Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

TIAGO QUEVEDO TEODORO

Análise de fluxo de carga eletrônica em modos vibracionais

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Química

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz
Andrade Haiduke

São Carlos

2012

Aos meus queridos pais, Marcelo e Celoi, pelo amor incondicional, educação e motivação dada em cada passo de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Roberto Haiduke, pelo apoio e ensinamentos valiosos na área quântica;

Ao Instituto de Química de São Carlos e a Universidade de São Paulo pela estrutura fornecida que tornou possível a realização deste trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida durante o período de mestrado;

Aos meus colegas Luiz, Rafael, Glaucio, Barbara e Silvano pelas diversas ajudas;

Aos meus tios Márcio e Fernanda pelo incentivo.

“Mais vale ler um bom livro, qualquer que seja a orientação do autor, que abra a cabeça, do que perder tempo com dogmatismos ou muitas informações de utilidade duvidosa.”

Fernando Henrique Cardoso

Ex-Presidente da República Federativa do Brasil

RESUMO

TEODORO, T. Q. **Análise de fluxo de carga eletrônica em modos vibracionais**. 2012. 100f. Dissertação – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Diversas metodologias foram desenvolvidas nas últimas décadas para cálculo de propriedades que representassem quantitativamente a distribuição de carga eletrônica de forma mais simplista. A mais básica destas propriedades é chamada de carga atômica. Contudo, não havendo unanimidade quanto à utilização de um formalismo de cálculo de carga para situações abrangentes de estudo, há a necessidade de trabalhos voltados para uma análise comparativa entre as respostas destes formalismos em termos de carga atômica e parâmetros derivados. Assim, fez-se nesta dissertação uma investigação sobre valores de carga atômica e propriedades dinâmicas relacionadas, com importância em estudos sobre movimentos vibracionais em moléculas, como fluxo de carga e fluxo de dipolo, obtidos com os formalismos de cálculo de carga de Mulliken, NPA, CHELPG e QTAIM. Neste trabalho também se avaliou o efeito da escolha do método de cálculo, como Hartree-Fock e métodos que incluem correlação eletrônica (MP2, MP4(SDQ) e CCSD), e do conjunto de funções de base, através de funções como cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, sobre estas propriedades dinâmicas. Os sistemas analisados incluíram moléculas diatômicas e triatômicas lineares (HF, HCl, LiH, NaH, NaCl, LiF, NaF, LiCl, BF, AlF, BeO, MgO, CO, ClF, CO₂, CS₂, OCS, HCN e HNC) formadas por ligações de caráter variado, desde altamente iônicas até covalentes e incluindo ligações múltiplas. Também foram estudadas moléculas de clorofluorometanos (CH₄, CH₃Cl, CH₃F, CH₂Cl₂, CH₂F₂, CH₂ClF, CHCl₃, CHF₃, CHCl₂F, CHClF₂, CCl₂F₂, CClF₃, CFCl₃, CCl₄, e CF₄) para observação do efeito da troca de substituintes nas propriedades citadas. Pelos resultados obtidos, pode-se afirmar que apenas os formalismos NPA e QTAIM apresentam bom comportamento quanto à convergência em relação ao método de cálculo e/ou tamanho do conjunto de funções de base utilizados no estudo do fluxo de carga. Entretanto, apenas os valores QTAIM são consistentes com certas considerações químicas fundamentais, como fluxos de carga tendendo a zero durante o estiramento de ligações de predominante caráter iônico, em moléculas com estruturas próximas à geometria de equilíbrio. As cargas e seus fluxos obtidos com Mulliken apresentaram alta dependência e problemas de convergência com a escolha da função de base, além de valores incoerentes em alguns sistemas. Por sua vez, CHELPG não se mostrou adequado à aplicação da aproximação finita de dois pontos na obtenção dos valores numéricos de fluxos de carga. A análise da resposta destas propriedades à troca de substituintes em moléculas de clorofluorometanos seguiu destacando positivamente QTAIM em relação aos outros formalismos. Enquanto CHELPG demonstrou oscilações inconsistentes em gráficos destes valores em função do número de átomos de cloro e/ou flúor, NPA e Mulliken se mostraram sensíveis à troca de substituintes, entretanto, os valores de fluxo de carga observados em alguns casos estão em desacordo com a tendência esperada na troca de átomos de hidrogênio por átomos de cloro ou flúor.

Palavras-chave: Cargas Atômicas, Fluxo de Carga, Fluxo de Dipolo Atômico, Convergência, Método de Cálculo, Função de base, Substituintes.

ABSTRACT

TEODORO, T. Q. **Analysis of electronic charge flux in vibrational modes**. 2012. 100p. Dissertation – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Several methodologies were developed in the last few decades in order to obtain a property which could represent quantitatively electronic charge distributions in a simple way. The fundamental quantity in this treatment is called atomic charge. However, as long as there is not an agreement about the most indicated method to determine atomic charges for general systems or responses under study, it is necessary to analyze, comparatively, how these methods behave in given situations and how the values derived from them respond in each case. Hence, an investigation including charges and related quantities as charge flux and atomic dipole flux, which are of interest to vibrational analysis, was done by means of values resulting from four formalisms, that are, Mulliken, NPA, CHELPG and QTAIM. In this study were also evaluated the changes in such dynamic properties when the calculations are done by means of different methods, as Hartree-Fock and methods that include electron correlation (MP2, MP4(SDQ) and CCSD) and, with different basis sets as cc-pVDZ, cc-pVTZ and cc-pVQZ. The systems analyzed were diatomic and linear triatomic molecules (HF, HCl, LiH, NaH, NaCl, LiF, NaF, LiCl, BF, AlF, BeO, MgO, CO, FCl, CO₂, CS₂, OCS, HCN and HNC) including diverse bonding character, such as highly ionic or covalent bonds along with multiple bonds. Also, charge and charge flux parameters in chlorofluoromethane molecules (CH₄, CH₃Cl, CH₃F, CH₂Cl₂, CH₂F₂, CH₂ClF, CHCl₃, CHF₃, CHCl₂F, CHClF₂, CCl₂F₂, CClF₃, CFCl₃, CCl₄ and CF₄) were studied to analyze the effects in these properties during the exchange of substituent atoms. Considering the data obtained, one can infer that only NPA and QTAIM formalisms result in satisfactory convergence patterns with chosen methods and/or basis set sizes during the determination of charge and charge flux values. However, only QTAIM charge fluxes seem to follow certain chemical considerations, as low values for charge flux in a bond enlargement in systems with a predominant ionic character close to their equilibrium geometry. The Mulliken formalism shows high dependence and convergence issues in basis set size increments, as well as some inconsistent values. On other hand, CHELPG formalism is not suited to the finite approach for numerical derivatives in its two-point version. The study of substituent effects in chlorofluoromethanes reinforces the performance of QTAIM when compared to other formalisms. While CHELPG returned inconsistent oscillations in plots against the number of chlorine/fluorine atoms, NPA and Mulliken exhibited some sensibility with the change of substituent, though the flux values observed in a few cases are in disagreement with the tendencies expected when the hydrogen atoms are switched by chlorine or fluorine atoms.

Keywords: Atomic Charges, Charge Fluxes, Atomic Dipole Fluxes, Convergence, Calculation Methods, Basis Set, Substituent.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – (a) Formação de ligação química entre átomos neutros e isolados A e B; (b) Cargas atômicas em molécula AB com ligação covalente ideal; (c) Cargas atômicas em molécula AB com ligação iônica ideal formada pela transferência de um elétron. 14
- Figura 2** - Representação do conjunto de trajetórias de gradientes da densidade eletrônica no plano da molécula de etileno, destacando as superfícies interatômicas, os caminhos de ligações e os pontos críticos de ligações. 37
- Figura 3** - Representação tridimensional de um conjunto de trajetórias de gradientes da densidade eletrônica que se extinguem num mesmo ponto, definido como ponto crítico de ligação..... 37
- Figura 4** - Ilustração do formato dos átomos constituintes das moléculas de HF, LiH e BeH₂ segundo a delimitação das superfícies de fluxo zero pelo formalismo QTAIM. 38
- Figura 5** - Correlação entre os valores de cargas QTAIM e NPA calculados para moléculas diatômicas, MX, (para o átomo M) e triatômicas lineares. 48
- Figura 6** – Representação do mecanismo do arpão para uma molécula MX de alto caráter iônico 58
- Figura 7** - Carga (e) do átomo de carbono nas moléculas de CH₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ e CCl₄ (à esquerda) e CH₄, CH₃F, CH₂F₂, CHF₃ e CF₄ (à direita)..... 71
- Figura 8** – Fluxo de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) no átomo de hidrogênio deslocado (à esquerda) e no átomo de carbono (à direita) durante o estiramento da ligação C-H nas moléculas de CH₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂ e CHCl₃..... 75
- Figura 9** - Fluxo de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) no átomo de hidrogênio deslocado (à esquerda) e no átomo de carbono (à direita) durante o estiramento da ligação C-H nas moléculas de CH₄, CH₃F, CH₂F₂ e CHF₃..... 76
- Figura 10** - Fluxo de carga ($e \cdot \text{\AA}$) no átomo de carbono (à esquerda) e no átomo de flúor (à direita) durante alongamento da ligação C-F nas moléculas de CF₄, CHF₃, CH₂F₂ e CH₃F. .. 77
- Figura 11** - Fluxo de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) no átomo de carbono (à esquerda) e no átomo de cloro (à direita) durante alongamento da ligação C-Cl nas moléculas de CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃Cl. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Funções de valência em cada conjunto do tipo cc-pVnZ, n = D, T, Q, 5, para diversos átomos.	29
Tabela 2 - Comprimento de ligação ($\text{\AA}$) teórico e experimental para moléculas diatômicas e triatômicas lineares.	41
Tabela 3 - Valores teóricos e experimentais de frequência vibracional (cm^{-1}) para moléculas diatômicas.	42
Tabela 4 - Valores de cargas atômicas (e) obtidos por diferentes formalismos de cálculo de carga junto à combinação CCSD/cc-pVxZ, para x=D, T, Q.	44
Tabela 5 - Valores de cargas atômicas (e) obtidos por diferentes formalismos de cálculo de carga junto à combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.	46
Tabela 6 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos, através de um estiramento da ligação, com diferentes formalismos de cálculo de carga através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas diatômicas.	50
Tabela 7 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos com o formalismo de Mulliken através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas triatômicas.	51
Tabela 8 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos com o formalismo NPA através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas triatômicas.	52
Tabela 9 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos com o formalismo QTAIM através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas triatômicas.	53
Tabela 10 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos, através de um estiramento da ligação, com diferentes formalismos através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas diatômicas.	54
Tabela 11 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos pelo formalismo de Mulliken através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas triatômicas.	55
Tabela 12 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos pelo formalismo NPA através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas triatômicas.	56
Tabela 13 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos pelo formalismo QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas triatômicas.	57

Tabela 14 - Valores de dipolo atômico ($e \cdot \text{\AA}$) obtidos pelo formalismo de cargas QTAIM e método de cálculo CCSD combinado com diferentes funções de base.....	63
Tabela 15 - Valores de dipolo atômico ($e \cdot \text{\AA}$) obtidos pelo formalismo de cargas QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.....	64
Tabela 16 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) obtidos para moléculas diatômicas, através de um estiramento da ligação, pelo formalismo de cargas QTAIM e método de cálculo CCSD, variando a função de base.	65
Tabela 17 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) obtidos pelo formalismo de carga QTAIM através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x=D,T,Q, em moléculas triatômicas.....	67
Tabela 18 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) obtidos em moléculas diatômicas, por meio do estiramento da ligação, pelo formalismo de carga QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.	69
Tabela 19 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) em moléculas triatômicas obtidos pelo formalismo de carga QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.....	70
Tabela 20 - Cargas atômicas (e) em clorofluorometanos obtidas por diferentes formalismos de cálculo de carga através da combinação CCSD/cc-pVQZ.	72
Tabela 21 - Fluxos de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e hidrogênio em clorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-H.....	74
Tabela 22 - Fluxos de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e hidrogênio em fluorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-H.....	74
Tabela 23 - Fluxos de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e flúor em fluorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-F.....	76
Tabela 24 - Fluxos de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e cloro para clorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-Cl	78

LISTA DE SIGLAS

APT	Atomic Polar Tensor
CC	Coupled-Cluster theory
CCFDF	Charge – Charge Flux – Dipole Flux model
CCSD	Coupled-Cluster method with single and double excitations
CF	Charge Flux
CFC	Clorofluorometano
CHELP	Charges from Electrostatic Potential
CHELPG	Charges from Electrostatic Potential Grid based
CP	Critical Point
DF	Dipole Flux
GAPT	Generalized Atomic Polar Tensor
HF	Hartree-Fock
MK	Merz-Kollman
MP2	Møller-Plesset Perturbation Theory (second order)
MP4(SDQ)	Møller-Plesset Perturbation Theory (fourth order) with single, double and quadruple excitations only
NAO	Natural Atomic Orbital
NO	Natural Orbital
NPA	Natural Population Analysis
NTV	Net Total Voronoi
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RESP	Restrained Electrostatic Potential
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCF	Self-Consistent-Field
VDD	Voronoi Deformation Density

LISTA DE SÍMBOLOS

Ψ	Função de onda
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\rho(r)$	Densidade de carga na posição definida por r
μ_z	Componente do momento de dipolo molecular na direção Cartesiana z
q	Carga atômica
m_z	Componente do momento de dipolo atômico na direção Cartesiana z
Z	Carga nuclear
e	Carga em elétrons
r_{ij}	Distância entre os pontos/partículas i e j

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Definindo e calculando cargas atômicas.....	13
1.2	Aplicação do conceito de cargas atômicas.....	17
1.2.1	<i>Modelo CCFDF.....</i>	<i>17</i>
2	OBJETIVOS.....	21
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	Métodos de cálculo.....	22
3.1.1	<i>Método de Hartree-Fock.....</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Métodos baseados na teoria de perturbação Møller-Plesset (MPn)</i>	<i>25</i>
3.1.3	<i>Métodos baseados na teoria dos pares acoplados.....</i>	<i>27</i>
3.2	Funções de base.....	28
3.3	Sistemas.....	29
3.4	Geometria de equilíbrio.....	30
3.5	Frequência harmônica de vibração.....	30
3.6	Carga atômica.....	30
3.6.1	<i>Análise Populacional de Mulliken.....</i>	<i>31</i>
3.6.2	<i>NPA (Natural Population Analysis)</i>	<i>33</i>
3.6.3	<i>CHELPG (Charges from Electrostatic Potential Grid Based)</i>	<i>34</i>
3.6.4	<i>QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules)</i>	<i>36</i>
3.7	Momentos de dipolo.....	38
3.8	Fluxo de carga.....	39
3.9	Fluxo de dipolo atômico.....	39
3.10	Efeito de substituintes.....	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	Geometrias otimizadas e valores de frequência vibracional.....	41
4.2	Análise de cargas atômicas.....	43
4.2.1	<i>Análise de convergência e dependência de cargas atômicas com a função de base</i>	<i>43</i>
4.2.2	<i>Análise de convergência e dependência de cargas atômicas com o método de cálculo.....</i>	<i>45</i>
4.2.3	<i>Análise comparativa dos valores de carga atômica segundo diferentes formalismos.....</i>	<i>47</i>
4.3	Análise de fluxo de carga atômica durante movimentos vibracionais.....	48

4.3.1	<i>Análise da convergência e dependência do fluxo de carga com a escolha da função de base.....</i>	50
4.3.2	<i>Análise da convergência e dependência do fluxo de carga com o método de cálculo.....</i>	54
4.3.3	<i>Análise comparativa dos valores de fluxo de carga atômica segundo diferentes formalismos.....</i>	57
4.4	Análise de valores de dipolo atômico e fluxo de dipolo atômico durante movimentos vibracionais.....	62
4.4.1	<i>Análise de convergência dos valores de dipolo atômico com o conjunto de funções de base e método de cálculo.....</i>	62
4.4.2	<i>Análise de convergência dos valores de fluxo de dipolo atômico com o conjunto de funções de base.....</i>	64
4.4.3	<i>Análise de convergência dos valores de fluxo de dipolo atômico com o método de cálculo.....</i>	68
4.5	Análise do efeito de substituintes.....	70
4.5.1	<i>Análise da resposta dos valores de carga atômica com a troca de substituintes em clorofluorometanos.....</i>	71
4.5.2	<i>Análise da resposta de valores de fluxo de carga atômica com a troca de substituintes em clorofluorometanos.....</i>	73
5	CONCLUSÕES.....	80
	REFERÊNCIAS.....	82
	APÊNDICE.....	87

1 INTRODUÇÃO

Praticamente toda a dinâmica química usual está baseada em propriedades que, fundamentalmente, estão ligadas à distribuição eletrônica, sendo eletronegatividade, momentos de dipolo molecular, polarizabilidade, acidez, e reatividade apenas alguns dos exemplos de parâmetros químicos relacionados à distribuição de elétrons e à forma com que os mesmos se comportam quando sofrem perturbações em sistemas atômicos e moleculares.

Assim, sendo $\Psi(x,t)$ uma função de onda abstrata contendo toda a informação sobre o estado de um sistema em um tempo t , postula-se pela mecânica quântica [1] que a densidade de probabilidade $P(x,t)$ de se encontrar uma partícula no ponto x , em um instante t , pode ser obtida através da seguinte relação:

$$P(x,t) = |\Psi(x,t)|^2. \quad (1)$$

Logo, a probabilidade de encontrar esta partícula dentro de um espaço delimitado por $a \leq x \leq b$ é obtida pela integração da função (1) no espaço definido como

$$P[a,b] = \int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx. \quad (2)$$

Da mesma forma, se considerada a partícula em questão como sendo um elétron ocupando um i -ésimo orbital molecular representado por ψ_i em um sistema de camada fechada composto por N elétrons, a densidade de carga (ou distribuição de densidade eletrônica) na posição definida por r , $\rho(r)$, pode ser obtida através da seguinte equação [2],

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(r)|^2. \quad (3)$$

A distribuição da densidade eletrônica definida na equação (3), além de ser observada experimentalmente através de difração de raios-X, retorna informações obtidas diretamente da função de onda, provendo a base na definição de outros parâmetros eletrônicos relacionados, como por exemplo, cargas atômicas.

1.1 Definindo e calculando cargas atômicas

De forma didática, Guerra *et al.* [3], ponderam que cargas atômicas possuem significado intuitivo. Como representado na figura 1, quando dois átomos isolados A e B se aproximam, a carga atômica do átomo A representará a quantidade de densidade eletrônica recebida do átomo B ou perdida para o mesmo (a). Esta representação simples é exata em

duas situações ideais. Primeiramente, em uma ligação covalente ideal, onde os átomos dividem igualmente um par de elétrons, a carga atômica seria zero para os dois átomos, já que a densidade de carga perdida por ambos seria equivalente àquela recebida (b). Depois, para uma ligação iônica ideal, onde um número inteiro de elétrons é completamente transferido de um átomo para outro, as cargas atômicas seriam iguais à carga de um elétron vezes o número de elétrons transferidos (c).

Figura 1 – (a) Formação de ligação química entre átomos neutros e isolados A e B; (b) Cargas atômicas em molécula AB com ligação covalente ideal; (c) Cargas atômicas em molécula AB com ligação iônica ideal formada pela transferência de um elétron.

Este conceito de cargas pontuais centradas em átomos tem como função descrever a distribuição eletrônica probabilística em sistemas moleculares de maneira mais analítica e simplista. Contudo, enquanto a densidade eletrônica pode ser obtida diretamente da função de onda e também experimentalmente, não há operador mecânico-quântico correspondente que retorne um autovalor de carga atômica, consequentemente, não sendo esta uma observável física. Dessa forma, vários formalismos de cálculo de carga utilizando parâmetros arbitrários têm se desenvolvido: métodos baseados na construção de orbitais moleculares como o formalismo de Mulliken [4, 5] e o modelo *Natural Population Analysis* (NPA) proposto por Reed, Weinstock e Weinhold [6,7]; métodos fundamentados em uma reprodução do potencial eletrostático molecular através de cargas centradas no núcleo, tais como *Charges from Electrostatic Potential* (CHELP) elaborado por Chirlian e Francel [8], *Charges from Electrostatic Potential Grid based* (CHELPG) proposto por Breneman e Wiberg [9], *Merz-Kollman* (MK) [10,11] e *Restrained Electrostatic Potential* (RESP) desenvolvido por Bayly *et al.* [12]; e, ainda, formalismos baseados na integração espacial da densidade eletrônica ou na topologia da distribuição da densidade eletrônica como o modelo *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM), proposto por Bader [13,14], o formalismo de Hirshfeld [15] e o método *Voronoi Deformation density* (VDD) elaborado por Bickelhaupt *et al.* [3,16]. Cita-se

também o modelo GAPT [17], proposto por Cioslowski, onde as cargas são obtidas através dos elementos da matriz formada pelas derivadas do momento de dipolo molecular com respeito a deslocamentos atômicos, em coordenadas Cartesianas (tensores polares atômicos).

Obviamente, métodos distintos para obtenção de cargas atômicas devem gerar valores que podem diferir significativamente entre si. Abordando este ponto, Ciolowski [17] propõe alguns postulados que um método de análise populacional plausível deve seguir com relação aos valores obtidos de carga atômica:

- a) Cargas atômicas devem ser invariantes frente a rotações ou translações da molécula;
- b) A soma das cargas atômicas deve retornar a carga elétrica total da molécula;
- c) Devem refletir a simetria da molécula;
- d) Apresentar tendência de convergência definida quando se aumenta o tamanho do conjunto de funções de base;
- e) Possuir interpretação física definida;
- f) Devem ser passíveis de cálculo a partir de funções de onda Hartree-Fock e correlacionadas;

Outros critérios também foram propostos por Wiberg e Rablen [18] como resumidos a seguir:

- g) Valores de carga atômica devem ser relativamente independentes do conjunto de funções de base utilizado;
- h) As cargas devem estar em acordo com a eletronegatividade dos respectivos átomos ligantes;
- i) Os valores de carga devem reproduzir, aproximadamente, o momento de dipolo molecular¹;
- j) As cargas atômicas devem reproduzir, aproximadamente, o mapa do potencial eletrostático molecular pela superfície de van der Waals da molécula.

Todavia, a capacidade de cada formalismo existente em suprir os requisitos destacados acima é uma variável intrínseca aos moldes e necessidades com que cada modelo foi criado. Logo, espera-se que determinados formalismos sejam mais consistentes para certos sistemas e condições específicas do que outros. Nesse aspecto, alguns trabalhos encontrados na literatura [3, 18-26] compararam modelos de cálculo de carga aplicados em diferentes

¹ Para modelos que utilizem a representação de átomos não esféricos, a inclusão de um termo de dipolo atômico para obtenção do momento de dipolo molecular é necessária.

propriedades e sistemas considerando a variação de fatores como método de cálculo e função de base. Alguns destes trabalhos são comentados em mais detalhes a seguir.

Wiberg e Rablen [18] analisaram a dependência de diversos formalismos (Mulliken, NPA, Hirshfeld, QTAIM, CHELPG e GAPT) com a escolha da função de base. Além disso, a reprodução do momento de dipolo por cada formalismo foi estudado para um grupo de hidrocarbonetos. Finalmente, avaliou-se a resposta ao efeito de substituintes em moléculas orgânicas de cada modelo de carga. Os autores ressaltam que, pelos resultados obtidos, nenhum formalismo de carga pode ser considerado o “melhor” para todas as propriedades estudadas. Também é destacável a alta dependência de Mulliken com o conjunto de funções de base, a descrição satisfatória do momento de dipolo e do potencial eletrostático por QTAIM e Hirshfeld e a insensibilidade das cargas CHELPG à troca de substituintes.

Zipse e Martin [20] compararam a distribuição de cargas na molécula de água através dos formalismos de Mulliken, NPA, QTAIM, CHELPG, MK e RESP. Os autores notaram que os resultados obtidos com métodos baseados no potencial eletrostático são próximos entre si e que os formalismos NPA e QTAIM fornecem valores de carga mais elevados que os dos outros métodos.

Guerra *et al.* [3] também analisaram a dependência de alguns formalismos de carga, incluindo Mulliken, NPA, Hirshfeld, QTAIM e VDD, com a função de base. Outras análises incluem momento de dipolo, efeito de substituintes em moléculas orgânicas, valores de carga em função da eletronegatividade em moléculas diatômicas, protonação, cargas de metais de transição em complexos e transferência de carga em sistemas contendo ligação de hidrogênio. Novamente, a dependência de Mulliken com a função de base é evidenciada. Os autores concluem que dentre os formalismos baseados na integração da densidade eletrônica, aqueles que fazem uso da deformação da densidade, como VDD e Hirshfeld, retornam valores de cargas atômicas mais realistas que aqueles que se baseiam num domínio atômico, como QTAIM. Sendo que os últimos apresentam valores de carga normalmente altos, dando aos sistemas um caráter iônico maior do que o considerado aceitável pelos autores.

Contudo, nota-se, a exemplo deste último trabalho, que a caracterização de valores de carga como muito altos, normalmente, se baseia nas expectativas pessoais do pesquisador. Com base em considerações como esta, Bader e Matta [24] rebateram algumas das críticas feitas ao modelo QTAIM, entre elas o maior caráter iônico atribuído aos sistemas em comparação com outros formalismos de carga.

Além do mais, recentemente, Courcot e Bridgeman [19] avaliaram formalismos de cálculo de carga na determinação do melhor método para aplicação em estudos com

polioxometalatos. E, para este tipo de sistemas, os autores observaram falhas em certas descrições por VDD e Hirshfeld. Uma análise do potencial de Coulomb dos sistemas estudados demonstrou que, normalmente, os átomos de oxigênio com número de coordenação maior (em regiões mais centrais das moléculas) deveriam apresentar cargas mais negativas que átomos de oxigênio com número de coordenação menor (aqueles na fronteira molecular). Esta tendência é reproduzida apenas por Mulliken, NTV e QTAIM. Assim, os autores concluem que os formalismos de Hirshfeld e VDD não são adequados para descrição química de polioxometalatos.

