

Natieli Alves da Silva

Análise das variações das intensidades de infravermelho durante a protonação de moléculas presentes no meio interestelar

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz A. Haiduke

Exemplar revisado

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

São Carlos

2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: Natieli Alves da Silva
Data: 16/03/2016

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Silva, Natieli Alves da

Análise das variações das intensidades de infravermelho durante a protonação de moléculas presentes no meio interestelar. / Natieli Alves da Silva. — São Carlos, 2016.
89 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2016.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke

1. Infravermelho. 2. Protonação. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Aos meus pais, José e Orlete, e a minha irmã,
Taciane, pelo apoio incondicional e por me
impelirem a dar cada passo na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José e Orlete, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo.

A minha irmã, Taciane, por sempre me acompanhar nos despertares e adormeceres da vida, pois o que *“nos toca, a [ela] e a mim, isso nos une, como um arco de violino que de duas cordas solta uma nota só”* (RILKE).

Ao meu orientador, Roberto Luiz Andrade Haiduke, pela paciência e pela solicitude, pelas aulas instigantes e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao meu orientador de iniciação científica, Valderi Pacheco dos Santos, pela amizade, carinho, paciência e por todos os ensinamentos transmitidos durante os quatro anos de graduação.

Aos meus amigos do laboratório, Aline, Amanda, Célio, Estevão, Guilherme, Júlia, Luiz Alberto, Rafael, Régis, Ronaldo e Tiago, pelas contribuições neste trabalho, pelo apoio, incentivo e por tornarem estes dois anos inesquecíveis e maravilhosos.

Aos amigos de diferentes fases da minha vida, Adriana, Aldinéia, Anderson, Andre, Fernanda, Gisele, Joice, Lilian, Maristela, Naihara, Paula, Orlando, Stephany, Valderi e Virgínia pelo carinho e pelas conversas enriquecedoras.

A todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPESP pelos recursos computacionais.

“Os poetas reclamam que a ciência retira a beleza das estrelas. Mas eu posso vê-las de noite no deserto, e senti-las. Vejo menos ou mais?”

Richard Feynman

RESUMO

SILVA, N. A. **Análise das variações das intensidades de infravermelho durante a protonação de moléculas presentes no meio interestelar**. 2015. 89f. Dissertação – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

No intuito de subsidiar e orientar futuras pesquisas astroquímicas pela busca de novas espécies moleculares, foram calculadas diversas propriedades em nível CCSD/cc-pVQZ (como geometrias, cargas atômicas, momentos de dipolo, frequências vibracionais e intensidades fundamentais de infravermelho) de bases de Lewis (B) presentes no meio interestelar (B = CO, CS, SO, HCN, FCN, CICN, BrCN, HNC, FNC, CINC, BrNC, OCS, HCNO HOCN, HONC, HNCO, NCCN e CNNC) e de suas espécies protonadas. Além disso, o modelo Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo (CFCFD), em termos dos multipolos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), foi empregado para o estudo das variações nas intensidades de infravermelho de modos de estiramento durante a protonação. Os resultados indicam que, dependendo da extremidade da molécula na qual o próton se liga, há fortalecimento ou enfraquecimento das bandas de infravermelho originais. Estes fenômenos parecem estar associados à alteração de carga inicial durante a protonação, com fluxos de carga e de dipolo coordenados com tais mudanças de carga iniciais durante as vibrações. No que concerne ao estiramento da ligação formada após a protonação, $[B-H]^+$, a contribuição de carga é preponderante quando o próton se liga aos átomos mais eletronegativos e menos polarizáveis (O, N e F). Todavia, quando o próton se liga ao par eletrônico isolado do carbono (isonitrilas, CO e CS) ou a outros átomos como cloro, bromo e enxofre, a contribuição de fluxos de carga e de dipolo atômico se tornam mais relevantes. De qualquer maneira, a raiz quadrada da intensidade de infravermelho desta nova banda de absorção correlaciona-se com a carga do próton de forma linear. No que se refere à partição da energia eletrônica por meio da aproximação de Átomos Quânticos Interagentes, verifica-se que: (1) a energia de estabilização do próton é proporcional à carga eletrônica recebida da base; (2) a desestabilização da base aumenta quanto maior a quantidade de carga eletrônica doada para o próton e (3) a energia de interação dos fragmentos é bastante específica de cada sistema, o que origina uma separação em grupos de sistemas semelhantes.

Palavras-chave: bases de Lewis, intensidades de infravermelho, modelo CFCFD.

ABSTRACT

SILVA, N. A. **Analysis of variations in infrared intensities during protonation of molecules detected in the interstellar medium.** 2015. 89f. Dissertation – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

In order to support and guide future astrochemical research related to the search for new molecular species, some properties were calculated at the CCSD/cc-pVQZ level (such as geometry, atomic charges, dipole moments, vibrational frequencies and fundamental infrared intensities) for Lewis bases (B) present in the interstellar medium (B = CO, CS, SO, HCN, FCN, ClCN, BrCN, HNC, FNC, ClNC, BRNC, OCS, HCNO, HOCN, HONC, HNCO, NCCN and CNNC) and their protonated species. In addition, the Charge - Charge Flux - Dipole Flux (CCFDF) model in terms of multipoles from the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) was used to study the variations in the infrared intensities of stretching modes during protonation. The results indicate that there is strengthening or weakening of the original infrared bands depending on the molecule end to which the proton is attached. These phenomena appear to be associated with the initial redistribution of electronic charge during protonation, resulting in charge and dipole fluxes coordinated with such initial rearrangement during the vibrations. Moreover, regarding the stretching intensity of the bond formed after protonation, $[BH]^+$, the charge contribution is predominant when the proton is bound to atoms more electronegative and less polarizable atoms (O, N and F). However, when the proton binds to the lone (electron) pair of carbon (isonitriles, CO and CS) or to other atoms such as chlorine, bromine and sulfur, the charge and dipole fluxes become more significant. Nevertheless, the square root of the intensity for this new infrared absorption band correlates linearly with the charge assumed by the proton. Finally, with respect to the electronic energy partition through the Interaction Quantum Atom approach, it is seen that (1) the proton stabilization energy is proportional to the electronic charge received from the base; (2) the destabilization of the base increases in line with the amount of electronic charge lost to the proton and (3) the interaction energy between the fragments is very specific of each system, which results in group separations.

Keywords: Lewis bases, infrared intensities, CCFDF model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Partição atômica da molécula de monóxido de carbono segundo QTAIM plotada com o software AIMAll.....	25
Figura 2 – Gráfico da variação da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas após a protonação versus a variação na soma de três contribuições para a intensidade, as quais envolvem carga e interações desta com fluxo de carga e fluxo de dipolo.....	46
Figura 3 – Gráfico da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento da ligação B–H, formada durante a protonação, versus a soma de três contribuições para a intensidade, as quais envolvem carga e interações desta com fluxo de carga e fluxo de dipolo	47
Figura 4 – Gráfico da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento B–H versus a contribuição de carga para tal intensidade.....	48
Figura 5 – Gráfico da raiz quadrada da intensidade de infravermelho do modo B–H versus o p_{zz} do próton.....	50
Figura 6 – Correlação entre fluxo de carga e fluxo de dipolo para o elemento p_{zz} do tensor polar do próton ligado à base de Lewis	51
Figura 7 – Correlações entre os modelos QTAIM e NPA para a carga do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas em cálculos CCSD/cc-pVQZ.....	55
Figura 8 – Correlações entre os modelos QTAIM e GAPT para a carga do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas em cálculos CCSD/cc-pVQZ.....	56
Figura 9 – Gráficos da raiz quadrada da intensidade de infravermelho em função das cargas do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas segundo o formalismo GAPT.....	57
Figura 10 – Gráficos da raiz quadrada da intensidade de infravermelho em função das cargas do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas segundo o formalismo QTAIM.....	57
Figura 11 – Variações de energia de Gibbs das reações de protonação contra a carga atômica QTAIM do próton adicionado, segundo cálculos CCSD/cc-pVQZ.....	59
Figura 12 – Variações de entalpia das reações de protonação contra a carga atômica QTAIM do próton adicionado, segundo cálculos CCSD/cc-pVQZ.....	60
Figura 13 – Correlação entre energias eletrônicas de protonação calculadas em nível CCSD/cc-pVQZ e B3LYP/cc-pVQZ.....	61
Figura 14 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia estabilização do próton (ΔE_1), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ.....	62

