Luiz Alberto Terrabuio

**Novas investigações de propriedades elétricas realizadas por meio
da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química
Orientador: Prof. Dr. Roberto L.A. Haiduke

São Carlos
2017

Este trabalho é somente para uso privado de atividades de pesquisa e ensino. Não é autorizada sua reprodução para quaisquer fins lucrativos. Esta reserva direitos abrange a todos os dados do documento bem como seu conteúdo. Na utilização ou citação de partes do documento é obrigatório mencionar nome da pessoa autora do trabalho

Agradecimentos

Ao professor Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke pelo total apoio, confiança, paciência e dedicação desde o início da minha iniciação científica em 2010.

Ao professor Dr Chérif Farid Matta meu orientador no exterior que me orientou durante o período do doutorado sanduiche no Canadá por um ano.

Aos meus amigos de trabalho, Tiago, Regis, Aline, Ronaldo, Rafael, Estevão, Amanda, Guilherme, Eriosvaldo e Gabriel que compartilharam comigo horas e horas agradáveis trabalho do laboratório. Um agradecimento especial para a Natieli que foi quase como uma irmã me ajudando em problemas operacionais que vão além somente nos cálculos da tese do doutorado, sem ela isso tudo seria não possível.

Ao Instituto de Química de São Carlos e a Mount Saint Vicent University por me fornecerem a infraestrutura necessária para a realização desse trabalho

As agências de fomento: CAPES, CNPQ e FAPESP. A Capes que me forneceu a bolsa de doutorado, ao CNPQ que me forneceu a oportunidade de fazer o doutorado sanduiche através do programa Ciência sem fronteiras (Projeto 205445/2014-4) e a FAPESP que forneceu verba para a compra das máquinas de cálculo.

Resumo

Nesta tese de doutorado apresentamos os resultados de quatro tópicos referentes a estudos de propriedades elétricas que são interpretados com o auxílio da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM). No primeiro deles, foram calculados momentos de dipolo e suas derivadas através de um novo formalismo de divisão de átomos em moléculas, baseado em campos de forças de Ehrenfest (CFE), sendo que estes dados são comparados com aqueles advindos da QTAIM. Desta forma, um modelo alternativo de partição em carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo (CFCFD) é discutido para derivadas do momento dipolar. Os resultados gerais obtidos pelo formalismo CFE foram satisfatórios em termos quantitativos, embora QTAIM ainda forneça uma descrição mais apropriada destes fenômenos das polarizações atômicas e de suas variações durante vibrações. Na sequência, investigamos os Atratores Não Nucleares (NNAs), que são identificados através de uma análise QTAIM da densidade eletrônica. O nosso intuito foi descobrir novas moléculas que apresentam essa peculiaridade, bem como encontrar padrões entre os casos encontrados que permitam contribuir para o entendimento dos fatores que levam ao seu aparecimento. Para isso trabalhamos com moléculas diatômicas homonucleares de elementos representativos com números atômicos que variavam de $Z=1$ até $Z=38$ e moléculas heteronucleares formadas pela combinação dos mesmos. Os nossos dados mostram que NNAs podem ser encontrados em alguns pontos dentro da faixa de distâncias internucleares investigada para quase todos os sistemas diatômicos homonucleares, exceto para as moléculas de Hidrogênio, Hélio e Estrôncio. Por sua vez, encontramos trinta casos de NNAs em sistemas heteronucleares, muitos dos quais ainda inéditos na literatura. Descobrimos também que a polarizabilidade atômica aparentemente tem um papel importante na explicação dos casos encontrados. Tratamos também de moléculas contendo interações fracas como as de Van der Waals (moléculas tri-atômicas contendo um gás nobre ligado a um composto diatômico iônico) de modo a investigar os valores de dipolos atômicos QTAIM de uma maneira mais direta, ou seja, via comparação com um modelo simples para estes compostos. Por fim, estudamos moléculas em estados excitados, sendo que nossa análise focou em dois casos peculiares (CO e de CF_2N_2) que apresentam momento de dipolo nulo no estado fundamental, enquanto valores significativos desta propriedade são observados em seus primeiros estados excitados. Desta forma, QTAIM foi fundamental para compreender como o processo de excitação pode levar à mudanças tão significativas em tais propriedades elétricas.

Abstract

In this PhD thesis we present the results of four different topics that refer to a study of electric properties interpreted with The Quantum Theory of Atoms and Molecules (QTAIM). First, dipole moments and their derivatives were calculated from a new formalism based on Ehrenfest Force Fields (EFF) and a comparison with data from QTAIM is carried out. Therefore, the Charge-Charge Flux-Dipole Flux (CCFDF) model was discussed for the dipole moment derivatives. The results from EFF were satisfactory in quantitative terms although QTAIM still seems to be better for the description of atomic polarization and its variations during vibrations. In the sequence, we investigated the Non-Nuclear Attractors (NNAs) that could be identified with the QTAIM formalism. Our intention was to discover new molecules that present this peculiarity, as well as to find trends among these cases that allow contributing for the understanding of the factors that lead to their appearance. For this purpose, we selected homonuclear diatomic molecules of elements presenting atomic numbers ranging from $Z=1$ to $Z=38$ and heteronuclear diatomic molecules containing these same elements. Our data shows that NNAs could be found in almost every homonuclear molecule except by the systems formed by Hydrogen, Helium, and Strontium. On other hand, we have found 30 cases of NNAs in heteronuclear molecules, many of them seen for the first time. We also have noticed that the atomic polarizabilities play a main role in the understanding of these cases. We also treated molecules containing weak Van der Waals interactions (triatomic complexes presenting a noble gas bonded to a diatomic ionic molecule) in order to investigate the atomic dipole values obtained with QTAIM in a direct way, that is, by means of a comparison using a simple model for this kind of bonding. Finally, we studied molecules in excited states. Our focus was in two peculiar cases (CO and CF_2N_2), which present null dipole moments in their ground states but exhibit significant dipole moment values in their first excited states. Therefore, QTAIM was fundamental to understand how the excitation process can lead to important changes in electric properties.

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Cálculos das forças de Ehrenfest para o átomo de hidrogênio no seu estado fundamental.....	14
Figura 2 - Superfícies de fluxo zero para a molécula de Li_2 na distância de ligação experimental. As esferas azuis representam os núcleos de lítio, as verdes estão associadas aos pontos críticos de ligação e a esfera rosa marca a posição de um Atrator Não Nuclear.	15
Figura 3 - Pontos críticos para a molécula de cubano (C_8H_8) (os hidrogênios foram removidos para facilitar a visualização).	19
Figura 4 - Comparação entre as componentes Cartesianas z do dipolo atômico do gás nobre no complexo Gn-NaCl , dado por QTAIM, em relação ao modelo simples proposto para interações de Van der Waals.	21
Figura 5a e 5b - Exemplo de excitações verticais e adiabáticas para uma molécula genérica e suas configurações de spin para estado excitado singleto e tripleto.	23
Figura 6 - Geração do radical difluorocarbênio por meios fotoquímicos ou termoquímicos, a partir da molécula de CF_2N_2	23
Figura 7 - Largura da faixa de distâncias para ocorrência de NNMs no segundo período da tabela periódica.	39
Figura 8 - Distância internuclear mínima para a ocorrência de NNAs, de acordo com os nossos cálculos em nível UCCSD/cc-pVQZ, e os valores preditos pelos raios mínimos de Boyd plotados contra o número atômico.	40
Figura 9 - Figura esquemática de uma molécula genérica mostrando as densidades eletrônicas relativas entre os pontos críticos no núcleo, no NNA e nos pontos críticos de ligação.	41
Figura 10 - A maior diferença entre valor da densidade eletrônica no NNA e no ponto crítico de ligação, obtida pelos cálculos em nível UCCSD/cc-pVQZ, em função do número atômico.	42
Figura 11 - Dipolos e quadrupolos elétricos moleculares em função das distâncias interatômicas para a molécula de CCl_4	48
Figura 13 - Relação entre a componente z do momento de dipolo atômico do gás nobre em todas as moléculas estudadas dado pelo modelo simples proposto (veja texto) versus os dipolos atômicos obtidos via QTAIM.	61
Figura 14 - Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de CO . (os orbitais mais internos foram omitidos para facilitar a visualização).	68
Figura 15 - Representação geométrica da molécula de CF_2N_2	73

Lista de tabelas

Tabela 1 - Geometrias determinadas em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod juntamente com dados experimentais.....	28
Tabela 2 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) experimentais e calculadas em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod.	29
Tabela 3 - Momentos de dipolo moleculares experimentais e encontrados em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod, além de valores obtidos com as partições QTAIM e CFE. Todos os valores listados estão em Debye (D).	30
Tabela 4 - Intensidades fundamentais de infravermelho para as moléculas em estudo. Todos os valores estão em Km mol^{-1}	32
Tabela 5 - Cargas e dipolos atômicos obtidos em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod para as moléculas em estudo.....	33
Tabela 6 - Faixa de distâncias para Atratores não nucleares em moléculas diatômicas homonucleares (valores em Angstrom).....	37
Tabela 7 - Faixa de distâncias para os Atratores não nucleares encontrados em moléculas diatômicas heteronucleares (valores em Angstrom) e diferenças de eletronegatividade e de polarizabilidade (u.a.) entre os átomos constituintes.....	43
Tabela 8 - Cargas parciais QTAIM do Carbono, Cloro e do NNM para a molécula de CCl_4	47
Tabela 9 - Cargas parciais do Fósforo, Enxofre e do NNM para a molécula de PS	48
Tabela 10 - Valores calculados e experimentais, quando disponíveis, para comprimentos de ligação ($\text{\AA}$) dos casos estudados.	50
Tabela 11 - Valores calculados e experimentais, quando disponíveis, para frequências harmônicas de vibração (cm^{-1}) para os casos estudados.....	53
Tabela 12 - Energias de dissociação da ligação gás nobre - molécula diatômica constituinte (kJ mol^{-1}).	56
Tabela 13 - Multipolos atômicos QTAIM e suas variações na ligação do gás nobre ao composto diatômico, como obtidos em nível CCSD/aug-cc-pVTZ.(Todos os valores estão em unidades atômicas)	57
Tabela 14 - Energias de excitação eletrônica da molécula de CO calculada em nível PBE0/aug-cc-pVTZ e EOMCCSD/aug-cc-pVTZ (valores em eV).	62

Tabela 15 - Comparação dos dados calculados em nível PBE0/aug-cc-pVTZ com os dados experimentais para os comprimentos de ligação de equilíbrio (r_e) do estado fundamental e estados excitados para a molécula de CO (valores em Å).....	63
Tabela 16 - Frequências harmônicas de vibração (ω) para a molécula de CO, obtidas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ juntamente com os resultados experimentais (em cm^{-1}).	64
Tabela 17 - Dipolos moleculares e as suas componentes (AP = polarização atômica) e (CT = transferência de carga) calculados via PBE0/aug-cc-pVTZ nas suas respectivas geometrias de equilíbrio para cada estado juntamente com os resultados experimentais (em Debye).	65
Tabela 18 - Decomposição do momento de dipolo molecular em componentes de transferência de carga e polarização para os átomos individuais em nível PBE0/aug-cc-pVTZ.....	66
Tabela 19 - Elemento da matriz de quadrupolo atômico de traço nulo ao longo do eixo molecular Q_{zz} calculado com PBE0/aug-cc-pVTZ na geometria de equilíbrio de cada estado (em unidades atômicas).....	68
Tabela 20 - Energias de excitação para DFD calculadas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ (em eV).....	69
Tabela 21 - Geometrias calculadas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ e experimentais (quando disponíveis) para o estado fundamental e estados excitados da molécula de DFD (valores em Angstroms para distâncias e graus para ângulos).	70
Tabela 22 - Frequências de vibração para a molécula de DFD obtidas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ, juntamente com os resultados experimentais para o estado fundamental e primeiro estado excitado singlete(em cm^{-1}).	72
Tabela 23 - Momento de dipolo molecular (μ) e suas componentes μ_{AP} (polarização atômica) e μ_{CT} (transferência de carga) para o estado fundamental e excitados (triplete e singlete) da molécula de DFD, calculados em nível PBE0/aug-cc-pVTZ (em Debye).	74

Lista de Abreviaturas e siglas

QTAIM - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.

CFE - Campos de Forças de Ehrenfest.

CFCFD - Modelo Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo.

u.a. - Unidades atômicas.

DFT - Teoria do funcional de densidade (do inglês “Density Functional Theory”).

CCSD - Teoria dos pares acoplados com excitações simples e duplas (do inglês “Coupled Cluster Theory with Single and Double excitations”).

B3LYP – Funcional híbrido de troca e de correlação de três parâmetros (Becke, Lee-Yang-Parr).

PBE0 - Funcional híbrido de troca e de correlação de correlação de Perdew–Burke–Ernzerhof.

NNAs - Atratores não nucleares (do inglês Non-nuclear attractors).

NNMs - Máximos não nucleares (do inglês Non-nuclear maxima).

CF₂N₂ - Molécula de Difluorodiazamina, também chamado de DFD no texto.

UCCSD - Teoria dos Pares Acoplados na versão não-restrita.

CCSD(T) - Teoria dos pares acoplados com excitações simples e duplas iterativas e substituições triplas, avaliadas de modo perturbativo (do inglês “Coupled Cluster Theory with Single and Double iterative excitations along with Triple perturbative substitutions”).

TD-DFT - Teoria do funcional de densidade dependente do tempo

EOMCCSD - Equação de movimento acoplada a Teoria dos pares acoplados (é a versão do CCSD para estados excitados).

F_E = Forças de Ehrenfest.

V = Potencial de Coulomb.

Z = Número atômico.

$\nabla\rho(\vec{r})$ = vetor gradiente da densidade eletrônica.

μ = momento de dipolo molecular.

μ_{AP} = componente do momento de dipolo molecular associado a polarização, chamado de também de polarização atômica (do inglês “atomic polarization”).

μ_{CT} = componente do momento de dipolo molecular associado à transferência de carga interatômica (do inglês “charge transfer”).

m_z = componente z do dipolo molecular.

p = matriz do tensor polar.

Q = coordenadas normais.

Sumário

1	Preâmbulo.....	11
2	Introdução.....	12
2.1	Campos de Forças de Ehrenfest (CFE)	12
2.1.1	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)	15
2.1.2	O modelo carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo (CFCFD)	16
2.2	Atratores Não nucleares (NNAs)	18
2.3	Estudo das interações muito fracas do tipo de Van der Waals	20
2.4	Estudo de moléculas em estados excitados	22
3	Objetivos	25
4	Metodologia	26
5	Resultados e discussão	28
5.1	Análise comparativa dos multipolos advindos de campos de forças de Ehrenfest (CFE) com os da Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM).....	28
5.2	Análises dos Atratores não nucleares	35
5.3	Estudo das interações fracas.....	50
5.4	Estudo de moléculas em estados excitados	62
5.4.1	Molécula de CO	62
5.4.1.1	Energias de excitação	62
5.4.1.2	Distâncias de ligação para o estado fundamental e excitados	63
5.4.1.3	Frequências Harmônicas de vibração para o estado fundamental e excitados	64
5.4.1.4	Dipolos e quadropolos para o estado fundamental e excitados	64
5.4.2	Molécula de DFD	69
5.4.2.1	Energias de excitação	69
5.4.2.2	Mudanças nos parâmetros geométricos durante excitação.....	70
5.4.2.3	Mudanças na frequências harmônicas vibracionais na excitação.....	71
5.4.2.4	Mudanças no momento de dipolo molecular e suas componentes durante excitação ..	72
6	Conclusões.....	75
7	Referências Bibliográficas	77
8	Anexos	84
A1:	Valores das eletronegatividades atômicas.	84
A2:	Polarizabilidades atômicas e iônicas (unidades atômicas u.a.).	85
A3 -	Gráficos individuais das relações entre a componente z da do momento de dipolo atômico do gás nobre (componente ao longo do eixo molecular)dado pelo modelo simples proposto versus os valores obtidos via QTAIM.....	86

1 Preâmbulo

Essa tese está dividida em quatro tópicos que abordam diferentes aplicações da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) em cálculos de multipolos elétricos e suas derivadas. Os quatro tópicos estudados foram os seguintes:

I) Estudo de uma nova divisão topológica na determinação de propriedades atômicas em sistemas moleculares, através da análise dos campos de forças de Ehrenfest (CFE), e comparação com resultados do formalismo QTAIM;

II) Amplo estudo dos Atratores não-Nucleares (NNAs) encontrados durante análises QTAIM em moléculas diatômicas constituídas de elementos representativos com números atômicos variando de $Z=1$ (Hidrogênio) até $Z=38$ (Estrôncio);

III) Previsão dos multipolos atômicos e moleculares, encontrados segundo o formalismo QTAIM, em compostos que apresentam interações muito fracas (moléculas tri-atômicas contendo um gás nobre), do tipo de Van der Waals. Desta forma, é possível avaliar diretamente os valores de dipolos atômicos QTAIM via um modelo simples para tais ligações fracas;

IV) Estudo de moléculas (CO e CF_2N_2) nos estados excitados (primeiro estado excitado tripleto e primeiro estado excitado singleto) por meio da QTAIM, com o fim de compreender as mudanças significativas nas densidades eletrônicas induzidas pelos processos de excitação eletrônica.

2 Introdução

Existem vários formalismos de partição de sistemas moleculares em átomos com intuito de se obter propriedades elétricas (cargas, dipolos, quadrupolos, bem como suas derivadas). Apesar disso, não há um consenso sobre qual formalismo seria melhor para a descrição de um caso específico. Assim, para cada propriedade elétrica atômica estudada encontram-se valores que podem diferir tanto em magnitude quanto em sinal.¹ Cramer² categorizou os formalismos para cálculos de cargas parciais em quatro grandes classes:

I. Métodos que não são fundamentados pela Química Quântica, nos quais se empregam certa arbitrariedade ou alguma aproximação intuitiva, como o conceito de eletronegatividade.³

II. Métodos que envolvem um direto particionamento da função de onda utilizando um arbitrário esquema baseado em orbitais, como no popular modelo de Mulliken;^{4,5}

III. Métodos baseados na análise de alguma quantidade física observável como, por exemplo, a densidade eletrônica, dos quais um exemplo é dado pela Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM);^{6,7}

IV. Métodos derivados de um mapeamento semi-empírico que buscam reproduzir quantidades experimentais como, por exemplo, o momento de dipolo.

Atualmente, Pendás e Trujillo⁸ vêm desenvolvendo uma partição alternativa baseada em campos de forças de Ehrenfest (CFE), proposta que se enquadraria na categoria III citada anteriormente. As forças de Ehrenfest são de natureza eletromagnética e podem ser definidas como as forças que agem sobre um elétron na presença dos demais elétrons e dos núcleos em sistemas atômicos ou moleculares.

2.1 Campos de Forças de Ehrenfest (CFE)

As forças de Ehrenfest em um determinado ponto no espaço r_1 é definida como:

$$F_E(r_1) = N \int \Psi^* (-\nabla_1 V) \Psi dr_2 \dots dr_N, \quad (1)$$

onde Ψ é a função de onda e o potencial molecular total de Coulomb da equação 1 é dado por:

$$V = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i>j} \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad (2)$$

onde r_i , r_j e R_α são pontos no espaço e Z_α é o número atômico de um átomo alfa.

Se substituirmos a definição da equação 2 na equação 1, obteremos uma expressão analítica para o cálculo das forças de Ehrenfest:

$$F_E(r_1) = -\rho(r_1) \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{|r_1 - R_\alpha|^3} (r_1 - R_\alpha) + \int \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|^3} (r_1 - r_2) dr_2, \quad (3)$$

sendo que ρ e ρ_2 são as matrizes densidade de primeira e segunda ordem.

Há ainda uma expressão alternativa para o cálculo dessas quantidades utilizando tensores de stress de Pauli que são descritos na seguinte equação: ⁹

$$\sigma = \left(\frac{1}{4} \right) \{ (\nabla \otimes \nabla + \nabla' \otimes \nabla') - (\nabla \otimes \nabla' + \nabla' \otimes \nabla) \} \rho(r; r')|_{r=r'}, \quad (4)$$

onde se relaciona o produto tensorial $\otimes$ entre os divergentes da densidade eletrônica de dois pontos distintos no espaço r e r' .