Através dos trabalhos citados acima, nota-se que ainda há certas divergências na escolha de um formalismo de cálculo de carga atômica com boa representação para variados sistemas e propriedades. Percebe-se, também, que vários estudos comparando cargas atômicas ainda são conduzidos de forma um tanto superficial, não questionando os motivos físicos para a concordância ou não dos valores obtidos com certas propriedades. Além disto, a necessidade da inclusão de multipolos atômicos de maior ordem (dipolos atômicos, quadrupolos atômicos, etc), normalmente, não é sequer cogitada.

1.2 Aplicação do conceito de cargas atômicas

A importância do estudo sobre cargas atômicas remete ao fato, entre outros, destas se correlacionarem quantitativamente a propriedades como o deslocamento químico em RMN [27-30] e intensidades de bandas do espectro vibracional no infravermelho [31]. Nesta última, outros parâmetros relativos às cargas são considerados, como fluxo de carga e fluxo de dipolo atômico, a exemplo do modelo carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo (CCFDF - *charge – charge flux – dipole flux model*) proposto por Haiduke e Bruns [32], o qual é baseado em um trabalho de Bader *et al.* [33].

1.2.1 Modelo CCFDF [32]

Aqui, o componente cartesiano z do momento de dipolo molecular é expresso através de contribuições de carga, q_i , e de um componente do momento de dipolo atômico, $m_{z,i}$, referentes ao átomo i ,

$$\mu_z = \sum_i q_i z_i + \sum_i m_{z,i} , \quad (4)$$

onde a primeira soma representa a contribuição de cargas parciais na molécula, enquanto que a inclusão do componente do momento de dipolo atômico, na segunda soma, representa a contribuição da polarização da densidade eletrônica atribuída aos átomos na molécula por ocasião da formação de ligações químicas.

Como este modelo visa o tratamento de alterações na distribuição de carga eletrônica durante movimentos vibracionais, faz-se a derivação da componente do momento de dipolo molecular durante o deslocamento de um átomo α nas três direções Cartesianas conforme:

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial z_\alpha} = p_{zz}^{(\alpha)} = q_\alpha + \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial z_\alpha}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial x_\alpha} = p_{zx}^{(\alpha)} = \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial x_\alpha} \quad \text{e} \quad \frac{\partial \mu_z}{\partial y_\alpha} = p_{zy}^{(\alpha)} = \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} + \sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial y_\alpha}. \quad (6)$$

A equação (5) representa a variação da componente z do momento de dipolo molecular, quando o movimento de α ocorre na mesma direção desta componente (elemento diagonal). Já, os três termos do lado direito da equação referem-se às contribuições denominadas como carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Estas propriedades dinâmicas de fluxos de carga e dipolo podem ser interpretadas, respectivamente, como a transferência intramolecular de carga eletrônica e a variação na polarização da distribuição eletrônica durante movimentos de vibração molecular.

Já as equações mostradas em (6) representam a variação da componente z do momento de dipolo molecular quando o movimento de α ocorre nas direções x e y (elementos não-diagonais) e, nestes casos, a contribuição de carga é nula.

Assim, através das derivadas de componentes do momento de dipolo molecular durante deslocamentos de um átomo α nas três direções Cartesianas, como mostrado nas equações (5) e (6), obtêm-se os elementos do tensor polar atômico (APT – *Atomic Polar Tensor*) de α .

O APT, $P_X^{(\alpha)}$, contém toda a informação sobre o que ocorre com a densidade eletrônica durante um movimento vibracional molecular. Este tensor é definido de forma matricial como

$$P_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_x}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_y}{\partial z_\alpha} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial y_\alpha} & \frac{\partial p_z}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{xx}^{(\alpha)} & P_{xy}^{(\alpha)} & P_{xz}^{(\alpha)} \\ P_{yx}^{(\alpha)} & P_{yy}^{(\alpha)} & P_{yz}^{(\alpha)} \\ P_{zx}^{(\alpha)} & P_{zy}^{(\alpha)} & P_{zz}^{(\alpha)} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Como cada elemento dentro da matriz na equação (7) pode ser decomposto em termos das contribuições de carga e fluxos de carga e de dipolo atômico, o próprio tensor polar atômico também pode ser escrito como

$$P_X^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} q_{(\alpha)} & 0 & 0 \\ 0 & q_{(\alpha)} & 0 \\ 0 & 0 & q_{(\alpha)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,x}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,y}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{i,z}}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix}, \quad (8)$$

onde cada matriz representa uma das contribuições citadas.

Fazendo a justaposição dos N tensores polares atômicos em uma molécula, obtém-se o tensor polar molecular, P_X :

$$P_X = \{P_X^{(1)} P_X^{(2)} \dots, P_X^{(N)}\}, \quad (9)$$

o qual também pode ser descrito em termos das contribuições de carga (C – *charge*), $P_X^{(C)}$, fluxo de carga (CF – *charge flux*), $P_X^{(CF)}$, e fluxo de dipolo (DF – *dipole flux*), $P_X^{(CF)}$:

$$P_X = \{P_X^{(C)} + P_X^{(CF)} + P_X^{(DF)}\}, \quad (10)$$

ou, em coordenadas normais,

$$P_Q = \{P_Q^{(C)} + P_Q^{(CF)} + P_Q^{(DF)}\}. \quad (11)$$

Finalmente, considerando o modelo de vibração harmônica e também o momento de dipolo molecular como uma função linear das distorções da geometria de equilíbrio, calcula-se, então, a intensidade fundamental de infravermelho (A_i) em relação a uma i -ésima coordenada normal em função do quadrado da derivada do momento de dipolo molecular, segundo a equação

$$A_i = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2. \quad (12)$$

Desta forma, o modelo CCFDF possibilita calcular e interpretar intensidades de bandas fundamentais no infravermelho a partir, apenas, de propriedades com significado

físico bem definido – carga e parâmetros relacionados tais como fluxos de carga e de dipolo atômico. Entretanto, dentre estas propriedades, enquanto que carga atômica (quantidade estática) é um assunto já bastante discutido e fundamentado, como se observa pelo grande número de trabalhos na literatura, alguns em destaque nesta introdução, os conceitos de fluxo de carga e fluxo de dipolo atômico (quantidades dinâmicas) ainda são pouco explorados.

Assim, considerando que este é um amplo campo de alto interesse em espectroscopia, estudos comparativos entre a variedade de formalismos de carga existentes que podem gerar valores de fluxos de carga e dipolo atômico, fazem-se necessários.

2 OBJETIVOS

Nesta dissertação de mestrado, buscou-se fazer um estudo sobre quantidades estáticas e dinâmicas relacionadas com a distribuição da densidade eletrônica, por intermédio de valores de carga, de dipolo atômico e suas derivativas, como fluxo de carga e fluxo de dipolo atômico. Assim, através de um grupo de sistemas representativos, com variado caráter de ligação entre os átomos constituintes, composto por moléculas diatômicas e triatômicas lineares (HF, HCl, LiH, NaH, NaCl, LiF, NaF, LiCl, BF, AlF, BeO, MgO, CO, ClF, CO₂, CS₂, OCS, HCN e HNC), analisou-se a dependência destas propriedades quando obtidas por diferentes formalismos de cálculo de carga atômica (Mulliken, CHELPG, NPA e QTAIM), em função da mudança do tratamento da correlação eletrônica por diferentes métodos de cálculo (HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD) e da escolha do conjunto de funções de base (cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ).

Objetivando ainda o estudo sobre a resposta de cada formalismo de cálculo de carga à variação de substituintes em moléculas orgânicas, foi também conduzida uma análise sobre quantidades de carga e fluxo de carga em clorofluorometanos (CH₄, CH₃Cl, CH₃F, CH₂Cl₂, CH₂F₂, CH₂ClF, CHCl₃, CHF₃, CHCl₂F, CHClF₂, CF₂Cl₂, CClF₃, CFCl₃, CCl₄ e CF₄) em função da permuta de átomos ligantes.

3 METODOLOGIA

Os cálculos relacionados neste trabalho foram realizados por meio do pacote de programas Gaussian 03 [34]. Todas as quantidades foram obtidas com a palavra chave *density=current*, a qual foi empregada para que as propriedades fossem determinadas a partir das matrizes de densidade dadas por cada um dos métodos de cálculo utilizados. Maiores detalhes sobre a metodologia teórica utilizada nesta dissertação são descritos nas subseções que seguem.

3.1 Métodos de cálculo

Quatro métodos de cálculo foram selecionados de forma a se avaliar a resposta dos formalismos de carga atômica às diferentes formas de tratamento da correlação eletrônica: Hartree-Fock, MP2, MP4(SDQ) e CCSD. A base da teoria em que estes métodos estão fundamentados é sucintamente descrita nas subseções 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3.

3.1.1 Método de Hartree-Fock [1, 2, 35]

A aproximação de Hartree-Fock é a base para quase todos os métodos quânticos *ab initio*, sendo utilizada na determinação de funções de onda e energias de sistemas quânticos multieletrônicos.

O operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, para um átomo com n elétrons, considerando núcleos infinitamente pesados, assume a seguinte forma (no sistema de unidades Gaussiano):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (13)$$

onde as três somatórias correspondem, respectivamente, aos operadores para energia cinética dos elétrons, energia potencial de atração entre os n elétrons e o núcleo de carga Ze' e energia potencial de repulsão entre os elétrons.

Negligenciando o último termo da equação (13), a equação de Schrödinger pode ser separada em n equações hidrogenóides, sendo então possível transformar a função de onda de ordem zero $\psi^{(0)}$ em um produto de n orbitais hidrogenóides f_i ,

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n), \quad (14)$$

ou ainda, em termos de funções g_i não necessariamente hidrogenóides,

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n). \quad (15)$$

Então, buscam-se as funções $g_1, g_2, \dots, g_n$ que minimizem a integral variacional

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\nu}{\int \phi^* \phi d\nu}. \quad (16)$$

Para calcular estas funções g_i , Hartree propôs o método do campo autoconsistente (SCF – *SelfConsistentField*). Neste procedimento, primeiramente, propõem-se que a função ϕ_0 seja um produto de funções de onda s_i normalizadas:

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1) s_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n). \quad (17)$$

Assim, sendo a densidade de probabilidade de um elétron i dada por $|s_i|^2$, a energia potencial de interação, V , entre o elétron 1 e os outros elétrons e o núcleo é obtida por

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} d\nu_j - \frac{Ze'^2}{r_1} = \sum_{j=2}^n \hat{J}_j - \frac{Ze'^2}{r_1}. \quad (18)$$

Assumindo que o potencial efetivo agindo sobre um elétron qualquer pode ser representado apenas como função de r , a equação de Schrödinger assume a forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1), \quad (19)$$

onde ε_1 é a energia do orbital ocupado pelo elétron 1.

Resolve-se então a equação (19) de forma a se obter um orbital “otimizado” $t_1(1)$. Igualmente, calcula-se o potencial efetivo $V_2(r_2)$ e resolve-se a equação de Schrödinger para $t_2(2)$. Repete-se este processo até se obter um conjunto de orbitais para todos os n elétrons. Retorna-se então ao primeiro elétron e o processo é refeito até que não se observem mudanças significativas nos orbitais e/ou energias. Este conjunto final de orbitais é o conjunto $\{g_i\}$.

Assim, é possível calcular a energia E para o átomo como uma subtração entre a soma das energias dos orbitais “otimizados” e o termo da repulsão média entre os elétrons em orbitais de Hartree, definido por integrais de Coulomb, J_{ij} :

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} d\nu_i d\nu_j = \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij}. \quad (20)$$

Contudo, a aproximação de Hartree não inclui termos de spin e a função de onda assim obtida não é antissimétrica em relação à troca das coordenadas de quaisquer pares de elétrons. A partir desta observação, Fock² e Slater [36], em trabalhos independentes, propuseram o uso de spin-orbitais no lugar de orbitais espaciais, e de uma combinação linear antissimétrica de produtos de spin-orbitais através de um determinante de Slater.

Assim, para um sistema contendo n elétrons de coordenadas x_n , a função de onda Hartree-Fock Ψ_{HF}^A é dada em termos de spin-orbitais u_i da forma que segue:

$$\Psi_{HF}^A = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} u_1(x_1) & u_2(x_1) & \cdots & u_n(x_1) \\ u_1(x_2) & u_2(x_2) & \cdots & u_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(x_n) & u_2(x_n) & \cdots & u_n(x_n) \end{bmatrix}. \quad (21)$$

As equações diferenciais para obtenção dos orbitais Hartree-Fock otimizados por meio da teoria SCF apresentam a mesma estrutura da equação (19), com exceção do operador de Fock, $\hat{f}$, que, neste caso, além dos termos de energia cinética, atração elétron-núcleo e dos operadores de Coulomb ($\hat{J}$), inclui também os operadores de troca ($\hat{K}$):

$$\hat{f}u_i = \varepsilon_i u_i, \quad (22)$$

onde ε_i é a energia do i -ésimo spin-orbital e

$$\hat{f}(1) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} + \sum_j \hat{J}_j(1) + \sum_j \hat{K}_j(1) \right]. \quad (23)$$

De forma análoga, a função de onda Hartree-Fock, Ψ_{HF} , para sistemas poliatômicos de camada fechada também é escrita como um determinante de Slater de spin-orbitais na forma de produto entre orbitais espaciais, ϕ_i , e funções de spin α ou β ,

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \cdots & \phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{bmatrix}, \quad (24)$$

e a energia Hartree-Fock, E_{HF} , é obtida através do teorema variacional que, para uma função de onda normalizada, assume a forma

$$E_{HF} = \left\langle \Psi_{HF} \left| \hat{H}_{el} + V_{NN} \right| \Psi_{HF} \right\rangle, \quad (25)$$

² V. Fock, "Approximation Method for the Solution of the Quantum Mechanical Multibody Problems.," *Zeitschrift Fur Physik*, vol. 61, pp. 126-148, 1930.

onde $\hat{H}_{el}$ e V_{NN} são, respectivamente, o operador Hamiltoniano eletrônico e o termo de repulsão nuclear. Assim,

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}, \quad (26)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética dos n elétrons, o segundo termo se refere à energia potencial de atração entre os M núcleos de carga $Z_{\alpha} e'$ e os n elétrons e o terceiro termo está relacionado ao potencial de repulsão entre os n elétrons. E, por sua vez,

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (27)$$

Posteriormente, Roothaan [37] propôs a utilização de combinações lineares de conjuntos de funções de base completos para representação da parte espacial dos spin-orbitais Hartree-Fock

$$\phi_j = \sum_i c_{ij} \chi_i, \quad (28)$$

onde c_{ij} são coeficientes encontrados pelo método SCF e χ_i é um conjunto completo de funções conhecidas (geralmente funções de Slater ou Gaussianas).

3.1.2 Métodos baseados na teoria de perturbação Møller-Plesset (MPn) [1, 39, 40]

Para sistemas de camada fechada e no estado de mais baixa energia, o Hamiltoniano Møller-Plesset, $\hat{H}_{MP}$, é dado como uma soma de operadores de Fock, $\hat{f}(i)$, para cada elétron i em moléculas contendo n elétrons,

$$\hat{H}_{MP} = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i), \quad (29)$$

onde,

$$\hat{f}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]. \quad (30)$$

Assim, sendo o determinante de Slater um produto de spin-orbitais, u_i , que quando expandido se torna uma combinação de $n!$ termos definidos como uma autofunção de $\hat{H}_{MP}$ dada pela permuta de elétrons entre os spin-orbitais. Então, para um sistema hipotético de quatro elétrons,

$$\left[\hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \hat{f}(3) + \hat{f}(4) \right] u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) = (\varepsilon_4 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_3)u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1). \quad (31)$$

Logo, se Φ_0 representa uma combinação linear dos $n!$ termos, esta será a autofunção de $\hat{H}_{MP}$, então,

$$\hat{H}_{MP}\Phi_0 = \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \right) \Phi_0. \quad (32)$$

Por conseguinte, a correção de Møller-Plesset, se faz através da inclusão da correlação eletrônica pelo termo de perturbação $\hat{H}'$, dado como uma diferença entre o Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_{el}$ definido na equação (26) e o Hamiltoniano Møller-Plesset $\hat{H}_{MP}$ mostrado na equação (29):

$$\hat{H}' = \hat{H}_{el} - \hat{H}_{MP} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]. \quad (33)$$

Assim, a correção de Møller-Plesset de primeira ordem para a energia do estado fundamental é dada como

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle. \quad (34)$$

Logo,

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{MP} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{MP} + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle = E_{HF}. \quad (35)$$

Como se observa na equação (35), a correção de primeira ordem de Møller-Plesset retorna o valor de energia Hartree-Fock. Assim, para obter um valor de energia corrigido com relação ao resultado HF, deve-se fazer uma correção de segunda-ordem como segue:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}}, \quad (36)$$

onde $\psi_s^{(0)}$ são todos os determinantes de Slater possíveis formados por diferentes arranjos de elétrons nos spin-orbitais. Entretanto, somente determinantes que representam substituições duplas³ acoplam com o determinante HF na equação (36).

Logo, valores de energia obtidos pelo método MP2 (onde correções de segunda-ordem são feitas) são dados pela soma das energias Hartree-Fock com a energia de correção de segunda-ordem dada pela equação (36),

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^{(2)}. \quad (37)$$

³ Somente dois elétrons são rearranjados em spin-orbitais previamente vazios na representação HF.

Outras ordens de perturbações podem ser incluídas, dando origem aos métodos MP3, MP4, MP5 e assim por diante. De forma geral, quanto maior for a ordem da correção de perturbação, maiores ordens de excitação devem ser consideradas. Consequentemente, o custo computacional tende a aumentar rapidamente. Assim, de forma a se reduzir a demanda computacional de métodos MP_n com $n \geq 4$, aproximações podem ser feitas com a inclusão apenas de níveis específicos de excitação, como o método MP4(SDQ) utilizado neste trabalho, que inclui apenas contribuições das excitações simples, duplas e quádruplas.

3.1.3 Métodos baseados na teoria dos pares acoplados [1, 38, 39]

A teoria dos pares acoplados (CC – *Coupled Cluster*) tem como base a equação

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (38)$$

na qual Ψ_{CC} é uma função de onda molecular não-relativística exata para o estado fundamental, Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock normalizada, também para o estado fundamental, e $e^{\hat{T}}$ é dado como uma expansão da série de Taylor da forma

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}, \quad (39)$$

onde o operador de cluster é dado por $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$, para n sendo o número de elétrons na molécula. Assim, $\hat{T}_n$ é o operador de excitação de n -partículas definido para $n=1$ e $n=2$, respectivamente como:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad (40)$$

e,

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}, \quad (41)$$

sendo Φ_i^a um determinante de Slater de excitação simples, onde o spin-orbital ocupado u_i é substituído por um spin-orbital virtual u_a e t_i^a é um coeficiente. Uma interpretação semelhante é dada aos termos na equação (41) associados ao operador para $n=2$.

Portanto, através de cálculos CC objetiva-se encontrar os coeficientes t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ... e, em consequência, obter a função de onda Ψ_{CC} . Finalmente, a energia CC de um determinado sistema é obtida pela relação

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle. \quad (42)$$

Logo, de acordo com esta teoria, o operador $e^{\hat{T}}$ transforma Ψ_{CC} em uma combinação linear de determinantes de Slater que incluem Φ_0 , assim como todas as excitações possíveis de elétrons em spin-orbitais ocupados para spin-orbitais virtuais, de forma que um cálculo CC incluindo todos os $\hat{T}_n$ operadores para um sistema de n elétrons e utilizando um conjunto de bases completo forneceria a forma exata da função de onda não-relativística para qualquer sistema. Na prática, isto se torna inviável mesmo para funções de base com tamanho moderado e poucos elétrons. Então, a abordagem mais utilizada consiste em limitar o número de excitações incluídas no tratamento, truncando a expressão (39) para considerar apenas alguns operadores de excitação de n partículas.

Desta maneira, o método CCSD (*CC - singles and doubles*) trunca a expansão de $\hat{T}$ em $\hat{T}_2$,

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \quad (43)$$

sendo um método consideravelmente preciso, porém, ainda com alta demanda por recursos computacionais.

3.2 Funções de base

Para investigação do efeito da escolha de conjuntos de funções de base sobre parâmetros de carga, assim como para análises de convergência, foram selecionados três conjuntos do tipo cc-pVnZ [40-45]: cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ. A vantagem destes conjuntos de funções reside no fato de que o aumento do tamanho dos mesmos ocorre de uma maneira previsível e sistemática, com um número maior de funções primitivas, contraídas e de polarização ao se avançar nesta série. Além disto, funções de polarização de maior momento angular também são adicionadas quando se passa do conjunto cc-pVDZ para cc-pVTZ e, deste, para cc-pVQZ.

Excepcionalmente, na investigação de resultados de convergência em termos da função de base para as moléculas de HF e HNC, utilizou-se uma versão modificada da função cc-pV5Z, aqui denominada cc-pV5Z-mod, onde as funções de maior momento angular de cada átomo foram removidas. Tal estratégia visa reduzir o custo computacional de cálculos com este conjunto ao mesmo tempo em que não há grande alteração nos resultados das propriedades obtidas.

Nestes conjuntos do tipo cc-pVnZ, as camadas internas são descritas por um conjunto de bases mínimo, onde cada orbital é descrito por meio de uma única função contraída, enquanto que camadas de valência são descritas por n funções contraídas para cada orbital nesta região. Assim, onde $n = 2$ tem-se cc-pVDZ (D - *Double*), $n = 3$ resulta em cc-pVTZ (T - *Triple*), $n = 4$ está associado com cc-pVQZ (Q - *Quadruple*), e assim por diante.

Ou seja, as funções VDZ, VTZ e VQZ utilizam, respectivamente, dois, três e quatro funções na descrição de cada orbital atômico de valência, melhorando proporcionalmente a descrição dos sistemas sob os quais as funções são aplicadas. Como comentado, por definição, estas funções já são polarizadas, permitindo o estudo sobre sistemas moleculares ou atômicos com inclusão de correlação eletrônica.

Assim, estes conjuntos de funções de base provêm margem para análise de convergência em propriedades químicas, visto o comportamento bem definido do aumento do número de funções na sequência VDZ $\rightarrow$ VTZ $\rightarrow$ VQZ, como mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Funções de valência em cada conjunto do tipo cc-pVnZ, $n = D, T, Q, 5$, para diversos átomos.

Átomos	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z
H-He	2s, 1p	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g
Li-Ne	3s,2p,1d	4s,3p,2d,1f	5s,4p,3d,2f,1g	6s,5p,4d,3f,2g,1h
Na-Ar	4s,3p,1d	5s,4p,2d,1f	6s,5p,3d,2f,1g	7s,6p,4d,3f,2g,1h
Ca, Ga-Kr	5s,4p,2d	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h
Sc-Zn	6s,5p,3d,1f	7s,6p,4d,2f,1g	8s,7p,5d,3f,2g,1h	9s,8p,6d,4f,3g,2h,1i

FONTE: Gaussian 09 User's Reference: <http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_basis_sets.htm>. [46]

3.3 Sistemas

O grupo de moléculas analisado no estudo de carga, fluxo de carga e outros parâmetros relacionados com a distribuição da densidade eletrônica, inclui moléculas diatômicas e triatômicas lineares: HF, HCl, LiH, NaH, NaCl, LiF, NaF, LiCl, BF, AlF, BeO, MgO, CO, ClF, CO₂, CS₂, OCS, HCN e HNC.

A escolha destes sistemas se fez de forma a englobar variados tipos de caráter de ligação. Desta forma, há desde moléculas altamente iônicas, como haletos de metais alcalinos,

até ligações com maior caráter covalente, como em HCl e ClF. Este também inclui ligações múltiplas como em CO e HNC. Assim, tem-se um amplo conjunto de teste para análise de cada formalismo quanto à divisão de carga eletrônica entre átomos em sistemas moleculares. O tamanho das moléculas também permite o uso de combinações de método de cálculo/função de base altamente precisas.

Para o estudo do efeito de substituinte foi selecionado um grupo de moléculas de clorofluorometanos: CH₄, CH₃Cl, CH₃F, CH₂Cl₂, CH₂F₂, CH₂ClF, CHCl₃, CHF₃, CHCl₂F, CHClF₂, CCl₂F₂, CClF₃, CFCl₃, CCl₄, e CF₄. Novamente, estes sistemas permitem a utilização de cálculos precisos e fornecem dados diretos da variação em parâmetros de carga, quando se faz a substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro e/ou flúor.

3.4 Geometria de equilíbrio

As estruturas de todas as moléculas descritas na seção 3.3 foram otimizadas em nível de cálculo CCSD/cc-pVQZ. Esta é tomada como a melhor combinação utilizada em larga escala neste trabalho. Valores obtidos de comprimento de ligação e ângulo de ligação foram comparados com valores experimentais.

3.5 Frequência harmônica de vibração

Utilizando as geometrias otimizadas dos sistemas em estudo, calcularam-se as frequências harmônicas vibracionais. Os valores obtidos para os diversos modos de vibração foram comparados com dados experimentais.

Estes cálculos também serviram para comprovar que as geometrias, obtidas no processo de otimização, realmente constituem estruturas associadas a pontos de mínimo na superfície de energia potencial.

3.6 Carga atômica

Quatro formalismos de cálculo de carga foram selecionados para estudo neste trabalho: Mulliken, CHELPG, NPA e QTAIM. A fundamentação teórica de cada um é descrita a seguir.

3.6.1 Análise Populacional de Mulliken [4, 5]

A análise populacional de Mulliken é a mais tradicional e estudada metodologia de cálculo de cargas atômicas baseada na teoria de orbitais moleculares. Segundo este formalismo, considera-se os orbitais moleculares como uma combinação linear de funções de base onde os coeficientes são determinados pelo método Hartree-Fock,

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^K (c_{si} \chi_s) = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + \dots + c_{Ki} \chi_K, \quad (44)$$

para os quais c_{si} são coeficientes e χ_s representa uma função de base, normalmente do tipo Gaussiana.