Figura 15 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia de desestabilização da base (ΔE_2), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ.....	63
Figura 16 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia de interação entre os fragmentos (ΔE_3), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ	64
Figura 17 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia eletrônica total obtida pela partição IQA (ΔE_{IQA}), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimentos de ligação dos sistemas moleculares estudados obtidos em cálculos CCSD/cc-pVQZ e dados experimentais disponíveis.....	36
Tabela 2 – Dipolos moleculares para os sistemas neutros lineares estudados	38
Tabela 3 – Frequências vibracionais, constantes de força (k em mDyna/Å), e intensidades de infravermelho dos modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas calculadas diretamente em nível CCSD/cc-pVQZ, obtidas por meio do modelo CFCFD/QTAIM e a partir dos dados experimentais disponíveis	39
Tabela 4 – Variações das contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das interações entre estas quantidades durante a protonação para a intensidade total calculadas para os modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas segundo o modelo CFCFD/QTAIM	44
Tabela 5 – Contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das interações entre estas quantidades para a intensidade total calculadas para os modos de estiramento da ligação B – H	46
Tabela 6 – Contribuições atômicas para o p_{zz} do próton ligado à base de Lewis.....	49
Tabela 7 – Variações das cargas atômicas QTAIM, GAPT, ChelpG, NPA e Mulliken, calculadas em nível CCSD/cc-pVQZ, durante a protonação	52
Tabela 8 – Variações teóricas (CCSD/cc-pVQZ) e experimentais da entalpia e da energia de Gibbs das reações de protonação das bases de Lewis disponíveis	58
Tabela 9 – Carga QTAIM do próton e partição IQA da energia eletrônica (ΔE_{elet}) das reações de protonação segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ (em unidades atômicas).....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- B3LYP** – Funcional híbrido de três parâmetros Becke Lee-Yang-Parr (do inglês “*Becke 3 parameter Lee-Yang-Parr functional*”)
- CCSD** – Teoria dos pares acoplados com excitações simples e duplas (do inglês “*Coupled Cluster Theory with Single and Double substitutions*”)
- CHELPG** – Cargas obtidas por meio do ajuste de potenciais eletrostáticos em uma rede de pontos ao redor da molécula (do inglês “*Charges from Electrostatic Potential using a Grid based method*”)
- CFCFD** – Modelo de Carga-Fluxo de carga-Fluxo de dipolo
- cc-pV m Z** – Conjuntos de base polarizados consistentes com correlação de qualidade m-zeta de valência (m=D, T, Q,...) (do inglês “*Correlation Consistent Polarized Valence m-Zeta basis set*”)
- DFT** – Teoria do funcional da densidade (do inglês “*Density Functional Theory*”)
- FC** – Contribuição de fluxo de carga
- FD** – Contribuição de fluxo de dipolo
- GAPT** – Cargas derivadas do formalismo do tensor polar atômico generalizado
- GGA** – Aproximação do gradiente generalizado (do inglês “*Generalized Gradient Approximation*”)
- HF** – Método Hartree-Fock
- IQA** – Átomos Quânticos Interagentes (do inglês “*Interacting Quantum Atoms*”)
- LDA** – Aproximação da densidade local (do inglês “*Local Density Approximation*”)
- u.a.** – Unidade atômica
- NPA** – Análise de População Natural (do inglês “*Natural Population Analysis*”)
- QTAIM** – Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (do inglês “*Quantum Theory of Atoms in Molecules*”)
- TPA** – Tensor Polar Atômico

LISTA DE SÍMBOLOS

A_i – Intensidade de infravermelho do modo vibracional i

B – Base de Lewis

c – Velocidade da luz

$\frac{\partial m_{z,i}}{\partial z_A}$ – Componente z do fluxo de dipolo do átomo i durante o deslocamento do átomo A ao longo do eixo z

$\frac{\partial q_i}{\partial z_A}$ – Fluxo de carga do átomo i durante o deslocamento do átomo A ao longo do eixo z

$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i}$ – Derivada do momento de dipolo molecular em termo da coordenada normal associada ao modo vibracional i

$\frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} = p_{zz}^A$ – Elemento zz do tensor polar do átomo A

q_A – Carga do átomo A

Q_i – Coordenada normal associada ao modo vibracional i

\vec{m} – Momento de dipolo atômico

$\vec{n}(\vec{r})$ – Vetor normal à superfície de fluxo zero no ponto \vec{r}

$\rho(\vec{r})$ – Densidade eletrônica no ponto \vec{r}

μ_z – Componente z do vetor momento de dipolo molecular

$\nabla \rho(\vec{r})$ – Vetor gradiente da densidade eletrônica no ponto \vec{r}

Z_A – Número atômico do elemento A

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
3	METODOLOGIA	18
3.1	Formalismos de carga atômica.....	19
3.1.1	Análise populacional de Mulliken.....	19
3.1.2	Análise populacional natural (NPA).....	21
3.1.3	Cargas derivadas do potencial eletrostático.....	23
3.1.4	Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM).....	23
3.2	Átomos Quânticos Interagentes (IQA).....	26
3.3	O modelo Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo (CFCFD).....	28
3.4	Teoria de pares acoplados (CCSD).....	31
3.5	Funcional híbrido B3LYP.....	33
3.6	Conjuntos de funções de base.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Propriedades das bases de Lewis e de suas espécies protonadas.....	35
4.2	Análise das contribuições CFCFD dos modos de estiramento das bases de Lewis.....	44
4.3	Contribuições atômicas para o p_{zz} do próton.....	48
4.4	Análise das cargas atômicas QTAIM, GAP, NPA, ChelpG e Mulliken e sua correlação com as intensidades de infravermelho.....	51
4.5	Termodinâmica da protonação (ΔH e ΔG) e sua correlação com as cargas atômicas QTAIM.....	58
4.6	Partição da energia eletrônica segundo a aproximação Interação Quântica de Átomos (IQA).....	60
5	CONCLUSÕES	66
6	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS BASES DE LEWIS NEUTRAS E PROTONADAS	74
	APÊNDICE B – ÂNGULOS DE LIGAÇÃO DOS SISTEMAS NÃO LINEARES ESTUDADOS	77
	APÊNDICE C – TENSORES POLARES ATÔMICOS DOS SISTEMAS ESTUDADOS	78
	APÊNDICE D – COMPONENTES DE ENERGIA ATÔMICA SEGUNDO O FORMALISMO DE ÁTOMOS QUÂNTICOS INTERAGENTES (IQA)	86

1 INTRODUÇÃO

Por fornecer informações relevantes sobre as propriedades fundamentais de espécies químicas tais como energias de ionização, comprimentos de onda de transições espectrais, reatividade química, dentre outras, a estrutura eletrônica é objeto de muitas pesquisas que almejam compreender como os elétrons se distribuem em moléculas (CÉSAR, 2007). Uma das principais técnicas empregadas para a elucidação e a previsão de estruturas eletrônicas e moleculares de compostos orgânicos e inorgânicos é a espectroscopia vibracional no infravermelho. Um espectro roto-vibracional apresenta três peculiaridades principais, a saber, as frequências, as intensidades e os perfis das bandas de absorção, cujas análises permitem determinar as propriedades moleculares subsequentes: momento inercial, simetria, geometria molecular, momento dipolar e suas derivadas em relação a cada modo normal de vibração, tensor de polarizabilidade e estrutura dos níveis rotacionais e roto-vibracionais (SILVA FILHO, 2011). Embora uma análise inicial dos resultados desta técnica espectroscópica possa ser realizada com o emprego das ferramentas da Física Clássica (osciladores harmônicos e anarmônicos e Teoria de Grupos), uma compreensão mais aprofundada de quantidades como as intensidades das bandas de absorção requer, todavia, uma abordagem teórica subsidiada pelo formalismo quântico (RICHTER, 2013).

A intensidade das bandas vibracionais de uma amostra depende das probabilidades de transição entre os estados quânticos envolvidos, bem como da distribuição estatística das partículas desta mesma amostra sobre os estados de energia quanticamente permitidos. A grandeza citada é de difícil interpretação devido à ausência de uma conveniente elucidação da forma pela qual a estrutura eletrônica se comporta durante as vibrações moleculares e seus dados dependem dos valores das derivadas do momento de dipolo que, por sua vez, estão vinculados às cargas atômicas (Da SILVA *et al.*, 2009). Vários métodos teóricos, entretanto, foram propostos para calcular cargas atômicas com a finalidade de reduzir a informação sobre as densidades eletrônicas a parâmetros atômicos mais simples (RICHTER, 2013).

Neste contexto, Haiduke e Bruns (2005) elaboraram o modelo Carga-Fluxo de Carga-Fluxo de Dipolo (CFCFD) com o intuito de relacionar as intensidades de infravermelho com o deslocamento de carga atômica associado com o movimento de cada átomo (ponderado pela magnitude da variação de sua posição) e, também, com o fluxo de carga eletrônica e de dipolos atômicos, que ocorrem durante os modos vibracionais. Neste modelo em questão, optou-se pela utilização das cargas e dipolos atômicos obtidos por meio da Teoria Quântica de

Átomos em Moléculas (QTAIM – do inglês “*Quantum Theory of Atoms In Molecules*”) (BADER, 1990) para decompor as derivadas do momento dipolar molecular em três contribuições mais simples de serem interpretadas fisicamente, a saber, carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. Com três termos essencialmente clássicos (carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo), o modelo CFCFD se revelou como uma ferramenta promissora para a análise das estruturas eletrônicas de vários grupos de moléculas (fluoroclorometanos, trihaletos de boro, etc), inclusive aquelas presentes no meio interestelar (cianopoliinos e isocianopoliinos), o que é certamente relevante quando se considera que dados fundamentais são necessários para a interpretação de espectros provenientes dos diversos telescópios espaciais e terrestres nas regiões do infravermelho (DA SILVA *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2008; RICHTER, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2008;; VICHETTI e HAIDUKE, 2012, 2013).