Com isso temos uma expressão alternativa para o cálculo das forças de Ehrenfest ⁷

$$F_E = -\nabla \cdot \sigma. \quad (5)$$

Podemos notar que as equações (3) e (5) representam duas formas distintas de se calcular as forças de Ehrenfest, que devem resultar em um mesmo valor. Contudo, pelo fato de que em nossos cálculos utilizamos funções de onda expandidas em termos de um número finito de funções Gaussianas ao invés de

funções de onda exatas, haverá desvios nos resultados calculados, principalmente nas regiões das assíntotas. Por exemplo, aplicando as equações (3) ou (5) para o átomo de hidrogênio utilizando o valor da função de onda exata $\psi(r) = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-r}$, chega-se à expressão $F_E(r) = -|\psi|^2 / r^2$. Porém, se utilizarmos funções Gaussianas em um tratamento variacional onde $\psi(r) = Ne^{-r^2}$, obteremos $F_E(r) = -|\psi|^2 (4r)$ através da equação 5, nos levando a valores incorretos quando o aplicamos a expressão nos cálculos das assíntotas (r tendendo a zero ou ao infinito), como ilustrado na Figura 1.⁸ Com isso chegamos à conclusão que os cálculos das forças de Ehrenfest com funções de base Gaussianas podem produzir resultados espúrios e equivocados nas regiões mais afastadas e bem próximas aos núcleos. Portanto, para tentar minimizar esses erros, trabalha-se com conjuntos de funções de base Gaussianas mais extensas, ou seja, com maior tamanho.⁸ Outro fator que devemos mencionar é que, apesar de existirem duas equações para o cálculo das forças de Ehrenfest, a expressão (3) apresenta uma dependência das forças com p_2 , tornando o uso desta equação impraticável. Assim, todos os resultados aqui dispostos são provenientes das forças de Ehrenfest obtidas por meio da equação (5), a qual foi implementada no programa utilizado (PROMOLDEN).³²

Figura 1 - Cálculos das forças de Ehrenfest para o átomo de hidrogênio no seu estado fundamental em nível Hartree-Fock.

Fonte: Modificada e Adaptada de PENDÁS, A,M.; TRUJILLO, J,H, The Ehrenfest force field: Topology and Consequences for the Definition of an Atom in a Molecule, **The Journal of Chemical Physics**, v,137, p, 134101-1-134101-9, 2012.

2.1.1 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

Desenvolvida pioneiramente por Richard Bader,^{6,7} a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas fornece um caminho para dividir a densidade eletrônica de uma molécula de modo inequívoco, buscando superfícies interatômicas que satisfaçam a seguinte condição:

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (6)$$

onde o vetor $\vec{n}(\vec{r})$ é um vetor normal à superfície procurada. Por sua vez, $\nabla \rho(\vec{r})$ é o vetor gradiente da densidade eletrônica para cada ponto da superfície ($\vec{r}$). Assim, linhas do caminho gradiente^a que terminam em núcleos distintos não se cruzam. É por esta razão que as superfícies que separam átomos em moléculas, por meio da equação 1, são chamadas de superfícies de fluxo zero. Um exemplo desta partição é apresentado na Figura 2.

Por sua vez, o limite externo dos átomos em uma molécula é dado por uma superfície de densidade eletrônica de valor muito baixo e constante (0,001 u.a). Esse critério nos garante que praticamente toda a densidade eletrônica de sistemas moleculares foi dividida entre os átomos que os compõem.

Figura 2 - Superfícies de fluxo zero para a molécula de Li_2 na distância de ligação experimental. As esferas azuis representam os núcleos de lítio, as verdes estão associadas aos pontos críticos de ligação e a esfera rosa marca a posição de um Atrator Não Nuclear.

Figura plotada pelo software AIMAll ³¹

^a Linhas que seguem a direção ditada pelos vetores $\nabla \rho(\vec{r})$ a partir de um ponto arbitrário do espaço.

No formalismo de Bader pode-se integrar as propriedades atômicas dentro dos limites espaciais definidos pela partição com o intuito de se calcular propriedades moleculares via somatórios das respectivas quantidades atômicas.¹⁰ Assim, existem expressões analíticas para o cálculo de diversas propriedades elétricas, como as cargas,

$$q_i = e \left(Z_i - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau \right) , \quad (7)$$

e dipolos atômicos,

$$\vec{m}_i = -e \int_{\Omega} \vec{r}_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau , \quad (8)$$

onde e representa a carga elétrica fundamental, $\rho(\vec{r})$ significa a densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$ e $\vec{r}_{\Omega}$ é um vetor com origem no núcleo i , sendo que Z_i denomina o seu número atômico.^b Então, os componentes do vetor de momento de dipolo molecular são encontrados a partir da expressão

$$\mu_z = \sum_i q_i z_i + \sum_i m_{z,i} . \quad (9)$$

Então, na equação 9, a primeira parcela se refere à somatória dos produtos das cargas atômicas pelas posições dos respectivos núcleos (z_i), também conhecida como o termo de transferência de carga (do inglês “charge transfer”), e a segunda parcela diz respeito à somatória dos componentes dos dipolos atômicos, que também é chamado de termo de polarização atômica (do inglês “atomic polarization”).

2.1.2 O modelo carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo (CFCFD)

O modelo carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo (CFCFD)¹¹ permite o cálculo e a interpretação das intensidades de infravermelho por intermédio da derivada da equação que descreve o momento de dipolo molecular (equação 9), ou seja,

^b As integrais são calculadas em todo o espaço Ω pertencente ao átomo i .

$$p_{xx}^i = \frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} = q_i + \sum_j x_j \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial m_{x,j}}{\partial x_i} \quad \text{e} \quad (10)$$

$$p_{yx}^i = \frac{\partial \mu_y}{\partial x_i} = \sum_j y_j \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial m_{y,j}}{\partial x_i} . \quad (11)$$

As equações 10 e 11 representam a derivada dos componentes x e y do momento de dipolo molecular quando se desloca um átomo genérico i ao longo do eixo x. Cada termo na porção do lado direito da equação 10 contém as contribuições conhecidas respectivamente como carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, as quais apresentam uma clara interpretação física.

Se generalizarmos essas equações para todos os deslocamentos atômicos nas três direções do sistema Cartesiano, obteremos o tensor polar atômico, que é representado por uma matriz 3x3,

$$P^i = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_i} & \frac{\partial p_x}{\partial y_i} & \frac{\partial p_x}{\partial z_i} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_i} & \frac{\partial p_y}{\partial y_i} & \frac{\partial p_y}{\partial z_i} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_i} & \frac{\partial p_z}{\partial y_i} & \frac{\partial p_z}{\partial z_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(i)} & p_{xy}^{(i)} & p_{xz}^{(i)} \\ p_{yx}^{(i)} & p_{yy}^{(i)} & p_{yz}^{(i)} \\ p_{zx}^{(i)} & p_{zy}^{(i)} & p_{zz}^{(i)} \end{pmatrix} . \quad (12)$$

Assim, o tensor polar molecular (P_x) pode ser escrito pela justaposição dos tensores polares atômicos,¹² permitindo também sua partição nos termos de carga - fluxo de carga – fluxo de dipolo,

$$P_x = P_x^{(C)} + P_x^{(FC)} + P_x^{(FD)} . \quad (13)$$

As derivadas ilustradas nas equações 10 e 11, que representam fluxos de carga e fluxos de dipolo de átomos individuais frente a deslocamentos de átomos genéricos, são calculadas de modo numérico, da seguinte maneira:

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_\alpha} = \frac{q_i^+ - q_i^-}{2\Delta r_\alpha} \quad \text{e} \quad (14)$$

$$\frac{\partial m_{r',i}}{\partial r_\alpha} = \frac{m_{r',i}^+ - m_{r',i}^-}{2\Delta r_\alpha}, \quad (15)$$

onde os índices “+” e “-” indicam que as quantidades mencionadas são determinadas quando o átomo α é deslocado ao longo do sentido positivo e negativo do eixo r ($r = x, y, z$), respectivamente. Além disto, r' também denomina um componente do eixo Cartesiano. Neste trabalho foi utilizado um valor de deslocamento atômico de 0,01 Å.

Note-se que todas as equações apresentadas estão em coordenadas Cartesianas. Porém, para relacionarmos intensidade de infravermelho com o tensor polar, precisamos fazer transformações destas quantidades para coordenadas normais (Q).¹³ Então, a equação (13) se torna

$$P_Q = P_Q^{(C)} + P_Q^{(FC)} + P_Q^{(FD)}. \quad (16)$$

Assim, podemos relacionar diretamente o tensor polar com as intensidades de infravermelho, ou seja,

$$A_i = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad \text{onde } i = 1, 2, 3, \dots, 3N-6, \quad (17)$$

sendo N , N_A e c , respectivamente, o número de átomos na molécula, o número de Avogrado e a velocidade da luz.¹⁴

2.2 Atratores Não nucleares (NNAs)

Ao longo do espaço, durante uma análise realizada por meio da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), são encontrados pontos críticos, que são caracterizados como pontos onde a derivada da densidade eletrônica se anula, isto é:

$$\nabla \rho = \vec{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0. \quad (18)$$

Existem basicamente quatro categorias de pontos críticos,¹⁵ as quais são esquematizadas na Figura 3:

- a) Ponto crítico de ligação (do inglês “Bond Critical Point” - BCP): esferas verdes;
- b) Ponto crítico de anel (do inglês “Ring Critical Point” - RCP): esferas vermelhas;
- c) Ponto crítico de cela (do inglês “Cage Critical Point” - CCP): esfera central azul;
- d) Ponto crítico nuclear (do inglês “Nuclear Critical Point” - NCP): esferas cinza.

Figura 3 - Pontos críticos para a molécula de cubano (C_8H_8) (os hidrogênios foram removidos para facilitar a visualização).

Figura plotada pelo software AIMAll ³¹

Além dos pontos críticos já citados, em alguns casos raros, são também detectados pontos críticos com características semelhantes aos NCPs em locais onde não há nenhum núcleo. Esses pontos são chamados de atratores não nucleares (do inglês “Non Nuclear Attractors” - NNAs) ou Máximos Não Nucleares (do inglês “Non Nuclear Maxima” - NNMs). Eles são encontrados majoritariamente ao longo do eixo internuclear de ligação (Figura 2). As regiões do espaço atribuídas a NNAs por uma análise QTAIM, juntamente com sua inerente distribuição de carga eletrônica, definem os pseudo-átomos, pois estes não apresentam um núcleo típico.

Foi Besnainou, em 1955,¹⁶ o primeiro pesquisador a observar a presença de NNAs ao analisar um mapa de densidade eletrônica da molécula de Li_2 , obtido em nível Hartree-Fock (HF). De lá até os dias de hoje, através do desenvolvimento da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas e com os constantes avanços em métodos para tratar a estrutura eletrônica, além do ganho em capacidade de

processamento proporcionado por computadores modernos, vários trabalhos tem sido publicados no intuito de desvendar todas as características desse singular tipo de ponto crítico.

Dentre os questionamentos surgidos com os estudos dos Atratores Não Nucleares podemos mencionar algumas perguntas-chave que tentaremos responder no decorrer dessa tese como:

- 1) Os NNAs são entidades verdadeiras ou representariam somente um artifício de cálculo, obtidos pela incapacidade de se usar um método exato com um conjunto completo de funções de base?
- 2) Por que, quando e quantos NNAs surgem?
- 3) Em que tipo de moléculas os NNAs são encontrados e em que condições? Existe um padrão para a sua ocorrência?
- 4) A existência dos NNAs desempenha algum papel preponderante na molécula? Existe alguma influência em outras propriedades moleculares?

2.3 Estudo das interações muitos fracas do tipo de Van der Waals

Ligações de Van der Waals são descritas como ligações fracas nas quais são a soma de todas as forças atrativas ou repulsivas residuais que agem sobre a molécula, sendo que essas forças não tenha origem de ligações iônicas ou covalentes, que tem papel preponderante.¹⁷ As principais características das forças de Van der Waals são: (1) são interações mais fracas que as ligações covalentes e iônicas tradicionais, (2) não são direcionais, (3) são independentes da temperatura, exceto para forças do tipo dipolo-dipolo, e (4) são forças de curto alcance, uma vez que apenas agem em átomos próximos em uma molécula.¹⁸

O número de compostos contendo gases nobres vem crescendo enormemente desde 1962, quando Bartlett¹⁹ sintetizou o primeiro representante desta categoria. Até então se acreditava que os gases nobres, por apresentarem a camada eletrônica totalmente preenchida, seriam inertes frente a qualquer combinação química. Contudo, ainda existem muitas dúvidas em relação à natureza e estabilidade desses compostos, bem como em respeito à classificação das interações envolvendo estes gases nobres, ou seja, se seriam ligações com algum caráter covalente ou meras interações do tipo de Van der Waals.²⁰

Rodrigues *et al.*²¹ estudaram sistemas triatômicos lineares contendo gases nobres (Gn = Ne, Ar, Kr e Xe) ligados diretamente aos elementos metálicos de haletos de cobre ou de sódio. Embora a ligação gás nobre – cobre apresente algumas características covalentes, a interação gás nobre – sódio – é descrita como uma simples interação de Van der Waals. Assim, foi investigado um modelo simples para interpretar as características dos sistemas Gn-NaCl. Nesse modelo, supondo que não há transferência de carga eletrônica na formação desta ligação Gn-Na e assumindo que a mesma não implica em mudanças significativas nas polarizações dos átomos de sódio e cloro, foi mostrado que o dipolo atômico do gás nobre dado por QTAIM nesses compostos é consistente com a diferença entre o momento de dipolo do complexo Gn-NaCl e aquele da molécula NaCl isolada (Figura 4).

Figura 4 - Comparação entre as componentes Cartesianas z do dipolo atômico do gás nobre no complexo Gn-NaCl, dado por QTAIM, em relação ao modelo simples proposto para interações de Van der Waals.

Fonte: Adaptada de RODRIGUES, E.F.; de SÁ, E.L.; HAIDUKE, R.L.A. Investigating the Nature of Noble Gas-Copper Bonds by the Quantum Theory of Atoms in Molecules, v.114, p.5222-5229, 2010.

Entretanto, ainda resta investigar a generalidade destas conclusões e o desempenho comparativo de modelos alternativos de obtenção de dipolos atômicos em relação ao modelo simples de ligações de van der Waals comentado antes.

2.4 Estudo de moléculas em estados excitados

Estados excitados são estados que tem maiores energias que o estado fundamental. O tempo de vida de um estado excitado é curto e, geralmente, o retorno ao estado de menor energia é um processo espontâneo. Um exemplo simples e conceitual que podemos usar para explicar estes pontos é o átomo de hidrogênio. O seu estado fundamental corresponde a um único elétron no orbital de menor estado de energia possível, $1s$. Quando se fornece energia para esse átomo (por exemplo, pela absorção de um fóton de energia apropriada) esse elétron se move para um estado de maior energia (estado excitado). Porém, se a quantidade de energia fornecida for muito grande o elétron se separa do núcleo e o átomo se torna ionizado. Após uma excitação o átomo pode retornar ao estado fundamental ou a um estado excitado de menor energia, emitindo um fóton de energia característica neste processo. A emissão de fótons nos leva a espectros eletromagnéticos que mostram características de espectros de emissão como os conjuntos de linhas de Lyman, Balmer, Paschen e Brackett.²²

As excitações típicas ocorrem em estados excitados próximos e, de acordo com a regra de Hund, o estado de maior multiplicidade é o que deve apresentar a menor energia entre diferentes possibilidades (triplete versus singleto, por exemplo, em sistemas com número par de elétrons).²³ Existem dois tipos de excitações, verticais e adiabáticas. Nas excitações verticais assume-se que o processo de excitação é muito rápido em relação à relaxação estrutural, ou seja, as energias dos estados excitados são calculadas na geometria otimizada do estado fundamental. Já, nas excitações adiabáticas, a energia do estado excitado é calculada na estrutura de equilíbrio do respectivo estado.²⁴ As Figuras 5a e 5b ilustram diagramas típicos para excitações verticais e adiabáticas, bem como as configurações de spins para singleto e triplete excitado.

Figura 5a e 5b - Exemplo de excitações verticais e adiabáticas para uma molécula genérica e suas configurações de spin para estado excitado singlete e tripleto.

Nossa investigação focou em duas moléculas peculiares: CO (monóxido de carbono) e CF_2N_2 (Difluorodiazamina, também chamado de DFD). O monóxido de carbono é uma molécula muito estudada e conhecida por sua toxicidade e a sua maior afinidade em se ligar com a hemoglobina que a molécula de oxigênio.²⁵ Por sua vez, o CF_2N_2 é uma molécula que participa na marcação de alvos biológicos por foto afinidade,²⁶ além de ser usada como precursor na geração do radical difluorocarbênio ($:\text{CF}_2$),²⁷ o qual participa em diversas reações de estereoespecificidade em síntese orgânica.²⁸ A Figura 6 mostra um esquema da formação deste radical a partir do DFD.

Figura 6 - Geração do radical difluorocarbênio por meios fotoquímicos ou termoquímicos, a partir da molécula de CF_2N_2 .

Fonte: Autoria própria

Além das características acima mencionadas, o que mais nos chamou atenção nessas duas moléculas foi o fato de que, apesar de serem moléculas distintas, elas apresentam uma característica em comum: são formadas por átomos com diferenças grandes de eletronegatividades e, mesmo assim, possuem momento de dipolo praticamente nulo no estado fundamental. Porém, os momentos de dipolo nos respectivos estados excitados de menor energia (singleto e tripleto) são significativos. Desta forma, há necessidade de se compreender o motivo das mudanças abruptas de densidade eletrônica que são induzidas pela excitação eletrônica.

3 Objetivos

- 1) Comparar os valores de multipolos atômicos, dipolos moleculares e intensidades de infravermelho advindos do formalismos CFE com os da bem conhecida e consolidada QTAIM para uma série de moléculas diatômicas e triatômicas;
- 2) Avançar no estudo dos atratores não nucleares tentando encontrar soluções para as questões propostas na introdução. Essas questões se referem a padrões de ocorrência de NNAs (faixa de distâncias, tipo de moléculas, etc) e eventuais propriedades que são afetadas pelos NNMs;
- 3) Estudo de complexos de Van der Waals, visando um maior entendimento desses compostos e, principalmente, da capacidade do modelo QTAIM em apresentar valores de dipolos atômicos coerentes com as características certamente esperadas de tais interações fracas;
- 4) Cálculo de propriedades de moléculas nos estados fundamental e excitados, buscando racionalizar as mudanças nas propriedades dessas moléculas durante a excitação, principalmente do momento de dipolo molecular.

4 Metodologia

Todo o trabalho executado exigiu cálculos de geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais harmônicas e intensidades fundamentais de infravermelho, os quais foram realizados com os pacotes Gaussian 03²⁹ e Gaussian 09,³⁰ sendo que este último foi adquirido durante o período do doutoramento. Por sua vez, as propriedades elétricas do formalismo QTAIM, tais como cargas parciais, dipolos atômicos e densidades eletrônicas em pontos críticos, foram determinadas utilizando o software AIMAll,³¹ a partir das densidades generalizadas obtidas com o Gaussian 03 ou Gaussian 09.

Os resultados provenientes do formalismo de partição a partir do campo de forças de Ehrenfest foram obtidos utilizando o programa PROMOLDEN,³² que foi gentilmente cedido pelo autor. No nosso trabalho procuramos sempre usar o de mais avançado nível de cálculo possível (melhor método para incluir efeitos de correção de correlação eletrônica e maior função de base), segundo a capacidade computacional disponível no nosso grupo de pesquisa.

Para o tópico I, que trata da análise comparativa das quantidades obtidas segundo campos de forças de Ehrenfest, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade, com o funcional híbrido B3LYP, conjuntamente com a base quádruplo-zeta de Dunning modificada (cc-pV5Z-mod). Essa modificação consiste na retirada da função de maior momento angular de cada átomo da molécula constituinte, para reduzir significativamente a demanda por recursos computacionais sem grandes perdas na descrição das propriedades. Além disso, o software AIMAll não trabalha com funções do tipo h e essa modificação faz com que tais funções não estejam presentes. Por fim, escolhemos essa combinação entre método e base também devido aos pré-requisitos do programa PROMOLDEN, o qual não trabalha com métodos pós Hartree-Fock tradicionais e exige a utilização do maior conjunto de base possível para minimizar o erro associado aos cálculos das forças de Ehrenfest (vide Figura 1).

Para o tópico II, ou seja, o estudo de Atratores não Nucleares, foi selecionada a Teoria dos Pares Acoplados na versão não-restrita (UCCSD), considerando excitações de todos os elétrons do sistema (FULL). Para funções de base escolhemos conjuntos quádruplo-zeta de Dunning (cc-pVQZ). Entretanto, para os átomos nos quais as funções cc-pVQZ não estão disponíveis (Potássio, Rubídio e

Estrôncio), utilizaram-se conjuntos de base análogos, de mesma qualidade.³² Neste caso buscamos usar o tratamento mais avançado disponível das densidades eletrônicas, para se certificar que os atratores eram propriedades reais dos sistemas e não meros artifícios de cálculos.