Logo, a densidade de probabilidade associada ao i -ésimo orbital molecular é obtida pelo quadrado da função de onda⁴,

$$|\Psi_i|^2 = \sum_{s=1}^K \sum_{t=1}^K c_{si} c_{ti} \chi_s \chi_t = c_{1i}^2 \chi_1^2 + c_{2i}^2 \chi_2^2 + \dots + 2c_{1i} c_{2i} \chi_1 \chi_2 + 2c_{1i} c_{3i} \chi_1 \chi_3 + \dots, \quad (45)$$

onde os coeficientes são assumidos como números reais.

Através da integração da equação (45) tem-se que

$$1 = \sum_{s=1}^K \sum_{t=1}^K c_{si} c_{ti} S_{st} = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \dots + 2c_{1i} c_{2i} S_{12} + 2c_{1i} c_{3i} S_{13} + 2c_{2i} c_{3i} S_{23} + \dots, \quad (46)$$

sendo que S_{st} é a integral de recobrimento entre as funções s e t , considerando que $S_{st} = 1$ quando $s = t$.

Mulliken propôs pela equação (46) que um elétron em um orbital Ψ_i contribui em c_{1i}^2 para a população em χ_1 , c_{2i}^2 para a população em χ_2 , e assim por diante. Da mesma forma, este elétron também contribui em $2c_{1i} c_{2i} S_{12}$ para a população de sobreposição entre χ_1 e χ_2 , $2c_{1i} c_{3i} S_{13}$ para a população de sobreposição entre χ_1 e χ_3 , e assim por diante.

Assim, sendo n_i o número de elétrons no orbital molecular Ψ_i com $n_i = 0, 1, 2$, pode-se dividir a população eletrônica neste orbital em uma parcela associada a uma função de base em particular centrada em um núcleo ($n_{s,i}$) e uma parcela de sobreposição entre funções de base distintas ($n_{st,i}$) de forma que

$$n_{s,i} = n_i c_{si}^2 \quad (47)$$

e

⁴ Para o caso de uma função real.

$$n_{st,i} = 2n_i c_{si} c_{ti} S_{st} . \quad (48)$$

Logo, a população total N_s , associada com a s -ésima função de base é definida a partir das contribuições mostradas nas equações (47) e (48) como:

$$N_s = \sum_i n_{s,i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{t \neq s} n_{st,i} . \quad (49)$$

Então, a população eletrônica N_A de um átomo A é definida como um somatório das populações N_s associadas às funções de base centradas neste átomo,

$$N_A = \sum_{s \in A} N_s . \quad (50)$$

Finalmente, a carga do átomo A , q_A , é obtida pela subtração entre a população eletrônica e a carga nuclear Z_A ,

$$q_A = Z_A - N_A . \quad (51)$$

Por ser fundamentada em uma teoria bastante usual, que é a teoria dos orbitais moleculares, e pela simplicidade de seu formalismo, a análise populacional de Mulliken é amplamente difundida, tanto que em certos pacotes de programas, como Gaussian, estas cargas são fornecidas por padrão em cálculos de energia, de forma que não há custo computacional extra na sua obtenção, sendo este um componente atrativo no uso de um formalismo de carga.

Todavia, por ser uma metodologia totalmente construída a partir de funções de base, como mostrado na equação (44), é de se esperar uma alta dependência nos valores obtidos com a escolha do conjunto de funções de base, como já observado em trabalhos anteriores [3, 19, 47].

Outro problema é a divisão arbitrária da população de sobreposição mostrada na equação (49). O fator de divisão $\frac{1}{2}$ não corresponde à expectativa química de distribuição eletrônica em uma ligação com alto caráter iônico [48].

Também foi observado por Reed, Weinstock e Weinhold [6] o aparecimento de valores negativos, não plausíveis fisicamente, para população eletrônica em um orbital s do enxofre em SF_6 .

3.6.2 NPA (Natural Population Analysis) [6]

Sendo a análise populacional de Mulliken um método amplamente utilizado, Reed, Weinstock e Weinhold [6] desenvolveram em meados dos anos 1980 um formalismo alternativo de cálculo de carga atômica também baseado em uma construção de orbitais.

A análise de população natural é uma medida da distribuição da densidade eletrônica fundamentada na construção de orbitais atômicos naturais (NAO – *Natural Atomic Orbitals*) intrínsecos à função de onda e relacionados com o conceito de spin-orbitais naturais (NO – *Natural Orbitals*) definido por Löwdin [49] como mostrado a seguir.

Para um sistema molecular, os NOs $\{\phi_i\}$ são orbitais moleculares ortonormais de máxima ocupação para uma dada função de onda, sendo obtidos como autofunções da matriz de densidade de primeira-ordem molecular $\Gamma(1|1')$ associada com a matriz de representação Γ em uma base $\{\chi_i\}$ pela relação

$$\hat{\Gamma}\phi_i = \gamma_i\phi_i, \quad (52)$$

sendo,

$$(\Gamma)_{ij} = \int \chi_i^*(1) \hat{\Gamma}(1|1') \chi_j(1') d\tau_1 d\tau_{1'}, \quad (53)$$

para

$$\Gamma(1|1') = N \int \Psi^*(1,2,\dots,N) \Psi(1',2,\dots,N) d\tau_2,\dots,d\tau_N, \quad (54)$$

onde $\Psi(1,2,\dots,N)$ é a função de onda para N elétrons.

Logo, a distribuição probabilística da densidade eletrônica $\rho(r)$ pode ser dada como uma função da matriz de densidade de primeira-ordem molecular:

$$\rho(r) = \hat{\Gamma}(r|r) \approx \sum_{k=1}^n \omega_k |\chi_k(r)|^2, \quad (55)$$

onde $\{\chi_k\}$ é um conjunto de bases finito, n é o número de orbitais e ω_k é um coeficiente de pesagem positivo. Sendo que a melhor e mais compacta representação da distribuição de densidade eletrônica, através deste modelo, é obtida quando $\chi_i = \phi_i$ e $\omega_i = \gamma_i$.

Assim, em um conjunto de base de orbitais atômicos não-ortonormais $\{\chi_k\}$ há duas matrizes associadas com o operador de primeira ordem da densidade eletrônica $\rho_1(r;r')$,

$$\rho_1(r;r') = \int [\Gamma(1|1')]_{\omega_1^i \rightarrow \omega_1} d\omega_1, \quad (56)$$

no qual a integração é feita sobre o spin do elétron 1.

A primeira matriz associada é a matriz de ocupação P ,

$$P_{kl} = \int \chi_k^*(r) \rho_1(r; r') \chi_l(r') dr dr', \quad (57)$$

e a segunda é a matriz de ordem de ligação, D , definida em termos da expansão de $\rho_1(r; r')$

$$\rho_1(r; r') = \sum_{kl} D_{kl} \chi_k(r) \chi_l^*(r'). \quad (58)$$

As duas matrizes são então relacionadas por

$$P = SDS, \quad (59)$$

onde S é a matriz de sobreposição dos orbitais definida como

$$S_{kl} = \int \chi_k^*(r) \chi_l(r) dr. \quad (60)$$

Assim, se os conjuntos de base forem ortonormais, $S = 1$ e $P = D$ = matriz de densidade.

Portanto, faz-se o procedimento de ortogonalização dos NAOs através de uma matriz de transformação T aplicada sobre os conjuntos de base de orbitais atômicos não-ortogonais $\{\chi_k\}$:

$$\phi_\mu^N = \sum_{k\mu} T_{k\mu} \chi_k, \quad (61)$$

onde $\{\phi_\mu^N\}$ são conjuntos de base de NAOs ortonormais.

Finalmente, a população natural $q_i^{(A)}$ de um orbital $\phi_i^{(A)}$ em um átomo A pode ser obtida através da matriz de densidade

$$q_i^{(A)} = \langle \phi_i^{(A)} | \hat{\Gamma} | \phi_i^{(A)} \rangle. \quad (62)$$

Logo, a população atômica $q_i^{(A)}$ é obtida por

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^{(A)}. \quad (63)$$

O formalismo NPA é conhecido por manter a simplicidade do formalismo de Mulliken, mas com a vantagem de não se observarem as deficiências do último (como citadas na seção anterior), além de poder ser aplicado em uma gama bastante extensa de compostos [50].

3.6.3 CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential Grid based*) [9]

O formalismo CHELPG é um dos métodos onde as cargas são obtidas através de ajustes do potencial eletrostático, calculado em um número de pontos distribuídos ao redor da molécula, por meio de cargas centradas nos núcleos atômicos [8-12].

Este modelo segue a estrutura de um formalismo anterior – CHELP [8], também baseado no melhor ajuste por mínimos quadrados de valores do potencial eletrostático em um conjunto de pontos, por meio de cargas, obtido pelo mínimo de y ,

$$y(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{i=1}^m [V(r_i) - E_i(q_1, q_2, \dots, q_n)]^2, \quad (64)$$

onde m é o número total de pontos do ajuste, $V(r_i)$ é o potencial eletrostático molecular calculado em um ponto dado por r_i ,

$$V(r_i) = \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} - \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \int \frac{\varphi_\mu \varphi_\nu}{|r_i - r|} dr', \quad (65)$$

sendo Z_A a carga nuclear do átomo A centrado na posição R_A , $P_{\mu\nu}$ um elemento da matriz de densidade, e φ_μ e φ_ν funções de base. E, E_i é o potencial eletrostático na aproximação de monopolo dado pela equação

$$E_i = \sum_{j=1}^n \left(\frac{q_j}{r_{ij}} \right), \quad (66)$$

na qual n é o número de átomos na molécula e r_{ij} é a distância entre o ponto onde E_i é calculado e o átomo j .

Assim, o mínimo de y pode ser encontrado através de pontos estacionários da função Lagrangiana z ,

$$z(q_1, q_2, \dots, q_n) = y(q_1, q_2, \dots, q_n) + \lambda g(q_1, q_2, \dots, q_n), \quad (67)$$

considerando que g é a restrição sobre o ajuste associada com o multiplicador Lagrangiano λ , sendo definido segundo a condição de que o ajuste deve reproduzir a carga total da molécula,

$$g(q_1, q_2, \dots, q_n) = \left(\sum q_i \right) - q_{tot} = 0. \quad (68)$$

Logo, os máximos e mínimos da função z são encontrados pelas expressões

$$\frac{\partial z}{\partial \lambda} = 0 \text{ e } \frac{\partial z}{\partial q_k} = 0. \quad (69)$$

Estes extremos geram um conjunto de $n + 1$ equações com $n + 1$ incógnitas, para $n =$ número de átomos. Finalmente, a resolução matricial destas equações retorna o valor das cargas atômicas.

Assim, para obtenção das cargas atômicas deve-se definir a posição e quantidade dos pontos a serem utilizados no cálculo do potencial eletrostático. O formalismo CHELP seleciona 14 pontos, para cada átomo, em camadas esféricas separadas por $1 \text{ \AA}$ no entorno da molécula e, ainda, são excluídos os pontos localizados dentro do raio de van der Waals de

qualquer átomo. Esta forma de seleção de pontos, entretanto, se mostrou ineficiente quanto à manutenção de valores de carga com a rotação de coordenadas dos sistemas estudados [9]. Na tentativa de solucionar este problema, Breneman & Wiberg sugeriram um novo algoritmo de escolha de pontos, denominado CHELPG, no qual se utiliza uma malha cúbica de pontos, espaçados em 0,3-0,8Å, que contenha a molécula e que possua um raio máximo de 2,8Å além do raio de van der Waals. Pontos que se situem dentro do raio de van der Waals de qualquer átomo também devem ser excluídos.

3.6.4 QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [13,14]

O método conhecido como QTAIM é um formalismo baseado na partição de um sistema molecular em subsistemas atômicos (átomos em moléculas) delimitados por superfícies de fluxo zero no campo de vetores do gradiente da densidade eletrônica, $\vec{V}_\rho$, definidas através de uma análise da topologia da densidade eletrônica, $\rho(r)$:

$$\vec{V}(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0, \quad (70)$$

onde $\vec{n}$ é um vetor unitário normal a uma superfície de partição e $\vec{r}$ define um ponto pertencente a esta superfície.

Em outras palavras, a partir de um ponto qualquer no espaço, o vetor gradiente indicará a direção na qual haverá o maior aumento de densidade eletrônica possível. Após um movimento infinitesimal nesta direção, calcula-se um novo $\vec{V}_\rho$. Ao repetir este procedimento diversas vezes obtêm-se trajetórias que formam um mapa do gradiente de densidade como mostrado na figura 2.

Estas trajetórias terminarão nos pontos de máximo da densidade eletrônica – os núcleos atômicos. Ou seja, os núcleos atômicos se comportarão como atratores no campo vetorial de gradientes da densidade. Logo, existirão pontos no espaço internuclear onde este gradiente é igual a zero. Dá-se a esses pontos o nome de pontos críticos (CP – Critical Points). A importância destes pontos no formalismo QTAIM é percebida através de um conjunto especial de trajetórias do vetor gradiente da densidade eletrônica como mostrado na figura 3.

Dentro deste conjunto, há um único par de trajetórias associadas com cada ponto crítico que se iniciam no ponto crítico e terminam em atratores adjacentes. Este par define uma trajetória onde há um máximo de densidade eletrônica entre os dois núcleos, que pode ser associada com o caminho de ligação entre os respectivos átomos.

Já as outras trajetórias deste conjunto especial são responsáveis por formar superfícies de fluxo zero em $\vec{V}_\rho$ (equação 70) que delimitarão volumes associados aos átomos em uma molécula.

Sendo cada um destes volumes associado com um atrator, ou ainda, núcleo atômico, tem-se finalmente a partição da molécula em invólucros atômicos representados na figura 4.

Figura 2 - Representação do conjunto de trajetórias de gradientes da densidade eletrônica no plano da molécula de etileno, destacando as superfícies interatômicas, os caminhos de ligações e os pontos críticos de ligações.

FONTE: R. F. W. Bader, "Theory of Atoms in Molecules," [Online].
<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_0.html> [51].

Figura 3 - Representação tridimensional de um conjunto de trajetórias de gradientes da densidade eletrônica que se extinguem num mesmo ponto, definido como ponto crítico de ligação.

FONTE: R. F. W. Bader, "Theory of Atoms in Molecules," [Online].
<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_0.html> [51].

Para as superfícies mais externas de uma molécula, truncam-se as regiões quando o valor da densidade eletrônica se torna inferior a 0,001 unidade atômica, de forma a conter praticamente toda a carga eletrônica e manter a representação do “volume” atômico por van der Waals.

Após a delimitação das superfícies, calcula-se a carga atômica, q_A , de um átomo A pela integração da densidade eletrônica, $\rho(r)$, na região atribuída ao respectivo atrator:

$$q_A = Z_A - \int_A \rho(\vec{r}) d\tau, \quad (71)$$

onde Z_A é a carga nuclear.

Figura 4 - Ilustração do formato dos átomos constituintes das moléculas de HF, LiH e BeH₂ segundo a delimitação das superfícies de fluxo zero pelo formalismo QTAIM.

FONTE: R. F. W. Bader, “Theory of Atoms in Molecules,” [Online].
<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_0.html> [51].

A grande vantagem de métodos como o QTAIM, que utilizam a topologia da densidade eletrônica, é a dependência exclusiva ao método de partição da densidade eletrônica. Logo, fatores arbitrários dependentes do método de cálculo, como mostrado nas seções anteriores, são evitados.

3.7 Momentos de dipolo

A consideração da topologia da densidade eletrônica no tratamento QTAIM gera representações em que o átomo não é esférico, de forma que os centros de carga podem não condizer necessariamente com os núcleos atômicos. Assim, para uma descrição precisa do momento de dipolo molecular é essencial incluir os valores de momentos de dipolo atômicos $\vec{m}_A$,

$$\vec{m}_A = -e \int_A \vec{r}_A \rho(\vec{r}) d\tau, \quad (72)$$

sendo $\vec{r}_A$ um vetor com origem no núcleo A .

Logo, através dos valores de carga atômica e dipolo atômico, encontra-se o valor dos componentes cartesianos do momento de dipolo molecular μ_x ,

$$\mu_x = \sum_A q_A x_A + \sum_A m_{A,x}, \quad (73)$$

onde x representa uma direção genérica.

O primeiro termo da equação (73) também representa a descrição completa do componente cartesiano do momento de dipolo molecular para os outros formalismos de cálculo de carga empregados neste trabalho, que não permitem a avaliação de multipolos atômicos de maior ordem⁵. Dessa forma, foi possível obter valores do momento de dipolo molecular para cada formalismo e analisá-los comparativamente entre si, com dados experimentais e com o momento de dipolo obtido diretamente por cada combinação método/função de base empregada.

3.8 Fluxo de carga

O conceito de fluxo de carga diz respeito à movimentação intramolecular de carga eletrônica durante movimentos vibracionais. Assim, valores desta propriedade, que é uma derivada, foram obtidos de forma numérica através das cargas de um átomo α em função do deslocamento de α sobre o eixo de ligação (eixo z):

$$\frac{\partial q_\alpha}{\partial z_\alpha} = \frac{q_\alpha^{(+)} - q_\alpha^{(-)}}{2\Delta z_\alpha}, \quad (74)$$

onde q_α é a carga do átomo α na geometria de equilíbrio e $q_\alpha^{(+)}$ e $q_\alpha^{(-)}$ correspondem, respectivamente, às cargas do átomo α após um deslocamento positivo e negativo ao longo do eixo z , com relação à sua posição na geometria de equilíbrio. Estes deslocamentos são feitos de forma a simular um modo vibracional de estiramento.

3.9 Fluxo de dipolo atômico

Durante movimentos de vibração dos átomos constituintes de uma molécula, o distúrbio na distribuição da densidade eletrônica provoca alterações na polarização da nuvem eletrônica atribuída a cada átomo, dando origem a propriedade denominada fluxo de dipolo atômico.

⁵ O formalismo CHELPG permite a obtenção de dipolos atômicos pela adição de termos extras nas equações (64) e (66). Entretanto, estes não foram considerados neste trabalho.

Analogamente ao fluxo de carga, o fluxo de dipolo atômico foi calculado como uma derivada do dipolo atômico de um átomo α em função do deslocamento deste átomo sobre o eixo de ligação (eixo z):

$$\frac{\partial m_{\alpha,r}}{\partial z_{\alpha}} = \frac{m_{\alpha,r}^{(+)} - m_{\alpha,r}^{(-)}}{2\Delta z_{\alpha}}, \quad (75)$$

onde $r = x, y$ ou z , $m_{\alpha,r}$ é um componente do dipolo atômico do átomo α na geometria de equilíbrio e $m_{\alpha,r}^{(+)}$ e $m_{\alpha,r}^{(-)}$ correspondem, respectivamente, aos componentes de dipolos atômicos do átomo α durante um deslocamento positivo e negativo ao longo do eixo z , com relação à posição na geometria de equilíbrio.

3.10 Efeito de substituintes

Para as moléculas de clorofluorometanos, foi feito um estudo sobre a resposta dos diferentes formalismos de carga (em termos das quantidades estáticas e dinâmicas) em relação à troca de substituintes. Valores de carga e fluxo de carga foram analisados como funções do número de átomos de flúor/cloro ligantes ao átomo central de carbono.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Geometrias otimizadas e valores de frequência vibracional

O primeiro procedimento neste trabalho se constituiu da otimização das geometrias dos sistemas estudados através do nível de cálculo CCSD/cc-pVQZ. A tabela 2 mostra os valores de comprimento de ligação para as moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

Tabela 2 - Comprimento de ligação (Å) teórico e experimental para moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

Molécula	Ligação	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	Desvio (%) ^b
HF	H-F	0,9138	0,9168	0,33
HCl	H-Cl	1,2746	1,2746	0,00
LiH	Li-H	1,6069	1,5957	0,70
NaH	Na-H	1,9256	1,8874	2,02
NaCl	Na-Cl	2,4011	2,3608	1,71
LiF	Li-F	1,5731	1,5639	0,59
NaF	Na-F	1,9864	1,9259	3,14
LiCl	Li-Cl	2,0374	2,0207	0,83
BF	B-F	1,2637	1,2625	0,09
AlF	Al-F	1,6624	1,6544	0,48
BeO	Be-O	1,3223	1,3309	0,65
MgO	Mg-O	1,7720	1,7490	1,31
CO	C-O	1,1243	1,1283	0,35
ClF	Cl-F	1,6240	1,6283	0,26
CO ₂	C-O	1,1554	1,1600	0,40
CS ₂	C-S	1,5516	1,5526	0,06
HCN	H-C	1,0648	1,0655	0,07
	C-N	1,1491	1,1532	0,36
HNC	H-N	0,9936	0,9941	0,05
	N-C	1,1648	1,1689	0,35
OCS	O-C	1,1485	1,1578	0,80
	C-S	1,5653	1,5601	0,33

^a FONTE: Handbook of Chemistry and Physics, 93nd edition, 2012. Disponível em <<http://www.hbcpnetbase.com/>> [52];

^b Módulo do desvio percentual dos valores teóricos com relação aos valores experimentais.

A maior diferença encontrada entre o valor calculado e o experimental foi para a molécula de NaF (0,0605 Å), enquanto que, para a maioria das ligações, a diferença é menor que 1,00 pm, avalizando a expectativa da alta precisão da combinação CCSD/cc-pVQZ.

Comprimentos e ângulos de ligação calculados para as moléculas de clorofluorometanos são mostrados na tabela A do apêndice, enquanto que dados experimentais para as mesmas estão na tabela B do apêndice. Dentre estas, a maior diferença entre os valores teórico e experimental foi encontrada para a ligação CF na molécula de CFCl_3 (0,031 Å). Entre os ângulos de ligação, não foram observadas diferenças maiores que 0,7°.

O passo seguinte às otimizações foi o cálculo de frequências harmônicas vibracionais no infravermelho através da mesma combinação método/função de base utilizada na otimização. Os valores obtidos para as moléculas diatômicas e a comparação com valores experimentais são destacados na tabela 3.

Tabela 3 - Valores teóricos e experimentais de frequência vibracional harmônica (cm^{-1}) para moléculas diatômicas.

Molécula	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	Desvio (%) ^b
HF	4203	4138	1,56
HCl	3020	2991	0,96
LiH	1393	1406	0,89
NaH	1123	1172	4,22
NaCl	354	366	3,24
LiF	915	910	0,54
NaF	542	536	1,14
LiCl	639	643	0,69
BF	1416	1402	0,98
AlF	812	802	1,19
BeO	1570	1487	5,58
MgO	737	785	6,08
CO	2235	2170	3,00
ClF	817	783	4,30

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>> [53];

^b Módulo do desvio percentual dos valores teóricos com relação aos valores experimentais.

A maior diferença, em módulo, entre o valor experimental e o calculado para estes sistemas é encontrada para a molécula de BeO (83,00 cm^{-1}).

Dados para as moléculas triatômicas e para os clorofluorometanos são mostrados nas tabelas C-J do apêndice. Pelas mesmas, se observa que nenhum desvio entre o valor calculado para um determinado modo de vibração e o valor experimental do mesmo modo é, em módulo, maior que 8% do valor experimental.

Considerando o desvio do modelo harmônico (calculado) com relação aos dados experimentais, que podem conter anarmonicidades, variações desta magnitude são analisadas como desvios pouco consideráveis, reafirmando a precisão de cálculos CCSD/cc-pVQZ.

4.2 Análise de cargas atômicas

A análise de cargas atômicas através dos formalismos de Mulliken, NPA, CHELPG e QTAIM se fez em moléculas diatômicas e triatômicas cujas geometrias foram determinadas na etapa de otimização. Esta análise pode ser dividida em três partes: convergência e dependência com o método de cálculo, convergência e dependência com a função de base e comparação de valores entre os formalismos.

4.2.1 Análise de convergência e dependência de cargas atômicas com a função de base

Considerando o método CCSD como o mais preciso utilizado neste trabalho, utilizou-se o mesmo em uma análise da convergência dos valores de carga atômica ao aumentar o tamanho do conjunto de funções de base. A tabela 4 mostra os resultados obtidos.

Com o aumento do conjunto de funções, espera-se que os valores apresentem uma clara tendência de progressão, representando convergência. Ao mesmo tempo, quando a variação de valores entre um conjunto e outro é pequena, isto caracteriza que não há uma forte dependência das cargas com a escolha da função. Porém, enquanto que a ausência de convergência é um problema sério para qualquer quantidade e pode inviabilizar seu uso, a forte dependência pode ser encontrada em valores de propriedades estabelecidas e bem comportadas. Assim, nesta análise foi escolhido, arbitrariamente, um limite de 0,1 e , a partir do qual possíveis oscilações são consideradas não desprezíveis. Variações maiores que 0,1 e na passagem de cc-pVTZ para cc-pVQZ, quando há uma caracterização de convergência, constituem indicação de convergência lenta.

Somente foram encontrados casos de convergência lenta nos resultados de cargas de Mulliken para moléculas de BF, BeO, HNC (átomo N), OCS (átomo O) e CO₂ (átomo C) e CS₂. Estes dados confirmam a já conhecida dependência do formalismo de Mulliken com a escolha do conjunto de funções de base. Nota-se também uma ausência de convergência nas cargas de Mulliken para o carbono no HNC.

Tabela 4 - Valores de cargas atômicas (e) obtidos por diferentes formalismos de cálculo de carga junto à combinação CCSD/cc-pVxZ, para x=D, T, Q.