Não se pode dizer que o meio interestelar seja apenas um espaço vazio permeando as estrelas, visto que sua composição é extremamente heterogênea, abarcando, por exemplo, as nebulosas escuras, de reflexão, difusas e as planetárias, restos de supernovas, nuvens moleculares, nuvens de hidrogênio atômico e meio internuvens. O meio interestelar, desse modo, também se apresenta como condição determinante para a formação e para a evolução química da Galáxia, pois todo o material reciclado pelas reações termonucleares é devolvido ao âmbito astrofísico, sendo empregado na formação de novas estrelas. Apesar da multiplicidade de elementos observada, é possível, contudo, reduzir a constituição do ambiente supracitado a dois componentes essenciais: gás e poeira. Outra particularidade apresentada pelo sistema sob análise é a complexidade da reprodução de suas condições físicas em laboratório, principalmente porque as pressões são mais baixas do que 10^{-10} Torr, as temperaturas variam drasticamente, desde 10 K até cerca de 10^6 K e os processos reacionais estão submetidos à radiação altamente energética, como luz ultravioleta e raios cósmicos (DAMINELI *et al.*, 2011). Entretanto, mais de uma centena de moléculas, desde as mais simples até longas cadeias contendo mais de dez átomos, são conhecidas no meio interestelar, em especial nas nuvens densas, sítios nos quais as estrelas se formam (GAO *et al.*, 2014; KOLOS *et al.*, 2000). Ademais, é grande a variedade de grupos funcionais encontrados nestes ambientes, como óxidos, hidretos, sulfetos, aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, éteres e hidrocarbonetos aromáticos (GAO *et al.*, 2014; GUILLEMIN *et al.*, 2004; WOON, 2014).

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de compreender os mecanismos de formação destas moléculas, baseando-se, sobretudo, em estudos das reações

em fase gasosa e em análises das abundâncias químicas em nebulosas (AGÚNDEZ *et al.*, 2014; GRANINGER *et al.*, 2014; KUAN *et al.*; 2004). A química da fase gasosa é permeada por reações do tipo íon-molécula, pois, como o H₂, hidrogênio atômico e o He são as espécies dominantes no meio interestelar, os principais íons formados inicialmente são o H₂⁺, H⁺ e He⁺. As reações íon-molécula estão, geralmente, envolvidas na formação das espécies mais abundantes que são observadas naquele meio e possuem papel relevante na síntese de moléculas longas, como os cianopoliinos (HC₉N e HC₁₁N) (HERBST e VAN DISHOECK, 2009). Muitas moléculas orgânicas são formadas apenas na fase gasosa e sua identificação no espaço é uma tarefa com alto grau de complexidade, requerendo o respaldo da química teórica em certos casos. Por isso, o estudo de como a protonação afeta as propriedades, principalmente as intensidades de infravermelho, de bases de Lewis presentes no meio interestelar é relevante porque pode auxiliar estudos astroquímicos na busca por novas moléculas, visto que algumas das espécies neutras e protonadas abordadas neste trabalho ainda não foram identificadas no meio interestelar.

As pesquisas deste teor fornecem subsídios para diversos estudos nas áreas de interface entre a química, a biologia e a astronomia porque os materiais encontrados em posições distintas de uma nuvem planetária podem traçar a não-homogeneidade química da perda de massa, estando correlacionados a diferentes etapas da evolução estelar (DAMINELI *et al.*, 2011; GUILLEMIN, *et al.*; 2004). Questões substanciais da astroquímica referentes, por exemplo, a como a abundância de biomoléculas varia em função do tempo e da composição química inicial, requerem a obtenção de informações prévias sobre as propriedades estruturais, espectroscópicas e as interações intermoleculares das espécies, facilitando, assim, a análise de resultados experimentais e também orientando as pesquisas na área. As assinaturas (frequências das transições) destas moléculas, necessárias para identificá-las, são, geralmente, comparadas aquelas já determinadas empiricamente. Embora muitas moléculas detectadas também sejam comuns na Terra, outras são bastante exóticas para os padrões terrestres. Dentre estas, é possível citar íons moleculares, carregados positivamente (HCO⁺) ou negativamente (C₄H⁻), isômeros pouco estáveis (HNC) e espécies isotópicas (isômeros contendo ¹³C) (HERBST e VAN DISHOECK, 2009). Algumas destas espécies são estáveis apenas no ambiente em que estão inseridas, impossibilitando a obtenção de dados empíricos nas condições laboratoriais. Ademais, é dispendioso reproduzir ambientes tão adversos como aqueles encontrados no meio supramencionado, o que torna a metodologia

teórica uma ferramenta relevante para determinar propriedades físico-químicas de sistemas como estes.

Sendo assim, este estudo teórico almeja fornecer uma compreensão físico-química mais aprofundada da energética e das variações observadas em espectros vibracionais na região do infravermelho associadas ao processo de protonação de bases de Lewis simples, principalmente por meio das quantidades QTAIM e do modelo CFCFD. Em particular, serão discutidas as relações entre escalas termodinâmicas e eletrônicas para quantificar a força destas bases. Além disto, dados acurados obtidos para propriedades moleculares de interesse, os quais podem orientar a busca por tais espécies protonadas no meio interestelar, serão apresentados.

2 OBJETIVOS

O propósito deste trabalho foi aplicar o modelo de partição Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo (CFCFD) em termos dos multipolos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) para perscrutar as variações nas intensidades de infravermelho de modos de estiramento durante a protonação de sistemas moleculares presentes no meio interestelar. Numa primeira etapa, foram calculadas diversas propriedades, como comprimentos de ligação, frequências vibracionais, intensidades de infravermelho, cargas atômicas e momentos de dipolo, das bases de Lewis CO, SO, CS, HCN, FCN, C₂CN, BrCN, HNC, FNC, C₂NC, BrNC, OCS, HCNO, HOCN, HONC, HNCO, NCCN, CN₂C e de suas espécies protonadas. Ademais, realizou-se um estudo das variações de entalpia e da energia de Gibbs das reações de protonação das moléculas selecionadas com o intuito de se verificar a possível existência de uma correlação entre a carga do próton e a estabilização termodinâmica.

A etapa subsequente teve como objetivo analisar quais das quantidades clássicas (carga, fluxo de carga ou fluxo de dipolo), abordadas pelo modelo CFCFD, contribuem preponderantemente para explicar as mudanças de intensidade das bandas vibracionais fundamentais e, desta forma, estabelecer uma correlação entre os dados referentes às moléculas com modos de estiramento equivalentes entre si. Além disto, optou-se por realizar uma análise mais aprofundada destas intensidades para o modo de estiramento da ligação B–H (na qual B é uma base de Lewis), formada durante o processo de protonação, em termos das quantidades atômicas mais fundamentais. A partir disso, realizou-se um estudo de como as intensidades de infravermelho da banda de estiramento desta ligação B–H estão relacionadas

com a carga do próton, para, assim, verificar a presença de uma relação entre uma propriedade que pode ser obtida experimentalmente e uma possível medida da força de uma base de Lewis. Por fim, aplicou-se o tratamento de Átomos Quânticos Interagentes (IQA) para particionar a energia eletrônica das reações de protonação em contribuições de estabilização ou desestabilização do próton, da base de Lewis e da interação entre estes fragmentos do sistema protonado como forma de compreender a energética destes processos.

3 METODOLOGIA

No estudo das propriedades das moléculas CO, SO, CS, HCN, FCN, CICN, BrCN, HNC, FNC, CINC, BrNC, OCS, HCNO, HOCN, HONC, HNCO, NCCN, CNNC e das suas espécies protonadas foi empregada a Teoria de Pares Acoplados com excitações simples e duplas (CCSD), para incluir efeitos de correlação eletrônica em alto nível, e o conjunto de funções de base cc-pVQZ, que utiliza quatro funções na descrição de cada orbital atômico de valência, incluindo funções extras para descrever a polarização. Em todos os cálculos de estrutura eletrônica, realizados com o auxílio do pacote GAUSSIAN 03 (FRISCH *et al.*, 2004), as moléculas lineares foram posicionadas ao longo do eixo Cartesiano z . Assim, as estruturas de todas as moléculas foram otimizadas em nível de cálculo CCSD/cc-pVQZ. Os valores obtidos de comprimento de ligação foram comparados aos dados experimentais. A partir das estruturas associadas a pontos de mínimos na superfície de energia potencial dos sistemas supramencionados, as frequências vibracionais e intensidades fundamentais de infravermelho foram calculadas e também comparadas aos valores experimentais.

Os parâmetros QTAIM de carga e dipolo atômico foram obtidos com o programa AIMAll (*Version 12.11.09 e 13.11.04*) (KEITH, 2012, 2013) nas posições de equilíbrio dos átomos e também em estruturas distorcidas, nas quais cada átomo foi deslocado 0,01 Å ao longo dos três eixos Cartesianos. Para tanto, a palavra-chave Density=current foi utilizada para que as quantidades fossem determinadas mediante as respectivas matrizes de densidade dadas pelo método empregado (CCSD). As cargas e dipolos atômicos foram, portanto, utilizados para calcular as derivadas do momento dipolar molecular em coordenadas Cartesianas, bem como suas componentes de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo. As grandezas foram convertidas para o sistema de coordenadas normal, que descreve os modos de vibração. Por fim, as derivadas do momento dipolar molecular para cada modo normal de vibração foram empregadas para calcular as intensidades pelo modelo CFCFD/QTAIM.

Por sua vez, para realizar a partição de Átomos Quânticos Interagentes (IQA), utilizou-se a densidade eletrônica obtida em nível B3LYP/cc-pVQZ (nas geometrias de equilíbrio CCSD/cc-pVQZ previamente determinadas) devido à alta demanda por recursos computacionais associada ao tratamento IQA a partir de resultados do método CCSD. Os componentes da energia atômica total IQA foram encontrados com o programa AIMAll (*Version 13.11.04*) (KEITH, 2013) utilizando-se o algoritmo de integração Proaim.