Para o estudo de ligações fracas utilizamos uma proposta já testada anteriormente pelo grupo para esse tipo de sistema.²¹ A Teoria dos Pares Acoplados na versão restrita CCSD(T), ou seja, com excitações iterativas simples e duplas juntamente com triplas perturbativas, foi selecionada em cálculos de otimização de geometrias, de frequências vibracionais e de diferenças de energia. Para a geração do arquivo formatado, necessário para a determinação das propriedades dependentes da densidade eletrônica no software AIMAll, utilizou-se CCSD (Teoria dos Pares Acoplados na versão restrita com excitações simples e duplas iterativas). Isto ocorreu, pois a versão CCSD(T), com triplas perturbativas, não fornece a densidade eletrônica ou as propriedades diretamente associadas a ela. Em relação à função de base, optamos por utilizar um conjunto triplo-zeta de Dunning com adição de funções difusas (aug-cc-pVTZ). As energias dos estados excitados foram corrigidas pela correção de ponto zero (ZPE - Zero point energy) e com as correções dos erros provenientes do uso de superposição de funções de bases (BSSE - Basis set superposition error).^{33,34}

Por fim, para o quarto tópico, que trata de moléculas em estados excitados, nós optamos por TD-DFT (Teoria do funcional de densidade dependente do tempo) com um conjunto de função de bases de Dunning na qualidade de triplo-zeta com adição de funções difusas (aug-cc-pVTZ). O funcional de troca e correlação escolhido foi o funcional híbrido PBE0, que é um dos funcionais que melhor descreve propriedades em estados excitados.³⁵ Toda a implementação de métodos que permitem acesso à densidade eletrônica de estados excitados em softwares comerciais como o Gaussian ainda está em fase inicial, ou seja, há poucas opções além de TD-DFT. Na molécula de CO nós utilizamos também cálculos de EOMCCSD (Equação de movimento combinada com CCSD) para a obtenção de energias de excitação verticais. Esse método só calcula energias de estados excitados em geometrias fixas.

5 Resultados e discussão

5.1 Análise comparativa dos multipolos advindos de campos de forças de Ehrenfest (CFE) com os da Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM)

Nosso objetivo nesse tópico foi comparar os valores de multipolos atômicos e dipolos moleculares advindos do formalismo CFE com aqueles dados pela QTAIM. Além disso, serão avaliadas as intensidades de infravermelho resultantes dos dois formalismos. Para isso escolhemos um conjunto representativo de moléculas diatômicas, com ligações que variam desde covalentes a altamente iônicas (H_2 , HF, HCl, LiH, NaH, CO, LiF, BF, CS, LiCl, AlF e BeO), e triatômicas (HCN, OCS, CO_2 , CS_2 e H_2O). Na Tabela 1 é possível encontrar os valores das distâncias e ângulos de ligação nas estruturas de equilíbrio, juntamente com os valores experimentais encontrados na literatura.³⁶

Tabela 1- Geometrias determinadas em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod juntamente com dados experimentais.

Comprimentos de ligação (Å)			Ângulos HXH (°)	
Moléculas	B3LYP/cc-pV5Z-mod	Exp. ³⁶	B3LYP/cc-pV5Z-mod	Exp.
H_2	0,7417	0,7414		
HF	0,9217	0,9169		
HCl	1,2806	1,2746		
LiH	1,5894	1,5949		
NaH	1,8822	1,8873		
CO	1,1236	1,1283		
LiF	1,5639	1,5639		
BF	1,2608	1,2626		
CS	1,5314	1,5349		
LiCl	2,0206	2,0207		
AlF	1,6695	1,6544		
BeO	1,3195	1,3308		
HCN	CH 1,0659	CH 1,0655	180	180
	CN 1,145	CN 1,1532		
CO_2	1,1589	1,1600	180	180
H_2O	0,9602	0,9575	105,1	104,5

Podemos observar que os valores calculados das distâncias de ligação apresentam uma ótima concordância com os dados experimentais, sendo que o maior desvio ocorre para a molécula de AlF (0,015 Å). Estes valores atestam a qualidade do nível selecionado para tratamento da estrutura eletrônica.

Além disto, a Tabela 2 nos mostra a comparação dos valores obtidos de frequências vibracionais das moléculas selecionais com os dados experimentais provenientes da literatura.³⁶

Tabela 2 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) experimentais e calculadas em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod.

Moléculas	Modo Vibracional	B3LYP/cc-pV5Z-mod	Experimental
H ₂	Estiramento	4418	4401
HF	Estiramento	4082	4138
HCl	Estiramento	2938	2991
LiH	Estiramento	1416	1405
NaH	Estiramento	1178	1172
CO	Estiramento	2213	2170
LiF	Estiramento	905	911
BF	Estiramento	1404	1402
CS	Estiramento	1308	1285
LiCl	Estiramento	642	643
AlF	Estiramento	775	802
BeO	Estiramento	1552	1487
HCN	Deformação angular	760	712
	Estiramento CN	2201	2097
	Estiramento HC	3437	3311
CO ₂	Deformação angular	675	667
	Estiramento Simétrico	1370	1333
	Estiramento Assimétrico	2403	2349
H ₂ O	Deformação angular	1630	1595
	Estiramento Simétrico	3808	3657
	Estiramento Assimétrico	3910	3756

Nota-se uma ótima concordância entre os valores calculados em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod e aqueles encontrados na literatura, onde todos os desvios estão abaixo de 7 %, mais uma vez atestando a qualidade no nível de cálculo empregado. Convém lembrar que os valores experimentais das moléculas diatômicas são estimativas harmônicas, obtidas por extrapolação, e o erro máximo dos resultados B3LYP/cc-pV5Z-mod é de 65 cm^{-1} nestes sistemas. Já, para as moléculas triatômicas, os resultados experimentais apresentados são afetados pela

anarmonicidade mecânica e, por isso, o desvio máximo obtido com os valores encontrados é maior (154 cm^{-1}).

A Tabela 3 trata da comparação dos momentos de dipolo moleculares calculados por intermédio dos formalismos QTAIM e CFE com os valores obtidos diretamente em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod e com os dados experimentais.³³ Os dipolos moleculares apresentados nas colunas designadas por QTAIM e CFE foram calculados de acordo com a equação (9), na qual o valor dado pelas letras “CT” corresponde a porção do momento de dipolo advinda das cargas parciais, que também é chamado de termo de transferência de carga (do inglês “Charge Transfer”), enquanto que as letras “AP” representam a parcela proveniente dos dipolos atômicos, que é conhecido também como polarização atômica (do inglês “Atomic Polarization”).

Tabela 3 - Momentos de dipolo moleculares experimentais e encontrados em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod, além de valores obtidos com as partições QTAIM e CFE. Todos os valores listados estão em Debye (D).

Molécula	B3LYP/cc-pV5Z-mod	QTAIM ^a	CFE ^a	Exp. ^b
HF	1,83	1,83 (CT=3,20; AP= -1,38)	1,83 (CT=1,19; AP=0,64)	1,83
HCl	1,13	1,13 (CT=1,64; AP=-0,51)	1,13 (CT=0,95; AP=0,18)	1,11
LiH	-5,71	-5,70 (CT=-6,75; AP=1,05)	-5,71 (CT=-3,39; AP=-2,31)	5,88
NaH	-6,02	-6,02 (CT=-6,51; AP=0,49)	-6,01 (CT=-3,91; AP=-2,10)	6,40 $\pm$ 0,7 ^c
CO	0,10	0,10 (CT=-6,41; AP=6,51)	0,10 (CT=-1,05; AP=1,15)	0,11
LiF	-6,17	-6,29 (CT=-7,04; AP=0,75)	-6,28 (CT=-4,79; AP=-1,49)	6,33
BF	0,98	0,99 (CT=-5,38; AP=6,37)	0,98 (CT=-1,34; AP=2,32)	$\approx$ 0,5
CS	1,97	1,97 (CT=5,14; AP=-3,17)	1,97 (CT=0,60; AP=1,38)	1,96
LiCl	-6,94	-6,93 (CT=-8,86; AP=1,92)	-6,94 (CT=-6,04; AP=-0,89)	7,13
AlF	-1,56	-1,55 (CT=-7,37; AP=5,82)	-1,57 (CT=-4,04; AP=2,47)	1,53
BeO	-6,41	-6,41 (CT=-9,90; AP=3,49)	-6,43 (CT=-3,99; AP=-2,44)	^d
HCN	3,04	3,03 (CT=7,34; AP=-4,30)	3,04 (CT=1,90; AP=1,14)	2,99
H ₂ O	-1,89	-1,89 (CT=-3,16; AP=1,28)	-1,89 (CT=-1,01; AP=-0,88)	1,85

^a Dados segundo cálculos B3LYP/cc-pV5Z-mod;

^b Valores em módulo obtidos da Referência 36, exceto quando mencionado explicitamente;

^c Referência 37;

^d Não disponível.

Observa-se que, apesar dos valores distintos obtidos para as contribuições CT e AP encontradas segundo os formalismos QTAIM e CFE, a somatória resultante de ambos os formalismos nos fornece uma estimativa satisfatória na descrição dos momentos de dipolo calculados diretamente em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod. Isto indica que erros de integração numérica das quantidades vistas nas equações 7 e 8, que podem afetar os resultados de ambos os formalismos, são desprezíveis. Além disto, os possíveis desvios associados com o uso de funções Gaussianas na partição CFE, discutidos anteriormente, não afetam os momentos de dipolo moleculares de forma significativa, o que se atribui ao uso de conjuntos de base muito extensos neste estudo.

Por sua vez, os dados das contribuições CT e AP obtidos com QTAIM apresentam uma clara concordância com um aspecto denominado contrapolarização,³⁸ ou seja, a contribuição de carga geralmente é dominante enquanto que a contribuição dos dipolos atômicos apresenta sinal oposto, indicando que os dipolos atômicos são uma resposta à transferência inicial de carga eletrônica durante o estabelecimento das ligações químicas, a qual é causada por efeitos de polarização. Alguns casos raros onde o termo AP predomina sobre CT são observadas em sistemas contendo pares eletrônicos isolados bastante difusos nos elementos menos eletronegativos, como no CO e BF. Por outro lado, na maioria dos sistemas investigados, o formalismo CFE não está de acordo com a interpretação dos dipolos atômicos segundo a ideia de contrapolarização, o que certamente implica em dificuldades na compreensão dos fenômenos físicos que definem a magnitude e direção destes vetores.

Em relação aos dados experimentais, os valores preditos teoricamente estão em bom acordo. O maior desvio é observado para a molécula de NaH (0,38 D), o que porém está dentro da faixa de erro da respectiva medida experimental.

Em seguida, a Tabela 4 apresenta a comparação entre os valores das intensidades fundamentais de infravermelho dos formalismos QTAIM, CFE, aqueles calculados diretamente em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod e os dados experimentais disponíveis para as moléculas em estudo.

Tabela 4 - Intensidades fundamentais de infravermelho para as moléculas em estudo. Todos os valores estão em Km mol^{-1} .

Moléculas	Modos Vibracionais	B3LYP/cc-pV5Z-mod	QTAIM	CFE	Experimental
HF	Estiramento	111,5	108,8	98,5	77,5 ^b
HCl	Estiramento	41,9	41,8	22,1	33,2 ^b
LiH	Estiramento	174,6	178,8	181,0	
NaH	Estiramento	215,2	214,5	195,4	
CO	Estiramento	79,5	79,6	70,2	60,5 ^a
LiF	Estiramento	146,8	140,0	162,9	
BF	Estiramento	151,1	153,7	161,2	
CS	Estiramento	87,9	88,4	93,7	
LiCl	Estiramento	123,3	122,9	111,2	
AlF	Estiramento	110,7	112,4	113,8	
BeO	Estiramento	16,6	16,0	33,4	
	Deformação angular	36,3	36,2	26,0	50,2 ^b
HCN	Estiramento CN	1,5	1,5	2,1	0,2 ^b
	Estiramento HC	66,0	66,0	60,5	59,3 ^b
	Deformação angular	31,0	31,0	33,0	50,02 ± 0,07 ^c
CO ₂	Estiramento Simétrico	0,0	0,0	0,0	
	Estiramento Assimétrico	673,3	647,4	727,4	
	Deformação angular	74,8	74,8	74,9	62,5 ^b
H ₂ O	Estiramento Simétrico	5,0	5,0	4,7	2,9 ^b
	Estiramento Assimétrico	59,8	60,0	56,6	41,7 ^b

^a Referência 39; ^b Referência 40; ^c Referência 41.

Confrontando os valores advindos do formalismo QTAIM com aqueles obtidos diretamente em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod, notamos uma excelente concordância geral, sendo que o desvio é sempre menor que 5 %. O erro absoluto máximo é de 26 km mol^{-1} para o CO₂, mas cai para somente 6,8 km mol^{-1} excluindo esta molécula. Por sua vez, na comparação do modelo CFE com os valores B3LYP/cc-pV5Z-mod de referência, quase todos os desvios relativos observados superam o patamar de 5 %, sendo que valores na faixa de 47 a 100 % são observados para o HCl e o BeO. Além disto, os erros absolutos máximos agora ficam entre 20 e 54 km mol^{-1} para HCl, NaH e CO₂. Tais desvios ocorrem principalmente por conta de dois fatores: (1) Erros de integração numérica das quantidades das equações 7 e 8; e (2) Imprecisões na estimativa numérica das derivadas das equações 14 e 15. Isso mostra que o formalismo CFE não é um modelo muito acurado para cálculos que envolvem derivadas das componentes do momento de dipolo e, por consequência, determinações de intensidade de infravermelho.

A Tabela 5 contém os valores das cargas parciais e dipolos atômicos para as moléculas em estudo. É importante notar que para os dipolos atômicos são quantidades vetoriais e, por isso, a orientação da molécula deve ser apresentada de forma inequívoca.

Tabela 5 - Cargas e dipolos atômicos obtidos em nível B3LYP/cc-pV5Z-mod para as moléculas em estudo.

Moléculas	Átomos	QTAIM			CFE		
		$q_A(e)$	$m_{A,x}(a.u.)$	$m_{A,z}(a.u.)$	$q_A(e)$	$m_{A,x}(a.u.)$	$m_{A,z}(a.u.)$
H ₂	H	0,000		-0,106	0,000		-0,106
HF	H ^b	0,723		-0,125	0,268		-0,047
	F ^a	-0,723		-0,416	-0,268		0,299
HCl	H ^b	0,266		-0,130	0,155		-0,094
	Cl ^a	-0,266		-0,069	-0,156		0,164
LiH	Li ^a	0,885		0,013	0,445		-0,608
	H ^b	-0,885		0,399	-0,445		-0,303
NaH	Na ^a	0,720		0,073	0,434		-0,535
	H ^b	-0,720		0,119	-0,432		-0,293
CO	C ^a	1,187		1,662	0,194		0,874
	O ^b	-1,187		0,899	-0,194		-0,422
LiF	Li ^a	0,920		0,020	0,626		-0,441
	F ^b	-0,920		0,276	-0,625		-0,147
BF	B ^a	0,890		1,775	0,221		1,144
	F ^b	-0,889		0,730	-0,221		-0,233
CS	C ^a	-0,699		-0,108	-0,081		0,777
	S ^b	0,699		-1,139	0,081		-0,236
LiCl	Li ^a	0,913		0,002	0,622		-0,329
	Cl ^b	-0,913		0,754	-0,623		-0,023
AlF	Al ^a	0,919		1,840	0,501		1,123
	F ^b	-0,919		0,449	-0,504		-0,151
BeO	Be ^a	1,562		0,208	0,625		-0,525
	O ^b	-1,562		1,167	-0,629		-0,435
HCN	N	-1,162		-0,569	-0,230		0,646
	C ^a	0,976		-1,017	0,103		-0,119
	H ^b	0,186		-0,107	0,125		-0,080
CO ₂	O	-1,144		-0,689	-0,272		0,467
	C ^a	2,288		0,000	0,539		0,000
	O ^b	-1,144		0,689	-0,272		-0,467

		QTAIM				CFE	
H₂O	O^a	-1,128	-0,221	-0,169	-0,359	0,378	0,290
	H^b	0,564	-0,011	-0,170	0,180	-0,016	-0,087
	H	0,564	-0,167	0,034	0,180	-0,088	0,008

^a Posicionado na origem do sistema Cartesiano;

^b Posicionado do sentido positivo do eixo z do sistema Cartesiano.

Primeiramente, podemos notar que os dois formalismos concordam nos sinais das cargas observadas em todos os casos estudados. Porém, a partição através das forças de Ehrenfest resulta sempre em valores absolutos menores para as cargas quando comparados aos advindos da QTAIM. Em relação aos dipolos atômicos, como esperado, há uma grande discrepância entre os valores e sinais calculados. Além disso, os dipolos atômicos CFE parecem ser contra intuitivos aos que se esperariam para cada tipo de ligação química. Por exemplo, os elementos monovalentes menos eletronegativos em sistemas altamente iônicos, como hidretos e fluoretos de metais alcalinos, deveriam apresentar dipolos atômicos quase nulos, por conta da perda de sua camada de valência e da diminuta polarização esperada da nuvem eletrônica restante. Como é possível notar, QTAIM está em acordo com tal expectativa, mas CFE não. Por sua vez, como discutido anteriormente, os dipolos atômicos CFE não assumem sinais em concordância com argumentos simples de polarização, como resposta às cargas atômicas estabelecidas durante a formação das ligações químicas, enquanto QTAIM geralmente apresenta dipolos atômicos em consonância com a polarização causada pelas cargas dos átomos vizinhos. Convém também observar certo grau de transferabilidade entre resultados CFE para certos átomos em sistemas similares estudados, mas que é menos pronunciada em relação ao que ocorre no formalismo QTAIM.

Os motivos para as diferenças das quantidades observadas ainda não são completamente compreendidos. Entretanto, este estudo indica que o formalismo que se baseia na partição direta da densidade eletrônica, QTAIM, é melhor para o cálculo e interpretação de propriedades elétricas, bem como para as suas derivadas. Além disto, o formalismo CFE mostra forte dependência com a função de base escolhida,⁸ enquanto que QTAIM apresenta geralmente pouca dependência com a base e suas quantidades convergem satisfatoriamente em relação a este aspecto.⁴²

5.2 Análises dos Atratores não nucleares

Uma busca completa de NNAs foi conduzida em todas as moléculas diatômicas com número atômico variando entre $Z=1$ (Hidrogênio) e $Z=38$ (Estrôncio). Primeiramente, focamos nas moléculas homonucleares e, após essa etapa, com os valores das janelas de NNAs encontrados para esses casos, nós procuramos em moléculas heteronucleares, fazendo todas as combinações possíveis entre $Z=1$ e $Z=38$. A busca foi realizada variando as distâncias de 0,3 Å a 5,0 Å. Além disso, variamos também a multiplicidade de spin das moléculas heteronucleares, pois ainda não se tem nenhuma informação experimental disponível para uma parcela significativa destes sistemas.

Desta maneira, tentaremos responder aqui às questões levantadas na introdução dessa tese:

1) "Os NNAs são entidades verdadeiras ou são somente um artifício de cálculo, obtidos pela incapacidade de se usar um método exato com um conjunto de funções de base completo?"

Este ponto tem sido investigado desde os primeiros artigos que tratavam desse tema. Em 1981, Bader *et al.*⁴³ argumentaram a favor da existência de NNMs na molécula de Li_2 , segundo resultados de cálculos em nível Hartree-Fock. Pouco tempo depois, o mesmo autor encontrou NNAs no eixo internuclear C-C da molécula de etino.⁴⁴ Gatti *et al.*⁴⁵ em 1987, utilizando métodos mais avançados com bases maiores, reforçaram o argumento de que os Atratores Não Nucleares seriam de fato entidades reais. No mesmo ano, Cao *et al.*⁴⁶ encontraram NNMs em clusters de Lítio e Sódio mediante cálculos com o formalismo de Interação de Configuração (CI – do inglês “*Configuration Interaction*”).

Em 1990, Cioslowski⁴⁷ foi um dos primeiros a estudar NNAs em faixas de distâncias interatômicas fora daquelas de equilíbrio. Seu interessante trabalho descrevia NNMs na molécula de Li_2 , em nível Hartree-Fock, a partir do ponto de vista da Teoria da Catástrofe. Suas ideias foram ratificadas por Bersucker *et al.*,⁴⁸ que realizaram cálculos completos de Interação de Configurações. Além disso, esses autores foram alguns dos primeiros a racionalizar uma explicação para a presença dessas entidades. Segundos eles, os NNAs surgiam em ligações fracas e entre átomos com baixa energia de excitação. Glaser *et al.*⁴⁹ concluíram que os NNMs do

Li_2 surgiam dos nodos dos orbitais moleculares de valência e que eles deveriam aparecer em todas as ligações pouco polares.