Moléc.	A ^a	Mulliken			CHELPG			NPA ^b			QTAIM ^c		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HF	H	0,211	0,319	0,333	0,421	0,419	0,419	0,515	0,532	0,536	0,721	0,740	0,756
HCl	H	0,151	0,158	0,140	0,240	0,218	0,213	0,268	0,243	0,242	0,222	0,269	0,269
LiH	Li	0,095	0,241	0,297	0,729	0,740	0,742	0,731	0,787	0,805		0,907	0,908
NaH	Na	0,221	0,266	0,279	0,653	0,675	0,681	0,633	0,712	0,744	0,763	0,788	0,790
NaCl	Na	0,587	0,546	0,573	0,794	0,794	0,800	0,890	0,929	0,945	0,909	0,920	0,921
LiF	Li	0,525	0,503	0,553	0,833	0,838	0,842	0,870	0,928	0,948		0,934	0,933
NaF	Na	0,592	0,618	0,627	0,844	0,868	0,873	0,857			0,923	0,928	0,927
LiCl	Li	0,419	0,425	0,476	0,747	0,744	0,750	0,881	0,915	0,928			
BF	B	0,027	0,057	0,170	-0,097	-0,080	-0,073	0,540	0,555	0,567	0,883	0,909	0,920
AlF	Al	0,458	0,367	0,428	0,242	0,239	0,244	0,773	0,823	0,844	0,917	0,943	0,949
BeO	Be	0,174	0,329	0,635	0,952	1,015	1,045	1,356	1,486	1,540	1,609	1,603	1,626
MgO	Mg	0,494	0,504	0,598	0,598	0,703	0,760	0,864	1,026	1,112	1,013	1,119	1,155
CO	C	-0,015	-0,032	0,050	-0,011	0,005	0,013	0,474	0,473	0,482	1,227	1,231	1,254
ClF	Cl	0,263	0,212	0,230	0,130	0,115	0,109	0,326	0,338	0,333	0,379	0,429	0,438
HCN	H	0,108	0,186	0,139	0,173	0,187	0,188	0,204	0,216	0,223	0,191	0,208	0,191
	C	-0,022	-0,106	-0,009	0,167	0,169	0,173	0,112	0,079	0,072	1,070	0,971	1,044
	N	-0,087	-0,080	-0,130	-0,340	-0,356	-0,362	-0,316	-0,295	-0,295	-1,261	-1,181	-1,237
HNC	H	0,143	0,274	0,200	0,245	0,266	0,269	0,423	0,426	0,436	0,562	0,547	0,554
	N	-0,060	-0,057	-0,166	0,053	0,008	-0,001	-0,691	-0,694	-0,715	-1,610	-1,570	-1,600
	C	-0,084	-0,216	-0,034	-0,298	-0,274	-0,268	0,267	0,268	0,279	1,049	1,022	1,044
OCS	O	-0,073	-0,089	-0,200	-0,205	-0,211	-0,214	-0,423	-0,424	-0,431	-1,164	-1,175	-1,203
	C	0,121	0,176	0,189	0,340	0,328	0,325	0,440	0,431	0,425	0,626	0,653	0,673
	S	-0,048	-0,087	0,010	-0,135	-0,118	-0,111	-0,017	-0,006	0,006	0,539	0,519	0,526
CO ₂	C	0,325	0,386	0,554	0,758	0,763	0,770	1,070	0,994	1,007	2,402	2,420	2,484
	O	-0,163	-0,193	-0,277	-0,379	-0,382	-0,385	-0,535	-0,497	-0,503	-1,201	-1,211	-1,243
	O	-0,163	-0,193	-0,277	-0,379	-0,382	-0,385	-0,535	-0,497	-0,503	-1,201	-1,211	-1,243
CS ₂	C	-0,042	-0,052	-0,256	0,004	-0,006	-0,016	-0,396	-0,393	-0,413	-1,351	-1,305	-1,306
	S	0,021	0,026	0,128	-0,002	0,003	0,008	0,198	0,197	0,207	0,675	0,651	0,651
	S	0,021	0,026	0,128	-0,002	0,003	0,008	0,198	0,197	0,207	0,675	0,651	0,651

^a Átomo para o qual as cargas são dadas.

^b Os cálculos para NaF com as funções maiores resultaram em ocupação de orbital incompatível, não sendo possível a obtenção dos valores de carga;

^c Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga não puderam ser obtidos através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

4.2.2 *Análise de convergência e dependência de cargas atômicas com o método de cálculo*

Nesta etapa fez-se um estudo de convergência e dependência dos valores das cargas dadas por cada formalismo com a variação do método de cálculo enquanto a função de base, cc-pVQZ, era mantida. Os dados são mostrados na tabela 5.

Nesta análise, o que se observa primeiramente, para todos os formalismos, é uma progressão suave e clara, para a maioria dos valores de carga, com o aprimoramento na descrição da correlação eletrônica a partir da mudança do método de cálculo na sequência MP2 $\rightarrow$ MP4(SDQ) $\rightarrow$ CCSD. Isto indica convergência e pouca dependência das cargas com a escolha do método.

Casos de convergência lenta (variação superior a 0,1 *e* entre os valores de carga obtidos com MP4(SDQ) e CCSD) foram encontrados apenas para a molécula de MgO nos formalismos de CHELPG, NPA e QTAIM. Vale destacar que com Mulliken, apesar de não estar caracterizada a convergência lenta, as cargas atômicas em MgO apresentam a segunda maior variação (de MP4(SDQ) para CCSD) entre todos os sistemas. Estas variações significativas para a molécula de MgO são uma indicação da necessidade de uma boa descrição da correlação eletrônica neste óxido.

A peculiaridade do MgO reside no fato de haver uma diferença significativa de eletronegatividade entre os átomos constituintes (1,87 na escala de Mulliken-Jaffé [54]), enquanto que os mesmos são bivalentes. Ou seja, apesar de apresentar um relevante caráter iônico, este sistema deve possuir um significantemente componente covalente [55].

Outro ponto a ser considerado quanto ao tratamento da correlação eletrônica, são as variações entre os valores de carga obtidos pelos métodos Hartree-Fock e CCSD. Analisando todos os formalismos de cálculo de carga em conjunto, diferenças maiores que 0,1 *e* entre os dois métodos podem ser observadas para as seguintes moléculas: BeO, MgO, CO, CO₂, HCN, HNC, OCS e CS₂.

Assim, nota-se que, para uma boa descrição da distribuição de cargas em óxidos e/ou sistemas onde há formação de ligações múltiplas (considerando o modelo de Lewis [55]), uma representação adequada da correlação eletrônica normalmente se faz necessária, independentemente do formalismo de cálculo de carga que está sendo utilizado.

Outra constatação é a superestimação do efeito da correlação eletrônica geralmente associada aos resultados do método MP2⁶ com relação aos métodos HF e CCSD. Isto pode ser

⁶ Vide Figura A do apêndice na página 100.

visto para diversos sistemas na tabela 5, onde o valor de carga diminui ou aumenta drasticamente na passagem de HF para MP2 e, em seguida, assume uma tendência contrária na sequência dos métodos MP4(SDQ) e CCSD.

Tabela 5 – Valores de cargas atômicas (e) obtidos por diferentes formalismos de cálculo de carga junto à combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.

Molécul.	A ^a	Mulliken				CHELPG				NPA ^c				QTAIM ^d			
		HF	MP2	MP4 ^b	CCSD	HF	MP2	MP4 ^b	CCSD	HF	MP2	MP4 ^a	CCSD	HF	MP2	MP4 ^b	CCSD
HF	H	0,369	0,335	0,332	0,333	0,443	0,418	0,418	0,419	0,556	0,542	0,536	0,536	0,796	0,761	0,756	0,756
HCl	H	0,146	0,151	0,141	0,140	0,226	0,216	0,214	0,213	0,248	0,257	0,242	0,242	0,288	0,290	0,270	0,269
LiH	Li	0,324	0,314	0,302	0,297	0,759	0,751	0,745	0,742	0,831	0,820	0,811	0,805	0,914	0,912	0,910	0,908
NaH	Na	0,317	0,304	0,287	0,279	0,722	0,704	0,691	0,681	0,801	0,776	0,757	0,744	0,820	0,808	0,798	0,790
NaCl	Na	0,595	0,565	0,574	0,573	0,811	0,795	0,801	0,800	0,959	0,942	0,945	0,945	0,925	0,918	0,921	0,921
LiF	Li	0,615	0,520	0,541	0,553	0,860	0,834	0,839	0,842	0,969	0,944	0,944	0,948	0,941	0,930	0,932	0,933
NaF	Na	0,694	0,593	0,612	0,627	0,902	0,866	0,868	0,873	0,975				0,951	0,923	0,924	0,927
LiCl	Li	0,502	0,474	0,477	0,476	0,763	0,746	0,751	0,750	0,944	0,927	0,928	0,928				
BF	B	0,242	0,140	0,158	0,170	-0,072	-0,096	-0,082	-0,073	0,632	0,552	0,559	0,567	0,943	0,916	0,915	0,920
AlF	Al	0,491	0,401	0,417	0,428	0,251	0,237	0,240	0,244	0,889	0,839	0,839	0,844	0,964	0,947	0,946	0,949
BeO	Be	0,763	0,587	0,607	0,635	1,176	0,998	1,015	1,045	1,672	1,504	1,511	1,540	1,712	1,590	1,601	1,626
MgO	Mg	0,786	0,564	0,572	0,598	1,023	0,897	0,880	0,760	1,334	1,316	1,284	1,112	1,368	1,320	1,304	1,155
CO	C	0,167	0,000	0,040	0,050	0,074	-0,026	0,005	0,013	0,603	0,434	0,473	0,482	1,388	1,198	1,239	1,254
ClF	Cl	0,277	0,219	0,227	0,230	0,132	0,102	0,108	0,109	0,369	0,326	0,332	0,333		0,422	0,436	0,438
HCN	H	0,156	0,141	0,139	0,139	0,222	0,178	0,188	0,188	0,230	0,224	0,223	0,223	0,206	0,201	0,192	0,191
	C	0,031	-0,029	-0,014	-0,009	0,156	0,187	0,175	0,173	0,107	0,066	0,073	0,072	1,216	0,984	1,038	1,044
	N	-0,187	-0,112	-0,125	-0,130	-0,378	-0,365	-0,362	-0,362	-0,337	-0,291	-0,296	-0,295	-1,423	-1,187	-1,232	-1,237
HNC	H	0,224	0,204	0,201	0,200	0,289	0,264	0,268	0,269	0,459	0,439	0,436	0,436	0,591	0,563	0,555	0,554
	N	-0,294	-0,130	-0,162	-0,166	-0,076	0,040	0,005	-0,001	-0,838	-0,680	-0,711	-0,715	-1,785	-1,554	-1,592	-1,600
	C	0,070	-0,074	-0,039	-0,034	-0,213	-0,304	-0,273	-0,268	0,379	0,240	0,275	0,279	1,192	0,989	1,035	1,044
OCS	O	-0,286	-0,168	-0,192	-0,200	-0,267	-0,189	-0,211	-0,214	-0,541	-0,382	-0,423	-0,431	-1,341	-1,138	-1,189	-1,203
	C	0,305	0,140	0,183	0,189	0,407	0,283	0,325	0,325	0,607	0,347	0,419	0,425	0,796	0,597	0,663	0,673
	S	-0,019	0,028	0,008	0,010	-0,140	-0,094	-0,114	-0,111	-0,066	0,035	0,004	0,006	0,542	0,538	0,523	0,526
CO ₂	C	0,718	0,501	0,541	0,554	0,888	0,722	0,764	0,770	1,210	0,929	0,993	1,007	2,743	2,379	2,461	2,484
	O	-0,359	-0,251	-0,271	-0,277	-0,444	-0,361	-0,382	-0,385	-0,605	-0,465	-0,497	-0,503	-1,372	-1,191	-1,232	-1,243
	O	-0,359	-0,251	-0,271	-0,277	-0,444	-0,361	-0,382	-0,385	-0,605	-0,465	-0,497	-0,503	-1,372	-1,191	-1,232	-1,243
CS ₂	C	-0,197	-0,295	-0,248	-0,256	0,031	-0,037	-0,007	-0,016	-0,279	-0,483	-0,401	-0,413	-1,364	-1,306	-1,291	-1,306
	S	0,099	0,148	0,124	0,128	-0,015	0,019	0,003	0,008	0,139	0,242	0,200	0,207	0,680	0,651	0,644	0,651
	S	0,099	0,148	0,124	0,128	-0,015	0,019	0,003	0,008	0,139	0,242	0,200	0,207	0,680	0,651	0,644	0,651

^a Átomo para o qual as cargas são dadas;

^b Neste estudo, MP4 é uma abreviação para o método MP4(SDQ).

^c Os cálculos para NaF com as funções maiores resultaram em ocupação de orbital incompatível, não sendo possível a obtenção dos valores de carga;

^d Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga não puderam ser obtidos através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

4.2.3 *Análise comparativa dos valores de carga atômica segundo diferentes formalismos*

Nesta avaliação comparativa serão utilizados os dados nas colunas à direita, para cada formalismo, nas tabelas 4 ou 5, que correspondem aos valores de carga atômica obtidos pela combinação CCSD/cc-pVQZ. Assim, fixando o método de cálculo e a função de base, observa-se a resposta de, unicamente, cada formalismo sobre a propriedade de carga atômica.

Nota-se então que, para a maioria dos sistemas, o valor em módulo das cargas segue uma sequência bem definida: Mulliken < CHELPG < NPA < QTAIM.

Os baixos valores de carga atômica atribuídos por Mulliken dão ideia de uma maior consideração de caráter covalente aos sistemas, fato que deve estar relacionado ao fator $\frac{1}{2}$ na divisão das populações de sobreposição de orbitais, mostrado na equação (49).

Quanto às inconsistências, nota-se que o formalismo CHELPG apresentou valor negativo de carga para o átomo de boro na molécula de BF, em desacordo com os outros formalismos e com a expectativa química em uma ligação com um átomo altamente eletronegativo (valores de eletronegatividade de 3,90 para o flúor e 1,81 para boro na escala de Mulliken-Jaffé). Outra troca de sinal dos resultados de carga CHELPG, com relação aos outros formalismos, foi observada para o átomo de enxofre em OCS. Contudo, neste caso, a diferença de eletronegatividade é menor para o par de átomos envolvido na ligação (2,28 e 1,75 para enxofre e carbono, respectivamente, segundo escala de Mulliken-Jaffé). Além do mais, deve-se considerar que o carbono na molécula de OCS está ligado também a um átomo de oxigênio, de tal forma que a consideração apenas de valores de eletronegatividade de átomos isolados pode não ser um guia seguro para estabelecer a diferença de cargas nesta situação, sendo que os modelos de Mulliken e NPA apresentam cargas praticamente nulas para este caso.

Além disso, observa-se variação no sinal dos valores de carga no carbono em HNC entre os formalismos Mulliken e CHELPG, em relação aos restantes, NPA e QTAIM.

Outro ponto de destaque é que quando valores de carga gerados pelos formalismos NPA e QTAIM são comparados, nota-se certa correlação, como mostrada na figura 5 (coeficiente de correlação de 0,76). Também se observa por esta figura que as diferenças mais pronunciadas entre os formalismos NPA e QTAIM, em função desta correlação, são obtidas quando se trata da carga de átomos em óxidos ou em sistemas orgânicos com ligações múltiplas.

Figura 5 - Correlação entre os valores de cargas QTAIM e NPA calculados para moléculas diatômicas, MX, (para o átomo M) e triatômicas lineares.

4.3 Análise de fluxo de carga atômica durante movimentos vibracionais

Como mostrado na seção 3.8, dados de fluxo de carga foram obtidos por derivação dos valores de carga, resultantes de geometrias distorcidas por conta de um deslocamento atômico ao longo de uma direção, coincidente com o eixo molecular (eixo z). Este procedimento foi realizado por aproximação numérica via dois pontos equidistantes nas coordenadas Cartesianas de um átomo com relação à geometria de equilíbrio. Assim, calculou-se a carga em geometrias onde as ligações foram estendidas e contraídas por um mesmo valor, conforme a equação (74).

Primeiramente, para se determinar o melhor valor do deslocamento a ser empregado neste estudo, fez-se uma análise dos resultados de fluxo de carga, para alguns sistemas amostrais, encontrados através de três magnitudes de deslocamento: 0,005, 0,010 e 0,015 Å. Os dados obtidos são expostos na tabela K do apêndice.

Para este estudo, deslocamentos muito pequenos podem gerar variações de carga de ordem comparável ao próprio erro introduzido no cálculo da carga. Por outro lado, deslocamentos muito grandes podem invalidar a aproximação das derivadas por diferença finita, o que parece ser a causa da brusca variação no valor de fluxo dado por QTAIM na molécula de BF, quando calculado com deslocamento de 0,015 Å. Assim, para todos os

cálculos de fluxo apresentados na sequência utilizou-se o deslocamento de 0,010 Å, previamente utilizado com sucesso em estudos envolvendo fluxos de carga [32].

Além disso, fez-se uma análise da diferença numérica entre os valores de fluxo de carga obtidos, individualmente, somente pelos deslocamentos positivos ou unicamente pelos deslocamentos negativos. Assim, é possível ter informações sobre o erro introduzido na aproximação da diferença finita, por meio de dois pontos, na derivada do fluxo de carga. Os maiores desvios, entre todos os sistemas diatômicos e triatômicos calculados pela combinação CCSD/cc-pVQZ, foram de 0,063, 1,137, 0,050 e 0,107 $e.\text{\AA}^{-1}$ para Mulliken, CHELPG, NPA e QTAIM, respectivamente.

Nota-se que, para os formalismos de Mulliken, NPA e QTAIM, os baixos valores de desvios corroboram a utilização da aproximação de diferenças finitas com um deslocamento de 0,010 Å. Porém, CHELPG apresenta um desvio máximo extremamente elevado. O desvio de 1,137 $e.\text{\AA}^{-1}$ para o fluxo de carga do carbono ao deslocar o átomo de enxofre na molécula de CS₂ não é um caso isolado, sendo observados desvios maiores que 0,300 $e.\text{\AA}^{-1}$ também nas moléculas de OCS (até 0,715 $e.\text{\AA}^{-1}$) e LiH (0,315 $e.\text{\AA}^{-1}$). Contudo, deslocamentos menores para cálculos de fluxo, na tentativa de solucionar este problema, poderiam levar a outras mudanças significativas nos valores obtidos, como já citados (variações nos valores de carga equivalentes ao erro introduzido durante o cálculo desta propriedade – vide tabela K do apêndice).

Além do mais, apesar do formalismo CHELPG ter sido criado na tentativa de evitar a dependência dos valores de carga com o posicionamento dos átomos no espaço Cartesiano,⁷ este é ainda um problema considerável no uso deste método, como destacado por Guadagnini e Bruns [47]. E, como a análise de fluxo depende exatamente do deslocamento de átomos neste espaço, é de se esperar dificuldades intrínsecas a este formalismo no estudo de fluxos de carga. Outro trabalho encontrado na literatura estudou a aplicação de parâmetros de carga obtidos com CHELPG no modelo CCFDF e os resultados obtidos confirmam a deficiência do método quando aplicado na obtenção da contribuição de fluxos [56].

Assim, para análise de convergência dos valores de fluxo de carga, apenas os formalismos de Mulliken, NPA e QTAIM são considerados. Além disto, adotou-se um limite de 0,2 $e.\text{\AA}^{-1}$ para detectar oscilações e, assim, julgar o padrão de convergência destas quantidades dinâmicas.

⁷ O formalismo CHELPG foi construído de forma a se utilizar pontos, onde se calcula o potencial eletrostático, dispostos de forma diferente do formalismo CHELP – vide seção 3.6.3.

Este limite é maior que o adotado para avaliar a convergência das propriedades estáticas por causa do erro extra que é introduzido na avaliação numérica das derivadas, como comentado nesta seção.

Por questões de comparação e pesquisas posteriores, dados sobre fluxos de carga obtidos com CHELPG são mostrados nas tabelas L-O do apêndice. Análises sobre convergência dos valores de fluxo de carga são mostradas nas seções seguintes.

4.3.1 *Análise da convergência e dependência do fluxo de carga com a escolha da função de base*

Esta análise foi feita da mesma forma que o estudo de convergência de cargas na seção 4.2.1, ou seja, variando a função de base e mantendo o método de cálculo (CCSD). Os dados para as moléculas diatômicas são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos, através de um estiramento da ligação, com diferentes formalismos de cálculo de carga através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas diatômicas.

Molécula	A ^a	Mulliken			NPA ^b			QTAIM ^c		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HF	H	0,769	0,409	0,513	0,101	0,072	0,178	-0,661	-0,395	-0,746
HCl	H	0,281	0,074	0,103	0,221	0,262	0,244	0,415	0,243	0,325
LiH	Li	0,367	0,161	-0,069	-0,182	-0,131	-0,102		-0,008	-0,004
NaH	Na	-0,001	-0,022	-0,177	-0,100	-0,066	-0,048	0,020	0,046	0,049
NaCl	Na	-0,025	0,176	0,165	-0,022	-0,011	0,005	0,055	0,058	0,065
LiF	Li	0,032	0,247	0,088	-0,071	-0,016	0,007		0,071	0,081
NaF	Na	0,048	0,042	0,102	-0,028			0,128	0,218	0,160
LiCl	Li	0,207	0,380	0,296	-0,029	-0,007	0,012			
BF	B	1,211	0,943	0,827	0,395	0,381	0,409	-0,162	-0,114	0,047
AlF	Al	-0,005	0,387	0,531	-0,021	0,006	0,035	-0,089	-0,071	-0,046
BeO	Be	0,793	0,339	-0,157	-0,965	-0,704	-0,605	-0,497	-0,376	-0,352
MgO	Mg	-0,306	-0,043	-0,088	-0,617	-0,801	-0,893	-0,473	-0,639	-0,677
CO	C	0,879	1,040	0,986	0,303	0,318	0,329	-1,253	-1,028	-0,983
ClF	Cl	-0,041	0,090	-0,010	-0,314	-0,173	-0,199	-0,717	-0,861	-0,837

^a Átomo para o qual os fluxos de carga são dados.

^b Os cálculos para NaF com as funções maiores resultaram em ocupação de orbital incompatível, não sendo possível a obtenção dos valores de carga;

^c Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga não puderam ser obtidos através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

Observam-se casos de convergência lenta (diferenças entre valores obtidos com cc-pVTZ e cc-pVQZ acima de $0,2 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$, mas sem oscilações maiores que este mesmo limite durante a convergência) apenas para Mulliken nas moléculas de LiH e BeO. Novamente, destaca-se a dependência deste formalismo com a escolha do conjunto de funções de base.

Entre os demais formalismos, o único caso problemático de convergência foi observado para a molécula de HF através de QTAIM (aumento de $0,266 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$ de cc-pVDZ para cc-pVTZ e redução de $0,351 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$ de cc-pVTZ para cc-pVQZ). Para estudo mais aprofundado deste caso, foram realizados cálculos com uma versão modificada da função cc-pV5Z, aqui denominada cc-pV5Z-mod, definida conforme descrito na seção 3.2.

Tabela 7 - Valores de fluxo de carga atômica ($\text{e.}\text{\AA}^{-1}$) obtidos com o formalismo de Mulliken através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas triatômicas.

Molécula	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}			Átomo 2 deslocado ^{a,b}			Átomo 3 deslocado ^{a,b}		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HCN	H	-0,525	0,191	-0,185	0,457	-0,346	0,078	0,068	0,156	0,107
	C	0,574	0,267	0,247	-0,880	-0,596	-0,581	0,306	0,328	0,334
	N*	-0,049	-0,458	-0,063	0,423	0,942	0,504	-0,374	-0,484	-0,441
HNC	H	-0,669	-0,089	-0,784	0,601	0,038	0,667	0,068	0,051	0,117
	N	0,626	0,121	0,731	0,193	1,148	0,451	-0,820	-1,268	-1,182
	C*	0,042	-0,031	0,053	-0,795	-1,185	-1,118	0,752	1,217	1,065
OCS	O	0,929	0,942	0,942	-1,183	-1,311	-1,330	0,254	0,369	0,388
	C	-0,310	-0,256	-0,335	0,214	0,187	0,639	0,096	0,068	-0,304
	S*	-0,619	-0,686	-0,607	0,968	1,124	0,691	-0,350	-0,438	-0,084
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,310	0,359	0,344			
	O*	1,195	1,448	1,276	-0,752	-0,904	-0,810			
	O	-1,195	-1,448	-1,276	0,442	0,544	0,466			
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	-0,106	0,281	-0,084			
	S*	0,782	1,151	0,904	-0,338	-0,716	-0,410			
	S	-0,782	-1,151	-0,904	0,444	0,435	0,494			

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

* O asterisco marca o átomo colocado na extremidade positiva do eixo z.

Com a função cc-pV5Z-mod obteve-se um fluxo de carga de $-0,604 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$, para o átomo de flúor com o aumento do comprimento da ligação, convergente com o valor encontrado com o conjunto cc-pVQZ. Isto sinaliza que a deficiência na determinação de

propriedades QTAIM deve estar associada com a utilização de conjuntos de funções menores, sendo que a convergência ainda é alcançada com conjuntos maiores.

Para as moléculas triatômicas, dados sobre convergência de fluxo de carga em termos do aumento do tamanho do conjunto de funções de base são mostrados nas tabelas 7-9.

Percebe-se pela tabela 7, que o formalismo de Mulliken retornou problemas de convergência também nas moléculas triatômicas, como nota-se em HCN (átomos H e N), HNC (átomos H e N) e CS₂. Por sua vez, problemas de convergência lenta também são notados para OCS (átomos C e S), novamente, durante o deslocamento de mais de um átomo.

Tabela 8 - Valores de fluxo de carga atômica ($e\cdot\text{\AA}^{-1}$) obtidos com o formalismo NPA através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x = D, T, Q, em moléculas triatômicas.

Moléc.	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}			Átomo 2 deslocado ^{a,b}			Átomo 3 deslocado ^{a,b}		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HCN	H	-0,367	-0,265	-0,293	0,332	0,246	0,267	0,035	0,018	0,026
	C	0,273	0,111	0,141	-0,113	-0,010	0,000	-0,160	-0,099	-0,140
	N*	0,094	0,155	0,152	-0,218	-0,236	-0,266	0,125	0,082	0,114
HNC	H	-0,372	-0,322	-0,364	0,331	0,321	0,359	0,041	0,002	0,004
	N	0,328	0,259	0,279	-0,010	0,070	0,047	-0,317	-0,328	-0,326
	C*	0,044	0,064	0,084	-0,321	-0,390	-0,406	0,276	0,326	0,322
OCS	O	0,345	0,363	0,322	-0,495	-0,450	-0,409	0,150	0,087	0,086
	C	0,491	0,485	0,533	-1,171	-1,295	-1,386	0,679	0,809	0,852
	S*	-0,837	-0,847	-0,856	1,665	1,745	1,794	-0,829	-0,898	-0,939
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,027	0,097	0,025			
	O*	0,811	0,805	0,749	-0,420	-0,451	-0,387			
	O	-0,811	-0,805	-0,749	0,392	0,354	0,362			
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,461	0,509	0,583			
	S*	1,366	1,370	1,417	-0,913	-0,939	-1,000			
	S	-1,366	-1,370	-1,417	0,453	0,431	0,417			

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

* O asterisco marca o átomo colocado na extremidade positiva do eixo z.