3.1 Formalismos de carga atômica

Diversos formalismos, como o método de Mulliken, a Análise de População Natural (NPA), o Tensor Polar Atômico Generalizado (GAPT), as Cargas derivadas do potencial eletrostático (ChelpG) e a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), têm sido utilizados comumente para o cálculo de cargas atômicas, podendo resultar em valores que diferem significativamente entre si em virtude das diferentes abordagens adotadas (CIOSLOWSKI, 1989). Alguns requisitos fundamentais, contudo, devem ser levados em consideração para que um método produza resultados considerados satisfatórios: (1) a soma das cargas de todos os átomos da molécula deve resultar na sua carga total; (2) elas devem refletir a simetria da molécula e serem invariantes com respeito à rotação e translação do sistema; (3) devem ser consistentes com as eletronegatividades atômicas e possibilitarem uma interpretação física clara; (4) devem ser passíveis de cálculo a partir de funções de onda Hartree-Fock e correlacionadas; (5) elas devem convergir para um limite definido quando se aumenta o tamanho do conjunto de funções de base (CIOSLOWSKI, 1989). Geralmente, observa-se que, apesar da discrepância numérica dos seus resultados, diferentes modelos estão correlacionados e que as cargas refletem a mesma tendência. Os formalismos para cada um dos modelos citados são descritos a seguir.

3.1.1 Análise populacional de Mulliken

A análise populacional de Mulliken é o método mais tradicional e, por isso, é amplamente empregado entre os químicos para obter diversas propriedades moleculares e interpretar fenômenos químicos. Tal popularidade é advinda do fato desta análise se basear na teoria dos orbitais moleculares, na qual estes orbitais moleculares são definidos por combinações lineares de orbitais atômicos ou, de forma mais geral, conjuntos de funções de

base centradas nos diversos núcleos. Assim, os coeficientes de tais combinações lineares são determinados, por exemplo, pelo método Hartree-Fock,

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^k c_{si} \chi_s = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + \dots + c_{ki} \chi_k \quad (1)$$

em que c_{si} são os coeficientes e χ_s representa uma função de base, geralmente do tipo Gaussiana (LEVINE, 2000).

A densidade eletrônica associada a cada um dos orbitais atômicos pode ser expressa por meio do quadrado do módulo desta função (MULLIKEN, 1955) e, se assumirmos funções de base e coeficientes reais:

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

A integração da equação anterior resulta em,

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

em que S_{st} é denominada de integral de recobrimento e as funções de base estão normalizadas.

Assim, é possível separar a população eletrônica total deste orbital molecular (n_i) em contribuições associadas a cada orbital atômico χ_s ($n_{s,i} = n_i c_{si}^2$) e em populações de recobrimento entre os orbitais atômicos χ_s e χ_t ($n_{st,i} = 2n_i c_{si} c_{ti} S_{st}$), as quais são associadas à região de ligação dos átomos s e t . A população eletrônica de ligação é particionada igualmente entre cada par de átomos envolvidos. Desta maneira, a população total N_s associada com a s -ésima função de base é definida da seguinte forma (MULLIKEN, 1955; GUADAGNINI e BRUNS, 1996):

$$N_s = \sum_i n_{s,i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{t \neq s} n_{st,i}. \quad (4)$$

A soma de todas as populações N_s associadas às funções de base centradas neste átomo resulta na população eletrônica total do átomo, N_A ,

$$N_A = \sum_{s \in A} N_s. \quad (5)$$

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

$$q_A = Z_A - N_A. \quad (6)$$

Apesar da simplicidade deste formalismo de carga advinda do emprego da teoria dos orbitais moleculares e da facilidade no cálculo das variáveis necessárias para efetuar a análise populacional, visto que elas podem ser obtidas diretamente sem custo computacional adicional, o modelo proposto por Mulliken possui limitações relevantes. Em muitos casos, este formalismo não fornece uma caracterização útil e confiável da distribuição de carga. Geralmente, três tipos de objeções à análise populacional de Mulliken são citados na literatura (REED, WEINSTOCK e WEINHOLD, 1985):

- 1) Equipartição da população de recobrimento: o fator $\frac{1}{2}$ na equação (4) implica na divisão igualitária da população eletrônica de ligação entre os dois átomos que a compõem. Todavia, tal partição não corresponde à expectativa química da distribuição de carga em uma ligação com significativo caráter iônico;
- 2) Forte dependência do conjunto de funções de base empregado no cálculo devido à projeção direta da densidade eletrônica sobre tais funções de base;
- 3) Inconsistência com o princípio de exclusão de Pauli: a análise populacional de Mulliken pode atribuir, em alguns casos, valores menores que zero ou maiores que dois elétrons para um dado orbital. Por exemplo, segundo este formalismo, a população eletrônica de um dos orbitais s do enxofre na molécula de SF_6 é de $-0,7 e$ (COLLINS e STREITWIESER, 1980).

3.1.2 Análise populacional natural (NPA)

A análise de população natural é um método desenvolvido por Reed, Weinstock e Weinhold (1985) que se baseia na construção de um “conjunto de orbitais atômicos naturais” (NAOs) e representa uma forma alternativa de cálculo de carga atômica. Os orbitais atômicos naturais são orbitais atômicos ortonormais de máxima ocupação para uma dada função de onda e são obtidos como autofunções da matriz de densidade molecular de primeira ordem, $\Gamma(1|1')$, como mostrado a seguir (LÖWDIN, 1955; REED, CURTIS e WEINHOLD, 1988):

$$\Gamma(1|1') = N \int \Psi^*(1,2, \dots, N) \Psi(1', 2, \dots, N) d\tau_2, \dots, d\tau_N \quad (7)$$

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

Esta matriz está associada com a matriz de representação Γ em uma base pela relação:

$$(\Gamma)_{ij} = \int \chi_i^*(1) \hat{\Gamma}(1|1') \chi_j(1') d\tau_1 d\tau_2, \quad (8)$$

na qual $\{\chi_i\}$ é um conjunto de funções de base.

Por definição, os orbitais naturais, $\{\Phi_i\}$, são autofunções de $\hat{\Gamma}$ com autovalores γ_i :

$$\hat{\Gamma} \Phi_i = \gamma_i \Phi_i. \quad (9)$$

Assim, se utilizarmos uma aproximação para a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ por meio do emprego de um conjunto de funções de base finito $\{\chi_i\}$ de n orbitais com coeficientes de ponderação positivos, ω_k ,

$$\rho(\vec{r}) = \hat{\Gamma}(r|r) \approx \sum_{k=1}^n \omega_k |\chi_k(\vec{r})|^2, \quad (10)$$

então, a melhor e mais compacta representação de distribuição eletrônica segundo este formalismo é obtido quando $\{\chi_i\} = \Phi_i$ e $\omega_i = \gamma_i$.

A população natural $q_i^{(A)}$ do orbital $\Phi_i^{(A)}$ em um átomo A pode ser obtido a partir da matriz de densidade:

$$q_i^{(A)} = \langle \Phi_i^A | \hat{\Gamma} | \Phi_i^A \rangle. \quad (11)$$

Esta população satisfaz automaticamente o princípio de Pauli ($0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$) e a população atômica é a soma do número total de elétrons:

$$q^{(A)} = \sum_i q_i^A \quad (12)$$

e

$$N_{elétrons} = \sum_A^{Átomos} q^{(A)}. \quad (13)$$

A análise de população natural tem sido aplicada para uma grande variedade de sistemas químicos devido a sua simplicidade e apresenta boa concordância com outros dados

teóricos e experimentais de distribuição de carga. Além disso, este formalismo suplanta as limitações da análise populacional de Mulliken citadas anteriormente (REED, CURTIS e WEINHOLD, 1988).

3.1.3 Cargas derivadas do potencial eletrostático

Dentre os formalismos mais popularmente empregados para estimar cargas atômicas destacam-se os métodos Chelp, ChelpG e Merz-Kollman, os quais calculam esta propriedade mediante um ajuste por mínimos quadrados do potencial eletrostático obtido em um grande número de pontos em torno do sistema molecular (MOMANY, 1978). A diferença entre estes modelos é dada basicamente pelo algoritmo de seleção destes pontos. No método ChelpG, por exemplo, eles são selecionados em uma malha cúbica de pontos regularmente espaçados em 0,3 Å, com densidade de pontos superior a dez vezes maior que os demais formalismos citados. Os pontos incluídos são aqueles que estão entre 0 e 2,8 Å além da superfície de Van der Waals da molécula e o método de multiplicadores de Lagrange é empregado para ajustar as cargas atômicas ao potencial eletrostático (BRENEMAN e WIBERG, 1990).

O potencial eletrostático em um ponto \vec{r}_p próximo de uma molécula com N núcleos, $V(\vec{r}_p)$, é dado por:

$$V(\vec{r}_p) = \sum_k^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_p - \vec{R}_k|} - \int \frac{\rho(\vec{r})d\tau}{|\vec{r}_p - \vec{r}|}, \quad (14)$$

na qual Z_k é carga do núcleo k , localizado na posição \vec{R}_k , $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e $\rho(\vec{r})d\tau$ é um elemento infinitesimal de carga neste ponto. O primeiro termo desta equação refere-se à contribuição dos núcleos para o potencial eletrostático total e o segundo termo representa o potencial de atração entre a distribuição de cargas eletrônicas e uma carga positiva situada em \vec{r}_p (KOSOV e POPELIER, 2000).