Por sua vez, no caso de resultados obtidos no estado sólido, a polêmica sobre a existência de NNAs também era generalizada, pois se usava um método chamado de Método de Entropia Máxima. Nesse esquema, usavam-se dados de fatores estruturais que ora apontavam, dependendo dos parâmetros utilizados, para presença ou ausência de NNMs em sólidos.⁵⁰ Atualmente, um dos mais recentes estudos em favor da existência dos NNAs foi conduzido por Platts *et al.*⁵¹ em 2011, com análises experimentais de difração de Raios-X de alta resolução que encontraram NNAs em compostos de Magnésio.

Diante do estado da arte apresentado (evidência de atratores em experimentos) e do estudo que mostraremos nos tópicos seguintes podemos afirmar que os atratores não nucleares são entidades reais que aparecem de modo natural em uma grande quantidade de moléculas.^c

2) "Por que, quando e quantos NNAs surgem?"

Apesar de não termos ainda uma resposta definitiva para essa questão, acreditamos que esta pode ser encontrada a partir da explicação fornecida por Pendas *et al.*⁵² para a existência dos NNAs que, em 1999, utilizaram um modelo chamado de Pro-molecular, no qual a densidade eletrônica da molécula é construída pela superposição das densidades atômicas dos átomos livres não-perturbados. Assim, segundo esse modelo, **os NNMs são consequências diretas da superposição das camadas de valência dos átomos que compõem uma molécula com mínimas distorções de suas nuvens eletrônicas (principalmente daqueles átomos chamados de não convexos),⁵² o que é suportado pelo fato dos NNAs ocorrerem nas faixas limites de distâncias estimadas pelos raios das camadas de valência dos átomos constituintes.**⁵³ Entretanto, este modelo não permite prever claramente quando a polarização da nuvem eletrônica dos átomos, durante sua aproximação para constituir uma molécula, pode ou não contribuir na formação de NNAs. Além disso, ao reproduzirmos esses cálculos Pro-moleculares, é possível obter múltiplos NNAs em moléculas nas quais deveriam

^c Entretanto, os NNAs tendem a ocorrer em distâncias internucleares menores que aquela de equilíbrio.

aparecer, no máximo, um ou dois NNMs. Portanto, quantos são afinal os NNMs por molécula?

Para responder essa pergunta tivemos que fazer uma busca completa varrendo todas as moléculas diatômicas homo e heteronucleares, variando o número atômico ($Z=1$ até $Z=38$) dos elementos representativos. Nós escolhemos esse conjunto de moléculas por dois motivos principais: Ausência ou pouca influência de efeitos relativísticos e disponibilidade de funções de base extensas para esses átomos.

Nas Tabelas 6 mostramos os resultados de uma análise exploratória de NNAs para moléculas homonucleares ($Z=1$ até $Z=38$) dos elementos representativos. Todos os cálculos foram realizados com a Teoria de Pares Acoplados (CCSD) na sua versão não restrita, incluindo excitações de todos os elétrons. Além disso, foi utilizada uma base de Dunning de qualidade quádruplo-zeta (cc-pVQZ) ou análoga. Atentamos para a importância do uso desse nível de cálculo, pois foi demonstrado que a excitação de elétrons mais internos e o uso de um conjunto de base extenso são aspectos particularmente relevantes na correta descrição dos NNMs.⁵³

Tabela 6 - Faixa de distâncias para Atratores não nucleares em moléculas diatômicas homonucleares (valores em Angstrom).

Molécula (multiplicidade de spin)	Número de atratores não nucleares ^a		
	1	2	3
Li₂ (1)	2,08 - 3,41	3,42 - 3,74	
Be₂(1)	1,39 - 2,13	2,14 - 2,25	
B₂(3)	1,23 - 1,53	0,84-1,22	
C₂(1)	0,81 - 1,21	1,22 - 1,23	
N₂(1)	0,62 - 0,93		
O₂(3)	0,56 - 0,80		
F₂(1)	0,49 - 0,70		
Ne₂(1)	0,44 - 0,62		
Na₂(1)	3,18 - 3,79		
Mg₂(1)	2,52 - 2,60		
Al₂(3)	2,02 - 2,18		
	2,50 - 2,51	2,52	
Si₂(3)	1,14 - 1,71	1,72 - 1,74	
P₂(1)	1,31 - 1,91	1,92 - 1,94	
S₂(3)	1,14 - 1,71	1,72 - 1,74	
	(0,32 - 0,34)	(0,21 - 0,27)	(0,28)

Molécula (multiplicidade de spin)	Número de atratores não nucleares ^a		
	1	2	3
Cl ₂ (1)	1,02 - 1,54	1,55 - 1,58	
Ar ₂ (1)	0,97 - 1,34	1,35 - 1,37	
K ₂ (1)	0,82 - 1,22	1,23 - 1,24	
Ca ₂ (1)	0,77 - 1,11	0,64 - 0,70	
		1,12	
Ga ₂ (3)	0,44 - 0,58		
Ge ₂ (3)	0,42 - 0,55		
As ₂ (1)	0,41 - 0,53		
Se ₂ (3)	0,40 - 0,52		
Br ₂ (1)	0,39 - 0,50		
Kr ₂ (1)	0,38 - 0,48		
Rb ₂ (1)	1,30		

^a Os valores em parênteses se referem a valores de janelas secundárias contendo NNAs.

Podemos observar na Tabelas 6 que quase todos os sistemas homonucleares ($Z=1$ a $Z=38$) apresentam Atratores Não Nucleares, com exceção das moléculas de Hidrogênio, Hélio e Estrôncio. Na grande maioria dos casos, NNMs ocorrem em distâncias inferiores à distância de equilíbrio experimental. Entretanto, é importante ressaltar que o NNA é observado na geometria experimental para as moléculas de Lítio (2,6729 Å) e Fósforo (1,8934 Å). Além disto, a faixa contendo os NNMs avança até muito próximo das distâncias de equilíbrio (até 0,1 Å) para B₂, C₂, Na₂, Al₂ e Si₂, ou seja, os detalhes específicos do cálculo (método e função de base) devem ser considerados de forma mais cuidadosa para se certificar se tais atratores serão ou não observados na geometria de equilíbrio destes sistemas. Em muitos casos, sempre no início ou no fim da faixa de distâncias onde NNAs são encontrados, observa-se a presença de geometrias onde mais de um Atrator não Nuclear são identificados. Outra observação interessante, que deve ser ressaltada, é que é possível encontrar mais de uma faixa onde ocorrem NNMs, como nas moléculas de Cloro e Enxofre, sendo que nesses casos o NNA aparece devido a uma superposição de camadas internas além da camada de valência. Observando os valores das faixas de distâncias nas quais aparecem Atratores Não Nucleares, podemos observar que o tamanho destas faixas diminui à medida que avançamos no período, como visto na Figura 7. Esse efeito é bastante pronunciado no segundo

período ($Z=3$ até $Z=10$). Podemos explicar tal fato por meio de um efeito de compactação da camada de valência de cada átomo por conta de um aumento da carga nuclear efetiva que atua sobre tais elétrons ao longo do período.

Figura 7 - Largura da faixa de distâncias para ocorrência de NNMs no segundo período da tabela periódica.

Boyd ⁵⁴ percebeu, por meio de análises das densidades eletrônicas em átomos, que as camadas mais externas (N e O) são indistinguíveis da camada subjacente (M) para elementos que vão do Potássio ao Ítrio. Além disso, baseando-se no Laplaciano da densidade eletrônica, que é outra quantidade utilizada para resolver a estrutura de camadas em átomos, ^{55,56} é possível notar que a camada N não é discernível para elementos do Escândio ao Germânio. ⁵⁷ Com isso podemos explicar que elementos do primeiro e do segundo período apresentam NNAs formados pela sobreposição de suas camadas de valência uma vez que estas camadas possuem densidades eletrônicas que são facilmente distinguíveis daquelas de camadas mais internas. Por outro lado, os elementos do terceiro período somente mostram NNMs formados pela sobreposição de camadas mais internas, pois ocorre uma superposição entre a camada de valência e camadas eletrônicas mais internas para essa faixa de elementos.

Para verificar se os Atratores Não Nucleares surgem da superposição de camadas eletrônicas, nós consultamos novamente o trabalho de Boyd,⁵⁴ que encontrou também os raios mínimos das camadas eletrônicas de átomos. Se plotarmos o valor do dobro destes raios mínimos contra os pontos que demarcam o início das faixas de atratores não nucleares, Figura 8, veremos uma excelente concordância, reforçando a hipótese que os NNMs são de fato produto de superposição de camadas eletrônicas e não representam meros frutos de artifícios de cálculo.

Figura 8 - Distância internuclear mínima para a ocorrência de NNAs, de acordo com os nossos cálculos em nível UCCSD/cc-pVQZ, e os valores preditos pelos raios mínimos de Boyd plotados contra o número atômico.

Fonte: Adaptada de TERRABUIO L.A.; TEODORO, T.Q.; HAIDUKE, R.L.A. Non-nuclear attractors in heteronuclear diatomic systems. *Journal of Physical Chemistry A*, v.120, p.1168-1174, 2016.

Outro aspecto que deveremos levar em consideração é algo que chamamos de "intensidade do NNA". Na verdade essa quantidade é a diferença entre a densidade eletrônica no NNA e aquela encontrada no ponto crítico de ligação mais próximo, conforme visto na Figura 9. Quanto maior é essa diferença, maior é o "pico"

que representa o NNA e maior é a concentração de densidade eletrônica neste atrator.

Figura 9 - Figura esquemática de uma molécula genérica mostrando as densidades eletrônicas relativas entre os pontos críticos no núcleo, no NNA e nos pontos críticos de ligação.

Fonte: autoria própria

Existe um padrão claro entre as moléculas no quesito intensidade dos NNAs, como visto na Figura 10. A intensidade do NNA aumenta na medida em que nos movemos ao longo do período e é maior nos gases nobres. Tal comportamento pode ser explicado pela superposição da camada de valência desses átomos, que além de mais compacta, por conta do incremento da carga nuclear efetiva, apresenta um aumento do número de elétrons ao longo do período, o que faz com que o NNA seja mais facilmente distinguível conforme nos aproximamos dos gases nobres.

Figura 10 - A maior diferença entre valor da densidade eletrônica no NNA e no ponto crítico de ligação, obtida pelos cálculos em nível UCCSD/cc-pVQZ, em função do número atômico.

Fonte: Adaptada de TERRABUIO L.A.; TEODORO, T.Q.; HAIDUKE, R.L.A. Non-nuclear attractors in heteronuclear diatomic systems. *Journal of Physical Chemistry A*, v.120, p.1168-1174, 2016.

3) "Em que tipo de moléculas eles surgem e em que condições? Existe um padrão para a sua ocorrência?"

Os NNMs surgem tanto em moléculas homonucleares como em sistemas heteronucleares. Já destacamos que os NNAs aparecem em moléculas homonucleares constituídas pela maioria dos elementos representativos ($Z=3$ até $Z=37$). Pode-se dizer que H_2 e He_2 não apresentariam NNMs por causa da presença de uma camada eletrônica única preenchida nestes átomos em seus estados fundamentais, a camada K . O modelo Pro-molecular sugere que seria necessário haver mais de uma camada para que o átomo seja do tipo não convexo.⁵² Para a molécula de Estrôncio, a não ocorrência de NNAs provavelmente deve-se à não distinguibilidade das camadas eletrônicas mais externas deste átomo em razão das propriedades da sua densidade eletrônica.

Por outro lado, no caso dos sistemas heteronucleares, essa questão relativa às condições necessárias para a formação de NNMs não foi ainda esclarecida. Em

Tabela 7 - Faixa de distâncias para os Atratores não nucleares encontrados em moléculas diatômicas heteronucleares (valores em Angstrom) e diferenças de eletronegatividade e de polarizabilidade (u.a.) entre os átomos constituintes.

		LIMITES					DIFERENÇAS					
Multiplicidade	Molécula	Inferior	Centro			Superior	MULLIKEN-JAFFE	PAULING	SANDERSON	ALLRED ROCHOW	ALLEN	Polarizabilidade ^c
2	ClAr	0,995	1,115	1,235	1,355	1,475	0,24	>0,00	0,64	0,47	0,37	4
4		0,995	1,115	1,235	1,355	1,475						
1	AsP ^a	1,310	1,468	1,625	1,783	1,940	0,25	0,01	0,37	0,14	0,04	5
3	SeS	1,140	1,290	1,440	1,590	1,740	1,03	0,03	0,10	0,04	0,17	6
2	BeAl	1,705	1,833	1,960	2,088	2,215	0,24	0,04	0,19	0,00	0,04	8
		1,945	2,055	2,165	2,275	2,385						
1	LiNa	2,630	2,914	3,198	3,481	3,765	0,10	0,05	0,01	0,04	0,04	1
3	BP	1,270	1,386	1,503	1,619	1,735	0,03	0,15	0,28	0,05	0,20	5
2	KCa	0,730	0,843	0,955	1,068	1,180	0,22	0,18	0,32	0,13	0,30	d
4		0,730	0,843	0,955	1,068	1,180						

		LIMITES					DIFERENÇAS					
1	BrCl	1,020	1,160	1,300	1,440	1,580	0,33	0,20	0,32	0,09	0,18	6
2	KrCl	1,020	1,160	1,300	1,440	1,580	0,05	0,26	0,11	0,27	0,10	2
4		1,020	1,160	1,300	1,440	1,580						
1	ArKr	0,970	1,070	1,170	1,270	1,370	0,19	>0,26	0,75	0,20	0,28	6
3		0,970	1,070	1,170	1,270	1,370						
2	PS	1,225	1,379	1,533	1,686	1,840	1,37	0,39	0,50	0,38	0,34	5
2	AsS ^a	1,140	1,290	1,440	1,590	1,740	1,62	0,40	0,13	0,24	0,38	10
2	BS	1,185	1,298	1,410	1,523	1,635	1,40	0,54	0,78	0,43	0,54	0
2	SCI	1,080	1,225	1,370	1,515	1,660	0,26	0,58	0,62	0,39	0,28	5
2	CCI	0,915	1,038	1,160	1,283	1,405	0,34	0,61	0,81	0,33	0,33	4
1	CAr	0,890	0,993	1,095	1,198	1,300	0,10	>0,61	1,45	0,80	0,70	0
3		0,890	0,993	1,095	1,198	1,300						
2	RbSe	0,400	0,430	0,460	0,490	0,520	1,68	1,73	0,10	0,04	0,17	d
4		0,400	0,430	0,460	0,490	0,520						
1	SrKr	0,380	0,405	0,430	0,455	0,480	2,15	1,95	2,21	2,11	2,00	d
3		0,380	0,405	0,430	0,455	0,480						
2	SrBr	0,390	0,418	0,445	0,473	0,500	1,77	2,01	2,00	1,75	1,72	d
2	CaN	0,645	0,740	0,835	0,930	1,025	1,29	2,04	1,87	2,03	2,03	(e)
4		0,645	0,740	0,835	0,930	1,025						
1	RbBr	0,390	0,418	0,445	0,473	0,500	2,12	2,14	2,26	0,36	1,98	d
1	CaAr	0,805	0,915	1,025	1,135	1,245	2,20	>2,16	2,86	2,26	2,21	d
3		0,805	0,915	1,025	1,135	1,245						
2	SrCl	1,020	1,160	1,300	1,440	1,580	2,10	2,21	2,32	1,84	1,91	d
1	SrAr	0,970	1,070	1,170	1,270	1,370	2,34	>2,21	2,96	2,31	2,28	d
3		0,970	1,070	1,170	1,270	1,370						
1	KN	0,735	0,823	0,910	0,998	1,085	1,51	2,22	2,19	2,16	2,33	(25)
3		0,735	0,823	0,910	0,998	1,085						
1	RbCl	1,020	1,160	1,300	1,440	1,580	2,45	2,34	2,58	1,94	2,16	(22)
1	KCl	0,920	1,043	1,165	1,288	1,410	2,18	2,34	2,54	1,92	2,14	(25)
2	KAr	0,895	0,998	1,100	1,203	1,305	2,42	>2,34	3,18	1,29	2,51	d
2	ArRb	0,970	1,070	1,170	1,270	1,370	1,09	>2,34	3,22	1,31	2,54	d
2	NaHe ^b	3,180	3,333	3,485	3,638	3,790	2,75	>3,05	>3,07	4,49	>3,32	(15)
4		3,180	3,333	3,485	3,638	3,790						

^a O NNA obtido para as moléculas de PAS e SAs encontra-se em uma distância intermediária dentro da faixa estudada;

^b Para a molécula de NaHe só foi encontrado NNA para o estado quadruplo;

^c Os valores em parênteses são referentes às polarizabilidades iônicas. Tanto as escalas de polarizabilidades de átomos neutros quanto aquelas de íons encontram-se no Anexo A1 e A2;

^d Não calculado, pois há suspeita de sobreposição entre camadas mais internas;

^e Neste caso não se tem certeza da natureza dos íons formados se é Ca⁺ e N⁻ ou Ca²⁺ e N²⁻;

^f A cor vermelha representa a presença de um NNM;

^g A cor verde representa a eletronegatividade na escala de Pauling onde os valores estão organizados em ordem crescente.

Nota-se uma grande variedade de moléculas heteronucleares com NNAs, que vão de moléculas covalentes até sistemas altamente iônicos. Como já citado, acreditava-se que uma pequena diferença de eletronegatividade entre os átomos que compõem a molécula representaria um fator crucial para a o surgimento dos mesmos. Porém, nota-se que até mesmo moléculas altamente iônicas podem apresentar NNAs. Nossa contribuição nesse aspecto foi adicionar o fator polarizabilidade atômica na análise. Nas moléculas com baixa diferença de eletronegatividade, as quais podem ser caracterizadas como covalentes,^d o fator polarizabilidade parece ser preponderante para a existência de NNMs. Todas as moléculas que apresentam NNAs em casos covalentes exibem baixas diferenças de polarizabilidades entre os seus átomos constituintes (≤ 10 u.a.).

Por outro lado, para os casos com altas diferenças de eletronegatividade, essa análise é mais complexa e a determinação da diferença de polarizabilidade (iônica) deve ser feita de maneira cuidadosa. Encontramos 14 destes casos: RbSe, SrKr, SrBr, CaN, RbBr, CaAr, SrCl, SrAr, KN, RbCl, KCl, KAr, ArRb e NaHe. Na molécula NaHe, o NNA é encontrado somente em um estado excitado (quadrupletto) e, desta forma, este sistema estaria fora da nossa análise. Já para as moléculas de RbSe, SrKr, SrBr, RbBr, CaAr, SrCl, SrAr, KAr e ArRb, são encontrados NNAs somente em distâncias interatômicas muito pequenas, nas quais podemos inferir que são camadas eletrônicas mais internas dos átomos que se sobrepõe. Então, qualquer análise de polarizabilidade não pode ser levada em consideração e, com isso, não temos uma explicação definitiva para ocorrência de NNM para esses casos. Por sua vez, KN, RbCl e KCl, a explicação que foi dada para as moléculas covalentes aparentemente consegue explicar todos os casos. Entretanto, é necessário assumir que temos íons como constituintes destes sistemas, ou seja, K^+ e N^- no KN, Rb^+ e Cl^- no RbCl; e K^+ e Cl^- no KCl. Pares de íons constituintes que apresentam diferenças de polarizabilidade menor que 25 u.a. (são mais propensos ao surgimento de NNAs. Isso reforça a hipótese de que, durante a aproximação dos átomos para a formação das moléculas, a deformação da nuvem eletrônica tem um papel importante para a efetiva formação de NNMs. Portanto, moléculas que são constituídas por átomos ou íons com valores próximos de polarizabilidade

^d Apesar de não se ter um valor formalmente estabelecido, moléculas formadas por átomos com diferenças de eletronegatividades menores que 1,0 foram consideradas aqui como predominantemente covalentes.

implicariam numa deformação similar das respectivas nuvens eletrônicas, facilitando a superposição das camadas de valência de maneira a formar NNAs. O caso do CaN que também se encaixaria nessa categoria é mais complexo, pois não sabemos exatamente quais pares de íons são formados, isto é, Ca^+ e N^- ou Ca^{2+} e N^{2-} . Caso os íons formados sejam Ca^+ e N^- a diferença de polarizabilidade é relativamente baixa (45 u.a.), porém acredita-se que se trata os que superposição de camadas internas. Caso o par de íons formados fossem Ca^{2+} e N^{2-} acredita-se que que o NNA seria formado camadas externas todavia a regra da polarizabilidade falharia nesse caso (diferença de 95 u.a.).