Já, para o formalismo NPA (tabela 8), a ausência de grandes dependências com a função de base em comparação com Mulliken se torna evidente. Além disto, nenhum problema de convergência foi observado. Ressalta-se também que a maior variação para todos os sistemas diatômicos e triatômicos entre os valores de fluxo de carga, obtidos por cc-pVTZ

e cc-pVQZ, foi de $0,10 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$, metade do valor assumido aqui como limite para determinar convergência lenta.

Com QTAIM (tabela 9), problemas de convergência foram notados para os átomos de hidrogênio e nitrogênio durante o deslocamento dos mesmos na molécula de HNC. Assim, da mesma forma que para a molécula de HF, incluiu-se neste estudo valores obtidos com o conjunto de funções de base cc-pV5Z-mod. Neste caso, os valores obtidos de fluxos de carga para os átomos de hidrogênio, nitrogênio e carbono são de, respectivamente: 0,057, -0,154 e $0,096 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$ durante o deslocamento do hidrogênio; -0,034, -0,997 e $1,032 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$ durante o deslocamento do nitrogênio; -0,023, 1,150 e $-1,128 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$ para deslocamento do carbono. Novamente, nota-se uma excelente concordância com os valores obtidos com cc-pVQZ, indicando mais uma vez que, apesar de uma dependência significativa nos valores de fluxos de carga dados por QTAIM quando são utilizados conjuntos de funções de base pequenos, a convergência ainda é observada com conjuntos mais extensos.

Tabela 9 - Valores de fluxo de carga atômica ($\text{e.}\text{\AA}^{-1}$) obtidos com o formalismo QTAIM através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para $x = D, T, Q$, em moléculas triatômicas.

Moléc.	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}			Átomo 2 deslocado ^{a,b}			Átomo 3 deslocado ^{a,b}		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HCN	H	-0,219	-0,662	-0,586	0,165	0,569	0,489	0,055	0,093	0,097
	C	0,149	0,583	0,508	2,702	2,236	2,205	-2,849	-2,819	-2,712
	N*	0,073	0,078	0,078	-2,869	-2,802	-2,693	2,796	2,724	2,615
HNC	H	0,001	0,301	0,022	-0,002	-0,274	-0,001	0,001	-0,028	-0,021
	N	-0,069	-0,386	-0,117	-1,306	-0,792	-1,063	1,375	1,176	1,179
	C*	0,068	0,084	0,094	1,340	1,067	1,066	-1,408	-1,151	-1,160
OCS	O	-1,411	-1,185	-1,151	1,282	1,064	1,015	0,128	0,121	0,135
	C	2,130	1,918	1,895	-4,260	-4,159	-4,060	2,131	2,242	2,167
	S*	-0,719	-0,733	-0,745	2,981	3,100	3,048	-2,259	-2,367	-2,303
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	-1,850	-1,718	-1,648			
	O*	-1,364	-1,210	-1,118	1,605	1,465	1,385			
	O	1,364	1,210	1,118	0,242	0,256	0,267			
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	1,930	2,115	2,035			
	S*	2,893	3,072	3,013	-2,408	-2,597	-2,524			
	S	-2,893	-3,072	-3,013	0,485	0,475	0,489			

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

* O asterisco marca o átomo colocado na extremidade positiva do eixo z.

Considerando que as moléculas de HF e HNC têm em comum a ligação entre o átomo de hidrogênio com um átomo altamente eletronegativo (eletronegatividades de 3,90 para flúor e de 3,56 para nitrogênio na escala de Mulliken-Jaffé), estas oscilações nos fluxos dados por QTAIM com conjuntos pequenos podem ser bastante comuns em moléculas que contenham este tipo de ligação.

4.3.2 Análise da convergência e dependência do fluxo de carga com o método de cálculo

Neste estudo, da mesma forma que para a propriedade de carga na seção 4.2.2, utilizou-se o conjunto de funções de base cc-pVQZ, enquanto que o método de cálculo era variado de forma a se analisar a dependência dos valores de fluxo de carga com diferentes tratamentos da correlação eletrônica. Os dados são exibidos na tabela 10, para moléculas diatômicas, e nas tabelas 11-13, para as triatômicas.

Tabela 10 - Valores de fluxo de carga atômica ($e\cdot\text{\AA}^{-1}$) obtidos, através de um estiramento da ligação, com diferentes formalismos através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas diatômicas.

Molécula	A ^a	Mulliken				NPA ^c				QTAIM ^d			
		HF	MP2	MP4 ^b	CCSD	HF	MP2	MP4 ^b	CCSD	HF	MP2	MP4 ^b	CCSD
HF	H	0,555	0,527	0,510	0,513	0,229	0,210	0,181	0,178	-0,516	-0,704	-0,743	-0,746
HCl	H	0,096	0,131	0,103	0,103	0,279	0,277	0,245	0,244	0,414	0,344	0,328	0,325
LiH	Li	-0,050	-0,059	-0,066	-0,069	-0,060	-0,079	-0,092	-0,102	0,013	0,005	0,000	-0,004
NaH	Na	-0,173	-0,172	-0,171	-0,177	0,009	-0,013	-0,032	-0,048	0,082	0,068	0,059	0,049
NaCl	Na	0,182	0,157	0,165	0,165	0,010	0,003	0,005	0,005	0,065	0,064	0,065	0,065
LiF	Li	0,102	0,082	0,076	0,088	0,011	0,005	0,001	0,007	0,078	0,082	0,080	0,081
NaF	Na	0,009	0,082	0,086	0,102	-0,019				0,061	0,237	0,248	0,160
LiCl	Li	0,319	0,278	0,297	0,296	0,019	0,010	0,012	0,012				
BF	B	0,855	0,794	0,794	0,827	0,435	0,407	0,389	0,409	-0,016	-0,102	-0,086	0,047
AlF	Al	0,566	0,510	0,509	0,531	0,056	0,027	0,021	0,035	-0,042	-0,063	-0,051	-0,046
BeO	Be	0,092	-0,373	-0,357	-0,157	-0,333	-0,834	-0,928	-0,605	-0,089	-0,603	-0,660	-0,352
MgO	Mg	-0,329	0,975	0,567	-0,088	-1,640	1,341	-0,131	-0,893	-1,041	1,238	-0,054	-0,677
CO	C	1,159	0,841	0,924	0,986	0,615	0,116	0,254	0,329	-0,591	-1,265	-1,112	-0,983
ClF	Cl	0,059	-0,003	-0,004	-0,010	-0,126	-0,181	-0,188	-0,199		-0,788	-0,822	-0,837

^a Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

^b Abreviação para MP4(SDQ);

^c Os cálculos para NaF com as funções maiores resultaram em ocupação de orbital incompatível, não sendo possível a obtenção dos valores de carga;

^d Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga não puderam ser obtidos através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

Observa-se pela tabela 10 que todos os formalismos de cálculo de carga apresentam casos de convergência lenta (diferença entre valores de fluxo obtidos entre os métodos MP4(SDQ) e CCSD maior que $0,2 e.\text{\AA}^{-1}$) para as mesmas moléculas - BeO e MgO. Também se pode notar que as maiores diferenças entre valores obtidos pelos métodos de cálculo HF e CCSD encontram-se para BeO, MgO e CO, confirmando a necessidade de um bom tratamento da correlação eletrônica para estes óxidos, assim como mostrado para cargas, independente do formalismo de carga com o qual a propriedade foi determinada.

Pelas tabelas 11, 12 e 13, não se observam problemas de convergência, ou mesmo convergência lenta, para as moléculas triatômicas, em nenhum formalismo.

Tabela 11 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos pelo formalismo de Mulliken através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas triatômicas.

Moléc.	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}				Átomo 2 deslocado ^{a,b}				Átomo 3 deslocado ^{a,b}			
		HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD
HCN	H	-0,210	-0,195	-0,185	-0,185	0,045	0,110	0,083	0,078	0,165	0,085	0,102	0,107
	C	0,274	0,263	0,248	0,247	-0,524	-0,630	-0,572	-0,581	0,250	0,367	0,324	0,334
	N*	-0,064	-0,068	-0,063	-0,063	0,480	0,520	0,489	0,504	-0,416	-0,452	-0,426	-0,441
HNC	H	-0,852	-0,795	-0,784	-0,784	0,710	0,683	0,664	0,667	0,142	0,112	0,119	0,117
	N	0,789	0,738	0,725	0,731	0,554	0,332	0,445	0,451	-1,343	-1,070	-1,170	-1,182
	C*	0,063	0,056	0,059	0,053	-1,264	-1,014	-1,109	-1,118	1,201	0,958	1,051	1,065
OCS	O	1,070	0,806	0,879	0,942	-1,492	-1,186	-1,255	-1,330	0,423	0,379	0,377	0,388
	C	-0,418	-0,225	-0,303	-0,335	0,740	0,555	0,598	0,639	-0,324	-0,331	-0,294	-0,304
	S*	-0,652	-0,582	-0,575	-0,607	0,752	0,630	0,658	0,691	-0,099	-0,049	-0,082	-0,084
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,425	0,240	0,314	0,344				
	O*	1,416	1,183	1,221	1,276	-0,931	-0,711	-0,768	-0,810				
	O	-1,416	-1,183	-1,221	-1,276	0,506	0,472	0,453	0,466				
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,029	-0,116	-0,067	-0,084				
	S*	1,012	0,760	0,867	0,904	-0,491	-0,322	-0,400	-0,410				
	S	-1,012	-0,760	-0,867	-0,904	0,520	0,438	0,467	0,494				

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

^d Abreviação para MP4(SDQ);

* O asterisco marca o átomo colocado na extremidade positiva do eixo z.

Contudo, ao analisar variações significativas na comparação entre valores obtidos por HF e CCSD, é necessário se fazer uma ressalva. Enquanto que, com os valores obtidos

por Mulliken (tabela 11), em nenhum caso há diferenças superiores a $0,2 e.\text{\AA}^{-1}$, para NPA (tabela 12), diferenças acima do mesmo valor são notadas para as moléculas de HNC (fluxos nos átomos de nitrogênio e carbono durante o deslocamento dos mesmos) e OCS (fluxo no átomo de oxigênio durante o deslocamento do mesmo e do carbono).

Já, para QTAIM (tabela 13), diferenças acima deste limite, entre valores obtidos por HF e CCSD, são notados para diversos casos (fluxos nos átomos de O e C nas moléculas de OCS e CO_2 durante o deslocamento de mais de um átomo; fluxos nos átomos de S em CS_2 durante o deslocamento do carbono; fluxos nos átomos de C e N nas moléculas de HCN e HNC durante o deslocamento de mais de um átomo). Assim, evidencia-se que a inclusão de correlação eletrônica apresenta uma resposta mais pronunciada sobre QTAIM, em relação à NPA e Mulliken.

Tabela 12 - Valores de fluxo de carga atômica ($e.\text{\AA}^{-1}$) obtidos pelo formalismo NPA através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas triatômicas.

Moléc.	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}				Átomo 2 deslocado ^{a,b}				Átomo 3 deslocado ^{a,b}			
		HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD
HCN	H	-0,354	-0,300	-0,292	-0,293	0,288	0,289	0,271	0,267	0,066	0,011	0,021	0,026
	C	0,197	0,149	0,138	0,141	-0,137	0,015	-0,013	0,000	-0,060	-0,164	-0,126	-0,140
	N*	0,157	0,150	0,154	0,152	-0,152	-0,304	-0,259	-0,266	-0,005	0,154	0,104	0,114
HNC	H	-0,433	-0,381	-0,365	-0,364	0,387	0,392	0,364	0,359	0,045	-0,011	0,001	0,004
	N	0,352	0,294	0,278	0,279	0,265	-0,151	0,017	0,047	-0,615	-0,143	-0,296	-0,326
	C*	0,081	0,087	0,086	0,084	-0,652	-0,241	-0,381	-0,406	0,570	0,153	0,296	0,322
OCS	O	0,538	0,115	0,247	0,322	-0,631	-0,193	-0,325	-0,409	0,093	0,077	0,077	0,086
	C	0,349	0,753	0,572	0,533	-1,265	-1,572	-1,426	-1,386	0,917	0,819	0,854	0,852
	S*	-0,886	-0,869	-0,819	-0,856	1,896	1,764	1,750	1,794	-1,010	-0,896	-0,931	-0,939
CO_2	C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,218	-0,120	-0,019	0,025				
	O*	0,884	0,666	0,692	0,749	-0,561	-0,273	-0,337	-0,387				
	O	-0,884	-0,666	-0,692	-0,749	0,343	0,393	0,356	0,362				
CS_2	C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,665	0,484	0,602	0,583				
	S*	1,614	1,234	1,370	1,417	-1,136	-0,859	-0,986	-1,000				
	S	-1,614	-1,234	-1,370	-1,417	0,471	0,375	0,384	0,417				

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere ao átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

^d Abreviação para MP4(SDQ);

* O asterisco marca o átomo colocado na extremidade positiva do eixo z.

Tabela 13 - Valores de fluxo de carga atômica ($e\cdot\text{\AA}^{-1}$) obtidos pelo formalismo QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD, em moléculas triatômicas.

Moléc.	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}				Átomo 2 deslocado ^{a,b}				Átomo 3 deslocado ^{a,b}			
		HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD
HCN	H	-0,722	-0,594	-0,586	-0,586	0,527	0,523	0,492	0,489	0,195	0,071	0,094	0,097
	C	0,627	0,521	0,508	0,508	1,815	2,388	2,252	2,205	-2,443	-2,908	-2,760	-2,712
	N*	0,092	0,073	0,078	0,078	-2,337	-2,909	-2,743	-2,693	2,245	2,835	2,665	2,615
HNC	H	-0,084	0,002	0,017	0,022	0,076	0,027	0,005	-0,001	0,008	-0,028	-0,022	-0,021
	N	-0,001	-0,110	-0,114	-0,117	-0,759	-1,315	-1,138	-1,063	0,763	1,425	1,251	1,179
	C*	0,085	0,107	0,095	0,094	0,684	1,291	1,136	1,066	-0,769	-1,398	-1,231	-1,160
OCS	O	-0,773	-1,391	-1,260	-1,151	0,670	1,233	1,118	1,015	0,103	0,159	0,141	0,135
	C	1,592	2,072	1,957	1,895	-3,815	-4,206	-4,107	-4,060	2,223	2,134	2,149	2,167
	S*	-0,821	-0,681	-0,697	-0,745	3,146	2,976	2,988	3,048	-2,324	-2,295	-2,291	-2,303
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000	-1,220	-1,851	-1,731	-1,648				
	O*	-0,861	-1,161	-1,168	-1,118	1,050	1,506	1,451	1,385				
	O	0,861	1,161	1,168	1,118	0,175	0,345	0,283	0,267				
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000	1,963	2,107	2,066	2,035				
	S*	3,211	2,901	2,971	3,013	-2,589	-2,503	-2,519	-2,524				
	S	-3,211	-2,901	-2,971	-3,013	0,628	0,397	0,452	0,489				

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de carga são dados;

^d Abreviação para MP4(SDQ);

* O asterisco marca o átomo colocado na extremidade positiva do eixo z.

4.3.3 Análise comparativa dos valores de fluxo de carga atômica segundo diferentes formalismos

Para análise de comparação entre os valores de fluxo de carga retornados pelos diferentes formalismos de cálculo de carga, foram utilizados os dados obtidos em nível de cálculo CCSD/cc-pVQZ. Estas informações são mostradas, para moléculas diatômicas, nas últimas colunas referentes a cada formalismo nas tabelas 6 ou 10 e, para as moléculas triatômicas, na última coluna referente ao deslocamento de cada átomo nas tabelas 7-9 ou 11-13.

Como comentado na seção 3.3, a escolha de sistemas diatômicos se fez de forma a englobar diferentes tipos de ligação química. Assim, moléculas formadas por ligações com alto caráter iônico, tais como LiH, NaH, LiCl, NaCl, LiF, NaF, BF e AlF, foram selecionadas. A comprovação do caráter iônico destas provém, primeiramente, pela grande diferença de eletronegatividade entre os átomos ligantes, pelas propriedades bastante conhecidas destes hidretos e haletos de metais alcalinos (formação de sólidos iônicos) e, também, pelo mecanismo do arpão,⁸ mostrado na figura 6, já observado para algumas destas moléculas (LiH, LiF, BF e AlF) em trabalhos encontrados na literatura e através de cálculos realizados em nosso grupo de pesquisa [57-59].

Figura 6 – Representação do mecanismo do arpão para uma molécula MX de alto caráter iônico

A flecha indica a distância na geometria de equilíbrio da molécula MX.

Uma característica observada pelo mecanismo do arpão é que a curva do momento de dipolo molecular em função da distância internuclear é quase linear em uma faixa de distâncias no entorno do valor de equilíbrio, sendo que variações abruptas nesta curva são notadas apenas em distâncias muito maiores que o comprimento de ligação (aproximadamente 5, 6 e 12 u.a. para LiH, BF e LiF, respectivamente) [57,58]. Depois desta variação, o momento de dipolo tende a zero. Isto ocorre devido à transferência de um elétron entre os

⁸ O mecanismo do arpão é caracterizado por uma variação brusca em curvas do momento de dipolo molecular em função da variação da distância internuclear que ocorre em grandes afastamentos interatômicos, após a qual o valor do momento de dipolo se torna nulo.

átomos, durante sua aproximação, ainda em grandes distâncias internucleares. Por conseguinte, não são esperados significantes fluxos de carga eletrônica, entre tais átomos, após esta transferência (em menores distâncias internucleares).

Logo, considerando que os fluxos de carga foram aqui calculados em movimentos vibracionais simulados próximos à geometria de equilíbrio, é de se esperar que os valores obtidos para estes sistemas iônicos sejam baixos. Através desta observação, nota-se que o valor mais alto de fluxo de carga obtido com QTAIM foi de $0,160 \text{ e.Å}^{-1}$ para a molécula de NaF, enquanto que, com os formalismos NPA e Mulliken, os fluxos encontrados foram, respectivamente, de $0,409$ e $0,827 \text{ e.Å}^{-1}$, ambos para a molécula de BF. Mulliken ainda apresenta outro valor alto de fluxo, $0,531 \text{ e.Å}^{-1}$ para AlF. Pode-se dizer, então, que apenas o formalismo QTAIM se mostrou consistente com os argumentos do mecanismo do arpão para tais sistemas estudados.

Ainda dentre as moléculas diatômicas, casos mais complexos são os óxidos BeO e MgO. Nestes, apesar da diferença considerável de eletronegatividade entre os átomos constituintes (3,04, 1,40 e 1,17 respectivamente para oxigênio, berílio e magnésio segundo a escala de Mulliken-Jaffé), as ligações que formam estes óxidos se constituem por transferência de dois elétrons, segundo o modelo de Lewis. Assim, como a polarização induzida pelos cátions sobre os ânions em tais sistemas deve ser mais relevante que no caso de sistemas iônicos formados por átomos monovalentes, um caráter covalente maior pode ser esperado em tais óxidos, com relação às moléculas discutidas anteriormente, uma vez que tal polarização leva ao acúmulo de carga eletrônica na região internuclear. Tal fato é corroborado pelos valores mais altos de fluxo de carga encontrados pelos formalismos NPA e QTAIM para estes óxidos em relação aos haletos e hidretos de metais alcalinos e fluoretos de elementos do grupo 13.

Outro ponto a ser considerado, agora incluindo moléculas com maior caráter covalente além dos óxidos já citados, mas que ainda apresentam uma significativa diferença de eletronegatividade entre os átomos constituintes (CO, HF, HCl e ClF), é que, durante o estiramento da ligação, deve haver uma transferência de carga do átomo mais eletronegativo para o menos eletronegativo, de forma que, com um posterior rompimento da ligação, estes átomos tenham cargas neutras. Entretanto, isto também depende de que a curva de carga atômica versus distância internuclear seja suave e o valor absoluto de carga diminua sem oscilações conforme a separação entre os átomos aumenta. Logo, para estes sistemas, espera-se que o fluxo de carga calculado para os átomos menos eletronegativos seja negativo.

Isto é o que se observa em todos os formalismos de carga para as moléculas de BeO, MgO, e ClF. No caso do CO e do HF, nota-se inversão de sinal para ambos os formalismos de Mulliken e NPA, com relação a esta expectativa e aos valores dados por QTAIM. Além disso, em um trabalho de Hernández-Trujillo e Bader [57], foi mostrado que, com o alongamento da distância carbono-oxigênio, a curva da carga QTAIM para o monóxido de carbono segue a tendência prevista. Isto permite concluir que apenas os fluxos de carga QTAIM estão em concordância com estes argumentos para HF e CO.

Por fim, HCl não segue a proposição aqui feita de um fluxo negativo para o átomo menos eletronegativo, visto que todos os formalismos concordaram com um fluxo de carga positivo para o átomo de hidrogênio. Todavia, o átomo de cloro é mais polarizável e menos eletronegativo que o átomo de flúor (eletronegatividade de 2,95 para o cloro segundo escala de Mulliken-Jaffé), o que pode explicar a razão pela qual a curva da carga versus distância internuclear apresenta tal comportamento no HCl. Entretanto, é evidente que, para que a dissociação dê origem a fragmentos neutros, o fluxo de carga do hidrogênio deve se tornar negativo em algum momento (em distâncias de ligação maiores que a de equilíbrio).

Para as moléculas triatômicas, primeiramente, nota-se que o somatório do fluxo de carga para os três átomos durante o deslocamento de um deles resulta em zero. Essa característica se deve ao fato do fluxo de carga corresponder a um movimento intramolecular de carga eletrônica, de tal maneira que a carga total da molécula deve permanecer a mesma durante estes movimentos. Da mesma forma, o somatório do fluxo de carga de certo átomo durante o deslocamento dos três átomos, um de cada vez, também resulta em zero. Já que a movimentação do átomo central corresponde a uma variação simultânea do comprimento das duas ligações, visto que há um alargamento de uma ligação juntamente com um encurtamento de outra. Assim, este deslocamento corresponde a uma combinação dos deslocamentos individuais de ambos os átomos terminais, mas com efeito contrário sobre as distâncias de ligação.

Analisando os fluxos de carga obtidos para cada molécula, percebe-se que, para HCN e HNC, os três formalismos mostram fluxos de carga mais localizados nos átomos envolvidos na ligação entre um átomo terminal e o átomo central, quando este átomo terminal é deslocado. Em tal deslocamento, o outro átomo terminal apresenta fluxos de carga muito pequenos. Por exemplo, para o deslocamento do hidrogênio no HCN, obtiveram-se os valores de -0,586 e 0,508 $e.\text{\AA}^{-1}$ para os átomos de hidrogênio e carbono, respectivamente, e de somente 0,078 $e.\text{\AA}^{-1}$ para o átomo de nitrogênio segundo QTAIM. Já, para o deslocamento do nitrogênio, os valores de fluxo obtidos com QTAIM nesta mesma molécula foram de 2,615 e -

2,712 $e.\text{\AA}^{-1}$ para os átomos de nitrogênio e carbono, respectivamente, e de apenas 0,097 $e.\text{\AA}^{-1}$ para o hidrogênio.

A justificativa para este comportamento observado dos átomos terminais se baseia na expectativa de que, durante o deslocamento de um átomo terminal, α , haja uma modificação significativa na distribuição de carga eletrônica apenas na região de ligação entre o próprio átomo deslocado e o átomo central, contanto que a ligação entre o átomo central e o outro átomo terminal, β , se mantenha quase inalterada em suas propriedades gerais.

Analisando esta expectativa descrita nos parágrafos anteriores, percebe-se que há inconsistências nos fluxos de carga obtidos para OCS, CS₂ e CO₂ segundo os formalismos de Mulliken e NPA, que não são tão localizados como os obtidos com QTAIM, resultando em valores que podem ser mais significativos para o átomo distante da ligação com comprimento alterado do que para o próprio átomo deslocado.

Outra avaliação possível com estes dados é a análise do efeito da troca de substituintes sobre o fluxo de carga do oxigênio em CO₂ e OCS e, também, para o fluxo do enxofre em CS₂ e OCS. Nesta análise, todos os formalismos mostram valores de fluxo para o átomo de oxigênio que são pouco alterados durante a entrada do enxofre, em substituição a um dos átomos de oxigênio no CO₂ (de -1,385 para -1,151 $e.\text{\AA}^{-1}$ com QTAIM; de 0,387 para 0,322 $e.\text{\AA}^{-1}$ com NPA; de 0,810 para 0,942 $e.\text{\AA}^{-1}$ com Mulliken), indicando certa transferabilidade de cargas nesta situação.

O mesmo já não ocorre para o fluxo de carga do enxofre durante a entrada do átomo de oxigênio, em substituição a um dos átomos de enxofre no CS₂, segundo o tratamento de Mulliken (de -0,410 para -0,084 $e.\text{\AA}^{-1}$). Já, para os formalismos NPA e QTAIM, novamente observa-se esta transferabilidade de cargas (de -2,524 para -2,303 $e.\text{\AA}^{-1}$ com QTAIM; de -1,000 para -0,939 $e.\text{\AA}^{-1}$ com NPA).

Finalmente, como destacado nas seções 4.3.1-3, dentre os formalismos analisados e considerando todos os sistemas estudados, apenas QTAIM parece demonstrar um comportamento para valores de fluxo de carga condizente com argumentos baseados em fenômenos físicos estabelecidos.

