbluth – *Atoms and Molecules* – Academic Press, N. Y., 1978 – Cap. 27.

[38] R. S. Mulliken — Electronic Populations Analysis LCAO — Molecular Wave Functions II. Overlap Populations Bond Orders and Covalent Bond Energies — J. Chem. Phys. 23 (1955), 1841.

[39] Ib Referência (11) — Cap. 2.

[40] Ib. Referência 3 — Secção 4.3.

[41] R. Pariser and R. G. Parr — A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturable Molecules I — J. Chem. Phys. 21 (1953), 466.

[42] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. Lo — Ground States of Molecules XXV. MINDO/3. An Improved Version of the MINDO Semiempirical SCF-MO Method — J. Am. Chem. Soc. 97 (1975), 1285.

[43] L. Oleari, L. di Sipio e G. de Michele — The Evaluation of the One-Center Integrals in the Semi-Empirical Molecular Orbital Theory — Molec. Phys. 10 (1966), 97.

[44] J. M. Sichel e M. A. Whitehead — Atomic Parameters for Semi-Empirical SCF-LCAO-MO Calculations — Theor. Chim. Acta, Berl. 7 (1967), 32.

[45] M. Goepfert-Mayek e A. L. Sklar — — J. Chem. Phys., 6 (1938), 645.

- [46] I. Fischer-Hjalmars — Deduction of the Zero Differential Overlap Approximation from an Orthogonal Atomic Orbital Basis — *J. Chem. Phys.* 42 (1965), 1962.
- [47] J. Del Bene and H. H. Jaffé. Use the CNDO Method in Spectroscopy I. Benzene, Pyridine, and the Diazines — *J. Chem. Phys.* 48 (1968), 1807.
- [48] J. E. Ridley and M. C. Zerner. *Theor. Chim. Acta (Berl.)* 32 (1973), 111.
- [49] D. W. Clack, N. S. Hush and J. R. Yandle — All-Valence Electron CNDO calculations on Transition Metal Complexes — *J. Chem. Phys.* 57 (1972), 3503.
- [50] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner and U. T. Mueller-Westerhoff — An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy on Transition-Metal Complexes. Ferrocene.— *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), 599.
- [51] a) F. P. Billingsley II, M. Krauss — Multiconfiguration Self-Consistent-Field Calculations of the Dipole Moment Function of CO ($X^1\Sigma^+$) — *J. Chem. Phys.* 60 (1974), 4130;
- b) F. P. Billingsley II — Multiconfiguration Self-Consistent-Field Calculation of the Dipole Moment Function and Potential Curve of NO ($X^2\Pi$) — *J. Chem. Phys.* 62 (1975), 864.
- [52] J. A. Pople and M. Gordon — Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. I. Substituent Effects and Dipole Moments — *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967), 4253.

- [53] *Ib Referência [3]* — p. 136, 213.
- [54] B. J. Costa Cabral — A Análise de População e o Momento de Dipolo Elétrico de Sistemas Moleculares — Um Estudo do CNDO/BW na Base de Slater Modificada — Tese de Mestrado, 1977.
- [55] C. Giessner-Prettre and A. Pullman — On the Calculation of Molecular Dipole Moments — *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 11 (1968), 159.
- [56] M. Blanco Martinez — Teoria dos Orbitais Moleculares. Método CNDO/BW Aplicado a Aglomerados B_n-H ($n = 3, 4, 6$) — Dissertação de Mestrado — UFBA, Ba (1981) — Apêndice 1.
- [57] M. J. S. Dewar and W. Thiel — Ground States of Molecules 39. MNDO Results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen — *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), 4907.
- [58] M. J. S. Dewar and H. S. Rzepa — Ground States of Molecules 40. MNDO Results for Molecules Containing Fluoride — *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978), 56.
- [59] L. E. Sutton, Editor — *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*—The Chemical Society, London, 1965.
- [60] R. F. W. Bader, A. Larouche, C. Gatti, M. T. Carrols, P. J. MacDougall and K. B. Wiberg — Properties of Atoms in Molecules: Dipole Moments and

Transferability of Properties — J. Chem. Phys. 87 (1987), 1142.

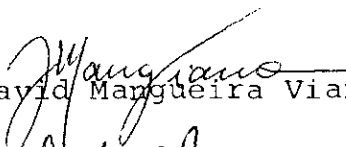
[61] J. R. Partington — An Advanced Treatise on Physical Chemistry — Vol. 5 — Longmans, Green and Co., London 1954 — p. 492.


[62] P. B. Foreman, K. R. Chien, J. R. Williams, and S. G. Kukolich — J. Mol. Spectrosc., 52 (1974), 251.,

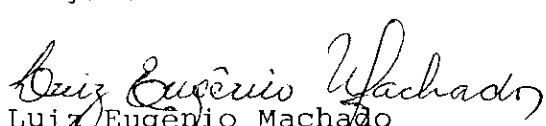
CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE MOMENTO DE DIPOLO COM
MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS
- UMA APLICAÇÃO DO TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN -

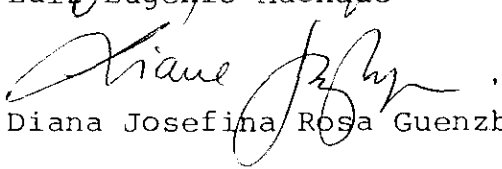
DELMIRO MARTINEZ BAQUEIRO

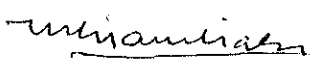
Tese de Doutorado apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:


José David Mangueira Vianna - Presidente


Marçal de Oliveira Neto


Luiz Eugênio Machado


Diana Josefina Rosa Guenzburger


Mário Giambiagi

Rio de Janeiro, 12 de julho de 1991