Finalmente, não parece haver um padrão claro de ocorrência de NNAs, Porém, focando somente nos casos em que o NNA é formado por camadas externas dos átomos constituintes nota-se uma predisposição maior para a formação de NNMs para moléculas que contém Cloro (8), Enxofre (5), Fósforo (4), Argônio(4), onde os números entre parênteses indicam a quantidade de casos detectados. Isso está em acordo com a intensidades verificada para esses elementos, isto é, quanto maior a intensidade dos NNA maior quantidade de casos encontrados.

4) "A existência dos NNMs desempenha algum papel na molécula? Existe alguma influência em outras propriedades moleculares?"

Para respondermos essa questão vamos analisar dois casos dentre os 30 encontrados que ilustram efeitos dos NNAs nas moléculas encontrados,

CASO I - Molécula de CCl - Transferência de carga mediada por NNA com inversão de polaridade.

Essa molécula apresenta NNMs em uma faixa que compreende de 1,05 Å à 1,36 Å, a qual não inclui a distância de equilíbrio experimental, que é de 1,645 Å.³⁶ Ao analisarmos as cargas atômicas antes e depois da faixa de ocorrência dos NNAs notaremos algo interessante, como descrito na Tabela 8.

Tabela 8 - Cargas parciais QTAIM do Carbono, Cloro e do NNA para a molécula de CCl.

Cargas parciais (e)			
Distância (Å)	Carbono	Cloro	NNA
1,0000	-2,057	2,057	
1,0250	-1,981	1,981	
1,0375	-1,942	1,942	
1,0400	-1,934	1,934	
1,0500	0,707	1,902	-2,608
1,1000	0,751	1,737	-2,489
1,2000	0,687	1,385	-2,072
1,3000	0,590	0,992	-1,581
1,3500	0,534	0,738	-1,271
1,3625	0,520	0,633	-1,153
1,3700	0,510	-0,510	
1,3750	0,504	-0,504	
1,4000	0,471	-0,471	
1,5000	0,243	-0,243	

Observando a variação das cargas parciais no CCl conforme se aumenta a distância internuclear percebemos uma transferência de carga eletrônica do átomo menos para o mais eletronegativo, a qual é mediada pela migração da carga negativa associada com o NNA. Neste caso, em distâncias menores que aquelas onde o NNA é observado, é o átomo de carbono que apresenta carga negativa. Na faixa na qual surge o NNA, ambos os átomos ficam com carga positiva, enquanto o NNA obviamente assume carga negativa. Nota-se ainda que a carga realocada no NNA é perdida pelo carbono. Em maiores distâncias, após o desaparecimento do NNA, o cloro fica com a carga negativa, incorporando a porção anteriormente associada ao NNM, enquanto o carbono mostra uma carga positiva, em acordo com o que seria esperado pela escala de eletronegatividades de Pauling,

Outro tipo de análise considera os valores de momentos de dipolo e de quadrupolo elétricos moleculares plotados em função da distância internuclear, como ilustrado na Figura 11. Nota-se que os máximos desses gráficos correspondem a pontos dentro da faixa na qual se o NNA se apresenta, fato esse também verificado para a molécula de LiNa.⁵³ Mais interessante é o fato dos máximos nas propriedades elétricas moleculares serem associados a distâncias internucleares muito próximas dos limites da faixa contendo NNMs.

Figura 11- Dipolos e quadrupolos elétricos moleculares em função das distâncias interatômicas para a molécula de CCl.

Fonte: autoria própria

CASO II - Molécula de PS - Aparecimento de NNA sem inversão da polaridade da molécula.

A faixa de ocorrência de NNA para a molécula de PS se situa entre 1,40 Å e 1,54 Å, novamente abaixo da distância de equilíbrio experimental de 1,900 Å.³⁶

Neste caso, o aparecimento do NNA não ocasiona mudança da polaridade da molécula, isto é, o enxofre (elemento mais eletronegativo) apresenta carga negativa antes e depois da ocorrência do NNM, como se observa na Tabela 9. Além disto, na faixa onde o NNA é observado, os dois átomos ficam com carga positiva e o atrator com carga negativa. É fácil de perceber que o enxofre perde carga eletrônica no limite inferior da faixa, mas recupera esta carga depois que o atrator desaparece em maiores distâncias.

Tabela 9 - Cargas parciais do Fósforo, Enxofre e do NNM para a molécula de PS.

Distância (Å)	Cargas parciais (e)		
	Fósforo	Enxofre	NNA
1,000	1,434	-1,434	
1,100	1,501	-1,501	
1,200	1,523	-1,524	
1,300	1,487	-1,487	
1,400	1,418	0,642	-2,058
1,410	1,410	0,714	-2,123

Distância (Å)	Cargas parciais (e)		
	Fósforo	Enxofre	NNA
1,413	1,408	0,719	-2,128
1,425	1,398	0,726	-2,124
1,450	1,377	0,702	-2,079
1,500	1,334	0,583	-1,918
1,525	1,311	0,485	-1,796
1,530	1,306	0,458	-1,766
1,538	1,299	0,403	-1,701
1,550	1,287	-1,287	
1,600	1,238	-1,238	
1,700	1,132	-1,132	
1,800	1,014	-1,014	

Em relação à análise de propriedades elétricas como dipolo e quadrupolo em função da distância internuclear, a molécula de PS não apresenta nenhum ponto de máximo ou mínimo coincidente com pontos da faixa no momento de dipolo molecular, porém para o quadrupolo há um ponto de máximo localizado dentro na faixa na qual aparece o NNA.

Figura 12 - Quadrupolos elétricos moleculares em função das distâncias interatômicas para a molécula de CCl.

Fonte: autoria própria

5.3 Estudo das interações fracas

Nosso intuito aqui foi expandir esta análise para um maior número destes sistemas contendo gases nobres terminais ou para outros complexos de Van der Waals. Desta forma, buscamos um estudo mais aprofundado desses compostos e, principalmente, da capacidade do modelo QTAIM em fornecer valores de dipolos atômicos coerentes com as características certamente esperadas de um modelo simples de tais interações fracas. Nesse tópico utilizamos a combinação de quatro gases nobres (He, Ne, Ar e Kr) ligados ao átomo menos eletronegativo em moléculas diatômicas heteronucleares com significativo caráter iônico (LiH, LiF, BeO, HF, HCl e NaCl), formando complexos lineares.

A Tabela 10 ilustra os valores dos comprimentos de ligações e o efeito da complexação sobre tais quantidades, ou seja, as diferenças obtidas para os valores das distâncias comuns entre o composto triatômico de gás nobre formado e o composto diatômico original. Para as moléculas diatômicas, os valores de referência são experimentais,³⁶ enquanto que outros resultados calculados ou experimentais, quando disponíveis, são também exibidos nesta tabela para os compostos de gases nobres.

Tabela 10 - Valores calculados e experimentais, quando disponíveis, para comprimentos de ligação (Å) dos casos estudados.

Comprimentos de ligação (Å)				
Moléculas	Ligação	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Referencia	Efeito da complexação ^a
LiH	LiH	1,6098	1,5949 ^b	
HF	HF	0,9210	0,9169 ^b	
LiF	LiF	1,5899	1,5639 ^b	
BeO	BeO	1,3456	1,3308 ^b	
HCl	HCl	1,2789	1,2746 ^b	
NaCl	NaCl	2,4126	2,3609 ^b	
HeLiH	HeLi	2,1095		
	LiH	1,6099		0,0001
NeLiH	NeLi	2,2246		
	LiH	1,6100		0,0002
ArLiH	ArLi	2,6039		
	LiH	1,6129		0,0031

Comprimentos de ligação (Å)				
Moléculas	Ligação	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Referencia	Efeito da complexação ^a
KrLiH	KrLi	2,7092		
	LiH	1,6131		0,0033
HeHF	HeH	2,2251		
	HF	0,9210		0,0000
NeHF	NeH	2,2356		
	HF	0,9210		0,0000
ArHF	ArH	2,5002	2,5640 ^d	
	HF	0,9219	0,9180 ^d	0,0009
KrHF	KrH	2,5443		
	HF	0,9227		0,0017
HeLiF	HeLi	2,0766	2,110 ^c	
	LiF	1,5914	1,567 ^c	0,0015
NeLiF	NeLi	2,2304		
	LiF	1,5915		0,0016
ArLiF	ArLi	2,6046	2,684 ^c	
	LiF	1,5936	1,567 ^c	0,0037
KrLiF	KrLi	2,7141		
	LiF	1,5898		-0,0001
HeBeO	HeBe	1,5237	1,538 ^c	
	BeO	1,3378	1,347 ^c	-0,0078
NeBeO	NeBe	1,7997	1,758 ^c	
	BeO	1,3394	1,347 ^c	-0,0062
ArBeO	ArBe	2,0760	2,051 ^c	
	BeO	1,3412	1,347 ^c	-0,0044
KrBeO	KrBe	2,1994	2,189 ^e	
	BeO	1,3422	1,349 ^e	-0,0034
HeHCl	HeH	2,5046		
	HCl	1,2788		-0,0001
NeHCl	NeH	2,4558		
	HCl	1,2788		-0,0001
ArHCl	ArH	2,7130	2,9024 ^f	
	HCl	1,2793	1,2662 ^f	0,0004
KrHCl	KrH	2,7192		
	HCl	1,2798		0,0009
HeNaCl	HeNa	2,5878		
	NaCl	2,4134		0,0008

Comprimentos de ligação (Å)				
Moléculas	Ligação	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Referencia	Efeito da complexação ^a
NeNaCl	NeNa	2,6928		
	NaCl	2,4135		0,009
ArNaCl	ArNa	3,06	2,89 ^g	
	NaCl	2,41	2,36 ^g	0,0026
KrNaCl	KrNa	3,1595		
	NaCl	2,4162		0,0036

^a O efeito da complexação sobre os comprimentos de ligação é calculado da seguinte forma: Valor dos parâmetros no composto no gás nobre menos o valor da molécula diatômica correspondente;

^b Referência 36; ^c Referência 59; ^d Referência 60; ^e Referência 61; ^f Referência 62; ^g Referência 63.

Nossos valores de comprimento de ligação estão em bom acordo com as referencias exceto pelas ligações envolvendo o argônio em moléculas de ArNaCl e ArHCl, que apresentam desvios de 0,17 Å e 0,19 Å, respectivamente. Pode-se notar também que, quando se liga o gás nobre ao composto diatômico, ocorre um aumento do comprimento da ligação original do composto diatômico exceto para KrLiF, HeHCl e NeHCl, que mostram efeitos de complexação muito baixos (ao redor de -0,0001 Å), além de todos os quatro compostos contendo BeO, que apresentam encurtamento significativo das ligações originais. Outra característica marcante que podemos notar é que existe um padrão nas variações dos comprimentos de ligação durante a complexação, ou seja, o efeito sobre os comprimentos de ligação aumenta de magnitude conforme o número atômico do gas nobre aumenta. Entretanto, essa sequencia é curiosamente invertida para os complexos formados com BeO.

A Tabela 11 nos mostra os valores das frequências harmônicas de vibração (ω_e), obtidas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, juntamente com os dados de frequências vibracionais de referência (calculados ou experimentais, quando disponíveis). Na Tabela 11 observa-se também a variação da frequência vibracional na formação do composto triatômico (efeito da complexação).

Tabela 11 - Valores calculados e experimentais, quando disponíveis, para frequências harmônicas de vibração (cm^{-1}) para os casos estudados.

Valores calculados e experimentais de frequências de vibração (cm^{-1})				
Molécula	Modo	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Referência	Efeito da complexação ^a
LiH	ν_1	1387	1405 ^b	
HF	ν_1	4125	4138 ^b	
LiF	ν_1	886	911 ^b	
BeO	ν_1	1451	1487 ^b	
HCl	ν_1	2991	2990 ^b	
NaCl	ν_1	347	364 ^b	
HeLiH	ν_1	65		
	ν_2	141		
	ν_3	1388		1
NeLiH	ν_1	86		
	ν_2	133		
	ν_3	1387		0
ArLiH	ν_1	88		
	ν_2	142		
	ν_3	1379		-8
KrLiH	ν_1	121		
	ν_2	157		
	ν_3	1378		-9
HeHF	ν_1	75		
	ν_2	119		
	ν_3	4128	3945/4015 ^e	2
NeHF	ν_1	67		
	ν_2	139		
	ν_3	4128		3
ArHF	ν_1	72		
	ν_2	198		
	ν_3	4106		-19
KrHF	ν_1	82		
	ν_2	255		
	ν_3	4089		-37
HeLiF	ν_1	33		
	ν_2	134		
	ν_3	886		1
NeLiF	ν_1	34		

Valores calculados e experimentais de frequências de vibração (cm ⁻¹)				
Molécula	Modo	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Referência	Efeito da complexação ^a
	ν_2	97		
	ν_3	887		2
ArLiF	ν_1	25		
	ν_2	98		
	ν_3	883		-3
KrLiF	ν_1	35		
	ν_2	96		
	ν_3	886		0
HeBeO	ν_1	181	218 ^c	
	ν_2	494	450 ^c	
	ν_3	1548	1408 ^c	96
NeBeO	ν_1	151	185 ^c	
	ν_2	245	314 ^c	
	ν_3	1529	1521 ^c	78
ArBeO	ν_1	159	190 ^c	
	ν_2	272	296 ^c	
	ν_3	1537	1526 ^d	86
KrBeO	ν_1	151	180 ^d	
	ν_2	252	256 ^d	
	ν_3	1536	1510 ^d	84
HeHCl	ν_1	44		
	ν_2	55		
	ν_3	2995	2880 / 2914 ^e	4
NeHCl	ν_1	49		
	ν_2	60		
	ν_3	2998		7
ArHCl	ν_1	49		
	ν_2	92		
	ν_3	2990		-1
KrHCl	ν_1	55		
	ν_2	134		
	ν_3	2982		-9
HeNaCl	ν_1	7		
	ν_2	83		
	ν_3	347		0
NeNaCl	ν_1	8		

Valores calculados e experimentais de frequências de vibração (cm ⁻¹)				
Molécula	Modo	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ	Referência	Efeito da complexação ^a
ArNaCl	ν_2	56	21 ^f	1
	ν_3	348		
	ν_1	8		0
	ν_2	57		
	ν_3	347		
KrNaCl	ν_1	14		0
	ν_2	14		
	ν_3	347		

^a O efeito da complexação sobre os valores das frequências harmônicas de vibração é calculado da seguinte maneira : Valor dos parâmetros no composto no gás nobre menos o valor da molécula diatômica correspondente;

^b Referência 36; ^c Referência 62; ^d Referência 64; ^e Referência 65; ^f Referência 63.

O modo vibracional listado como ν_1 é a deformação angular do complexo triatômico já o modo ν_2 se refere ao estiramento da ligação entre o gás nobre e o composto diatômico constituinte. Por fim, o modo ν_3 é o modo de estiramento das ligações originais do composto diatômico no complexo de gás nobre.

Podemos notar uma boa concordância entre os valores calculados nesta tese e aqueles disponíveis exceto para a molécula de ArNaCl, onde o valor calculado para o modo de estiramento entre a ligação do gás nobre com a molécula diatômica é mais que o dobro do valor de experimental de referência ⁶³. Observando os valores das variações das frequências podemos observar que as variações são pequenas para todos os casos, exceto para compostos de gases nobres ligados a molécula de BeO. A variação da frequência vibracional para estas moléculas é da ordem de 100 cm⁻¹.

Os valores das energias de dissociação do gás nobre nos compostos triatômicos (D_e) estão listados na Tabela 12. Estes dados foram corrigidos pela contribuição da energia de ponto zero e erros de superposição de funções de base (BSSE, do inglês “Basis set superposition error”). ^{33,34} Em todos os casos, os valores das energias de dissociação tendem a aumentar a medida que cresce o número atômico do gás nobre ligado, exceto pelos complexos com HF, HCl e BeO. Isto indica que os compostos triatômicos formados com os gases nobres Argônio e Kriptônio são mais fortemente ligados que aqueles contendo Hélio e Neônio. Isso está em acordo com experimentos, pois a química de compostos formados por esses dois elementos (Ar e Kr) é muito mais rica. Podemos notar também que

quatro compostos, após as correções de ponto zero e BSSE, ficaram com energias de dissociação negativas (HeHF, NeHF, HeHCl e NeHCl). Esses compostos estão evidenciados em amarelo na tabela. Desta forma, esses sistemas não estariam ligados segundo o tratamento aqui utilizado. Certamente, um nível de cálculo mais avançado é necessário para esclarecer definitivamente esta questão, já que há indícios experimentais de existência destes complexos.⁶⁵

Tabela 12 - Energias de dissociação da ligação gás nobre - molécula diatômica constituinte (kJ mol^{-1}).

Moléculas	Energias de dissociação do gás nobre (kJ mol^{-1})		
	Energia sem correção	Energia com correção de ponto zero	Energia com correção de ponto zero e erro superposição de função de base
HeLiH	1,99	0,76	0,43
NeLiH	4,36	3,05	1,24
ArLiH	7,63	6,31	4,52
KrLiH	12,17	10,56	5,13
HeHF	0,86	-0,32	-0,73
NeHF	2,12	0,03	-1,35
ArHF	3,62	2,11	0,59
KrHF	6,36	4,56	0,50
HeLiF	2,55	1,55	0,91
NeLiF	4,64	3,85	1,71
ArLiF	7,83	7,11	4,97
KrLiF	12,33	11,54	5,80
HeBeO	21,09	16,47	15,21
NeBeO	21,33	18,50	14,86
ArBeO	49,99	46,90	42,25
KrBeO	63,64	60,72	50,68
HeHCl	0,54	-0,07	-0,31
NeHCl	1,45	0,76	-0,12
ArHCl	2,79	1,96	0,88
KrHCl	4,99	3,91	0,80
HeNaCl	1,24	0,70	0,42
NeNaCl	2,58	2,19	1,12
ArNaCl	5,06	4,67	3,42
KrNaCl	8,43	7,95	4,28

Para os outros sistemas, ainda excetuando o caso dos formados com BeO, as energias de dissociação do gás nobre são pequenas e compatíveis com o que seria esperado para esses tipos de complexos mantidos unidos por ligações de Van der Waals. Por sua vez, os compostos triatômicos formados com BeO são um caso a parte, pois as suas energias de dissociação do gás nobre são muito maiores, variando entre 3,6 Kcal mol⁻¹ para o NeBeO e 12,1 Kcal mol⁻¹ para o KrBeO. Essa ordem de grandeza é comparável às energias de ligações de hidrogênio, que representam algo ao redor de 5,44 Kcal mol⁻¹ no dímero de água, por exemplo.⁶⁶ Desta forma, é possível cogitar que algum caráter covalente poderia estar presente na ligação entre gases nobres e BeO.

A Tabela 13 nos traz os multipolos atômicos (cargas, dipolos e quadrupolos) obtidos pela Teoria Quântica de Átomos e Moléculas (QTAIM). Além disso, a tabela também mostra as variações dos multipolos na ligação do gás nobre ao composto diatômico. Todos estes valores foram calculados em nível CCSD/aug-cc-pVTZ nas geometrias previamente determinadas em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, uma vez que o programa Gaussian 09 não calcula as densidades generalizadas com excitações triplas perturbativas.