4.4 Análise de valores de dipolo atômico e fluxo de dipolo atômico durante movimentos vibracionais

Como descrito na equação (72), o momento de dipolo atômico é definido pela distribuição espacial da nuvem eletrônica de um átomo e, conseqüentemente, o fluxo de dipolo provém informações sobre variações na polarização da nuvem eletrônica durante modos vibracionais.

Nesta dissertação, os dados sobre dipolo atômico foram obtidos unicamente através do formalismo QTAIM, onde análises de convergência e dependência com o método de cálculo e com o conjunto de funções de base foram realizadas.

4.4.1 *Análise de convergência dos valores de dipolo atômico com o conjunto de funções de base e método de cálculo*

Os valores de dipolo atômico obtidos pelo formalismo QTAIM, mantendo o método de cálculo (CCSD) e variando a função de base, são dados na tabela 14.

A maior oscilação com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base foi observada para o átomo de nitrogênio na molécula de HCN onde, em comparação com o valor obtido com a função cc-pVDZ, houve uma diminuição em $0,081 \text{ e.Å}$ na passagem para cc-pVTZ e, em seguida, um aumento de $0,042 \text{ e.Å}$ migrando desta última para cc-pVQZ. Entretanto, esta oscilação é pequena assumindo um limite arbitrário, de mesma ordem do limite utilizado na análise de convergência de cargas, de $0,1 \text{ e.Å}$ não caracterizando um problema de convergência.

Esta diferença de $0,042 \text{ e.Å}$ entre os valores de dipolo atômico obtidos com cc-pVTZ e cc-pVQZ é também a maior diferença entre todos os sistemas, considerando os dois conjuntos de funções de base. Logo, pode-se dizer que os valores de dipolo atômico obtidos com QTAIM convergem adequadamente e apresentam baixa dependência com o conjunto de funções de base.

Na análise de convergência com o método de cálculo, utilizou-se a função de base cc-pVQZ. Como visto na tabela 15, também não há problemas na convergência destes valores com o método de cálculo, visto que nenhuma oscilação maior que $0,1 \text{ e.Å}$ foi observada entre os métodos MP2 e MP4(SDQ) e, deste, para CCSD. Nota-se ainda que a maior discrepância entre os valores obtidos por MP4(SDQ) e CCSD foi de $0,087 \text{ e.Å}$ para o átomo de oxigênio na molécula de MgO, também não configurando convergência lenta. Nesta mesma molécula,

mas para o átomo de magnésio, e para o nitrogênio do HCN foram observadas as maiores diferenças entre os valores obtidos com HF e CCSD, o que destaca a importância da inclusão da correlação eletrônica, também, no cálculo de momento de dipolo atômico para óxidos e/ou sistemas envolvendo ligações múltiplas (vide diferenças significativas em outros sistemas com ligações múltiplas, como para o nitrogênio no HNC e para o oxigênio nas moléculas de CO, OCS e CO₂).

Tabela 14 - Valores de dipolo atômico ($e\cdot\text{\AA}$) obtidos pelo formalismo de cargas QTAIM e método de cálculo CCSD combinado com diferentes funções de base.

Moléc.	A ^a	cc-pVDZ ^b	cc-pVTZ	cc-pVQZ	Moléc.	A ^a	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
HF	H*	-0,017	-0,037	-0,045	HCN	H	0,060	0,057	0,054
	F	-0,217	-0,236	-0,251		C	0,585	0,562	0,563
HCl	H*	-0,053	-0,063	-0,063	HNC	N*	0,414	0,333	0,374
	Cl	0,053	-0,030	-0,039		H	0,057	0,062	0,066
LiH	Li*		-0,002	-0,003		N	-0,462	-0,449	-0,459
	H		-0,234	-0,232		C*	-0,931	-0,920	-0,926
NaH	Na*	-0,010	-0,011	-0,011	OCS	O	-0,430	-0,433	-0,450
	H	-0,106	-0,112	-0,102		C	-1,026	-1,016	-1,030
NaCl	Na*	0,008	0,007	0,006		S*	-0,663	-0,620	-0,614
	Cl	-0,282	-0,297	-0,273		CO ₂	C	0,000	0,000
LiF	Li*		-0,009	-0,010		O*	0,414	0,421	0,446
	F		-0,152	-0,140		O	-0,414	-0,421	-0,446
NaF	Na*	-0,005	-0,002	-0,006	CS ₂	C	0,000	0,000	0,000
	F	-0,138	-0,106	-0,089		S*	-0,724	-0,692	-0,687
BF	B*	-0,931	-0,933	-0,934		S	0,724	0,692	0,687
	F	-0,383	-0,398	-0,400					
AlF	Al*	-1,021	-1,024	-1,023					
	F	-0,219	-0,262	-0,258					
BeO	Be*	-0,126	-0,107	-0,094					
	O	-0,799	-0,708	-0,704					
MgO	Mg*	-0,503	-0,424	-0,387					
	O	-0,330	-0,375	-0,359					
CO	C*	-0,890	-0,885	-0,889					
	O	-0,528	-0,525	-0,539					
ClF	Cl*	-0,385	-0,430	-0,448					
	F	0,003	-0,060	-0,070					

^a Átomo para o qual os valores de dipolo são dados;

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos no lado positivo do eixo z.

Tabela 15 - Valores de dipolo atômico (e.Å) obtidos pelo formalismo de cargas QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.

Moléc.	A ^a	HF ^b	MP2	MP4 ^c	CCSD	Moléc.	A ^a	HF	MP2	MP4 ^c	CCSD
HF	H*	-0,035	-0,045	-0,045	-0,045	HCN	H	0,051	0,056	0,054	0,054
	F	-0,273	-0,257	-0,252	-0,251		C	0,599	0,564	0,562	0,563
HCl	H*	-0,062	-0,064	-0,063	-0,063	HNC	N*	0,520	0,327	0,369	0,374
	Cl	-0,048	-0,061	-0,039	-0,039		H	0,061	0,067	0,066	0,066
LiH	Li*	0,000	-0,001	-0,002	-0,003		N	-0,519	-0,425	-0,452	-0,459
	H	-0,213	-0,224	-0,229	-0,232		C*	-0,955	-0,928	-0,926	-0,926
NaH	Na*	-0,001	-0,006	-0,008	-0,011	OCS	O	-0,525	-0,413	-0,441	-0,450
	H	-0,090	-0,098	-0,100	-0,102		C	-1,099	-1,012	-1,026	-1,030
NaCl	Na*	0,006	0,005	0,006	0,006	CO ₂	S*	-0,634	-0,617	-0,615	-0,614
	Cl	-0,259	-0,278	-0,273	-0,273		C	0,000	0,000	0,000	0,000
LiF	Li*	-0,010	-0,010	-0,010	-0,010		O*	0,517	0,417	0,438	0,446
	F	-0,122	-0,146	-0,143	-0,140		O	-0,517	-0,417	-0,438	-0,446
NaF	Na*	-0,007	-0,005	-0,006	-0,006	CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000
	F	-0,081	-0,094	-0,091	-0,089		S*	-0,714	-0,687	-0,685	-0,687
BF	B*	-0,983	-0,949	-0,938	-0,934		S	0,714	0,687	0,685	0,687
	F	-0,388	-0,415	-0,405	-0,400						
AlF	Al*	-1,073	-1,026	-1,021	-1,023						
	F	-0,243	-0,265	-0,260	-0,258						
BeO	Be*	-0,052	-0,109	-0,108	-0,094						
	O	-0,672	-0,707	-0,700	-0,704						
MgO	Mg*	-0,239	-0,311	-0,328	-0,387						
	O	-0,378	-0,456	-0,445	-0,359						
CO	C*	-0,912	-0,890	-0,889	-0,889						
	O	-0,599	-0,519	-0,531	-0,539						
ClF	Cl*		-0,437	-0,446	-0,448						
	F		-0,065	-0,070	-0,070						

^a Átomo para o qual os valores de dipolo são dados;

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

^c Abreviação para MP4(SDQ);

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos na posição mais positiva ao longo do eixo z.

4.4.2 Análise de convergência dos valores de fluxo de dipolo atômico com o conjunto de funções de base

Para este estudo, primeiramente, fez-se uma análise do valor do erro introduzido nos valores de fluxo de dipolo atômico pela aproximação da diferença numérica. Assim, utilizando a combinação CCSD/cc-pVQZ, observou-se que a maior discrepância entre os

valores para tais fluxos de dipolo obtidos por meio de deslocamentos ao longo do eixo de ligação, unicamente no sentido positivo e somente no negativo, foi de 0,08 e . Desta forma, foi decidido utilizar um limite de 0,2 e para detectar flutuações relevantes nos estudos de convergência com a função de base e com o método de cálculo.

Tabela 16 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) obtidos para moléculas diatômicas, através de um estiramento da ligação, pelo formalismo de cargas QTAIM e método de cálculo CCSD, variando a função de base.

Molécula	A ^a	cc-pVDZ ^b	cc-pVTZ	cc-pVQZ
HF	H*	-0,338	-0,114	-0,122
	F	0,250	-0,019	0,329
HCl	H*	0,047	0,086	0,075
	Cl	-0,646	-0,484	-0,556
LiH	Li*		-0,006	-0,008
	H		-0,568	-0,486
NaH	Na*	0,029	0,021	0,023
	H	-0,444	-0,435	-0,422
NaCl	Na*	0,020	0,021	0,020
	Cl	-0,276	-0,233	-0,226
LiF	Li*		0,055	0,045
	F		-0,250	-0,228
NaF	Na*	0,036	0,061	0,043
	F	-0,443	-0,455	-0,266
BF	B*	0,417	0,414	0,352
	F	-0,020	-0,078	-0,088
AlF	Al*	0,434	0,452	0,441
	F	-0,303	-0,191	-0,169
BeO	Be*	-0,236	-0,218	-0,209
	O	-0,491	-0,634	-0,616
MgO	Mg*	-0,037	-0,155	-0,211
	O	-0,187	-0,121	-0,150
CO	C*	0,537	0,515	0,502
	O	0,328	0,102	0,083
ClF	Cl*	1,038	1,190	1,191
	F	0,149	0,319	0,304

^a Átomo para o qual os valores de fluxo de dipolo são dados;

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos na posição mais positiva ao longo do eixo z.

Os dados para análise de convergência de valores de fluxo de dipolo atômico com o aumento do tamanho do conjunto de funções de base, para moléculas diatômicas, são expostos na tabela 16.

O único problema de convergência observado foi para o átomo de flúor na molécula de HF (aumento de 0,269 *e* de cc-pVDZ para cc-pVTZ e decréscimo de 0,348 *e* de cc-pVTZ para cc-pVQZ). Assim, da mesma forma que para a análise de fluxo de carga, calculou-se os valores de fluxo de dipolo atômico com o conjunto cc-pV5Z-mod, e os resultados são coerentes e convergentes com os valores obtidos com cc-pVQZ (-0,084 *e* para o hidrogênio e 0,194 *e* para o flúor). Observa-se, novamente, que, no tratamento de sistemas contendo ligações entre um átomo de hidrogênio e um átomo altamente eletronegativo, o formalismo QTAIM mostra oscilações na convergência com conjuntos de funções de base médio/pequenos, que não persistem quando funções de base mais extensas são utilizadas.

Uma possibilidade, que poderia estar relacionada com estas oscilações no fluxo de dipolo atômico, seria uma falha possivelmente inerente do pacote de programas Gaussian 03 na determinação de parâmetros relacionados a esta propriedade, para este tipo de sistemas (hidrogênio ligado a átomo altamente eletronegativo). Fez-se esta observação baseado na comparação entre os momentos de dipolo moleculares obtidos diretamente dos conjuntos CCSD/cc-pVxZ, para x=D, T e Q e através do formalismo QTAIM pela equação (73). Os dados são mostrados nas tabelas P-R do apêndice. Nota-se que a diferença entre os valores obtidos por QTAIM e, diretamente, em nível CCSD/cc-pVxZ para a molécula de HF correspondem a 0,22, 0,12 e 0,07 Debye para cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, respectivamente. As maiores discrepâncias entre todas as outras diatômicas correspondem a 0,03, 0,02 e 0,01 Debye para cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, respectivamente.

Assim, testes adicionais foram realizados com o programa AIMALL [60], onde se observou que valores de carga QTAIM praticamente não são alterados com relação aos obtidos com o pacote Gaussian 03. No entanto, discrepâncias significativas são observadas para o dipolo atômico do hidrogênio. Quando estes dipolos atômicos são aplicados na equação (73), a diferença entre os valores de momento de dipolo molecular obtidos com QTAIM e, diretamente, dos conjuntos CCSD/cc-pVxZ, se torna desprezível, em concordância com o que se observa para as outras moléculas calculadas com o pacote Gaussian 03.

Contudo, como os únicos problemas de convergência no HF foram encontrados para os fluxos de carga e de dipolo do flúor, segundo QTAIM com conjuntos de base pequenos, esta discrepância observada entre os dipolos do hidrogênio na troca do programa de cálculo das quantidades QTAIM não é capaz de solucionar tal dificuldade, visto que as mesmas

oscilações acima dos limites de $0,2 \text{ e.}\text{\AA}^{-1}$ e $0,2 \text{ e}$ para fluxos de carga e de dipolo atômico, respectivamente, foram também observadas com o programa AIMALL.

Dentre as moléculas triatômicas, um problema similar de convergência é notado para a molécula de HNC, como se observa na tabela 17, pela qual se percebe uma oscilação significativa nos fluxos de dipolo para o átomo de nitrogênio durante o deslocamento do hidrogênio (aumento de $0,271 \text{ e}$ de cc-pVDZ para cc-pVTZ e decréscimo de $0,269 \text{ e}$ na passagem de cc-pVTZ para cc-pVQZ). Já os resultados obtidos com o conjunto de funções cc-pV5Z-mod retornaram valores, respectivamente, para os átomos de hidrogênio, nitrogênio e carbono, de $0,066$, $-0,253$ e $-0,013 \text{ e}$ para deslocamento do hidrogênio, $-0,080$, $-0,105$ e $-0,669 \text{ e}$ para a movimentação do nitrogênio e $0,015$, $0,337$ e $0,682 \text{ e}$ no deslocamento do carbono. Estes dados concordam com os valores obtidos com cc-pVQZ e, mais uma vez, dão ênfase à recomendação da escolha de conjuntos de funções de base maiores para análise de fluxos de carga e de dipolo atômico em sistemas onde há ligação entre um átomo de hidrogênio e um átomo altamente eletronegativo.

Tabela 17 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) obtidos pelo formalismo de carga QTAIM através da combinação CCSD/cc-pVxZ, para x=D,T,Q, em moléculas triatômicas.

Moléc.	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}			Átomo 2 deslocado ^{a,b}			Átomo 3 deslocado ^{a,b}		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HCN	H	0,158	0,053	0,075	-0,167	-0,067	-0,091	0,008	0,015	0,016
	C	-0,386	-0,756	-0,682	1,135	1,562	1,400	-0,752	-0,806	-0,718
	N*	-0,045	-0,051	-0,045	1,156	1,062	0,962	-1,110	-1,011	-0,917
HNC	H	0,005	0,059	0,052	-0,011	-0,075	-0,067	0,006	0,016	0,015
	N	-0,265	0,006	-0,263	-0,268	-0,335	-0,089	0,534	0,330	0,353
	C*	-0,016	-0,012	-0,013	-0,666	-0,662	-0,663	0,682	0,674	0,676
OCS	O	-0,613	-0,418	-0,397	0,805	0,642	0,618	-0,192	-0,225	-0,222
	C	-0,483	-0,418	-0,389	-0,359	-0,489	-0,456	0,843	0,906	0,845
	S*	0,015	0,005	0,001	-1,589	-1,636	-1,570	1,569	1,632	1,571
CO ₂	C	1,366	1,282	1,192	-0,683	-0,639	-0,597			
	O*	0,920	0,809	0,740	-0,691	-0,562	-0,493			
	O	0,920	0,809	0,740	-0,228	-0,248	-0,247			
CS ₂	C	-1,860	-2,094	-1,975	0,930	1,049	0,989			
	S*	-1,461	-1,547	-1,476	1,531	1,642	1,575			
	S	-1,461	-1,547	-1,476	-0,070	-0,095	-0,099			

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de dipolo atômicos são dados;

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos na posição mais positiva ao longo do eixo z.

Para investigar os dados obtidos com Gaussian 03, também foram feitos testes com o programa AIMALL para esta molécula. E, assim como no caso da molécula de HF, o momento de dipolo molecular do HNC que, quando calculado via resultados do Gaussian 03, apresentou o maior desvio entre os valores obtidos diretamente do método/função de base para aqueles obtidos por QTAIM em moléculas triatômicas (0,13, 0,07 e 0,05 Debye para cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, respectivamente, contra desvios máximos de 0,03, 0,02 e 0,01 Debye, para cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ, respectivamente, quando calculado para as outras moléculas triatômicas), resulta agora em desvios desprezíveis quando as quantidades QTAIM são calculadas com AIMALL.

Novamente, as maiores disparidades de valores de momento de dipolo molecular, obtidos entre os dois programas de cálculo, se devem aos dipolos atômicos. Entretanto, mais uma vez este possível problema nos resultados QTAIM por conta do programa selecionado para obter tais quantidades, não explica as oscilações observadas no fluxo de carga e dipolo do HNC com as bases menores também obtidos com o programa AIMALL.

4.4.3 Análise de convergência dos valores de fluxo de dipolo atômico com o método de cálculo

Os dados para análise de convergência do fluxo de dipolo atômico, em função da escolha do método de cálculo, são colocados nas tabelas 18 e 19 para moléculas diatômicas e triatômicas, respectivamente.

Pelas tabelas 18 e 19, percebe-se que não há problemas de convergência, ou mesmo casos de convergência lenta, com relação ao método de cálculo para nenhum dos sistemas diatômicos e triatômicos analisados. Contudo, nota-se que a variação dos valores obtidos com os métodos HF e CCSD torna-se maior quando o fluxo é calculado pelo deslocamento de átomos que estão interagindo por ligações múltiplas, por exemplo: (1) alguns fluxos de dipolo atômico do nitrogênio e carbono no HCN e HNC durante seus deslocamentos; (2) fluxo de dipolo atômico do carbono para seu próprio deslocamento no CO₂. Nestes casos a diferença entre os fluxos obtidos com HF e CCSD é maior que 0,2 e.

Tabela 18 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) obtidos em moléculas diatômicas, por meio do estiramento da ligação, pelo formalismo de carga QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.

Molécula	A ^a	HF ^b	MP2	MP4 ^c	CCSD
HF	H*	0,035	0,045	0,045	0,045
	F	0,273	0,257	0,252	0,251
HCl	H*	0,062	0,064	0,063	0,063
	Cl	0,048	0,061	0,039	0,039
LiH	Li*	0,000	-0,001	-0,002	-0,003
	H	-0,213	-0,224	-0,229	-0,232
NaH	Na*	-0,001	-0,006	-0,008	-0,011
	H	-0,090	-0,098	-0,100	-0,102
NaCl	Na*	-0,006	-0,005	-0,006	-0,006
	Cl	0,259	0,278	0,273	0,273
LiF	Li*	0,010	0,010	0,010	0,010
	F	0,122	0,146	0,143	0,140
NaF	Na*	-0,007	-0,005	-0,006	-0,006
	F	-0,081	-0,094	-0,091	-0,089
BF	B*	0,983	0,949	0,938	0,934
	F	0,388	0,415	0,405	0,400
AlF	Al*	-1,073	-1,026	-1,021	-1,023
	F	-0,243	-0,265	-0,260	-0,258
BeO	Be*	0,052	0,109	0,108	0,094
	O	0,672	0,707	0,700	0,704
MgO	Mg*	-0,239	-0,311	-0,328	-0,387
	O	-0,378	-0,456	-0,445	-0,359
CO	C*	0,912	0,890	0,889	0,889
	O	0,599	0,519	0,531	0,539
ClF	Cl*		-0,437	-0,446	-0,448
	F		-0,065	-0,070	-0,070

^a Átomo para o qual os valores de fluxo de dipolo são dados;

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

^c Abreviação para MP4(SDQ);

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos na posição mais positiva ao longo do eixo z.

Tabela 19 - Valores de fluxo de dipolo atômico (e) em moléculas triatômicas obtidos pelo formalismo de carga QTAIM através da combinação método/cc-pVQZ, para método = HF, MP2, MP4(SDQ) e CCSD.

molecule	A ^c	Átomo 1 deslocado ^{a,b}				Átomo 2 deslocado ^{a,b}				Átomo 3 deslocado ^{a,b}			
		HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD	HF	MP2	MP4 ^d	CCSD
HCN	H	0,061	0,075	0,075	0,075	-0,082	-0,094	-0,093	-0,091	0,021	0,019	0,018	0,016
	C	-0,794	-0,691	-0,681	-0,682	1,252	1,495	1,421	1,400	-0,456	-0,804	-0,739	-0,718
	N*	-0,048	-0,041	-0,043	-0,045	0,688	1,129	1,010	0,962	-0,640	-1,088	-0,967	-0,917
HNC	H	0,054	0,050	0,053	0,052	-0,064	-0,067	-0,068	-0,067	0,010	0,017	0,015	0,015
	N	-0,337	-0,286	-0,267	-0,263	0,199	-0,177	-0,137	-0,089	0,139	0,463	0,406	0,353
	C*	0,000	-0,015	-0,012	-0,013	-0,550	-0,695	-0,673	-0,663	0,549	0,710	0,686	0,676
OCS	O	-0,211	-0,469	-0,447	-0,397	0,496	0,651	0,655	0,618	-0,285	-0,182	-0,208	-0,222
	C	-0,191	-0,510	-0,426	-0,389	-0,595	-0,373	-0,423	-0,456	0,785	0,882	0,849	0,845
	S*	-0,014	0,025	0,002	0,001	-1,454	-1,671	-1,570	-1,570	1,468	1,646	1,569	1,571
CO ₂	C	0,929	1,243	1,207	1,192	-0,466	-0,620	-0,603	-0,597				
	O*	0,656	0,664	0,733	0,740	-0,308	-0,499	-0,517	-0,493				
	O	0,656	0,664	0,733	0,740	-0,345	-0,164	-0,216	-0,247				
CS ₂	C	-1,904	-2,065	-1,977	-1,975	0,953	1,033	0,990	0,989				
	S*	-1,323	-1,616	-1,477	-1,476	1,437	1,692	1,581	1,575				
	S	-1,323	-1,616	-1,477	-1,476	-0,114	-0,076	-0,104	-0,099				

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z, ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b O “Átomo x deslocado” se refere à ordem (de cima para baixo) com que os átomos são apresentados na coluna “A”. Por exemplo, para HCN, 1 se refere o átomo de H, 2 se refere ao átomo de C e 3 se refere ao átomo de N.

^c Átomo para o qual os fluxos de dipolo atômicos são dados;

^d Abreviação para MP4(SDQ);

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos na posição mais positiva ao longo do eixo z.

4.5 Análise do efeito de substituintes

Neste estudo, um conjunto de quinze moléculas orgânicas foi selecionado. Partindo da molécula de metano, os átomos de hidrogênio foram substituídos sucessivamente por átomos de flúor e cloro de forma a se ter todas as combinações possíveis de fluoro-, cloro- e clorofluorometanos. Desta forma, foi possível fazer uma análise do comportamento de cada formalismo de cálculo de carga sobre parâmetros de carga e fluxo de carga com a alteração dos substituintes atômicos neste grupo representativo de moléculas.

Todos os cálculos mostrados nesta seção foram realizados com a combinação CCSD/cc-pVQZ.

4.5.1 Análise da resposta dos valores de carga atômica com a troca de substituintes em clorofluorometanos

Valores de carga atômica para as moléculas de clorofluorometanos foram obtidos através de diferentes formalismos utilizando a combinação CCSD/cc-pVQZ. Os dados são mostrados na tabela 20. Por sua vez, estas informações também são mostradas através da figura 7, onde o valor de carga no átomo central é analisado em função do número de átomos de flúor e cloro ligantes.

Observando a figura 7, nota-se que há uma evidente tendência nos valores da carga do átomo central, calculada com os formalismos QTAIM, NPA e Mulliken, em relação ao aumento da soma da eletronegatividade dos substituintes em cada grupo de moléculas. Contudo, para os formalismos de Mulliken e NPA, obtiveram-se cargas negativas para o átomo de carbono em todos os clorometanos. Sendo a eletronegatividade do cloro consideravelmente maior que a do hidrogênio e do carbono (segundo a escala de Mulliken: 2,95 para o cloro, 2,48 para o carbono e 2,21 para o hidrogênio), esperar-se-ia, principalmente para a molécula de tetraclorometano, que a carga do carbono central fosse positiva. Através deste argumento pode-se afirmar que, dentre os três formalismos citados, apenas QTAIM fornece valores de carga coerentes com a expectativa química para o átomo central.

Figura 7 - Carga (e) do átomo de carbono nas moléculas de CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 e CCl_4 (à esquerda) e CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4 (à direita).

Nota-se também, no formalismo de Mulliken, que o efeito da substituição dos átomos de hidrogênio é mais ameno que com as outras metodologias: variações de carga

calculadas com Mulliken de 0,261 *e* entre CH₄ e CCl₄ e 1,104 *e* entre CH₄ e CF₄, enquanto que, para NPA e QTAIM, estas diferenças assumem, respectivamente, os valores de 0,521 e 0,405 *e* entre CH₄ e CCl₄ e 1,991 e 2,702 *e* entre CH₄ e CF₄. Todos estes valores demonstram a maior capacidade do flúor em retirar carga eletrônica do átomo de carbono central que àquela associada ao cloro.

Tabela 20 - Cargas atômicas (*e*) em clorofluorometanos obtidas por diferentes formalismos de cálculo de carga através da combinação CCSD/cc-pVQZ.