3.1.4 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)

Com o intuito de compreender a química de sistemas moleculares em termos de subsistemas atômicos, o químico quântico canadense Richard F. W. Bader desenvolveu uma teoria, conhecida como Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, que calcula os observáveis mediante uma partição baseada nas propriedades topológicas da densidade eletrônica total. O princípio fundamental da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas é convenientemente expresso pela asserção segundo a qual qualquer propriedade molecular média é nada mais que

a soma desta propriedade calculada dentro do limite de cada átomo (BADER, 1990). A definição de um átomo ligado em uma molécula deve ser tal que permita delinear todas as suas propriedades médias. Um átomo, livre ou ligado, é interpretado como a união de seu atrator com sua bacia atômica associada – região espacial dentro da qual ele se encontra (RODRIGUES *et al.*, 2008; Da SILVA, 2009; BADER *et al.*, 1987; RICHTER, 2013).

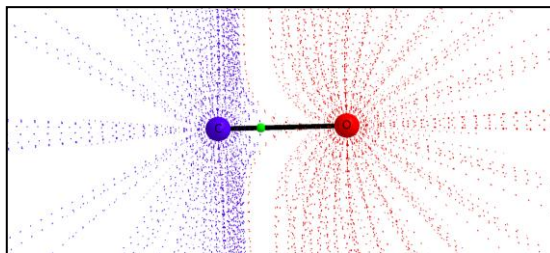
Segundo Bader (1990), os subsistemas quânticos constituídos por átomos são sistemas abertos e circunscritos no espaço real, cujos limites espaciais são definidos em função das características topológicas de densidade eletrônica molecular. A densidade representa a probabilidade de se encontrar qualquer um dos N elétrons de uma molécula em um volume infinitesimal em torno de um ponto do espaço. A QTAIM objetiva fundamentalmente analisar a topologia da densidade eletrônica e como esta grandeza escalar varia ao longo das coordenadas espaciais. A fim de se criar uma estrutura topológica mais simples de ser interpretada, é útil tomar a primeira derivada da densidade eletrônica e obter o campo vetorial gradiente, que indicará as direções de maior variação da densidade eletrônica ao longo do espaço. Assim, é possível definir superfícies de fluxo zero, que satisfazem a condição particular:

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r}) = 0, \quad (15)$$

em que \vec{n} é o vetor normal a esta superfície e $\nabla(\vec{r})$ é o vetor gradiente da densidade eletrônica, para todos os pontos \vec{r} da superfície. As linhas de caminho gradiente de átomos distintos (linhas que seguem as trajetórias ditadas pelos vetores $\nabla(\vec{r})$) nunca se cruzam. Desta forma, tais linhas se tornam paralelas à superfície de fluxo zero (BADER, 1985, 1990; RICHTER, 2013).

Sob a perspectiva topológica, os locais mais relevantes para a descrição da molécula são onde se formam pontos com gradientes nulos (máximos e mínimos absolutos ou pontos de sela), denominados de pontos críticos. Por sua vez, o limite externo de um átomo na molécula é, por definição, a superfície de isodensidade com $\rho(r)=0,001$ u.a. Quando este critério é adotado, garante-se que mais do que 99% da densidade eletrônica total esteja compreendida no volume atribuído aos átomos constituintes. Já os limites internos são as superfícies de fluxo zero (BADER, 1990). Um exemplo é ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Partição atômica da molécula de monóxido de carbono segundo QTAIM plotada com o software AIMAll (KEITH, 2013)



Mediante a definição dos limites, é possível obter o valor de qualquer propriedade molecular calculando-a dentro da região associada com cada átomo e, posteriormente, somando seus valores, visto que a propriedade molecular manifesta-se parcialmente em cada subsistema (RODRIGUES *et al.*, 2008). Desse modo, a densidade eletrônica não considerada será desprezível e os erros associados a esta escolha serão inferiores aos erros numéricos oriundos dos cálculos computacionais (RICHTER, 2013). Obtém-se a carga atômica, por exemplo, pela diferença entre a carga nuclear e a população eletrônica de cada volume atômico, sendo a população eletrônica a própria densidade integrada. Isto é representado por

$$q_A = (Z_A - \int_A \rho(\vec{r}) d\tau), \quad (16)$$

sendo que Z_A é a carga nuclear.

A distribuição eletrônica em átomos na maioria das moléculas não é esfericamente simétrica. Assim, o fato de o centroide de carga negativa não coincidir com a posição do respectivo núcleo origina um momento de dipolo atômico. Desta forma, as cargas QTAIM individualmente não reproduzem adequadamente o momento dipolar molecular e o potencial eletrostático, pois não levam em consideração a assimetria da distribuição eletrônica em torno dos núcleos dos átomos, fenômeno conhecido como a polarização da densidade eletrônica (MATTA e BOYD, 2007). A inclusão de termos de dipolo atômico, contudo, torna-se relevante na expansão multipolar da densidade eletrônica. Assim, de acordo com o formalismo QTAIM, o momento de dipolo de uma molécula ($\vec{\mu}$) é o resultado da soma das cargas (q) ponderadas pelas suas coordenadas Cartesianas (r) e dos componentes dos vetores de dipolo atômico (\vec{m}),

$$\mu_r = \sum_A q_A r_A + \sum_A m_{A,r}, \quad (17)$$

em que r representa uma componente Cartesiana genérica, $r = x, y$ ou z (GUADAGNINI *et al.*, 1996).

Em geral, observa-se uma satisfatória convergência nos cálculos de cargas e dipolos atômicos do formalismo QTAIM com o tamanho de conjunto de base, de tal maneira que o método de Bader se mostra adequado para as determinações da propriedade supramencionada (TEODORO e HAIDUKE, 2013). Além disto, a capacidade da Teoria de Átomos em Moléculas para prever propriedades moleculares reside no fato de os átomos realmente existirem em moléculas como entidades definíveis separadas no espaço real, cujas propriedades são previstas pela mecânica quântica (BADER, 1985).

A análise pormenorizada da equação 16, todavia, revela uma dificuldade do método no que se refere a sua aplicabilidade, posto que, além do cálculo da densidade eletrônica, é necessário efetuar a integração numérica da densidade eletrônica total atribuída ao átomo, cujo reflexo imediato é a elevação da demanda por recursos computacionais. Assim, há alguns casos não corriqueiros em que o método QTAIM não pode ser aplicado adequadamente tais como sistemas em que a topologia da densidade eletrônica acarreta dificuldades computacionais na determinação das superfícies de fluxo zero. Além disto, existem também sistemas que não apresentam uma correspondência de um para um entre o número de atratores e o número de núcleos, o que pode complicar a interpretação dos resultados (MATTA e BOYD, 2007).

3.2 Átomos Quânticos Interagentes (IQA)

Assumindo-se que a energia molecular total pode ser decomposta dentro da aproximação não-relativística Born-Oppenheimer como uma soma de energias inter e intra-atômicas, tem-se que

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = T + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \text{ ou} \quad (18)$$

$$E = h + V_{ee} + V_{nn} \text{ ,} \quad (19)$$

na qual \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, T é a energia cinética, V_{en} é a atração núcleo-elétron, V_{ee} e V_{nn} são, respectivamente, as repulsões intereletrônica e internuclear (PENDÁS, BLANCO e FRANCISCO, 2006).

Todas as quantidades mencionadas podem ser escritas em termos das matrizes de densidade $\rho(r)$ do sistema:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{h} \rho_1(r_1; r_1') \Big|_{r_1' \rightarrow r_1} dr_1 + \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{\infty} \rho_2(r_1, r_2) r_{12}^{-1} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z^A Z^B}{R_{AB}} \quad (20)$$

em que ρ_1 e ρ_2 são as matrizes de densidade de primeira e segunda ordem. O primeiro operador, \hat{h} , reúne todos os termos monoelétrônicos: energia cinética \hat{T} e atração elétron-núcleo \hat{V}_{en} . O segundo e terceiro termos representam as repulsões eletrônica e internuclear, em que Z^A é a carga nuclear do átomo A e R_{AB} é distância internuclear AB (BLANCO, PENDÁS e FRANCISCO, 2005; PENDÁS, BLANCO e FRANCISCO, 2006).

Bader (1990) utiliza o teorema virial quântico para particionar a energia total em contribuições atômicas ($E = -T = -\sum_A T^A = \sum_A E(A)$). Particularmente, isto somente é válido na geometria de equilíbrio, na qual $2T+V=0$, o que restringe o âmbito da partição (PENDÁS, BLANCO e FRANCISCO, 2006). No entanto, quando o teorema virial é satisfeito na geometria de equilíbrio, é possível desconsiderar as contribuições de dois elétrons e interpretar as energias atômicas em termos da energia cinética apenas.

O procedimento IQA evita esta restrição ao considerar todas as contribuições energéticas de um e dois elétrons explicitamente. Assim, a repulsão eletrônica intra-atômica, V_{ee}^{AA} , é definida como (BLANCO, PENDÁS e FRANCISCO, 2005):

$$V_{ee}^{AA} = \frac{1}{2} \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \rho_2(r_1, r_2) r_{12}^{-1} dr_1 dr_2, \quad (21)$$

enquanto a repulsão eletrônica interatômica, V_{ee}^{AB} , é dada por

$$V_{ee}^{AB} = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \rho_2(r_1, r_2) r_{12}^{-1} dr_1 dr_2. \quad (22)$$

A partição IQA inclui todas as contribuições necessárias para se obter a energia intra-atômica de um determinado átomo. Esta energia é igual a energia atômica quando não há interações com outros átomos:

$$E_{Intra}^A = T^A + V_{en}^{AA} + V_{ee}^{AA}. \quad (23)$$

De modo análogo, a energia de interação entre duas bacias atômicas é definida como:

$$V_{inter}^{AB} = V_{nn}^{AB} + V_{en}^{AB} + V_{ne}^{AB} + V_{ee}^{AB} \quad (A \neq B) . \quad (24)$$

Então, a energia molecular total é descrita como uma soma das contribuições intra- e interatômicas (PENDÁS, BLANCO e FRANCISCO, 2006):

$$E = \sum_A E_{intra}^A + \sum_{A>B} E_{inter}^{AB} . \quad (25)$$

Desta forma, o formalismo IQA pode ser utilizado para decompor a variação da energia eletrônica das reações de protonação em três contribuições: energia de estabilização do próton quando recebe carga eletrônica (ΔE_1), de desestabilização da base de Lewis quando ocorre a doação de carga eletrônica (ΔE_2) (soma da energias intra e inter-atômicas do sub-sistema B) e energia de estabilização advinda da aproximação dos fragmentos com as respectivas funções de onda que teriam no sistema protonado, $[B-H]^+$ (ΔE_3). Assim, é possível compreender de forma sistemática a energética destas reações e o seu reflexo nas propriedades termodinâmicas como variações de entalpia e de energia de Gibbs.