Tabela 13 - Multipolos atômicos QTAIM e suas variações na ligação do gás nobre ao composto diatômico, como obtidos em nível CCSD/aug-cc-pVTZ. (Todos os valores estão em unidades atômicas)

Molécula	Átomo	Cargas (q)	Dipolos atômicos (m _z)	Componente do quadrupolo (Θ _{zz})	Δq	Δm _z	ΔΘ _{zz}
LiH	Li	0,907	0,006	0,047			
	H	-0,907	0,431	1,613			
HF	H	0,747	0,118	-0,100			
	F	-0,747	0,469	0,087			
LiF	Li	0,937	0,018	0,060			
	F	-0,937	0,256	0,713			
BeO	Be	1,616	0,179	0,193			
	O	-1,616	1,316	0,127			
HCl	H	0,277	0,132	0,250			
	Cl	-0,277	0,105	3,320			
NaCl	Na	0,921	-0,013	0,150			
	Cl	-0,921	0,508	1,096			
HeLiH	He	0,000	0,046	0,018			

Molécula	Átomo	Cargas (q)	Dipolos atômicos (m_z)	Componente do quadrupolo (Θ_{zz})	Δq	Δm_z	$\Delta \Theta_{zz}$
	Li	0,909	0,006	0,092	0,003	0,000	0,045
	H	-0,909	0,420	1,653	-0,003	-0,010	0,041
NeLiH	Ne	0,000	0,079	0,009			
	Li	0,908	0,006	0,099	0,002	0,001	0,052
	H	-0,908	0,417	1,673	-0,002	-0,013	0,060
ArLiH	Ar	0,002	-0,220	-0,199			
	Li	0,905	-0,005	0,097	-0,002	-0,010	0,050
	H	-0,907	0,399	1,753	0,000	-0,032	0,140
KrLiH	Kr	0,004	-0,292	-0,343			
	Li	0,902	-0,003	0,101	-0,004	-0,009	0,054
	H	-0,907	0,390	1,783	0,000	-0,041	0,170
HeHF	He	0,000	-0,016	0,018			
	H	0,749	0,112	-0,065	0,002	-0,005	0,035
	F	-0,749	0,468	0,090	-0,001	-0,001	0,003
NeHF	Ne	-0,001	-0,030	0,019			
	H	0,751	0,108	-0,049	0,003	-0,010	0,051
	F	-0,750	0,468	0,096	-0,003	-0,002	0,008
ArHF	Ar	0,007	-0,072	0,075			
	H	0,746	0,112	-0,044	-0,002	-0,005	0,056
	F	-0,753	0,465	0,105	-0,006	-0,004	0,018
KrHF	Kr	0,013	-0,089	0,146			
	H	0,743	0,114	-0,036	-0,004	-0,004	0,063
	F	-0,756	0,465	0,111	-0,009	-0,004	0,024
HeLiF	He	0,003	-0,044	0,012			
	Li	0,934	0,018	0,070	-0,003	0,001	0,010
	F	-0,937	0,254	0,710	0,000	-0,002	-0,003
NeLiF	Ne	0,003	-0,072	0,000			
	Li	0,933	0,018	0,074	-0,003	0,000	0,013
	F	-0,937	0,254	0,725	0,000	-0,003	0,013
ArLiF	Ar	0,007	-0,204	-0,171			
	Li	0,929	0,021	0,066	-0,008	0,003	0,005
	F	-0,936	0,240	0,681	0,000	-0,017	-0,032
KrLiF	Kr	0,010	-0,274	-0,296			
	Li	0,926	0,023	0,073	-0,010	0,005	0,013
	F	-0,936	0,245	0,735	0,000	-0,012	0,022
HeBeO	He	-0,018	-0,148	0,104			

Molécula	Átomo	Cargas (q)	Dipolos atômicos (m_z)	Componente do quadrupolo (Θ_{zz})	Δq	Δm_z	$\Delta \Theta_{zz}$
	Be	1,649	0,093	0,445	0,033	-0,086	0,252
	O	-1,632	1,277	0,174	-0,015	-0,039	0,047
NeBeO	Ne	-0,014	-0,214	-0,080			
	Be	1,662	0,079	0,403	0,046	-0,100	0,211
	O	-1,649	1,287	0,191	-0,033	-0,029	0,065
ArBeO	Ar	-0,006	-0,555	-0,703			
	Be	1,649	0,077	0,477	0,033	-0,103	0,285
	O	-1,643	1,211	0,459	-0,026	-0,105	0,332
KrBeO	Kr	-0,002	-0,698	-1,149			
	Be	1,641	0,078	0,506	0,025	-0,101	0,314
	O	-1,640	1,187	0,527	-0,023	-0,130	0,401
HeHCl	He	-0,001	-0,009	0,015			
	H	0,279	0,125	0,292	0,002	-0,007	0,042
	Cl	-0,278	0,105	3,319	-0,001	0,000	-0,001
NeHCl	Ne	-0,002	-0,021	0,012			
	H	0,282	0,118	0,320	0,005	-0,014	0,070
	Cl	-0,280	0,105	3,316	-0,003	0,001	-0,004
ArHCl	Ar	0,003	-0,043	0,101			
	H	0,280	0,121	0,328	0,003	-0,011	0,078
	Cl	-0,284	0,106	3,313	-0,006	0,001	-0,007
KrHCl	Kr	0,008	-0,051	0,199			
	H	0,280	0,121	0,348	0,003	-0,012	0,097
	Cl	-0,288	0,107	3,306	-0,011	0,002	-0,014
HeNaCl	He	0,001	-0,033	0,010			
	Na	0,921	-0,016	0,170	0,000	-0,002	0,019
	Cl	-0,922	0,505	1,091	-0,001	-0,002	-0,004
NeNaCl	Ne	0,001	-0,060	-0,0039			
	Na	0,921	-0,017	0,1787	0,000	-0,004	0,029
	Cl	-0,922	0,504	1,0916	-0,001	-0,003	-0,004
ArNaCl	Ar	0,005	-0,175	-0,094			
	Na	0,918	-0,012	0,160	-0,004	0,002	0,010
	Cl	-0,923	0,498	1,084	-0,001	-0,009	-0,011
KrNaCl	Kr	0,008	-0,238	-0,180			
	Na	0,915	-0,009	0,157	-0,006	0,005	0,007
	Cl	-0,923	0,497	1,095	-0,002	-0,011	-0,001

Analisando as cargas atômicas dos gases nobres em todos os complexos, se observa que os valores resultantes são praticamente desprezíveis, ou seja, quase não há transferência de carga eletrônica entre o gás nobre e a molécula diatômica na formação do sistema triatômico. Tal fato está certamente em acordo com o que se poderia esperar de ligações fracas, do tipo de Van der Waals.

A componente z do momento de dipolo atômico e a componente zz do momento de quadrupolo atômico também estão presentes na Tabela 13. Essas quantidades se referem à orientação na qual a molécula é disposta ao longo eixo Cartesiano z . Nas moléculas diatômicas os primeiros átomos (Li,H,Be e Na) estão na origem e outro ao lado positivo do eixo Cartesiano Z . Já para os compostos contendo os gases nobres são eles que estão localizados na origem enquanto que os ligantes estão do lado positivo do eixo Z . Os valores dos dipolos atômicos dos gases nobre são, em sua grande maioria, negativos (exceto para HeLiH e NeLiH), o que indica que a nuvem eletrônica desses átomos é polarizada na direção dos átomos carregados positivamente dos compostos diatômicos com os quais ocorre a complexação. Nota-se também que os valores de m_z para os átomos mais afastados do gás nobre são sempre positivos, em acordo novamente com o efeito da polarização induzida pelo átomo central, positivamente carregado. Em relação aos momentos de quadrupolo dos gases nobres, em termos gerais vemos que os valores absolutos obtidos para os compostos formados por Hélio e Neônio são bem menores que os de Argônio e Kriptônio, o que pode ser facilmente explicado pela polarizabilidade destes elementos.

Já, com relação às mudanças nas cargas, dipolos e quadrupolos dos átomos constituintes do composto diatômico durante a complexação com gases nobres, é possível perceber que estas são quase desprezíveis na maioria dos casos analisados. As maiores alterações nos valores absolutos ocorrem para complexação com o BeO, casos estes que apresentam ligações mais fortes. Isto parece sugerir novamente que algum grau de covalência possa ser atribuído a tais ligações Gn-BeO. As variações da componente zz do quadrupolo atômico, na grande maioria dos casos, são positivas, indicando a contração da nuvem eletrônica ao longo do eixo z , ou seja, a expansão das nuvens eletrônicas ao longo do plano perpendicular ao eixo molecular. Isto ocorre principalmente para os átomos do BeO, o que também pode indicar alguma transferência de carga eletrônica de orbitais σ para orbitais π .⁶⁷

Diante de todo o conteúdo apresentado, podemos propor um modelo simples para estimar o dipolo atômico do gás nobre no composto triatômico. Levando em consideração uma aproximação em que os multipolos atômicos dos compostos diatômicos são praticamente insensíveis à presença do gás nobre (por conta da desprezível polarização induzida pelo gás nobre sobre o restante da molécula), nós podemos propor um modelo no qual o dipolo atômico do gás nobre no composto triatômico pode ser obtido por meio da diferença entre o dipolo molecular do composto triatômico e aquele do composto diatômico ²¹ antes da complexação. Os compostos de BeO foram retirados da análise por apresentarem caráter covalente. A Figura 14 ilustra esses resultados.

Figura 12- Relação entre a componente *z* do momento de dipolo atômico do gás nobre em todas as moléculas estudadas dado pelo modelo simples proposto (veja texto) versus os dipolos atômicos obtidos via QTAIM.

Fonte: autoria própria

Podemos notar que os dipolos atômicos dados por QTAIM apresentam uma boa concordância com o modelo simples sugerido aqui para ligações de Van der Waals, atestando a qualidade da partição QTAIM. Os gráficos com todos os complexos incluindo o BeO e dos complexos individualmente estão no Anexo 3.

5.4 Estudo de moléculas em estados excitados

Neste tópico pretende-se avaliar detalhadamente as mudanças de densidade eletrônica induzidas pelos processos de excitação eletrônica através da partição QTAIM, ou seja, uma partição das contribuições atômicas ao momento dipolar de moléculas conduzida no espaço real.

5.4.1 Molécula de CO

5.4.1.1 Energias de excitação

A Tabela 14 contém os valores das energias de excitação verticais e adiabáticas para o primeiro ($T_1 \leftarrow S_0$) e o segundo estado excitado ($S_1 \leftarrow S_0$) da molécula de CO, os quais foram calculados com PBE0/aug-cc-pVTZ e EOMCCSD⁷⁰/aug-cc-pVTZ, juntamente com os resultados experimentais, quando disponíveis.⁶⁴⁻⁶⁵ As nossas análises são todas baseadas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ, sendo que os cálculos EOMCCSD/aug-cc-pVTZ somente foram feitos para ajudar a validar as energias de excitação encontradas com TD-DFT. Valores calculados com ou sem correções de energia de ponto zero são apresentados nesta tabela.

Tabela 14- Energias de excitação eletrônica da molécula de CO calculada em nível PBE0/aug-cc-pVTZ e EOMCCSD/aug-cc-pVTZ (valores em eV).

PBE0/aug-cc-pVTZ						
Transição	Vertical		Adiabática			
	$\Delta E_{\text{vert}}(\text{sem correção})$	desvio ^a	$\Delta E_{\text{ad}}(\text{sem correção})$	desvio ^a	$\Delta E_{\text{ad}}(\text{corrigido})$	desvio ^a
$T_1 \leftarrow S_0$	5,76	-0,56	5,49	-0,55	5,46	-0,55
Exp. ^b	6,32		6,04		6,01	
$S_1 \leftarrow S_0$	8,47	-0,04	8,06	-0,01	8,02	-0,01
Exp. ^b	8,51		8,07		8,03	

EOMCCSD/aug-cc-pVTZ		
Vertical		
Transição	ΔE_{vert}	desvio ^a
$T_1 \leftarrow S_0$	6,40	0,08
Exp. ^b	6,32	
$S_1 \leftarrow S_0$	8,63	0,12
Exp. ^b	8,51	

^aO desvio é calculado da seguinte forma: valor calculado menos o valor experimental;

^bOs valores experimentais estão nas referências 68 e 69.

Todos os resultados teóricos concordam satisfatoriamente com os dados experimentais, sendo que o maior desvio dos cálculos PBE0 se dá para o valor da energia de excitação ao estado tripleto (0,56 eV), enquanto que o desvio máximo para EOMCCSD é de 0,12 eV, agora para o estado singleto excitado. Os resultados de TD-DFT sempre são menores que os dados experimentais, enquanto que os valores EOMCCSD sempre são maiores que os de referência.

Ainda na tabela 14, pode-se notar que a excitação vertical $T_1 \leftarrow S_0$ situa-se ao redor de 6 eV, que corresponde ao comprimento de onda de 200 nm e frequência de $1,5 \times 10^9$ MHz, enquanto que a transição $S_1 \leftarrow S_0$ apresenta energia em torno de 8,5 eV, que equivale a 150 nm e aproximadamente $2,0 \times 10^9$ MHz. Sendo assim, se percebe que tais transições estarão localizadas na faixa do espectro ultravioleta.

5.4.1.2 Distâncias de ligação para o estado fundamental e excitados

A comparação entre os valores das distâncias de ligação do estado fundamental e excitado estão na Tabela 15. Todos os valores teóricos estão em bom acordo com os resultados experimentais,⁶⁸ sendo que o maior desvio encontrado foi de 0,01 Å. Em todos os casos, a excitação provoca o aumento do comprimento da ligação CO. Para o estado singleto, o aumento calculado é de 0,100 Å, enquanto que os valores experimentais indicam uma elongação da ligação CO de 0,107 Å. Por sua vez, o aumento deste comprimento de ligação é menor para o caso do estado tripleto excitado, 0,073 Å segundo PBE0 e 0,078 Å via os valores experimentais.

Tabela 15 - Comparação dos dados calculados em nível PBE0/aug-cc-pVTZ com os dados experimentais para os comprimentos de ligação de equilíbrio (r_e) do estado fundamental e estados excitados para a molécula de CO (valores em Å).

Estado	PBE0/aug-cc-pVTZ		Experimental ^a		desvio
	$r_e(\text{CO})$	Δr_e^b	$r_e(\text{CO})$	Δr_e^b	
S_0	1,124		1,128		-0,004
T_1	1,197	0,073	1,206	0,078	-0,009
S_1	1,225	0,100	1,235	0,107	-0,011

^a Valores experimentais estão na referência 68;

^b $\Delta r_e = r_e(\text{estado excitado}) - r_e(\text{estado fundamental})$.

5.4.1.3 Frequências Harmônicas de vibração para o estado fundamental e excitados

Os valores obtidos para as frequências harmônicas de vibração (ω) dos estados fundamental e excitados estão dispostos na tabela 16, juntamente com os dados experimentais.⁶⁸ Os valores calculados via PBE0/aug-cc-pVTZ fornecem frequências maiores que as experimentais para todos os estados: 64 cm⁻¹ para o estado fundamental, 89 cm⁻¹ para primeiro estado excitado (triplete) e 69 cm⁻¹ para o segundo estado excitado (singleto). Além disto, os valores das frequências de estiramento são menores nos estados excitados, indicando deslocamento batocrômico por conta da excitação. Esse comportamento é esperado visto o alongamento das distâncias de ligação discutidas no tópico anterior. Finalmente os deslocamentos das frequências previstos teoricamente durante a excitação concordam muito bem com aqueles obtidos a partir dos dados experimentais. Para o singleto S₁, a mudança prevista na frequência é de -646 cm⁻¹, enquanto os dados experimentais fornecem -652 cm⁻¹. Por sua vez, para o caso do triplete T₁, a mudança é de -401 cm⁻¹ segundo resultados PBE0 e de -426 cm⁻¹ conforme os experimentos.

Tabela 16 - Frequências harmônicas de vibração (ω) para a molécula de CO, obtidas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ juntamente com os resultados experimentais (em cm⁻¹).

Estado	PBE0/aug-cc-pVTZ		Experimental ^a		desvio
	ω	$\Delta\omega^b$	ω	$\Delta\omega^b$	
S ₀	2234		2170		64
T ₁	1832	-401	1743	-426	89
S ₁	1587	-646	1518	-652	69

^a Valores experimentais estão na referência 68;

^b $\Delta\omega = \omega(\text{estado excitado}) - \omega(\text{estado fundamental})$.

5.4.1.4 Dipolos e quadrupolos para o estado fundamental e excitados

Nos dois estados excitados estudados ocorre um aumento da magnitude do momento de dipolo molecular juntamente com a inversão da direção (sinal) com relação ao que se observa no estado fundamental. Os valores do momento de dipolo e a sua decomposição em contribuições de transferência de carga e polarização atômica estão listados na Tabela 17. O dipolo molecular calculado para o estado fundamental do monóxido de carbono, 0,12 D, está em excelente concordância com

o valor quase nulo de momento de dipolo para esta molécula,⁷¹ com o polo negativo apontando para o átomo de carbono e o polo positivo para o oxigênio. Esta orientação está certamente em desacordo com as expectativas baseadas nas eletronegatividades destes elementos. Por sua vez, os dipolos moleculares para os estados excitados estão em bom acordo com os dados experimentais^{71,72} e o maior desvio é de 0,2 D, que ocorre para o caso do tripleto.

Na partição proposta, o momento de dipolo quase nulo para o estado fundamental do CO pode ser explicado pelo quase completo cancelamento entre as contribuições de carga (-6,52 D) e de polarização (6,63 D), prevalecendo o componente de polarização (dipolos atômicos). Já para os estados excitados, os valores da transferência de carga são -5,73 D para o estado T_1 e -4,67 para o estado S_1 , enquanto que as componentes de polarização são 4,16 e 4,18 D, respectivamente. Isso resulta dipolos moleculares de -1,57 D para T_1 e -0,49 D para S_1 . Percebemos que as contribuições de transferência de carga são maiores que as dos dipolos atômicos nos estados excitados, o que comumente ocorre em sistemas mais corriqueiros, resultando na inversão de polaridade da molécula.

Tabela 17 - Dipolos moleculares e as suas componentes (AP = polarização atômica) e (CT = transferência de carga) calculados via PBE0/aug-cc-pVTZ nas suas respectivas geometrias de equilíbrio para cada estado juntamente com os resultados experimentais (em Debye).

Estado	Dipolo	$\Delta\mu^b$
Estado Fundamental (S_0)	μ_{AP}	6,63
	μ_{CT}	-6,52
	μ	0,12
	Exp. ^d	0,11
Tripleto (T_1)	μ_{AP}	4,16 -2,47
	μ_{CT}	-5,73 0,79
	μ	-1,57 -1,69
	Exp. ^c	-1,37 -1,48
Singleto (S_1)	μ_{AP}	4,18 -2,45
	μ_{CT}	-4,67 1,85
	μ	-0,49 -0,61
	Exp. ^d	-0,34 -0,45

^a Valores positivos indicam a polaridade ${}^{-}\text{CO}^{+}$

^b $\Delta\mu = \mu(\text{estado excitado}) - \mu(\text{estado fundamental})$;

^d Valores experimentais estão na referência 71;

^c Valores experimentais estão na referência 72.

A Tabela 18 nos mostra os valores das contribuições de transferência de carga (CT) e polarização (AP) para os átomos individuais nos estados fundamentais e excitados para a molécula de CO.

Tabela 18 - Decomposição do momento de dipolo molecular em componentes de transferência de carga e polarização para os átomos individuais em nível PBE0/aug-cc-pVTZ.

		Átomos		
Estado	Propriedade	C	O	Soma
S ₀	$q(e)$	1,207	-1,207	0,000
	$\mu_{z,AP}(D)$	4,233	2,401	6,634
	$\mu_{z,CT}(D)$	-2,209	-4,310	-6,519
	$\mu_z(D)$			0.115
T ₁	$q(e)$	0,997	-0,997	0,000
	$\mu_{z,AP}(D)$	2,719	1,441	4,160
	$\mu_{z,CT}(D)$	-1,911	-3,821	-5,732
	$\mu_z(D)$			-1,572
	$\Delta q(e)^b$	-0,210	0,210	0,000
	$\Delta\mu_{z,AP}(D)^b$	-1,515	-0,960	-2,474
	$\Delta\mu_{z,CT}(D)^b$	0,299	0,488	0,787
	$\Delta\mu_z(D)^b$			-1,687
S ₁	$q(e)$	0,794	-0,794	0,000
	$\mu_{z,AP}(D)$	2,863	1,317	4,181
	$\mu_{z,CT}(D)$	-1,549	-3,123	-4,672
	$\mu_z(D)$			-0,491
	$\Delta q(e)^b$	-0,413	0,413	0,000
	$\Delta\mu_{z,AP}(D)^b$	-1,370	-1,083	-2,454
	$\Delta\mu_{z,CT}(D)^b$	0,660	1,187	1,847
	$\Delta\mu_z(D)^b$			-0,606

^a A molécula de CO foi orientada ao longo do eixo Z com o átomo de carbono do lado negativo;

^b $\Delta p = p(\text{estado excitado}) - p(\text{estado fundamental})$.

O par isolado localizado no átomo de carbono no estado fundamental juntamente com o efeito de polarização induzida pela carga negativa do átomo de oxigênio (-1,21 e) são os principais fatores responsáveis pelo expressivo valor do termo de fluxo de carga no átomo de carbono $\mu_{z,AP}(C)$, 4,23 D. Por outro lado a polarização da nuvem eletrônica do oxigênio no estado fundamental pela carga positiva do átomo de carbono (1,21 e) resulta em um menor e positivo para o termo de polarização do átomo de oxigênio $\mu_{z,AP}(O)$, 2,40 D. A soma desses valores das contribuições da polarização predomina levemente sobre as contribuições de carga $\mu_{z,CT}(C)$ -2,21 e $\mu_{z,CT}(O)$ -4,31 D e são negativas devido as mudanças observadas para o carbono e oxigênio na orientação adotada.