Moléc.	A ^a	Mulliken	CHELPG	NPA	QTAIM ^b	Moléc.	A ^a	Mulliken	CHELPG	NPA	QTAIM ^b
CH ₄	C	-0,339	-0,378	-0,777	0,108	CH ₂ ClF	C	0,178	0,097	0,056	0,859
	H	0,085	0,095	0,194	-0,028		H	0,083	0,108	0,165	0,048
CH ₃ Cl	C	-0,226	-0,165	-0,528	0,228		Cl	-0,103	-0,137	-0,056	-0,257
	H	0,121	0,111	0,198	0,021		F	-0,241	-0,176	-0,330	-0,702
	Cl	-0,137	-0,169	-0,066	-0,296	CHClF ₂	C	0,418	0,231	0,524	
CH ₂ Cl ₂	C	-0,160	-0,133	-0,382	0,334		H	0,063	0,136	0,145	
	H	0,155	0,161	0,207	0,067	Cl	-0,071	-0,088	-0,041		
	Cl	-0,075	-0,094	-0,016	-0,236		F	-0,205	-0,140	-0,314	
CHCl ₃	C	-0,129	-0,196	-0,299	0,428	CHFCI ₂	C	0,163	-0,016	0,134	0,985
	H	0,196	0,230	0,215	0,108		H	0,123	0,191	0,182	0,095
	Cl	-0,022	-0,011	0,028	-0,180		F	-0,194	-0,090	-0,310	-0,698
CCl ₄	C	-0,078	-0,290	-0,256	0,513		Cl	-0,046	-0,042	-0,003	-0,193
	Cl	0,020	0,072	0,064	-0,130		CFCl ₃	C	0,164	-0,102	0,177
CH ₃ F	C	0,149	0,144	-0,088			F	-0,155	-0,013	-0,300	
	H	0,050	0,036	0,149			Cl	-0,003	0,038	0,041	
	F	-0,298	-0,254	-0,360		CCl ₂ F ₂	C	0,378	0,061	0,567	
CH ₂ F ₂	C	0,459	0,397	0,444	1,361		F	-0,166	-0,043	-0,298	
	H	0,026	0,038	0,120	0,027		Cl	-0,023	0,013	0,014	
	F	-0,256	-0,236	-0,342	-0,710		C	0,575	0,342	0,911	
CHF ₃	C	0,647	0,566	0,862	2,056	CClF ₃	Cl	-0,040	-0,034	-0,014	
	H	0,013	0,057	0,106	0,074		F	-0,178	-0,103	-0,299	
	F	-0,220	-0,208	-0,323	-0,712						
CF ₄	C	0,765	0,714	1,214	2,810						
	F	-0,191	-0,178	-0,303	-0,704						

^a Átomo para o qual as cargas são dadas;

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

Já, para CHELPG, observa-se que a substituição dos átomos de hidrogênio no metano por átomos de cloro gera uma inversão de tendência a partir do diclorometano, quando o valor de carga para o átomo de carbono diminui com a adição do terceiro e quarto átomos de cloro. Considerando, novamente, a maior eletronegatividade do cloro com relação ao hidrogênio e mesmo ao carbono, além da tendência comum aos outros formalismos de aumento na carga do carbono, esta inversão observada em CHELPG pode ser considerada incoerente.

Uma possível explicação para este problema surge do fato de que a substituição dos átomos de hidrogênio por átomos volumosos, como o cloro, no entorno do átomo central, pode reduzir o peso deste átomo central no ajuste do potencial eletrostático nos pontos selecionados por CHELPG, que se situam numa região mais exterior da molécula.

4.5.2 Análise da resposta de valores de fluxo de carga atômica com a troca de substituintes em clorofluorometanos

Nesta seção, fez-se uma análise dos valores de fluxo de carga no átomo central em moléculas de clorofluorometanos e, simultaneamente, em um átomo ligante durante o deslocamento do mesmo. Isto foi investigado utilizando diferentes formalismos de cálculo de carga. O deslocamento deste átomo ligante se deu ao longo do eixo de ligação com o átomo de carbono.

Contudo, devido à grande margem de erro imposta pela aproximação numérica de dois pontos nas derivadas dos valores de carga em função do deslocamento atômico no cálculo de fluxo de carga com CHELPG, para as moléculas diatômicas e triatômicas, fez-se um estudo do erro introduzido por esta aproximação, também, para as moléculas de clorofluorometanos. As maiores diferenças encontradas para estas moléculas entre resultados do deslocamento positivo e negativo, ao longo do eixo de ligação, foram de 0,016, 1,853, 0,022 e 0,037 $e.\text{\AA}^{-1}$, para os formalismos de Mulliken, CHELPG, NPA e QTAIM, respectivamente. Nota-se mais uma vez que, enquanto esta aproximação é bastante válida para Mulliken, NPA e QTAIM, como observado pelos pequenos desvios entre os valores de fluxo para as duas direções de deslocamento, o mesmo não pode ser dito para CHELPG, onde o erro introduzido pela aproximação numérica é, em alguns casos, superior ao próprio valor do fluxo calculado.

Assim, as comparações seguintes não incluem o formalismo CHELPG. Mas, para estudos e análises posteriores, dados obtidos para os CFCs com esta metodologia são dados na tabela S do apêndice.

Tabela 21 - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e hidrogênio em clorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-H.

Molécula	A ^a	Mulliken	NPA	QTAIM
		$\partial q_A / \partial z_H$	$\partial q_A / \partial z_H$	$\partial q_A / \partial z_H$
CH ₄	C	0,070	-0,066	-0,588
	H	-0,209	0,035	0,451
CH ₃ Cl	C	0,096	-0,181	-0,549
	H	-0,226	0,112	0,411
CH ₂ Cl ₂	C	0,129	-0,306	-0,492
	H	-0,259	0,200	0,364
CHCl ₃	C	0,161	-0,461	-0,432
	H	-0,291	0,311	0,314

^a Valores de fluxo para os átomos da ligação C-H obtidos pelo estiramento desta ligação.

Tabela 22 - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e hidrogênio em fluorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-H.

Molecule	A ^a	Mulliken	NPA	QTAIM ^b
		$\partial q_A / \partial z_H$	$\partial q_A / \partial z_H$	$\partial q_A / \partial z_H$
CH ₄	C	0,070	-0,066	-0,588
	H	-0,209	0,035	0,451
CH ₃ F	C	0,080	-0,085	
	H	-0,230	0,027	
CH ₂ F ₂	C	0,126	-0,096	-0,373
	H	-0,282	0,052	0,335
CHF ₃	C	0,139	-0,093	-0,256
	H	-0,259	0,114	0,303

^a Valores de fluxo para os átomos da ligação C-H obtidos pelo estiramento desta ligação.

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

Nas tabelas 21 e 22 e nas figuras 8 e 9 são mostrados os valores de fluxo de carga para os átomos de carbono e hidrogênio (o mesmo átomo de hidrogênio deslocado com

relação à geometria de equilíbrio para simular um modo vibracional), em clorometanos e fluorometanos. Este deslocamento consistiu de um estiramento de ligação C-H.

Por estas tabelas e figuras, nota-se que assim como para os valores de carga, fluxos de carga calculados via formalismo QTAIM para carbono e hidrogênio durante um estiramento da ligação entre os mesmos, apresentam relações quase lineares com o número de átomos substituintes em fluorometanos e clorometanos.

Observa-se também uma tendência de diminuição no módulo dos fluxos com a entrada de átomos de cloro e, principalmente, flúor. Segundo QTAIM, os fluxos nos átomos de carbono e hidrogênio correspondem, respectivamente, a $-0,588$ e $0,451 \text{ e.Å}^{-1}$ na molécula de metano, $-0,432$ e $0,314 \text{ e.Å}^{-1}$ na molécula de triclорometano e $-0,256$ e $0,303 \text{ e.Å}^{-1}$ na molécula de trifluorometano.

É difícil estabelecer para o caso do estiramento da ligação C-H qual seria o formalismo de carga mais adequado em função das respostas obtidas. Valores do Laplaciano da densidade eletrônica no ponto crítico da ligação C-H sugerem que o caráter covalente desta ligação aumenta conforme os átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro ou de flúor. Isto pode ser causado por conta do efeito de polarização induzido por átomos de cloro e flúor, negativamente carregados, sobre a nuvem eletrônica atribuída ao carbono, forçando um acúmulo de carga eletrônica na região da ligação C-H.

Figura 8 – Fluxo de carga (e.Å^{-1}) no átomo de hidrogênio deslocado (à esquerda) e no átomo de carbono (à direita) durante o estiramento da ligação C-H nas moléculas de CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 e CHCl_3 .

Como a carga do hidrogênio nestas moléculas é geralmente baixa (em todos os formalismos), pode-se supor que um aumento do caráter covalente irá levar a um compartilhamento mais igualitário de carga eletrônica, apontando para uma provável redução do módulo dos fluxos de carga durante a substituição. Porém, um melhor compartilhamento

de carga eletrônica também pode levar a um fluxo de carga mais relevante quando, por exemplo, consideramos a mudança de um sistema altamente iônico (fluxo nulo) para um sistema covalente polar, o que não parece ser o caso nestas ligações C-H por conta da já citada baixa carga do hidrogênio. Entretanto, estudos mais aprofundados são necessários para esclarecer definitivamente estes pontos.

Figura 9 - Fluxo de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) no átomo de hidrogênio deslocado (à esquerda) e no átomo de carbono (à direita) durante o estiramento da ligação C-H nas moléculas de CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 e CHF_3 .

Tabela 23 - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e flúor em fluorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-F.

Molecule	A ^a	Mulliken	NPA	QTAIM ^b
		$\partial q_A / \partial z_F$	$\partial q_A / \partial z_F$	$\partial q_A / \partial z_F$
CF_4	C	0,042	-0,024	-0,846
	F	-0,459	-0,208	0,668
CHF_3	C	-0,072	-0,063	-0,950
	F	-0,471	-0,237	0,586
CH_2F_2	C	-0,183	-0,121	-1,121
	F	-0,449	-0,223	0,568
CH_3F	C	-0,296	-0,187	
	F	-0,383	-0,161	

^a Valores de fluxo para os átomos da ligação C-F obtidos pelo estiramento desta ligação.

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

Contudo, um fato que corrobora a vantagem do formalismo QTAIM sobre NPA e Mulliken, na resposta do efeito de substituintes para fluxo de carga, são as diferenças de sinal

nos valores de fluxo de carga no átomo de flúor, durante o estiramento da ligação C-F, em fluorometanos, como mostrado na tabela 23 e na figura 10.

Sendo o flúor um átomo altamente eletronegativo, espera-se, da mesma forma como foi argumentado na seção 4.3.3, que, durante o estiramento da ligação deste átomo com o átomo central, o primeiro assuma valores de carga mais positivos até que, com o posterior rompimento da ligação, este tenha carga neutra, apresentando, portanto, valores positivos de fluxo de carga. O oposto é esperado para o átomo central de carbono, o qual deve receber parte da carga negativa que estava acumulada com o átomo de flúor durante o estiramento desta ligação, de forma que o fluxo de carga do primeiro seja negativo. Estas duas considerações são respeitadas apenas pelo formalismo QTAIM.

Figura 10 - Fluxo de carga ($e\cdot\text{\AA}^{-1}$) no átomo de carbono (à esquerda) e no átomo de flúor (à direita) durante alongamento da ligação C-F nas moléculas de CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 e CH_3F .

Outra inversão de sinais é observada nos valores de fluxo de carga do átomo de carbono em clorometanos, como nota-se na tabela 24 e na figura 11. Novamente, pelos mesmos argumentos apresentados para os fluorometanos, um aumento de carga negativa no carbono e uma redução simultânea de carga negativa no cloro, com o estiramento da ligação C-Cl, parece ser mais plausível.

Contudo, devido à polarizabilidade maior e eletronegatividade menor do cloro com relação ao flúor, os valores de fluxo nestes sistemas podem se comportar de outra maneira nas proximidades das geometrias de equilíbrio (como observado para o HCl). Os resultados de todos os formalismos para os fluxos do átomo de cloro deslocado são negativos em todos os clorometanos, em contraposição aos fluxos de carga positivos nos átomos de flúor deslocados como mostrados na tabela 23. Porém, QTAIM apresenta os menores valores, em módulo, para

o átomo de cloro e é o único formalismo que mostra fluxos de carga negativos para carbono no estiramento das ligações C-Cl em clorometanos.

Tabela 24 - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e cloro para clorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-Cl

Molecule	A ^a	Mulliken	NPA	QTAIM ^b
		$\partial q_A / \partial z_{Cl}$	$\partial q_A / \partial z_{Cl}$	$\partial q_A / \partial z_{Cl}$
CCl ₄	C	0,363	0,290	-0,162
	Cl	-0,606	-0,477	-0,198
CHCl ₃	C	0,362	0,373	-0,202
	Cl	-0,575	-0,496	-0,144
CH ₂ Cl ₂	C	0,351	0,426	-0,243
	Cl	-0,515	-0,481	-0,081
CH ₃ Cl	C	0,336	0,466	-0,275
	Cl	-0,427	-0,430	-0,009

^a Valores de fluxo para os átomos da ligação C-Cl obtidos pelo estiramento desta ligação;

^b Espaços não preenchidos referem-se a cálculos em que os parâmetros QTAIM para determinação de carga e propriedades relacionadas como dipolo atômico não puderam ser obtidas através do algoritmo implementado no pacote Gaussian03.

Figura 11 - Fluxo de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) no átomo de carbono (à esquerda) e no átomo de cloro (à direita) durante alongamento da ligação C-Cl nas moléculas de CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃Cl.

Pelos diversos argumentos apresentados pode-se afirmar que, dentre os formalismos analisados, QTAIM parece ser mais coerente com as propriedades esperadas quando há troca de substituintes em clorofluorometanos, de forma que este formalismo já foi utilizado em estudos do modelo CCFDF sobre estes mesmos sistemas [61]. Contudo, devido às dificuldades na determinação dos domínios atômicos em clorofluorometanos, alguns valores

de carga e, conseqüentemente, fluxo de carga não foram passíveis de serem obtidos por este formalismo. Valores de fluxo de carga para estes sistemas obtidos com os formalismos de Mulliken, NPA e QTAIM são dados com maiores detalhes nas tabelas T e U do apêndice.

5 CONCLUSÕES

Pelos dados obtidos neste trabalho, notou-se que a já conhecida dependência das cargas de Mulliken com a escolha do conjunto de funções de base, e seus eventuais problemas de convergência, são estendidos para a propriedade de fluxo de carga. Os valores de fluxo de carga deste modelo também não estão de acordo com outros dados conhecidos dos sistemas estudados e expectativas baseadas em argumentos físicos bem estabelecidos.

O formalismo CHELPG também mostrou certas inconsistências para alguns sistemas, como o valor negativo de carga para o átomo de boro na molécula de BF (o átomo de boro está ligado ao átomo mais eletronegativo da tabela periódica) e oscilações nas cargas do átomo de carbono em relação ao número de átomos de cloro em moléculas de clorometanos, onde uma tendência simples era esperada. Finalmente, para a propriedade de fluxo de carga, este formalismo não se adequou à aproximação finita da derivada dos valores de carga com relação ao deslocamento atômico em sua versão de dois pontos.

Por sua vez, o formalismo NPA apresentou boa convergência e pouca dependência com o método de cálculo e com a escolha do conjunto de funções de base. Entretanto, alguns resultados obtidos estão em desacordo com propriedades químicas estabelecidas, como baixos valores de fluxo de carga para átomos envolvidos em ligações de alto caráter iônico, a exemplo da molécula de BF (valores de fluxo da ordem de $0,4 e.\text{\AA}^{-1}$ em nível CCSD/cc-pVQZ), e, ainda, valores de fluxo negativos para os átomos de flúor, em fluorometanos e no HF, e para o oxigênio no CO. Valores positivos para tais átomos seriam esperados considerando que, se a dissociação molecular dá origem a fragmentos neutros, logo, em um estiramento da ligação, o átomo mais eletronegativo deve perder carga eletrônica.

Os valores obtidos de carga e fluxo de carga com QTAIM também se mostraram bem comportados quanto à convergência e não dependência com o método de cálculo e função de base para quase todos os sistemas. As únicas exceções foram encontradas no estudo de convergência de fluxos de carga durante incrementos do conjunto de funções de base nas moléculas de HF e HNC. Contudo, quando análises adicionais foram realizadas com uma base maior, uma versão modificada da função cc-pV5Z, verificou-se que a convergência é ainda obtida para tais casos. Então, este parece ser um problema associado com bases menores quando aplicadas em moléculas contendo uma ligação entre hidrogênio e um átomo altamente eletronegativo.

Dados obtidos com QTAIM também indicaram fluxos de carga mais localizados durante o deslocamento de um átomo terminal em todos os sistemas triatômicos estudados.

Embora NPA e Mulliken concordem com esta visão para HCN e HNC, tais formalismos divergem de QTAIM nas moléculas de OCS, CO₂ e CS₂. Como o estiramento de uma ligação em sistemas triatômicos deve ter pouco efeito sobre as propriedades da outra ligação, fluxos de carga mais localizados, como em QTAIM, são os mais condizentes. Outra característica observada com o formalismo QTAIM, em relação aos fluxos de carga, é uma maior sensibilidade destes valores com a troca de substituintes em clorofluorometanos.

Nas análises do fluxo de dipolo, novamente, apenas dados para as moléculas de HF (átomo de flúor) e HNC (átomo de nitrogênio) não apresentaram convergência satisfatória com o aumento do tamanho do conjunto de funções. Entretanto, mais uma vez, a convergência é observada com conjuntos de funções de base maiores.

Nesta dissertação também se comprovou a importância do uso de um método de cálculo com tratamento mais preciso da correlação eletrônica para descrição de cargas atômicas, fluxos de carga e fluxos de dipolo em sistemas orgânicos contendo ligações múltiplas e em óxidos de metais alcalino terrosos.

REFERÊNCIAS

- [1] LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000. 739p.
- [2] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Macmillian, 1982. 480 p.
- [3] GUERRA, C. F.; HANDGRAAF, J.W.; BAERENDS, E. J.; BICKELHAUPT, F. M. Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 189-210, 2004.
- [4] MULLIKEN, R.S. Eletronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. **Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833-1840, 1955.
- [5] MULLIKEN, R.S. Criteria for construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and significance of LCAO-MO population analysis. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, n. 12, p. 3428-3439, 1962.
- [6] REED, A. E.; WEINSTOCK R. B.; WEINHOLD, E F. Natural population analysis, **Journal of Chemical Physics**, vol. 83, n. 2, p. 735-746, 1985.
- [7] GLENDENING, D. BADENHOOP, J.K.; REED, A.E.; CARPENTER, J.E.; BOHMANN, J.A.; MORALES, C.M.; WEINHOLD, F. NBO 5.G. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.
- [8] CHIRLIAN L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: a detailed study. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 8, n. 6, p. 894-905, 1987.
- [9] BRENEMAN, C.M.; WIBERG, KB. Determing atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials - The Need for high sampling density in formamide conformational-analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 361-373, 1990.
- [10] SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 5, n. 2, p. 129-145, 1984.
- [11] BESLER, B. H.; MERZ, K. M.; KOLLMAN, P. A.; Atomic charges derived from semiempirical methods. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 11, n. 4, p. 431-439, 1990.
- [12] BAYLY, C. I.; CIEPLAK, P.; CORNELL, W. D.; KOLLMAN, P. A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 97, n. 40, p. 10269-10280, 1993.
- [13] BADER, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of chemical research**, v. 18, n. 1, p. 9-15, 1985.

- [14] BADER, R. F. W. **Atoms in molecules**: a quantum theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 458 p.
- [15] HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge-densities. **Theoretica Chimica Acta**, vol. 44, n. 2, p. 129-138, 1977.
- [16] BICKELHAUPT, F. M.; VAN EIKEMAN HOMMES, N. J. R.; GUERRA, C. F.; BAERENDS, E. J. The carbon-lithium electron pair bond in (CH₃Li)_n (n=1,2,4). **Organometallics**, vol. 15, n. 13, p. 2923-2931, 1996.
- [17] CIOŚŁOWSKI, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 22, p. 8333-8336, 1989.
- [18] WIBERG, K. B.; RABLEN, P. R. Comparison of atomic charges derived via different procedures. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 14, n. 12, p. 1504-1518, 1993.
- [19] COURCOT, B.; BRIDGEMAN, A. J. Which atomic charges are best adapted to describe polyoxometalates?. **Journal of Quantum Chemistry**, vol. 110, n. 12, p. 2155-2161, 2010.
- [20] MARTIN, F.; ZIPSE, H. Charge distribution in the water molecule - a comparison of methods. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 26, n. 1, p. 97-105, 2004.
- [21] MATTA, C. F. How dependent are molecular and atomic properties on the electronic structure method? comparison of Hartree-Fock, DFT, and MP2 on a biologically relevant set of molecules. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 31, n. 6, p. 1297-1311, 2010.
- [22] MASLEN, E. N.; SPACKMAN, M. A. Atomic charges and electron density partitioning. **Australian Journal of Physics**, vol. 38, n. 3, p. 273-287, 1985.
- [23] JABLONSKI, M.; PALUSIAK, M. Basis set and method dependence in quantum theory of atoms in molecules calculations for covalent bonds. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 114, n. 47, p. 12498-12505, 2010.
- [24] BADER R. F. W.; MATTA, C. F. Atomic charges are measurable quantum expectation values: a rebuttal of criticisms of QTAIM charges. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 108, n. 40, p. 8385-8394, 2004.
- [25] TOGNETTI, V.; JOUBERT, L. On the influence of density functional approximations on some local Bader's atoms-in-molecules properties. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 115, n. 21, p. 5505-5515, 2011.
- [26] ABRAHAM, R. J.; HUDSON, B. Charge calculations in molecular mechanics - III: amino acids and peptides. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 6, n. 3p. 173-181, 1985.
- [27] HORSLEY, W. J.; STERNLICHT, H. Carbon-13 magnetic resonance studies of amino acids and peptides. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 90, n. 14, p. 3738-3748, 1968.

- [28] MULLAY, J. A simple method for calculating atomic charges in charged molecular systems of biochemical interest. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 12, n. 3, p. 369-375, 1991.
- [29] KATRITZKY, A. R.; AKHMEDOV, N. G.; DOSKOCZ, J.; MOHAPATRA, P. P.; HALL C. D.; GÜVEN, A. NMR spectra, GIAO and charge density calculations of five-membered aromatic heterocycles. **Magnetic Resonance in Chemistry**, vol. 45, n. 7, p. 532-543, 2007.
- [30] BARANOVIĆ, G.; BILIŠKOV, N.; VOJTA, D. Characterization of intramolecular hydrogen bonds by atomic charges and charge fluxes. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 116, n. 32, p. 8397-8406, 2012.
- [31] HAIDUKE, R. L. A.; DE OLIVEIRA, A. E.; BRUNS, R. E. Atomic mean dipole moment derivative and anisotropic contributions to molecular infrared intensity sums. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 108, n. 32, p. 6788-6796, 2004.
- [32] HAIDUKE, R. L. A.; BRUNS, R. E. An atomic charge-charge flux-dipole flux atom-in-molecule decomposition for molecular dipole-moment derivatives and infrared fundamental intensities. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 109, pp. 2680-2688, 2005.
- [33] BADER, R. F. W.; LAROUCHE, A.; GATTI, C.; CARROL M. T.; MACDOUGALL, P. J. Properties of atoms in molecules: dipole moments and transferability of properties. **Journal of Chemical Physics**, vol. 87, n. 2, p. 1142-1152, 1987.
- [34] FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; MONTGOMERY J.A.; VREVEN, T.; KUDIN, K.N.; BURANT, J.C.; MILLAM J.M.; IVENGAR, S.S.; TOMASI, J.; BARONE, V. MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G.A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K. FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOW, J.E.; HRATCHIAN, H.P.; CROSS, J.B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R.E.; YAZYEY, O.; AUSTIN, A.J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J.W.; AYALA, P.Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G.A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J.J.; ZAKRZEWSKI, V.G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A.D.; STRAIN, M.C.; FARKAS, O.; MALICK, D.K.; RABUCK, A.D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J.B.; ORTIZ, J.V.; CUI, Q.; BABOUL, A.G.; CLIFFORD, S.; CIOŚLOWSKI, J.; STEFANOV, B.B.; LUI, G. LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R.L.; FOX, D.J.; KEITH, T.; LAHAM, A.L.; PENG, C.Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P.M.W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M.W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J.A.; GAUSSIAN 03; REVISION D.02 GAUSSIAN: WALLINGFORD CT 2004.
- [35] TRSIC M.; PINTO, M. F. S. **Química Quântica**: fundamentos e aplicações. Barueri: Manole, 2009. 172p.
- [36] SLATER, J. C. Note on Hartree's method. **Physical Review**, vol. 35, n. 2, p. 210-211, 1930.

- [37] ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory, **Reviews of Modern Physics**, vol. 23, n. 2, p. 69-89, 1951.
- [38] LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. **Quantum Chemistry**. Oxford: Academic Press, 2006. 728 p.
- [39] BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and couple cluster theory for electron correlation in molecules. **Annual Review of Physical Chemistry**, vol. 32, n. 1, p. 359-401, 1981.
- [40] DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **Journal of Chemical Physics**, vol. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- [41] KENDALL, R. A.; DUNNING, T. H.; HARRISON, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. **Journal of Chemical Physics**, vol. 92, n. 9, p. 6796-6897, 1992.
- [42] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations: III - the atoms aluminum through argon. **Journal of Chemical Physics**, vol. 98, n. 2, p. 1358-1372, 1993.
- [43] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations: IV - calculation of static electrical response properties. **Journal of Chemical Physics**, vol. 100, n. 4, p. 2975-2989, 1994.
- [44] WILSON, A. K.; VAN MOURIK, T.; DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations: VI - sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. **Journal of Molecular Structure**, vol. 388, n. 1, p. 339-349, 1996.
- [45] WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations: V - core-valence basis sets for boron through neon. **Journal of Chemical Physics**, vol. 103, n. 11, p. 4572-4586, 1995.
- [46] THE OFICIAL GAUSSIAN WEBSITE. **Gaussian 09 user's reference**. Disponível em <http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/m_basis_sets.htm>. Acesso em 17 Outubro 2012.
- [47] GUADAGNINI, P. H.; BRUNS, R. E. Cargas atômicas em moléculas. **Química Nova**, vol. 19, n 2, p. 148-155, 1996.
- [48] COLLINS, J. B.; STRETWIESER JR, A. Integrated spacial electron populations in molecules: application to simple molecules. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 1, n. 1, p. 81-87, 1980.
- [49] LÖWDIN, P. O. Quantum theory of many-particle systems: 1 - physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. **Physical Review**, vol. 97, n. 6, p. 1474-1489, 1955.