3.3 O modelo Carga - Fluxo de carga - Fluxo de dipolo (CFCFD)

Deslocamentos dos átomos que compõem a molécula, oriundos das vibrações, também podem alterar o momento dipolar observado. Para contabilizar este efeito, a equação 17 deve ser derivada em relação às três coordenadas Cartesianas:

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} = p_{zz}^A = q_A + \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_A} + \sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial z_A} , \quad (26)$$

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial x_A} = p_{zx}^A = \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_A} + \sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial x_A} \quad e \quad (27)$$

$$\frac{\partial \mu_z}{\partial y_A} = p_{zy}^A = \sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_A} + \sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial y_A} . \quad (28)$$

Assim, as equações 26, 27 e 28 representam a variação do componente z do momento de dipolo molecular quando o átomo A se desloca ao longo dos eixos x, y e z. Na equação 26, os três termos da direita são chamados, respectivamente, de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo (HAIDUKE e BRUNS, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2008). A primeira contribuição

refere-se à alteração do momento dipolar provocada pela movimentação dos átomos, com suas respectivas cargas atômicas, durante as vibrações moleculares. A segunda contribuição diz respeito à alteração do momento dipolar por conta da transferência intramolecular de carga eletrônica. A última quantidade pode ser explicada pela contribuição das mudanças nas polarizações das densidades eletrônicas dos átomos enquanto eles vibram (Da SILVA *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2008; HAIDUKE *et al.*, 2004).

Obtém-se, desse modo, um modelo que, em si, contempla explicitamente parcelas estáticas (as cargas) e dinâmicas (os fluxos de carga e de dipolo atômico) com interpretação clássica, permitindo depreender qual contribuição é predominante para o efeito global. Eventualmente, é possível encontrar casos em que as contribuições dinâmicas são praticamente nulas (fluxos reduzidos e/ou que se cancelam mutuamente), restando apenas a contribuição de natureza estática. Outras vezes, é observada uma maior relevância das quantidades de fluxo de carga e fluxo de dipolo.

Pelo fato de a molécula estar circunscrita em um espaço definido pelos três eixos Cartesianos, as derivadas das três componentes do momento dipolar em relação ao deslocamento de cada átomo nas mesmas três direções do espaço originam uma matriz 3×3, denominada de Tensor Polar Atômico, TPA:

$$TPA^{(A)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y_A} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z_A} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x_A} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z_A} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x_A} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y_A} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(A)} & p_{xy}^{(A)} & p_{xz}^{(A)} \\ p_{yx}^{(A)} & p_{yy}^{(A)} & p_{yz}^{(A)} \\ p_{zx}^{(A)} & p_{zy}^{(A)} & p_{zz}^{(A)} \end{pmatrix}. \quad (29)$$

O Tensor Polar Atômico permite sistematizar de forma nítida e concisa a análise das intensidades vibracionais. A justaposição dos tensores polares de todos os átomos de uma molécula gera o Tensor Polar Molecular, que conterà em si a informação relativa à dependência do dipolo molecular durante os movimentos vibracionais de todos os átomos da molécula em relação à sua posição de equilíbrio (HAIDUKE *et al.*, 2004, PERSON e NEWTON, 1974). A partir do formalismo dos tensores polares atômicos, Cioslowski (1989) propôs uma análise populacional chamada GAPT (do inglês “*Generalized Atomic Polar Tensor*”). As cargas GAPT são definidas como a média dos elementos diagonais do TPA,

$$q_A = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right), \quad (30)$$

e apresentam baixa dependência em relação ao conjunto de base e a inclusão ou não de correções para a correlação eletrônica. Além disto, as cargas obtidas mediante o emprego deste modelo são, normalmente, consistentes com as eletronegatividades atômicas.

Supondo-se que a vibração seja harmônica e que a variação do momento de dipolo molecular seja linear para pequenas distorções em relação à geometria de equilíbrio, a intensidade de infravermelho, A_i , pode ser encontrada mediante as derivadas do momento de dipolo molecular para modos vibracionais por meio da equação:

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)^2, \quad (31)$$

em que N_A é o número de Avogadro, c é a velocidade da luz, Q_i é a i -ésima coordenada normal e $\vec{\mu}$ é o vetor momento de dipolo molecular (OVEREND, 1963; De OLIVEIRA *et al.*, 1999).

Determina-se a derivada da equação mediante o Tensor Polar Molecular e os deslocamentos atômicos em uma vibração, fornecidos pela respectiva coordenada normal. Para uma molécula linear, há $i = 1, 2, 3, \dots, 3N-5$ modos vibracionais, com N sendo o número de átomos que compõe a molécula, enquanto este número de modos é de $3N-6$ para sistemas não-lineares. Matematicamente, a decomposição de cada modo normal em contribuições CFCFD é realizada da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right) = \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_C + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FC} + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FD}. \quad (32)$$

A derivada do momento de dipolo em z , por exemplo, em relação ao modo normal de vibração é dada por:

$$\left(\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i} \right) = \sum_A q_A \frac{\partial z_A}{\partial Q_i} + \sum_A z_A \frac{\partial q_A}{\partial Q_i} + \sum_A \frac{\partial m_{A,z}}{\partial Q_i} \quad (33)$$

Como a intensidade depende do quadrado da derivada parcial em relação a i -ésima coordenada normal, é possível expandir a equação anterior (SILVA *et al.*, 2012):

$$A = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left[\left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_C^2 + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FC}^2 + \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FD}^2 + 2 \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_C \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FC} + 2 \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_C \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FD} + 2 \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FC} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{FD} \right] \quad (34)$$

Assim, a forma em que a partição da intensidade ocorre é, de modo equivalente,

$$A = A_C + A_{FC} + A_{FD} + A_{C \times FC} + A_{C \times FD} + A_{FC \times FD}. \quad (35)$$

A equação anterior explicita de forma mais clara, simples e objetiva como as intensidades das bandas vibracionais dependem de cada uma das contribuições. Seu emprego possibilita ainda perscrutar quais parcelas contribuem positiva ou negativamente para a intensidade líquida, que é a observada no espectro de infravermelho, fornecendo informações fundamentais sobre o comportamento do sistema e da sua estrutura eletrônica. Computacionalmente, as derivadas necessárias são calculadas de modo numérico, da seguinte forma:

$$\frac{\partial q_A}{\partial r_B} = \frac{q_A^{(+)} - q_A^{(-)}}{2\Delta r_B} \quad (36)$$

e

$$\frac{\partial m_{A,\sigma}}{\partial r_B} = \frac{m_{A,\sigma}^{(+)} - m_{A,\sigma}^{(-)}}{2\Delta r_B}, \quad (37)$$

em que os termos $q_A^{(+)}$ e $q_A^{(-)}$ são as cargas QTAIM do átomo A após o deslocamento de um átomo j nos sentidos positivo e negativo do eixo r (x , y ou z), respectivamente. De forma análoga, $m_{A,\sigma}^{(+)}$ e $m_{A,\sigma}^{(-)}$ representam os valores dos componentes σ (x , y ou z) do momento de dipolo do átomo A quando o átomo B é deslocado nos sentidos positivo e negativo de r (x , y ou z). A mudança da posição do átomo B em ambos os sentidos de cada eixo Cartesiano, em relação a sua posição de equilíbrio, é realizada para simular o movimento vibracional na molécula (RICHTER, 2013).

3.4 Teoria de pares acoplados (CCSD)

A Teoria de Pares Acoplados (CC) foi desenvolvida por Coster, Kümmel e colaboradores e baseia-se no princípio de que um sistema multieletrônico pode ser subdividido em aglomerados distintos (clusters) com poucos elétrons, em que as interações

eletrônicas de um mesmo cluster e de aglomerados distintos podem ser calculadas (LEVINE, 2000; CIZEK, 1969; SOARES, 2012). O mecanismo matemático que permite tal abordagem é a equação que explicita a função de onda CC, que é conhecida como:

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

em que \hat{T} é o operador de cluster e Φ_0 geralmente é a função de onda obtida em nível Hartree-Fock (HF).