Nos processos de excitação são acompanhados por leves mudanças nas cargas atômicas do CO: $|q| = 1,20$ e no estado fundamental, $|q|=1,00$ e no T_1 e $|q|=0,79$ e no S_1 . Isso faz com que os valores dos componentes de transferências de carga $\mu_{z,CT}$ fiquem menores nos dois estados excitados, esse efeito é mais pronunciado para o caso do singleto excitado que para o tripleto excitado.

O menor valor do efeito da transferência de carga faz com que os valores das polarizações sejam afetadas na mesma direção. Cabe ressaltar que a os decréscimos das componentes da polarização tem valores muito próximos para ambos os estados excitados -2,47 D para o tripleto e -2,45 D para o singleto.

Ademais os valores das componentes da polarização nos átomos de carbono e oxigênio são similares tanto para T_1 que para S_1 . Uma vez que esse fenômeno ocorre, as mudanças dos componentes da transferência de carga é o que faz com que o momento de dipolo molecular dos estados excitados se tornem não nulos. Para o caso do tripleto a mudança é menos significativa porém somada com a contribuição da polarização faz com que o valor do momento dipolo seja -1,57 D. Já para o singleto a contribuição do termo da transferência de carga é mais significativa porém quando somado com o termo na polarização o momento de dipolo molecular tem o valor de -0,60 D.

A Tabela 19 nos mostra os valores do componente zz da matriz de quadrupolo elétrico de traço nulo (Q_{zz}) de cada átomo. O quadrupolo elétrico pode ser entendido como uma medida da deformação da nuvem eletrônica de um átomo com relação a uma simetria esférica. Valores positivos deste componente ($Q_{zz} > 0$) indicam deformação com alongamento da nuvem eletrônica ao longo do plano formado pelos eixos x e y em comparação com a distribuição desta nuvem ao longo

do eixo z, enquanto que valores negativos ($Q_{zz} < 0$) apontam para a tendência oposta.⁷

Tabela 19 - Elemento da matriz de quadrupolo atômico de traço nulo ao longo do eixo molecular Q_{zz} calculado com PBE0/aug-cc-pVTZ na geometria de equilíbrio de cada estado (em unidades atômicas).

Estado	$Q_{zz}(C)$	$Q_{zz}(O)$
Estado Fundamental (S_0)	0,048	0,027
Tripleto Excitado (T_1)	2,176	0,621
Singlete Excitado (S_1)	2,743	0,812

Os valores dos quadrupolos atômicos da Tabela 19 são todos positivos e apresentam maior magnitude para os estados excitados que para o estado fundamental. Além disto, o efeito da excitação é maior para o carbono que para o oxigênio e afeta mais o estado singlete que o tripleto. Isso pode ser explicado pelo diagrama de orbitais moleculares dessa molécula, visto na Figura 15.

Figura 13 - Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de CO. (os orbitais mais internos foram omitidos para facilitar a visualização).

Fonte: Modificada e Adaptada de TERRABUIO, L.A.; DA SILVA, N.A. HAIDULE, R.L.A, MATTA, C.F. Real space atomic decomposition of fundamental properties of carbon monoxide in the ground and the two lowest lying excited electronic states. **Molecular Physics**, in press, 2017.

Neste diagrama notamos que o orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês “Highest Occupied Molecular Orbital”) é um orbital ligante do tipo sigma (σ), enquanto que o orbital não ocupado de menor energia (LUMO, so inglês “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) é um orbital pi antiligante (π^*), ambos pertencendo majoritariamente ao carbono e com pequena contribuição do oxigênio. Sendo assim, valores de $Q_{zz}(O)$ levemente mais positivos para os estados excitados do CO indicam uma pequena promoção de carga eletrônica do tipo $\sigma \rightarrow \pi$ neste átomo, enquanto que esta alteração é muito mais relevante para o carbono.

5.4.2 Molécula de DFD

5.4.2.1 Energias de excitação

A Tabela 20 nos mostra os valores das energias verticais e adiabáticas para o primeiro ($T_1 \leftarrow S_0$) e o segundo estado excitado ($S_1 \leftarrow S_0$) da molécula de DFD, que foram calculados com PBE0/aug-cc-pVTZ, juntamente com os resultados de referência disponíveis.⁷³ Resultados incluindo ou não as correções de energia de ponto zero estão presentes.

Tabela 20 - Energias de excitação para DFD calculadas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ (em eV).

Vertical			
Transição	$\Delta E_{\text{vert}}(\text{sem correção})$	$\Delta E_{\text{vert}}(\text{corrigida})$	Desvio
$T_1 \leftarrow S_0$	2,47	1,95	0,23
Ref.	2,25 ^a		
$S_1 \leftarrow S_0$	3,51	2,99	0,44
Ref.	2,95 ^a		
Adiabático			
Transição	$\Delta E_{\text{ad}}(\text{sem correção})$	$\Delta E_{\text{ad}}(\text{corrigido})$	Desvio
$T_1 \leftarrow S_0$	2,34	2,26	0,16
Ref.	2,19 ^a		
$S_1 \leftarrow S_0$	3,35	3,28	-0,24
Ref.	2,86 ^a	3,52 ^{a,b}	

^a Os de referência (calculados) estão na referência 73.

^b O valor de 3,52 e.V é experimental

Nossos valores calculados com PBE0/aug-cc-pVTZ tem uma satisfatória concordância com os dados de referência, sendo que, para o caso das energias verticais, o nosso desvio do tripleto é de 0,26 e.V para o singleto e 0,44 e.V para o tripleto. Já para o casos das adiabáticas o desvio para o tripleto é de 0,16 e.V enquanto que para o singleto é de 0,24 e.V.

5.4.2.2 Mudanças nos parâmetros geométricos durante excitação

Os valores das geometrias otimizadas dos estados fundamental e excitados estão dispostas na Tabela 21, assim como as variações dos parâmetros geométricos durante excitação. Somente há valores experimentais completos para o estado fundamental.

Tabela 18 - Geometrias calculadas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ e experimentais (quando disponíveis) para o estado fundamental e estados excitados da molécula de DFD (valores em Angstroms para distâncias e graus para ângulos).

	d(F-C)	d(N-N)	d(N-C)	d(F-F)	N-C-N	F-C-F	F-C-N
S₀	1,324	1,255	1,398	2,178	53,34	110,71	120,53
Exp.^a	1,315(4)	1,293(9)	1,426(4)	2,178	54,95(36)	111,84(52)	
ΔP (S₀)^b	-0,009	0,038	0,028	0,000	1,61	1,13	
T₁	1,299	1,303	1,435	2,128	54,02	109,97	120,74
ΔP_{ex}(T₁)^c	-0,025	0,048	0,037	-0,050	0,68	-0,73	0,21
S₁	1,296	1,298	1,451	2,134	53,12	110,83	120,51
ΔP_{ex}(S₁)^d	-0,028	0,043	0,054	-0,044	-0,22	0,13	-0,02
ΔExp^b		0,039		-0,041			

^a Os valores experimentais estão na referência 74;

^b Os valores experimentais estão na referência 75;

^b ΔP (S₀) = Parâmetro calculado menos o respectivo valor experimental para o estado fundamental;

^c ΔP_{ex}(T₁) = Parâmetro no estado T₁ menos o respectivo parâmetro no estado S₀;

^d ΔP_{ex}(S₁) = Parâmetro no estado S₁ menos o respectivo parâmetro no estado S₀.

Os parâmetros geométricos calculados em nível PBE0/aug-cc-pVTZ para o estado fundamental (S₀) estão de bom acordo com os valores experimentais para as distâncias e ângulos na molécula de DFD, de forma que os maiores desvios ocorrem para a distância N-N (0,038 Å) e para o ângulo N-C-N (1,61°). As distâncias de

ligação são afetadas de maneira análoga na excitação tanto para o estado tripleto (T_1) quanto para o singleto (S_1). Assim, há um alongamento da ligação N-N (0,048 Å / 0,043 Å) e da ligação N-C (0,037 Å / 0,054 Å), enquanto se observa uma diminuição das distâncias, isto é, encurtamento das ligações F-C (-0,025 Å / -0,028 Å) e F-F (-0,050 Å / -0,044 Å), sendo que os valores entre parênteses se referem aos estados excitados tripleto e singleto, respectivamente. Os ângulos de ligação são pouco afetados, sendo que a maior alteração é aquela para o ângulo FCF do estado T_1 (-0,73 °). Experimentalmente, foi determinado que as variações das distâncias N-N e F-F durante excitação para o estado S_1 são de 0,0389(2) e -0,0409(2) Å, respectivamente, o que está em boa concordância com os valores aqui calculados.

75

Essas mudanças nos parâmetros geométricos estão em total acordo com o que se espera dessa molécula durante a excitação eletrônica (Figura 6). Então, para a formação do radical difluorocarbênio ($:CF_2$) a partir do DFD via processo fotoquímico, espera-se o aumento das ligações N-C e a diminuição das distâncias C-F, que é o que podemos observar nesta tese.

5.4.2.3 Mudanças na frequências harmônicas vibracionais na excitação

Os valores teóricos das frequências vibracionais estão dispostos na Tabela 22, juntamente com dados experimentais para o estado fundamental. Além disso, listamos também os valores das mudanças das frequências durante excitação. As frequências foram escalonadas, utilizando um fator empírico aproximado (0,9617), com o intuito de corrigir efeitos de anarmonicidade.⁷⁶

Os valores das frequências harmônicas de vibração estão em ótima concordância com os dados experimentais para o estado fundamental, de forma que o maior desvio ocorre para o modo vibracional de maior frequência (desvio de 127 cm^{-1}). Para o estado excitado singleto no qual temos dados experimentais há uma banda A1 que tem um desvio grande de 505 cm^{-1} . Nós ainda não temos uma resposta definitiva para este desvio, porém suspeitamos que pode haver erro na atribuição da banda nos dados experimentais uma vez que o espectro de rotovibracional dessa molécula é muito rico dificultando as atribuições corretas das bandas.

Tabela 19 - Frequências de vibração para a molécula de DFD obtidas em nível PBE0/aug-cc-pVTZ, juntamente com os resultados experimentais para o estado fundamental e primeiro estado excitado singleto(em cm^{-1}).

S_0				T_1	S_1			Δ Na excitação	
Simetria	$\nu(S_0)_{\text{calc.}}$	$\nu(S_0)_{\text{exp.}}^a$	Desv1. ^c	$\nu(T_1)_{\text{calc.}}$	$\nu(S_1)_{\text{calc.}}$	$\nu(S_1)_{\text{exp.}}^b$	Desv2. ^d	$\Delta\nu(T_1)^e$	$\Delta\nu(S_1)^f$
A1	1690	1563	-127	1508	1519	1436	-83	-182	-171
A1	1365	1282	-83	1299	1290	785	-505	-66	-75
A1	838	805	-33	842	820	643	-177	4	-18
A1	505	502	-3	541	536	517	-19	36	31
A2	458	448	-10	226	338	330	-8	-232	-120
B1	1275	1248	-27	1330	1355	1318	-37	55	80
B1	489	481	-8	504	494	472	-22	15	5
B2	1139	1091	-48	602	570	871	301	-537	-569
B2	554	544	-10	132	288	350	62	-422	-266

^a Os valores experimentais se encontram na referência 77;

^b Os valores experimentais se encontram na referência 78;

^c Desv1. = Frequências de vibração experimentais menos as calculadas. ($\nu(S_0)_{\text{exp}} - \nu(S_0)_{\text{Calc}}$);

^d Desv2 = Frequências de vibração do estado excitado singleto experimental menos as calculadas, isto é, $\nu(S_1)_{\text{exp}} - \nu(S_1)_{\text{calc.}}$;

^e $\Delta\nu(T_1)$ = Frequências de vibração do estado excitado tripleto menos as do estado fundamental, isto é, $\Delta\nu(T_1) - \nu(S_0)_{\text{calc.}}$;

^f $\Delta\nu(S_1)$ = Frequências de vibração do estado excitado singleto menos as do estado fundamental, isto é, $\Delta\nu(S_1) - \nu(S_0)_{\text{calc.}}$.

Os estados excitados (tripleto e singleto) apresentam resultados vibracionais semelhantes entre si. A grande maioria das variações dos valores das frequências são menores nos estados excitados que no fundamental, indicando deslocamento batocrômico (mesma característica observada para a molécula de CO). Para ambos os estados excitados as bandas que correspondem a simetria B2 são as mais afetadas .

5.4.2.4 Mudanças no momento de dipolo molecular e suas componentes durante excitação

Na Tabela 23 são apresentados os valores dos momentos de dipolo moleculares bem como os as componentes do dipolo decomposta em componentes de transferência de carga e de polarização atômica (Equação 9), juntamente com os

valores experimentais, quando disponíveis na literatura.^{79,80} Devido ao fato desta molécula pertencer ao grupo de simetria C_{2v} , o único eixo que apresenta valores não nulos de momento de dipolo corresponde ao eixo z, no qual a molécula foi disposta (Figura 15).

Figura 15 - Representação geométrica da molécula de CF_2N_2

Fonte: Autoria própria

Os momentos de dipolos seguem a convenção utilizada na física,^{81,82} onde o vetor do dipolo aponta do polo de carga negativa para o de carga positiva. Então, valores negativos de momento de dipolo indicam que o vetor do momento de dipolo aponta para o lado negativo do eixo cartesiano z.

O valor quase nulo do momento de dipolo no estado fundamental do DFD, $\mu = -0,06$ D, é consistente com o dado experimental tabelado.⁷⁹ Esse valor advém do quase cancelamento das componentes de carga e dipolo atômico, da mesma forma que ocorreu para a molécula de CO.

Para o estado T_1 , a resultante do momento de dipolo encontrada foi de $-1,05$ D, enquanto que para o estado S_1 , o valor foi de $-1,50$ D, o qual concorda perfeitamente com o dado experimental.⁸⁰ Observando as componentes do momento de dipolo, nota-se que a contribuição de polarização ($-1,48$ D) supera levemente a contribuição de carga ($1,42$ D) para o estado fundamental. Já para o tripleto T_1 , a contribuição de polarização ($-1,94$ D) predomina de forma mais relevante sobre a de carga ($0,89$ D). Finalmente, para o singlete S_1 ocorre algo análogo ao observado para o estado tripleto. A magnitude da contribuição da

polarização aumenta significativamente, -2,25 D, enquanto que a contribuição da carga decresce para um valor próximo ao do tripleto (0,91 D).

Tabela 20 - Momento de dipolo molecular (μ) e suas componentes μ_{AP} (polarização atômica) e μ_{CT} (transferência de carga) para o estado fundamental e excitados (tripleto e singleto) da molécula de DFD, calculados em nível PBE0/aug-cc-pVTZ (em Debye).

Estado	Dipolo	μ	$\Delta\mu^c$
S₀	μ_{AP}	-1,48	
	μ_{CT}	1,42	
	μ	-0,06	
	Exp.^a	0,00	
T₁	μ_{AP}	-1,94	-0,46
	μ_{CT}	0,89	-0,53
	μ	-1,05	-0,99
	Exp.		
S₁	μ_{AP}	-2,25	-0,78
	μ_{CT}	0,91	-0,51
	μ	-1,35	-1,29
	Exp.^b	-1,5±0,2	-1,50

^a Os valores experimentais se encontram na referência 79;

^b Os valores experimentais se encontram na referência 80;

^c $\Delta\mu$ é calculado da seguinte forma: valores dos estados excitados menos o do estado fundamental.

6 Conclusões

As comparações dos resultados de uma nova partição topológica para o cálculo de propriedades atômicas em sistemas moleculares, embasada nas forças de Ehrenfest (CFE), com aqueles determinados por meio da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) são discutidas no primeiro tópico desta tese.

O formalismo CFE é uma alternativa válida frente ao modelo QTAIM para obtenção de momentos de dipolo e, até mesmo, para intensidades de infravermelho, compondo uma partição também fundamentada na proposta carga – fluxo de carga – fluxo de dipolo. Porém, a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas ainda se mostra superior, principalmente no que tange à interpretação física dos fenômenos investigados. Em especial, podemos citar os valores contra intuitivos dos dipolos atômicos CFE, em desacordo com argumentos simples relacionados com fenômenos de polarização, os quais são respeitados com o formalismo QTAIM.

Em relação ao estudo dos atratores não nucleares (NNAs), mostramos a existência de diversos novos casos em moléculas diatômicas heteronucleares, além de promover uma tentativa de racionalização dos fatores que parecem estar relacionados com a ocorrência dos mesmos. Duas categorias distintas de sistemas heteronucleares foram encontradas, ou seja, casos com ou sem inversão de polaridade nos quais há ou não transferência de carga eletrônica mediada pelos NNAs. Nossa principal conclusão para esse tópico é a influência direta do fator da deformação da nuvem eletrônica, captado pelo padrão observado nas diferenças de polarizabilidades dos átomos ou íons constituintes, além da variação provavelmente causada pelos NNAs em propriedades elétricas moleculares, como, por exemplo, no momento de dipolo e quadrupolo.

No estudo de moléculas contendo ligações fracas entre os gases nobres (Gn) e sistemas diatômicos com significativo caráter iônico, nós buscamos entender a natureza dessas ligações e realizamos um teste dos valores de dipolos atômicos fornecidos pela QTAIM. Foi observada pouca variação das propriedades moleculares (distâncias e frequências vibracionais) na aproximação do gás nobre ao composto diatômico estudado e ficou caracterizada a baixa energia de dissociação destes complexos, o que nos confirmou que a natureza dessa ligação é do tipo de Van der Waals (exceto talvez pelos sistemas Gn-BeO). Nestes últimos casos, as energias de dissociação são maiores (compatíveis com ligações de hidrogênio) e foi

detectada uma variação mais complicada da nuvem eletrônica durante a complexação. Por fim, propusemos um modelo simples no qual foi possível prever o momento de dipolo atômico do gás nobre no complexo subtraindo o valor do momento de dipolo molecular do composto triatômico do momento de dipolo molecular do composto diatômico. Os resultados foram satisfatórios com coeficiente de determinação R^2 de 0,7973 entre os dipolos atômicos QTAIM e aqueles previstos por meio do modelo proposto.

Por fim estudamos duas moléculas em seus estados excitados: CO e DFD. Essas moléculas, apesar de serem distintas, apresentam características em comum: momento de dipolo quase nulo no seu estado fundamental e momento de dipolo significativo nos seus estados excitados singleto e tripleto de menor energia. Nosso intuito explicar a razão desse comportamento, bem como estudar as mudanças nas demais propriedades moleculares durante excitação. Foi constatado que, para as duas moléculas, a origem do momento de dipolo nulo no estado fundamental é resultado do quase completo cancelamento entre as contribuições de carga e polarização atômica que compõe o momento de dipolo molecular. Para os estados excitados do CO, observamos que a maior contribuição dos termos de transferência de carga em detrimento aos de dipolo atômico é o que causa o aparecimento dos respectivos momentos de dipolo. Por outro lado, o termo de polarização é o mais expressivo para o DFD, predominando sobre o termo de fluxo de carga.

7 Referências Bibliográficas

- [1] WIBERG, K,B,; RABLEN, P,R. Comparison of atomic charges derived via different procedures. **Journal of Computational Chemistry**, v.14, p.1504–1518, 1993.
- [2] CRAMER, C,J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, England: Wiley, 2004.
- [3] MARSILLI, M,; GASTEIGER, J. Pi-Charge Distributions from Molecular Topology and Pi-Orbital Electronegativity. **Croatica Chemica Acta**, v.53, p. 601-614, 1980.
- [4] MULLIKEN, R,S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. **The Journal of Chemical Physics**, v.23, 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. **The Journal of Chemical Physics**, v.36, p. 3428-3429, 1962.
- [6] BADER, R,F,W. **Atom in Molecules**. Accounts of Chemical Reserch, v.18, p.9-15, 1985.
- [7] BADER, R,F,W. **Atom in Molecules: A Quantum Theory**, Oxford: Clarendon Press, 1990.
- [8] PENDÁS, A,M,; TRUJILLO, J,H. The Ehrenfest force field: Topology and Consequences for the Definition of an Atom in a Molecule. **The Journal of Chemical Physics**, v.137, p. 134101-1-134101-9, 2012.
- [9] PENDÁS, A,M. Stress, virial, and pressure in the theory of atoms in molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 117, p. 964-979, 2002.
- [10] BADER, R,F,W. Properties of atoms in molecules - Dipole-moment and tranferability of properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, p. 1142-1152, 1987.
- [11] 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 intensities. **Journal of Chemical Physics A**, v. 109, p.2680-2688, 2005.
- [12] PERSON, W,B,; NEWTON, J,H. Dipole moment derivatives and infrared intensities. I. Polar tensors. **The Journal of Chemical Physics**, v.61, p. 1040-1049, 1974.
- [13] WILSON, E,B,; DECIUS, J,C,; CROSS, P,C. **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**, Nova York: Mc-Graw Hill, 1955.
- [14] OVEREND, J. **In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure**, Nova York: Elsevier 1963.