- [50] REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, vol. 88, n. 6, p. 899-926, 1988.
- [51] McMaster University. **Atoms and Molecules**. Department of Chemistry. Disponível em <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_0.html>. Acesso em 11 outubro 2012.
- [52] HAYNES, W.E. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**; Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2011.
- [53] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Chemistry Webbook**; U. S. Secretary of Commerce: the standard reference data act. Disponível em <<http://www.nist.gov/index.html>>.
- [54] HUHEEY, J. E. Electronegativities of the elements. In: **Inorganic chemistry**: principles of structure and reactivity. New York: Harper & Row Publishers, 1983, 3^a Ed, p. 146-148.
- [55] MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química**: Um Curso Universitário. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2002. 660 p.
- [56] GOMES, T. C. F.; DA SILVA, J. V.; VIDAL, L. N.; VAZQUEZ, P. A. M.; BRUNS, R. E. ChelpG and QTAIM atomic charge and dipole models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. **Theoretical Chemistry Accounts**, vol. 121, n. 3-4, p. 173-179, 2008.
- [57] HERNÁNDEZ-TRUJILLO, J.; BADER, R. F. W. Properties of atoms in molecules: atoms forming molecules. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 104, n. 8. p. 1779-1794, 2000.
- [58] HUZINAGA, S.; MIYOSHI E.; SEKIYA, M. Electric dipole polarity of diatomic molecules. **Journal of Computational Chemistry**, vol. 14, n. 12, p. 1440-1445, 1993.
- [59] TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. Atomic charge and atomic dipole fluxes during stretching displacements in small molecules. **Journal of Computational and Theoretical Chemistry**, vol. 1005, p. 58-67, 2013.
- [60] KEITH, T. A. AIMAll (Version 12.09.23), Overland Park KS, 2012.
- [61] DA SILVA JR, J. V.; HAIDUKE, R. L. A.; BRUNS, R. E. QTAIM charge - charge flux - dipole flux models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 110, n. 14, p. 4839-4845, 2006.

APÊNDICE

Tabela A - Dados teóricos de geometria para clorofluorometanos obtidos por cálculo de otimização via combinação CCSD/cc-pVQZ.

Molécula			Comprimento de ligação (Å) e ângulo de ligação (°)											
CH ₄	C-H	1,0864					∠HCH	109,4712						
CH ₃ F	C-H	1,0872	C-F	1,3770			∠HCF	108,9495	∠HCH	109,9879				
CH ₂ F ₂	C-H	1,0867	C-F	1,3489			∠HCF	108,8019	∠HCH	113,0723	∠FCF	108,4654		
CHF ₃	C-H	1,0849	C-F	1,3267			∠HCF	110,4304			∠FCF	108,4953		
CH ₃ Cl	C-H	1,0833	C-Cl	1,7802			∠HCCl	108,4714	∠HCH	110,4522				
CH ₂ Cl ₂	C-H	1,0809	C-Cl	1,7666			∠HCCl	108,2237	∠HCH	111,5658	∠ClCCl	112,4229		
CH ₂ ClF	C-H	1,0836	C-Cl	1,7670	C-F	1,3543	∠HCCl	107,9144	∠HCH	112,3009	∠ClCF	110,2222	∠HCF	109,2343
CHClF ₂	C-H	1,0837	C-Cl	1,7598	C-F	1,3318	∠HCCl	109,2784	∠FCF	108,1660	∠ClCF	109,7020	∠HCF	109,9888
CHFCl ₂	C-H	1,0817	C-Cl	1,7592	C-F	1,3397	∠HCCl	108,5133	∠ClCCl	111,4937	∠ClCF	109,3431	∠HCF	109,6086
CHCl ₃	C-H	1,0796	C-Cl	1,7615			∠HCCl	107,8885			∠ClCCl	111,0065		
CFCl ₃	C-Cl	1,7600	C-F	1,3312			∠ClCCl	110,4441			∠ClCF	108,4799		
CClF ₃	C-F	1,3174	C-Cl	1,7516			∠FCF	108,6574			∠ClCF	110,2733		
CF ₄	C-F	1,3122					∠FCF	109,4712						
CCl ₄	C-Cl	1,7645					∠ClCCl	109,4712						

Tabela B - Dados experimentais de geometria para clorofluorometanos.

Molécula		Comprimento de ligação (Å) e ângulo de ligação (°) ^a									
CH ₄	C-H	1,087				∠HCH	109,5				
CH ₃ F	C-H	1,095	C-F	1,382				∠HCH	110,45		
CH ₂ F ₂	C-H	1,093	C-F	1,357				∠HCH	113,7	∠FCF	108,3
CHF ₃	C-H	1,098	C-F	1,332	∠HCF	110,1				∠FCF	108,8
CH ₃ Cl	C-H	1,090	C-Cl	1,785				∠HCH	110,8		
CH ₂ Cl ₂	C-H	1,087	C-Cl	1,765				∠HCH	111,5	∠ClCCl	112,0
CHCl ₃	C-H	1,100	C-Cl	1,758	∠HCCl	107,2				∠ClCCl	111,3
CFCl ₃	C-Cl	1,754	C-F	1,362	∠ClCCl	111,0					
CClF ₃	C-F	1,325	C-Cl	1,752	∠FCF	108,6					
CF ₄	C-F	1,323			∠FCF	109,5					
CCl ₄	C-Cl	1,767			∠ClCCl	109,5					

^a FONTE: Handbook of Chemistry and Physics, 93rd edition, 2012-2013. Disponível em < <http://www.hbcpnetbase.com/>>. [52]

Tabela C - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para CO_2 e CS_2 .

Modo	CO_2		CS_2	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
Est. Sim.	1396	1333	689	658
Bend.	695	667	414	397
Est. Antis.	2437	2349	1571	1535

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela D - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para HCN, HNC e OCS.

Modo	HCN		HNC		OCS	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
Est. a-b	3464	3311	3859	3653	2148	2062
Bend.	749	712	489	---	542	520
Est. b-c	2188	2097	2118	2032	884	859

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela E - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para CH_4 , CF_4 e CCl_4 .

Modo	CH_4		CF_4		CCl_4	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
1	3054	2917	448	435	224	217
2	1581	1534	448	---	224	---
3	1581	---	649	632	324	314
4	3172	3019	649	---	324	---
5	3172	---	649	---	324	---
6	3172	---	941	909	478	459
7	1358	1306	1341	1281	837	776
8	1358	---	1341	---	837	776
9	1358	---	1341	---	837	---

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela F - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para CH_3F e CH_3Cl .

Modo	CH_3F		CH_3Cl	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
1	3071	2964	3102,99	2967,78
2	1514	1464	1405	1355
3	1104,2	1048,6	761,7	732,1
4	3159,6	3005,8	3204,9	3042,8
5	3159,6	---	3204,9	---
6	1523,6	1466,5	1508,2	1452,1
7	1523	---	1508,2	---
8	1223,1	1182,4	1048,0	1017,3
9	1223	---	1048,0	---

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela G - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para CH_2F_2 , CH_2Cl_2 e CH_2ClF .

Modo	CH_2F_2		CH_2Cl_2		CH_2ClF	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
1	3106	2948	3154	2999	3131	
2	1570	1508	1493	1467	1535	
3	1158	1111	741	717	792	
4	545	529	299	282	395	
5	1308	1262	1201	1153	1288	
6	3178	3014	3231	3040	3206	
7	1216	1178	921	898	1129	
8	1495	1435	1314	1268	1407	
9	1153	1090	802	758	1032	

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela H - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para CHF_3 e CHCl_3 .

Modo	CHF_3		CHCl_3	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
1	523	507	523	507
2	523	---	523	---
3	721	700	721	700
4	1181	1117	1181	1117
5	1219	1152	1219	1152
6	1219	---	1219	---
7	1440	1372	1440	1372
8	1440	---	1440	---
9	3187	3036	3187	3036

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela I - Valores teóricos de frequências vibracionais (cm^{-1}) para CHClF_2 e CHFCl_2 .

Modo	CHClF_2	CHFCl_2
	CCSD/cc-pVQZ	CCSD/cc-pVQZ
1	375	284
2	425	378
3	615	471
4	840	764
5	1162	851
6	1194	1146
7	1367	1291
8	1413	1372
9	3184	3193

Tabela J - Valores de frequências vibracionais (cm^{-1}) teóricos e experimentais para CClF_3 e CFCl_3 .

Modo	CClF_3		CFCl_3	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
1	357	350	250	241
2	357	---	250	---
3	490	476	360	350
4	577	563	411	394
5	577	---	411	---
6	810	781	554	535
7	1157	1105	891	847
8	1281	1212	891	---
9	1281	---	1153	1085

^aFONTE: National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce. The Standard Reference Data Act. Disponível em <<http://www.nist.gov>>. [53]

Tabela K - Fluxo de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) para o átomo A calculado com a combinação CCSD/cc-pVQZ para diferentes valores de deslocamentos atômicos (0,005; 0,010 e 0,015 $\text{\AA}$).

Molécula	A ^a	Mulliken			CHELPG			NPA			QTAIM		
		0,005	0,010	0,015	0,005	0,010	0,015	0,005	0,010	0,015	0,005	0,010	0,015
HF	H	0,513	0,513	0,513	-0,093	-0,093	-0,093	0,178	0,178	0,178	-0,748	-0,746	-0,741
LiH	Li	-0,069	-0,069	-0,069	-0,203	-0,054	-0,058	-0,102	-0,102	-0,102	-0,004	-0,004	-0,004
LiF	Li	0,088	0,088	0,088	0,028	0,043	0,038	0,007	0,007	0,007	0,081	0,081	0,081
BF	B	0,826	0,827	0,827	0,912	0,921	0,935	0,409	0,409	0,409	0,043	0,047	-0,075
MgO	Mg	-0,088	-0,088	-0,088	-0,573	-0,582	-0,591	-0,893	-0,893	-0,893	-0,667	-0,677	-0,676
CO	C	0,986	0,986	0,986	0,675	0,657	0,661	0,328	0,329	0,328	-0,989	-0,983	-0,995

^a Átomo para o qual os fluxos de carga são dados.

Tabela L - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) para o átomo A obtidos através do formalismo CHELPG com a combinação CCSD/cc-pVxZ, x = D, T, Q com o estiramento da ligação.

Molécula	A ^a	CHELPG		
		D	T	Q
HF	H	-0,105	-0,104	-0,093
HCl	H	-0,072	-0,032	-0,014
LiH	Li	-0,078	-0,056	-0,054
NaH	Na	-0,079	-0,053	-0,048
NaCl	Na	-0,007	0,013	0,018
LiF	Li	-0,047	0,022	0,043
NaF	Na	-0,023	0,070	0,126
LiCl	Li	0,057	0,088	0,086
BF	B	0,922	0,916	0,921
AlF	Al	0,369	0,481	0,500
BeO	Be	-0,531	-0,494	-0,469
MgO	Mg	-0,309	-0,481	-0,582
CO	C	0,641	0,648	0,657
ClF	Cl	0,181	0,273	0,296

^a Átomo para o qual os fluxos de carga são dados.

Tabela M - Fluxos de carga ($e \cdot \text{\AA}^{-1}$) para o átomo A obtidos através do formalismo CHELPG com a combinação CCSD/cc-pVxZ, x = D, T, Q com o estiramento da ligação.

molecule	A ^b	Átomo 1 deslocado ^a			Átomo 2 deslocado ^a			Átomo 3 deslocado ^a		
		D	T	Q	D	T	Q	D	T	Q
HCN	H	-0,150	-0,139	-0,140	-0,058	-0,106	-0,113	0,209	0,246	0,255
	C	0,251	0,243	0,240	0,456	0,550	0,567	-0,709	-0,796	-0,810
	N*	-0,101	-0,104	-0,100	-0,399	-0,444	-0,454	0,500	0,549	0,555
HNC	H	-0,337	-0,323	-0,332	0,031	0,004	0,009	0,255	0,248	0,247
	N	0,479	0,464	0,484	0,898	0,955	0,961	-1,287	-1,295	-1,309
	C*	-0,142	-0,142	-0,151	-0,929	-0,959	-0,970	1,031	1,047	1,062
OCS	O	0,330	0,317	0,330	-0,745	-0,749	-0,745	0,297	0,311	0,310
	C	0,286	0,324	0,315	-0,300	-0,380	-0,398	0,223	0,270	0,300
	S*	-0,616	-0,641	-0,645	1,045	1,129	1,160	-0,520	-0,581	-0,610
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	-0,613	-0,698	-0,709			
	O*	0,777	0,811	0,827	-0,082	-0,056	-0,059			
	O	-0,777	-0,811	-0,827	0,695	0,755	0,768			
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	-0,803	-0,781	-0,781			
	S*	0,972	1,025	1,051	-0,084	-0,122	-0,135			
	S	-0,972	-1,025	-1,051	0,887	0,903	0,915			

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b Átomos para os quais os fluxos são dados;

* Os átomos marcados com asterisco são aqueles dispostos na posição mais positiva ao longo do eixo z.

Tabela N - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) para o átomo A obtidos através do formalismo CHELPG e combinação de diferentes métodos com a função de base cc-pVQZ .

Molécula	A ^a	CHELPG ^a			
		HF	MP2	MP4	CCSD
HF	H	-0,039	-0,077	-0,094	-0,093
HCl	H	0,000	0,010	-0,014	-0,014
LiH	Li	-0,035	-0,043	-0,049	-0,054
NaH	Na	-0,021	-0,030	-0,038	-0,048
NaCl	Na	0,023	0,016	0,018	0,018
LiF	Li	0,054	0,038	0,038	0,043
NaF	Na	-0,005	0,105	0,119	0,126
LiCl	Li	0,091	0,083	0,086	0,086
BF	B	0,947	0,892	0,900	0,921
AlF	Al	0,551	0,479	0,488	0,500
BeO	Be	-0,219	-0,720	-0,784	-0,469
MgO	Mg	-1,213	1,375	0,157	-0,582
CO	C	0,861	0,489	0,601	0,657
ClF	Cl	0,378	0,303	0,302	0,296

^a Os valores de fluxo de carga foram obtidos com o deslocamento dos átomos de forma a aumentar o comprimento de ligação;

^b Átomos para os quais os fluxos são calculados.

Tabela O - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) para o átomo A em moléculas triatômicas obtidos através do formalismo CHELPG e combinação de diferentes métodos com a função de base cc-pVQZ.

Molécula	A ^b	Átomo 1 deslocado ^a				Átomo 2 deslocado ^a				Átomo 3 deslocado ^a			
		HF	MP2	MP4	CCSD	HF	MP2	MP4	CCSD	HF	MP2	MP4	CCSD
HCN	H	-0,130	-0,168	-0,141	-0,140	-0,206	-0,026	-0,101	-0,113	0,338	0,195	0,244	0,255
	C	0,219	0,279	0,240	0,240	0,607	0,492	0,546	0,567	-0,830	-0,772	-0,789	-0,810
	N	-0,088	-0,111	-0,099	-0,100	-0,401	-0,466	-0,445	-0,454	0,492	0,577	0,545	0,555
HNC	H	-0,364	-0,361	-0,338	-0,332	0,003	0,066	0,029	0,009	0,290	0,212	0,232	0,247
	N	0,496	0,522	0,488	0,484	1,170	0,751	0,912	0,961	-1,540	-1,127	-1,264	-1,309
	C	-0,132	-0,161	-0,150	-0,151	-1,173	-0,817	-0,941	-0,970	1,250	0,915	1,032	1,062
OCS	O	0,496	0,182	0,277	0,330	-0,922	-0,629	-0,696	-0,745	0,289	0,331	0,298	0,310
	C	0,185	0,426	0,327	0,315	-0,420	-0,390	-0,414	-0,398	0,478	0,170	0,302	0,300
	S	-0,681	-0,608	-0,603	-0,645	1,342	1,019	1,110	1,160	-0,767	-0,501	-0,601	-0,610
CO ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,559	-0,837	-0,732	-0,709				
	O	0,983	0,719	0,771	0,827	-0,220	0,060	-0,020	-0,059				
	O	-0,983	-0,719	-0,771	-0,827	0,780	0,778	0,751	0,768				
CS ₂	C	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,766	-0,839	-0,761	-0,781				
	S	1,271	0,826	1,008	1,051	-0,249	0,007	-0,123	-0,135				
	S	-1,271	-0,826	-1,008	-1,051	1,015	0,832	0,884	0,915				

^a Os valores de fluxo foram obtidos sempre com o deslocamento dos respectivos átomos para uma direção positiva do eixo z ao longo do qual as moléculas foram dispostas;

^b Átomos para os quais os fluxos são calculados.

Tabela P - Valores teóricos (QTAIM e CCSD/cc-pVQZ) e experimentais do momento de dipolo molecular para moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

Moléc.	CCSD/cc-pVQZ		QTAIM		Experimental
	Dipolo (D) ^a	$\Sigma(q_a z_a)$ (D) ^b	$\Sigma m_{a,z}$ (D) ^c	Dipolo (D) ^a	Dipolo (D) ^d
HF	-1,821	-3,317	1,424	-1,894	1,826
HCl	-1,150	-1,648	0,486	-1,161	1,109
LiH*	5,876	7,010	-1,127	5,883	5,884
NaH*	6,764	7,310	-0,542	6,768	
NaCl	-9,333	-10,616	1,286	-9,331	9,001
LiF	-6,335	-7,051	0,717	-6,334	6,327
NaF*	8,390	8,843	-0,455	8,388	8,156
LiCl	-7,191				7,129
BF	0,820	-5,586	6,410	0,823	0,500
AlF*	1,433	7,581	-6,151	1,430	1,530
BeO	-6,497	-10,325	3,832	-6,493	
MgO*	6,254	9,831	-3,580	6,251	6,200
CO	0,079	-6,773	6,859	0,087	0,110
ClF*	0,937	3,417	-2,485	0,931	0,888
HCN	-3,038	-7,804	4,758	-3,046	2,985
HNC	-3,091	3,195	-6,334	-3,139	3,050
OCS	0,550	10,594	-10,058	0,536	0,715

^a Todas as moléculas foram dispostas ao longo do eixo z, sendo as diatômicas MX dispostas com o átomo M na direção negativa de z, exceto para aquelas marcadas com *. Para as triatômicas, os átomos de hidrogênio (em HCN e HNC) e oxigênio (em OCS) foram dispostos na direção negativa de z;

^b Contribuição de carga;

^c Contribuição de dipolo atômico;

^d FONTE: Handbook of Chemistry and Physics, 93nd edition, 2012-2013. Disponível em < <http://www.hbcpnetbase.com/> >.

[52]

Tabela Q - Valores teóricos (QTAIM e CCSD/cc-pVTZ) e experimentais do momento de dipolo molecular para moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

Moléc.	CCSD/cc-pVTZ		QTAIM		Experimental
	Dipolo (D) ^a	$\Sigma(q_a z_a)$ (D) ^b	$\Sigma m_{a,z}$ (D) ^c	Dipolo (D) ^a	Dipolo (D) ^d
HF	-1,819	-3,246	1,312	-1,934	1,826
HCl	-1,182	-1,652	0,446	-1,205	1,109
LiH*	5,850	6,998	-1,135	5,862	5,884
NaH*	6,693	7,290	-0,590	6,700	
NaCl	-9,221	-10,615	1,393	-9,222	9,001
LiF	-6,285	-7,056	0,771	-6,284	6,327
NaF*	8,332	8,853	-0,522	8,331	8,156
LiCl	-7,101				7,129
BF	0,867	-5,524	6,391	0,866	0,500
AlF*	1,358	7,533	-6,180	1,352	1,530
BeO	-6,270	-10,187	3,915	-6,271	
MgO*	5,692	9,526	-3,837	5,689	6,200
CO	0,119	-6,652	6,773	0,121	0,110
ClF*	0,991	3,343	-2,357	0,986	0,888
HCN	-2,989	-7,578	4,573	-3,005	2,985
HNC	-3,100	3,104	-6,278	-3,174	3,050
OCS	0,463	10,387	-9,937	0,450	0,715

^a Todas as moléculas foram dispostas ao longo do eixo z, sendo as diatômicas MX dispostas com o átomo M na direção negativa de z, exceto para aquelas marcadas com *. Para as triatômicas, os átomos de hidrogênio (em HCN e HNC) e oxigênio (em OCS) foram dispostos na direção negativa de z;

^b Contribuição de carga;

^c Contribuição de dipolo atômico;

^d FONTE: Handbook of Chemistry and Physics, 93nd edition, 2012-2013. Disponível em < <http://www.hbcpnetbase.com/> > [52].

Tabela R - Valores teóricos (QTAIM e CCSD/cc-pVDZ) e experimentais do momento de dipolo molecular para moléculas diatômicas e triatômicas lineares.

Molec.	CCSD/cc-pVDZ		QTAIM		Experimental
	Dipolo (D) ^a	$\Sigma(q_a z_a)$ (D) ^b	$\Sigma m_{a,z}$ (D) ^c	Dipolo (D) ^a	Dipolo(D) ^d
HF	-1,826	-3,166	1,122	-2,044	1,826
HCl	-1,323	-1,358	0,003	-1,356	1,109
LiH*	5,739				5,884
NaH*	6,484	7,059	-0,558	6,501	
NaCl	-9,171	-10,487	1,316	-9,171	9,001
LiF	-6,229				6,327
NaF*	8,120	8,806	-0,689	8,117	8,156
LiCl	-7,067				7,129
BF	0,949	-5,360	6,310	0,950	0,500
AlF*	1,366	7,325	-5,956	1,369	1,530
BeO	-5,784	-10,222	4,439	-5,784	
MgO*	4,617	8,620	-4,003	4,617	6,200
CO	0,185	-6,626	6,811	0,185	0,110
ClF*	1,119	2,955	-1,836	1,119	0,888
HCN	-2,818	-7,932	5,082	-2,850	2,985
HNC	-3,100	3,186	-6,414	-3,229	3,050
OCS	0,297	10,474	-10,177	0,297	0,715

^a Todas as moléculas foram dispostas ao longo do eixo z, sendo as diatômicas MX dispostas com o átomo M na direção negativa de z, exceto para aquelas marcadas com *. Para as triatômicas, os átomos de hidrogênio (em HCN e HNC) e oxigênio (em OCS) foram dispostos na direção negativa de z;

^b Contribuição de carga;

^c Contribuição de dipolo atômico;

^d FONTE: Handbook of Chemistry and Physics, 93nd edition, 2012-2013. Disponível em < <http://www.hbcpnetbase.com/>>.

[52]

Tabela S - Fluxos de carga ($e\cdot\text{\AA}^{-1}$) nos átomos constituintes de clorofluorometanos obtidos através do formalismo CHELPG pela combinação CCSD/cc-pVQZ.

Molécula	A ^a	$\partial q_A/\partial z_H$	$\partial q_A/\partial z_{Cl}$	$\partial q_A/\partial z_F$
CH ₄	C	-0,186		
	H	-0,109		
CH ₃ Cl	C	-0,053	-0,543	
	H	-0,121	-0,067	
CH ₂ Cl ₂	C	-0,298	-0,009	
	H	-0,029	-0,220	
CHCl ₃	C	0,095	0,947	
	H	-0,161	-0,487	
CCl ₄	C		0,153	
	Cl		-0,353	
CH ₃ F	C	-0,304		-0,685
	H	-0,059		-0,248
CH ₂ F ₂	C	-0,668		-0,404
	H	0,089		-0,339
CHF ₃	C	-0,366		-0,392
	H	0,037		-0,342
CF ₄	C			-0,240
	F			-0,352
CClF ₃	C		-0,214	-0,330
	Cl		-0,214	-0,374
CCl ₂ F ₂	C		-0,061	-0,117
	Cl		-0,269	-0,471
CCl ₃ F	C		0,630	-0,070
	Cl		-0,455	-0,483

^a Valores de fluxo para o átomo A obtidos pelo estiramento da ligação deste com o átomo central.

Tabela T - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e cloro para clorofluorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-Cl.

Molécula	A ^a	Mulliken	NPA	QTAIM
		$\partial q_A / \partial z_{Cl}$	$\partial q_A / \partial z_{Cl}$	$\partial q_A / \partial z_{Cl}$
CCl ₄	C	0,363	0,290	-0,162
	Cl	-0,606	-0,477	-0,198
CCl ₃ F	C	0,367	0,381	
	Cl	-0,609	-0,520	
CCl ₂ F ₂	C	0,377	0,460	
	Cl	-0,595	-0,550	
CClF ₃	C	0,386	0,524	
	Cl	-0,557	-0,560	

^a Valores de fluxo para o átomo A obtidos pelo estiramento da ligação deste com o átomo central.

Tabela U - Fluxos de carga ($e.\text{\AA}^{-1}$) nos átomos de carbono e flúor para clorofluorometanos obtidos por diferentes formalismos durante o estiramento de uma ligação C-F.

Molécula	A ^a	Mulliken	NPA	QTAIM
		$\partial q_A / \partial z_F$	$\partial q_A / \partial z_F$	$\partial q_A / \partial z_F$
CF ₄	C	0,042	-0,024	-0,846
	F	-0,459	-0,208	0,668
CClF ₃	C	0,024	-0,146	
	F	-0,503	-0,198	
CCl ₂ F ₂	C	0,001	-0,275	
	F	-0,533	-0,179	
CCl ₃ F	C	-0,026	-0,412	
	F	-0,554	-0,151	

^a Valores de fluxo para o átomo A obtidos pelo estiramento da ligação deste com o átomo central.

Figura A – *Graphical abstract*

FONTE: TEODORO, T. Q.; HAIDUKE, R. L. A. Atomic charge and atomic dipole fluxes during stretching displacements in small molecules. **Journal of Computational and Theoretical Chemistry**, vol. 1005, p. 58-67, 2013.