Ao expandir $e^{\hat{T}}$ na equação anterior em uma série de infinitos termos e agrupar os que geram excitações do mesmo tipo, tem-se:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots, \quad (39)$$

em que $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots, \hat{T}_n$ são os operadores de excitação de um, dois, três, ..., n elétrons de um sistema. Assim, \hat{T}_n é o operador de excitação de n -partículas, definido para $n=1$ e $n=2$ como:

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

e,

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

sendo que Φ_i^a é um determinante de Slater de excitação simples, no qual o spin-orbital ocupado u_i é substituído por um spin-orbital virtual u_a , e t_i^a é um coeficiente. A expressão 41 pode ser interpretada de modo similar, em que os termos são associados ao operador para $n=2$. Com os cálculos CC, almeja-se determinar os coeficientes t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} e, conseqüentemente, obter a função de onda Ψ_{CC} . Assim, a energia CC de um determinado sistema é obtida pela relação:

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

Se a série completa dos operadores de excitação for considerada, a função de onda CC seria a solução exata da equação de Schrödinger dentro do limite não-relativístico. Como isto não é geralmente possível na prática, o que se faz é incluir apenas alguns operadores de

cluster de ordens mais baixas. Porém, a presença dos termos desconexos permite de fato a incorporação de correções de ordens mais elevadas que aquelas incorporadas nos operadores de cluster. O método CCSD (*CC-singles and doubles*), desse modo, ao truncar a expansão de \hat{T} em \hat{T}_2 ($\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$), caracteriza-se por apresentar considerável acurácia, por possuir a capacidade de fornecer a energia de correlação eletrônica de maneira sistemática e bastante eficiente e por requerer elevada demanda computacional (MORGON e COUTINHO, 2007; LEVINE, 2000).

3.5 Funcional híbrido B3LYP

A Teoria do Funcional Densidade (DFT – do inglês “*Density Functional Theory*”) fundamenta-se no uso da densidade eletrônica ($\rho(r)$) como variável básica em vez de se utilizar a função de onda de N -elétrons, que é muito mais complexa na descrição de um sistema eletrônico. Em termos genéricos, o método do funcional de densidade pode ser representado independentemente de sua forma pelos dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (1964):

- 1) *A função de onda do estado fundamental e todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(r)$;*
- 2) *a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo $v(r)$ pode ser escrita como:*

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad (43)$$

na qual F é denominado de funcional universal de ρ , que independe do potencial externo $v(r)$ (LEVINE, 2000; MORGON e COUTINHO, 2007).

Considerando-se que a grande vantagem da metodologia do funcional de densidade em relação aos métodos *ab initio* padrões está na reduzida demanda por recursos computacionais, optou-se por utilizar o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993; STEPHENS *et al.*, 1994; LEE, YANG e PARR, 1988) para realizar a partição de Átomos Quânticos Interagentes (IQA) (BLANCO, PENDÁS e FRANCISCO, 2005) e, assim, decompor a energia eletrônica das reações de protonação. Os funcionais híbridos incorporam o termo de troca exato (escritos a partir de orbitais de Kohn-Sham (1965)), análogo ao presente na teoria Hartree-Fock, com funcionais de troca e correlação eletrônica provenientes

da Aproximação da Densidade Local (LDA) e da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). A equação abaixo apresenta o funcional híbrido B3LYP (LEVINE, 2000):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}. \quad (44)$$

em que $a_0 = 0,20$, $a_X = 0,72$ e $a_c = 0,81$. E_c^{VWN} e E_X^{LSDA} são, respectivamente, o funcional de correlação da expressão de Vosko, Wilk e Nusair (1980) e o termo de troca, ambos da Aproximação da Densidade Local, ΔE_X^{B88} e E_c^{LYP} são, respectivamente, a correção do funcional de troca de Becke (1988) e o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (1988), oriundos da GGA, e E_X^{HF} é a energia de troca Hartree-Fock.

3.6 Conjuntos de funções de base

Uma das aproximações mais comuns na aplicação dos métodos *ab initio* é a incorporação de um conjunto de funções de base (grupos de funções matemáticas que, mediante a sua utilização em combinações lineares, descrevem a parte espacial dos orbitais em uma função de onda) para que se possa resolver a equação de Schrödinger. Teoricamente, o ideal é que o número de funções empregadas seja capaz de descrever qualquer orbital e, neste caso, o conjunto de bases seria completo. Na prática, é impossível utilizar um conjunto de funções de base com infinitos termos e, por isso, muitos pesquisadores almejam desenvolver conjuntos finitos que descrevam de maneira mais eficiente e com menor custo computacional as funções de onda de um sistema molecular. Há dois tipos de funções de base comumente empregados nos cálculos de estrutura eletrônica: funções do tipo Slater e do tipo Gaussiano (LEVINE, 2000). Todas as integrais de dois elétrons representadas pelas funções Gaussianas podem ser resolvidas analiticamente o que, no entanto, não é possível para as funções de Slater (SOARES, 2012).

Por outro lado, as funções de Slater apresentam uma semelhança incontestável com orbitais atômicos, o que se traduz numa eficiente representação dos mesmos. Por sua vez, em distâncias próximas ao núcleo, as funções Gaussianas possuem inclinação igual a zero (em contraste com as funções de Slater, que possuem uma extremidade com derivada descontínua) e, por isso, não descrevem de forma satisfatória as vizinhanças do núcleo. Além do mais, o decaimento das funções Gaussianas com o aumento da distância ao núcleo é mais rápido do que aquele observado com funções de Slater. Em virtude disso, é necessário empregar um número maior de funções Gaussianas para compensar tais deficiências nas representações dos

orbitais. Quando se despende o menor número de funções possível para a descrição de cada orbital atômico (de “caroço” ou de valência), obtém-se o que é conhecido como conjunto de base mínimo. Optar por uma base mínima geralmente é insatisfatório, posto que quanto mais extenso for o conjunto de funções de base aplicado, melhor tende a ser a descrição do orbital molecular (SOARES, 2012).

Por sua vez, os conjuntos de funções de base Gaussianas consistentes com correlação, designados por cc-pVmZ ($m = D, T, Q, 5, 6, \dots$), foram desenvolvidos por Dunning (1989) e variam de acordo com o tamanho, mantendo sempre uma função contraída para representar cada orbital de “caroço” e se distinguindo no número de funções usadas para representar cada orbital de valência e nas funções de polarização selecionadas. Assim, cada orbital da camada de valência é representado por m funções (contraídas ou não), indicadas pelos termos entre parênteses, nomeados, respectivamente, como duplo-, triplo-, quádruplo-, quádruplo- e sêxtuplo-zeta (LEVINE, 2000). Assim, uma base duplo-zeta de valência emprega duas funções s para o átomo de hidrogênio ($1s$ e $1s'$), três funções s ($1s$, $2s$ e $2s'$) e dois conjuntos de 3 funções p ($2p$ e $2p'$) para os elementos do segundo período e assim por diante. A base triplo-zeta de valência contém quatro funções s e três conjuntos de funções p para os elementos do segundo período. Então, o conjunto de funções de base cc-pVQZ utiliza quatro funções na descrição de cada orbital atômico de valência. Funções de polarização, incluídas também no conjunto cc-pVQZ, promovem o aumento da flexibilidade matemática para representar um orbital molecular, visto que conjuntos desenvolvidos em ambientes atômicos não resultam numa uma descrição satisfatória da polarização das nuvens eletrônicas durante a formação de ligações químicas (SOARES, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades das bases de Lewis e de suas espécies protonadas

A Tabela 1 apresenta as distâncias de ligação dos sistemas moleculares estudados, obtidos em nível de cálculo CCSD/cc-pVQZ, juntamente com alguns valores experimentais disponíveis na literatura (HAYNES, 2011 e BRÜNKEN *et al.*, 2009). Observa-se que as distâncias de ligação das moléculas neutras diferem muito pouco das experimentais, visto que a maioria dos desvios é da ordem de 10^{-3} Å. O maior desvio, 0,032 Å, é observado para a ligação CH do HCNO, uma molécula incomum que apresenta estruturas do tipo linear e quase

linear com praticamente as mesmas energias (MLADENOVIC, ELHIYANI e LEWERENZ, 2009). Porém, o erro máximo absoluto diminui para somente 0,009 Å quando esta molécula é excluída da análise, o que confirma a qualidade do tratamento CCSD/cc-pVQZ para dados geométricos.

Tabela 1 – Comprimentos de ligação de equilíbrio dos sistemas moleculares estudados obtidos em cálculos CCSD/cc-pVQZ, r_e , e dados experimentais disponíveis (Å)