- [15] MATTA, CF.; BOYD, RJ. **The Quantum Theory of Atoms in Molecules From Solid State to DNA and Drug Design**, Weinheim: Wiley-Vch, 2007.
- [16] BESNAINOU, S.; ROUX, M.; DAUDEL, R. Retour Sur Leffet de la Liaison, Chimique sur la Densite Electronique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 241, p. 311-313, 1955.
- [17] MCNAUGHT, A.D.; WILKINSON A. IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [18] SHETHI, M.S.; SATAKE, M. **Chemical Bonding**, Nova Delhi: Discovery Publishing House, 2011.
- [19] BARTLETT, N. Xenon Hexafluoroplatinate(V) $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$, **Proceedings of the Chemical Society of London** p. 218-&, 1962.
- [20] MICHAUD, J,M; COOKE, S,A.; GERRY, M,C,I. Rotational Spectra, Structures, Hyperfine Constants, and the Nature of the Bonding of KrCuF and KrCuCl . **Inorganic Chemistry**, v. 43, p. 3871-3881, 2004.
- [21] RODRIGUES, E,F,F; de Sá, E,L.; HAIDUKE, R,L,A. Investigating of nature of noble gas-Copper bonds by Quantum Theory of Atoms in Molecules. **Journal of Chemical Physics A**, v. 114, p. 5222-5229, 2010.
- [22] ATKINS, PW.; PAULA, J. **Physical Chemistry** New York: W. H. Freeman, 2008.
- [23] MIESSLER, G.L.; TARR, D.A. **Inorganic Chemistry**, New Jersey: Prentice-Hall, 1999.
- [24] COYLE, J.D. **Introduction to Organic Photochemistry**, England: Wiley, 2004.
- [25] NELSON, D.L.; LEHNINGER, M.M.C. **Principles of Biochemistry**, New York: W. H. Freeman, 2008.
- [26] DUBINSKY, L.; KROM, B.P.; MEIJLER, M.M. Diazirine based photoaffinity labeling. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 20, p.554-570, 2012.
- [27] MITSCH R.A. Difluorodiazirine. 3 Synthesis of Difluorocyclopropanes. **Journal of American Chemical Society**, v.87, p.758-761, 1965.
- [28] MITSCH R.A. Difluorodiazirine 4. Synthesis of Substituted Perfluorocyclopropanes. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v.1, 271-274, 1964.
- [29] 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.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R.E.; YAZYEV, 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.; CIOŚŁOWSKI, 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.

[30] FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUECCI, B.; PETERSSON, G.A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H.P.; IZMAYLOV, A.F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J.L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY JR, J.A.; PERALTA, J.E.; OGILIO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J.J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K.N.; STAROVEROV, V.N.; KEITH, T.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, R.; RENDELL, R.; BURANT, J.C.; IYENGAR, S.S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J.M.; KLENE, M.; KNOX, J.E.; CROSS, J.B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R.E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A.J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J.W.; MARTIN, R.L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V.G.; VOTH, G.A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J.J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A.D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J.B.; ORTIZ, J.V.; CIOŚŁOWSKI, J.; FOX, D.J. GAUSSIAN 09, REVISION D.01 (GAUSSIAN INC., WALLINGFORD CT, 2013).

[31] KEITH, T.A. AIMall (VERSION 16.10.31), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2016.

[32] PENDÁS A.M. PROMOLDEN Code. Version 1.1 2002.

[32] CEOLIN, G.A.; DE BERRÊDO, R.C.; JORGE, F.E. Gaussian basis set of quadruple zeta quality for potassium through xenon: application in CCSD(T) atomic and molecular property calculations. **Theoretical Chemistry Accounts**, v.132, p.1339-1-1339-12, 2013.

[33] BOYS, S.F.; Bernardi, F. Calculation of Small Molecular Interactions by Differences of Separate Total Energies – Some Procedures with Reduced Errors, **Molecular Physics**, v.19, p.553-566, 1970.

[34] Simon, S.; Duran, M.; Dannenberg, J.J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers? **Journal Chemical Physics**, v. 105 p. 11024-31, 1996.

- [35] JACQUEMIN, D.; WATHELET, V.; PERPETE, E.; ADAMO, C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 5, p. 2420–2435, 2009.
- [36] HAYNES, W.E. CRC Handbook of Chemistry and Physics; Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2016,
- [37] DAGDIGIAN, P.J. Ground State dipole moment of NaH. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 2328-2329, 1979.
- [38] BADER, R.F.W.; MATTA, C.F. Atomic Charges are Measurable Quantum Expectation Values: A Rebuttal of Criticisms of QTAIM Charges. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.108, p.8385-8394, 2004.
- [39] WEISBACH, M.F.; CHACKERI, C. Linewidths and transition-probabilities for carbon-monoxide laser lines, **The Journal of Chemical Physics**, v.59, p.4272-4276, 1973,
- [40] BISHOP, D.M.; CHEUNG, L.M. Vibrational Contributions to Molecular Dipole Polarizabilities, **The Journal of Chemical Physics**, v.11, p. 119-133, 1982,
- [41] JOHNS, J.W.C.; VANDERAUWERA, J. Absolute Intensities in CO₂ - The v₂ fundamental near 15 μm. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v.140, p.71-102, 1990,
- [42] TEODORO, T.Q.; HAIDUKE, R.L.A. Atomic charge dipole fluxes during stretching displacements in small molecules. **Computational and Theoretical Chemistry**, v.1005, p.58-67, 2013.
- [43] BADER, R, F, W.; NGUYENDANG, T,T.; TAL, Y, A Topological Theory of Molecular-Structure, **Reports on Progress in Physics**, v.44, p.893–948, 1981.
- [44] BADER, R, F, W.; SLEE, T,S.; CREMER, D.; KRAKA, Y,E, Description of Conjugation and Hyperconjugation in terms of Electron Distributions, **Journal of the American Chemical Society**, v.105, p.5061–5068, 1983.
- [45] GATTI, C.; FANTUCCI, P.; PACCHIONI, Y,G. Charge-Density Topological Study of Bonding in Lithium Clusters ,1, Planar Li N Clusters (N=4,5,6). **Theoretica Chimica Acta**, v.72, p.433–458, 1987.
- [46] CAO, W, L.; BADER, R, F, W.; GATTI, C.; MACDOUGALL, Y P, J. On the Presence of Non-Nuclear Attractors in the Charge- Distributions of Li and Na Clusters. **Chemical Physics Letters**, v.141, p.380–385, 1987,
- [47] CIOSLOWSKI, J. Nonnuclear Attractors in the Li₂ Molecule. **The Journal of Chemical Physics**, v. 94, p. 5496–5498, 1990.
- [48] BERSUKER, G,I.; PENG, C.; BOGGS, Y,J,E. The Nature of the Covalent Bond: The

Existence and Origin of Nonnuclear Attractors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 9323–9329, 1993.

[49] GLASER, R.; WALDRON, R.F.; WIBERG, K.B. Origin and Consequences of the Nonnuclear Attractor in the Abinitio Electron-Density Functions of Dilithium. **Journal of Physical Chemistry**, v.94, p.7357–7362, 1990.

[50] IVERSEN, B.B.; JENSEN, J.L.; DANIELSEN, J. Errors in Maximum Entropy Charge Density Distributions obtained from diffraction data. **Acta Crystallographica Section A**, v.53, p.376–387, 1997.

[51] PLATTS, J.A.; OVERGAARD, J.; JONES, C.; IVERSEN, B.B.; STASTCH, A. First Experimental Characterization of a Non-nuclear Attractor in a Dimeric Magnesium (I) Compound. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.115, p.194-200, 2011.

[52] PENDÁS, A.M.; BLANCO, M.A.; COSTALES, A.; SÁNCHEZ, P.M.; LUAÑA, V. Non-nuclear Maxima of the Electron Density, **Physical Review Letters**, v.83, p.1930-1933, 1999.

[53] TERRABUIO, L.A.; TEODORO, T.Q.; RACHID, M.G.; HAIDUKE, R.L.A, Systematic Theoretical Study of Non-nuclear Electron Density Maxima in Some Diatomic Molecule. **Journal of Physical Chemistry A**, v.117, p.10489-10496, 2013.

[54] BOYD, R.J. Electron Density Partitioning in Atoms. **Journal of Chemical Physics**, v. 66, p.356-358, 1977.

[55] Bader, R.F.W.; MacDougall, P.J.; Lau, C.D.H. Bonded and Nonbonded Charge Concentrations and Their Relation to Molecular Geometry and Reactivity. **Journal of the American Chemical Society**, v.106, p.1594-1605, 1984.

[56] Bader, R.F.W.; Essen, H. The Characterization of Atomic Interactions. **Journal of Chemical Physics**, v.80, p.1943-1960. 1984.

[57] SHI, Z.; Boyd, R.J. The Shell Structure of Atoms and the Laplacian of the Charge Density. **Journal of Chemical Physics**, v.88, p.4375-4377, 1988.

[58] SANCHEZ, P.M.; PENDÁS, A.M.; LUAÑA, V, Polarity Inversion in the Electron Density of BP Crystal. **Physical Review B**, v.63, p.125103-01-125103-04, 2011.

[59] FRENKING, G.; KOCH, W.; GAUSS, J.; CREMER, D. Stabilities and Nature of the Attractive Interactions in HeBeO, NeBeO, and ArBeO and a Comparison with Analogs NgLiF, NgBN, and NgLiH (NG=He,Ar). A Theoretical Investigation. **Journal of the American Chemical Society**, v.110, p.8007-8016, 1988.

[60] VAN MOURIK, T.; DUNNING JR, T.H. Ab initio characterization of the structure and

energetics of the ArHF complex. **Journal of Chemical Physics**, v.107 p.2451-2462. 1997.

[61] VELDKAMP, A; FRENKING, G. Structures and bond energies of the noble (Ng=Ar, Kr, Xe) gas complexes NgBeO. **Chemical Physics Letters**, v.226 p.11-16. 1994.

[62] LI, Y; WANG, XY; ZHANG, XG.; LI, L.B.; LOU, N.Q.; SHENG, L.S.; ZHANG, Y.W. The Photoionization of ArHCl. **Chemical Physics Letters**, v.13 p.63-70, 1997.

[63] MIZOGUCHI, A; ENDO, Y; OHSHIMA, Y. Rotational spectrum of a salt-containing van der Waals complex: Ar-NaCl. **Journal of Chemical Physics**, v.109 p.10539-10542, 1998.

[64] THOMPSON, C.A.; ANDREWS, L. Noble Gas Complexes with BeO: Infrared Spectra of NG-BeO (NG = Ar, Kr, Xe). **Journal of the American Chemical Society**, v.116, p.423-424, 1994.

[65] LOVEJOY, C.M.; NESBITT, D.J. Mode specific internal and direct rotational predissociation in HeHF, HeDF, and HeHCl: van der Waals complexes in the weak binding limit. **The Journal of Chemical Physics**, v.93, p.5387-5407, 1990.

[66] CURTISS, L.A.; FRURIP, D.J.; BLANDER, M. Studies of molecular association in H₂O and D₂O vapors by measurement of thermal-conductivity. **Journal of Chemical Physics**, v.71, p.2703-2711, 1979.

[67] TERRABUIO, L.A; DA SILVA, N.A. HAIDULE, R.L.A, MATTA, C.F. Real space atomic decomposition of fundamental properties of carbon monoxide in the ground and the two lowest lying excited electronic states. **Molecular Physics**, in press, 2017.

[68] HUBER, K.P.; HERZBERG, G. in NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, editado por P.J.LINSTROM, P.J.; MALLARD, W.G. (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 20899 (acesso em Fevereiro de 2017)

[69] NIELSEN, E.S.; JØRGENSEN, P.; ODDERSHEDE, Transition Moments and Dynamic Polarizabilities in a 2nd order Polarization Propagator Approach. **Journal of Chemical Physics**, v.73, p.6238-6246, 1980.

[70] KÁLLAY, M.; GAUSS, J. Calculation of excited-state properties using general coupled-cluster and configuration-interaction models **Journal of Chemical Physics**, v.121, p.9257-9269, 2004.

[71] DRABBELS, M.; MEERTS, W.L.; TERMEULEN, J.J. Determination of Electric-Dipole Moments and Transition-Probabilities of Low-Lying Singlet-States of CO. **Journal of Chemical Physics**, v.99, p.2352-2358, 1993.

[72] WICKE, BG.; FIELD, R.W; KLEMPERER, W, Fine-Structure, Dipole-Moment, and Perturbation Analysis of a³Π CO. **Journal of Chemical Physics**, v.56, p.5758-5770, 1972.

- [73] PANDEY, R.R.; KHAIT, Y.G.; HOFFMANN, M.R. Ground and Low-lying Excited Electronic States of Difluorodiazirine. **Journal of Physical Chemistry A**, v.80, p.3119-3124, 2004.
- [74] Hencher, J.L.; Bauer, S.H.; Molecular Structure of Perfluorodiazirine, **Journal of the American Chemical Society**, v.89, p.5527-5531, 1967.
- [75] SIEBER, H; RIEDLE, E; NEUSSER, HJ. Doppler-free 2-photon spectrum of the 0_0^0 band $\tilde{A}_1B_1 \leftarrow \tilde{X}_1A_1$ Transition in Difluorodiazirine, F_2CN_2 . **Chemical Physics Letter**, v.169 p.191-197, 1990.
- [76] National Institute of Standards and Technology (NIST), Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase: Precomputed Vibrational Scaling Factors, 2015.
- [77] BJORK, C.W.; CRAIG, N.C.; MITSCH, R.A.; OVEREND, J. Infrared and Raman Spectra of CF_2N_2 . Evidence for a Diazirine Structure, **Journal of American Chemical Society**. v. 87, p. 1186–1191, 1965.
- [78] H. Sieber, A. E. Bruno: and H. J. Newer Two-Photon Spectrum of Gas-Phase Difluorodiazirine. **Journal of Chemical Physics**, v.94, p.203-208, 1990.
- [79] TURRO, NJ. **Modern Molecular Photochemistry**, Sausito CA: University Science Books, 1991.
- [80] LOMBARDI, J.R.; KLEMPERER, W. ROBIN, M.B.; BASCH, H. KUEBLER, N.A. Optical Spectra of Small Rings. I. The $n \rightarrow \pi$ Transition of Difluorodiazirine. **Journal of Chemical Physics**, v.51, p.33-44, 1969.
- [81] Hovick, J.W.; Poler, J.C. Misconceptions in sign conventions: Flipping the electric Dipole Moment. **Journal of Chemical Education**, v.82, p.889-889, 2005.
- [82] COULSON, C.A. **Electricity**, New York: Interscience Publishers, 1961.

8 Anexos

A1: Valores das eletronegatividades atômicas.

Z	Átomo	MULLIKEN-JAFFE	PAULING	SANDERSON	ALLRED ROCHOW	ALLEN
1	H	2,21	2,20	2,31	2,20	2,30
2	He	3,49	-	-	5,50	-
3	Li	0,84	0,98	0,86	0,97	0,91
4	Be	1,40	1,57	1,61	1,47	1,58
5	B	1,81	2,04	1,88	2,01	2,05
6	C	3,29	2,55	2,47	2,50	2,54
7	N	2,28	3,04	2,93	3,07	3,07
8	O	3,04	3,44	3,46	3,50	3,61
9	F	3,90	3,98	3,92	4,10	4,19
10	Ne	3,98	-	4,50	4,84	4,79
11	Na	0,74	0,93	0,85	1,01	0,87
12	Mg	1,17	1,31	1,42	1,23	1,29
13	Al	1,64	1,61	1,42	1,47	1,61
14	Si	2,25	1,90	1,74	1,74	1,92
15	P	1,84	2,19	2,16	2,06	2,25
16	S	3,21	2,58	2,66	2,44	2,59
17	Cl	2,95	3,16	3,28	2,83	2,87
18	Ar	3,19	-	3,92	3,30	3,24
19	K	0,77	0,82	0,74	0,91	0,73
20	Ca	0,99	1,00	1,06	1,04	1,03
31	Ga	1,82	1,81	2,10	1,82	1,76
32	Ge	2,50	2,01	2,31	2,02	1,99
33	As	1,59	2,18	2,53	2,20	2,21
34	Se	2,18	2,55	2,76	2,48	2,42
35	Br	2,62	2,96	2,96	2,74	2,69
36	Kr	3,00	2,90	3,17	3,10	2,97
37	Rb	0,50	0,82	0,70	0,89	0,71
38	Sr	0,85	0,95	0,96	0,99	0,96

Os valores de eletronegatividade foram retirados de: HUHEEY, J.E. **Inorganic Chemistry**: Principles of Structure and Reativity, New York: Harper & Row Publishers, 1983.

A2: Polarizabilidades atômicas e iônicas (unidades atômicas u.a.).

Átomos neutros			Cátions Monovalentes		Cátions Bivalentes	
1	H	4,5	Li ⁺	0,19	Be ²⁺	0,1
2	He	1,38	Na ⁺	0,99	Mg ²⁺	0,5
3	Li	164	K ⁺	5,35	Ca ²⁺	3,25
4	Be	38	Rb ⁺	9,00	Sr ²⁺	9,5
5	B	20	Be ⁺	24,69	B ²⁺	13,0
6	C	11	Mg ⁺	36,82	Al ²⁺	24,6
7	N	7	Ca ⁺	75,3	Ga ²⁺	19,7
8	O	6	Sr ⁺	91,1	C ²⁺	6,3
9	F	4	B ⁺	16,0	Si ²⁺	19,6
10	Ne	3	Al ⁺	40,7	Ge ²⁺	19,1
11	Na	163	Ga ⁺	32,5	N ²⁺	4,0
12	Mg	71	C ⁺	9,2	P ²⁺	15,0
13	Al	46	Si ⁺	30,4	As ²⁺	17,7
14	Si	37	Ge ⁺	31,5		
15	P	25	N ⁺	5,5	Ânions Bivalentes	
16	S	20	P ⁺	22,7	O ²⁻	47,94
17	Cl	15	As ⁺	27,9	S ²⁻	123,64
18	Ar	11			N ²⁻	98,86
19	K	290	Ânions Monovalentes		Ar ²⁻	207,40
20	Ca	169	F ⁻	9,92	Kr ²⁻	68,5
31	Ga	50	Cl ⁻	30,76	Cl ²⁻	57,8
32	Ge	40	Br ⁻	41,74	Se ²⁻	161,98
33	As	30	O ⁻	8,4		
34	Se	26	Kr ⁻	-	Cátions Trivalentes	
35	Br	21	Se ⁻	61,11	B ³⁺	0,0
36	Kr	17	N ⁻	30,39	Al ³⁺	0,3
37	Rb	318	Ar ⁻	43,6	Ga ³⁺	1,9
38	Sr	186	He ⁻	15,74	C ³⁺	5,7
					Si ³⁺	12,7
					Ge ³⁺	12,3
					N ³⁺	1,9
					P ³⁺	11,2
					As ³⁺	12,7

Os valores das polarizabilidades dos átomos neutros foram retirados do seguinte website: "<http://ctcp.massey.ac.nz/Tablepol2014.pdf>", enquanto que os valores das polarizabilidades iônicas foram calculados em nível UCCSD/aug-cc-pVQZ para os ânions. Já, para cátions, os valores foram retirados de: Mitroy, J.; Safronova M.S e Clark, W.C. Theory and applications of atomic and ionic polarizabilities. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v.43, 2010.

A3 - Gráficos individuais das relações entre a componente z da do momento de dipolo atômico do gás nobre (componente ao longo do eixo molecular) dado pelo modelo simples proposto versus os valores obtidos via QTAIM.

Todos os complexos incluindo os complexos ligados a moléculas de BeO

Gases nobres ligados a molécula de LiH

Gases nobres ligados a molécula de HF

Gases nobres ligados a molécula de LiF

Gases nobres ligados a molécula de BeO

Gases nobres ligados a molécula de HCl

Gases nobres ligados a molécula de NaCl