Sist. mol.*	Ligação	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	Sist. mol.	Ligação	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
CO	CO	1,124	1,128	BrNC	CN	1,172	
[COH] ⁺	CO	1,151			NBr	1,769	
	OH	0,987		[BrNCH] ⁺	CN	1,137	
[HCO] ⁺	CO	1,101			NBr	1,773	
	CH	1,092			CH	1,076	
SO	SO	1,487	1,481	[HBrNC] ⁺	CN	1,190	
[SOH] ⁺	SO	1,526			NBr	1,753	
	OH	0,982			BrH	1,441	
[HSO] ⁺	SO	1,438		OCS	CO	1,149	1,158
	SH	1,379			CS	1,565	1,560
CS	CS	1,532	1,535	[OCSH] ⁺	CO	1,117	
HCS	CS	1,473			CS	1,666	
	CH	1,080			SH	1,354	
HCN	CH	1,065	1,066	[HOCS] ⁺	CO	1,234	
	CN	1,149	1,153		CS	1,495	
[HCNH] ⁺	CH	1,079			OH	0,975	
	CN	1,131		HCNO	CN	1,152	1,161
	NH	1,011			NO	1,200	1,207
FCN	CF	1,262	1,262		CH	1,059	1,027
	CN	1,151	1,159	[HCNOH] ⁺	CN	1,132	
[FCNH] ⁺	CF	1,217			NO	1,285	
	CN	1,131			CH	1,076	
	NH	1,010			OH	0,974	
[HFCN] ⁺	CF	1,366		HOCN	CN	1,153	
	CN	1,152			CO	1,299	
	HF	0,971			OH	0,961	
CiCN	CCl	1,636	1,629	[HOCNH] ⁺	CN	1,137	
	CN	1,153	1,160		CO	1,245	
[CiCNH] ⁺	CCl	1,593			OH	0,973	
	CN	1,138			NH	1,006	
	NH	1,008		HONC	CN	1,168	
[HCiCN] ⁺	CCl	1,673			NO	1,326	
	CN	1,153			OH	0,963	
	ClH	1,313		[HONCH] ⁺	CN	1,132	
BrCN	CBr	1,787	1,790		NO	1,285	
	CN	1,153	1,157		OH	0,975	
[BrCNH] ⁺	CBr	1,750			CH	1,076	
	CN	1,140		HNCO	CN	1,211	1,214
	NH	1,007			CO	1,159	1,164
[HBrCN] ⁺	CBr	1,810			NH	1,002	1,003
	CN	1,153		[HNCOH] ⁺	CN	1,137	
	HBr	1,442			CO	1,245	
HNC	CN	1,165	1,168 ^b		NH	1,006	
	NH	0,994	0,996 ^b		OH	0,973	
[HNCH] ⁺	CN	1,131		NCCN	CN	1,152	1,154 ^c
	NH	1,011			CC	1,391	1,389 ^c
	CH	1,078		[NCCNH] ⁺	CN	1,155	

Continua

Tabela 1 (Conclusão) – Comprimentos de ligação de equilíbrio dos sistemas moleculares estudados obtidos em cálculos CCSD/cc-pVQZ, r_e , e dados experimentais disponíveis (Å)

Sist. mol.	Ligação	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	Sist. mol.	Ligação	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
FNC**	CN	1,170			CC	1,381	
	NF	1,296			CN ^c	1,135	
[FNCH] ⁺	CN	1,128			NH	1,013	
	NF	1,255		CNNC	CN	1,173	
	CH	1,079			NN	1,281	
CINC	CN	1,172		[CNNCH] ⁺	CN	1,191	
	NCl	1,623			NN	1,262	
[CINCH] ⁺	CN	1,136			CN ^c	1,136	
	NCl	1,608			CH	1,078	
	CH	1,077					
[HCINC] ⁺	CN	1,195					
	NCl	1,620					
	CIH	1,310					

^a(HAYNES, 2011), exceto quando explicitamente mencionado; ^b(OKABAYASHI e TANIMOTO, 1993).

^cLigação CN mais próxima do próton.

* Alguns dos sistemas estudados não são lineares e os seus ângulos de ligação constam no apêndice B.

** Não foi possível otimizar a geometria da espécie protonada [HFNC]⁺ porque ela subdivide-se em dois fragmentos, HF e NC, durante o cálculo. Por isso, as propriedades moleculares e espectroscópicas deste sistema não serão apresentadas neste trabalho.

Observa-se, por exemplo, que a protonação do nitrogênio do grupo nitrila, em sistemas triatômicos como HCN e XCN (X = F, Cl ou Br), leva a um encurtamento da ligação CN, de 0,013 a 0,020 Å, e da ligação CX, de 0,037 a 0,045 Å. Além disso, não são observadas mudanças significativas no comprimento da ligação CN quando o próton se liga ao halogênio dos sistemas XCN (X=F, Cl ou Br), enquanto que os comprimentos das ligações CF, CCl e CBr aumentam de 0,104, 0,037 e 0,023 Å, respectivamente. No tocante às respectivas isonitrilas (HNC e XNC), protonadas pelo carbono, há um encurtamento de 0,034 a 0,042 Å das ligações CN e de 0,041 a 0,015 Å das ligações NF e NCl, enquanto que a ligação NBr sofre um leve alongamento (0,004 Å). A ligação do próton ao cloro e bromo das respectivas isonitrilas halogenadas acarreta em aumentos nas distâncias de ligação CN de 0,023 e 0,018 Å e gera um encurtamento pouco significativo das ligações NCl e, principalmente, NBr. Por sua vez, a protonação do carbono, no CS, acarreta uma diminuição de 0,059 Å no comprimento desta ligação. Já a protonação do oxigênio, no CO e SO, faz com que os comprimentos destas ligações aumentem de 0,027 e de 0,039 Å, respectivamente, enquanto que um efeito contrário é observado quando o próton se liga às extremidades do carbono e enxofre destas moléculas (encurtamentos de 0,023 e de 0,049 Å). A protonação do OCS pela extremidade do oxigênio leva a um encurtamento da ligação CS e um alongamento da ligação CO, enquanto que o efeito contrário é observado durante a ligação do próton ao enxofre. Quando o ácido isofulmínico (HONC) é protonado, os comprimentos das ligações CN e NO diminuem em 0,036 e 0,041 Å e aquele do OH aumenta em 0,012 Å. No caso do isômero ácido fulmínico

(HCNO), a protonação pelo oxigênio acarreta um aumento dos comprimentos de ligação NO e CH, de 0,085 e 0,017 Å, e uma diminuição do valor desta propriedade para a ligação CN (0,020 Å). Uma tendência semelhante é observada para o ácido isociânico (HNCO), com a ressalva de que a diminuição do comprimento de ligação CN é mais expressiva (0,074 Å). Já para a molécula HOCN, as distâncias CO e CN diminuem em 0,054 e 0,016 Å, respectivamente, e a do OH aumenta em 0,012 Å quando da ligação do próton ao nitrogênio. A protonação do nitrogênio na espécie NCCN acarreta um encurtamento da ligação CN da extremidade envolvida neste processo (0,017 Å) e da ligação CC (0,010 Å), juntamente com um leve aumento da distância da outra ligação CN. De forma similar, para o caso da espécie [CNNCH]⁺, as variações observadas com relação à base livre consistem em encurtamentos da ligação CN da extremidade protonada (0,037 Å) e da ligação NN central (0,019 Å) em conjunto com um alongamento da outra ligação CN (0,018 Å).

Os dados de momentos de dipolo para as espécies lineares podem ser visualizados na Tabela 2. O momento de dipolo é uma grandeza vetorial e, por isso, é relevante a descrição das orientações moleculares dos sistemas. Todas as moléculas do tipo XCN e XNC foram dispostas ao longo do eixo Cartesiano z, com o nitrogênio das nitrilas e o carbono das isonitrilas, respectivamente, posicionados no sentido positivo do eixo. As moléculas CO, SO, CS e OCS também foram alinhadas com o eixo z, sendo que os átomos de oxigênio, das duas primeiras espécies (CO e SO), de carbono (CS) e de enxofre (OCS) são colocados no sentido positivo deste eixo.

Tabela 2 – Dipolos moleculares para os sistemas lineares neutros estudados (Debye)

Sist. mol.	CCSD/cc-pVQZ		QTAIM	Exp. ^a
	μ_z	μ_z	μ_z	$ \mu_z $
CO	0,08	0,08 (c=-6,78; d=6,86)		0,11
SO	-1,50	-1,49 (c=-7,53; d=6,04)		1,55
CS	1,91	1,91 (c=5,86; d=-3,95)		1,96
HCN	-3,04	-3,04 (c=-7,80; d=4,76)		2,99
FCN	-2,19	-2,19 (c=-2,30; d=0,11)		2,12
CICN	-2,85	-2,85 (c=-6,57; d=3,72)		2,83
BrCN	-3,13	-3,13 (c=-8,66; d=5,53)		
HNC	-3,09	-3,09 (c=3,20; d=-6,29)		3,05
FNC	-1,75	-1,76 (c=7,15; d=-8,91)		
CINC	-2,60	-2,60 (c=2,83; d=-5,43)		
BrNC	-3,00	-3,00 (c=1,63; d=-4,63)		
OCS	0,55	0,55 (c=10,59; d=-10,04)		0,72

^a (HAYNES, 2011).

Como esperado, os valores dos dipolos moleculares calculados pelo formalismo QTAIM evidenciam uma ótima concordância com aqueles obtidos diretamente pelo nível de cálculo CCSD/cc-pVQZ. Em relação aos valores experimentais (HAYNES, 2011), os desvios são menores ou iguais a 0,07 D, com exceção da molécula OCS, na qual o desvio é de 0,17 D. Analisando-se as parcelas atômicas (eq. 17), é possível notar que as contribuições preponderantes, em valores absolutos, são aquelas oriundas da carga, exceto para o CO e as isonitrilas.

A Tabela 3 mostra as frequências de vibração escalonadas, as constantes de força e as intensidades de infravermelho para os sistemas moleculares estudados. É possível observar que os valores calculados concordam satisfatoriamente com os dados experimentais disponíveis (BISHOP e CHEUNG, 1982; KANAMORI *et al.*, 1985; RAM *et al.*, 1995; HAYNES, 2011; JACOX, 2003; MILLIGAN *et al.*, 1967; VICHETTI e HAIDUKE, 2013).

Tabela 3 – Frequências vibracionais (cm^{-1}), constantes de força (k em $\text{mDyna}/\text{\AA}$) e intensidades de infravermelho (km mol^{-1}) dos modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas calculadas diretamente em nível CCSD/cc-pVQZ, obtidas por meio do modelo CFCFD/QTAIM e a partir dos dados experimentais disponíveis

Sist. mol.	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ			CFCFD/QTAIM	Experimental ^b	
		Freq. ^a	k	Int.	Int.	Freq.	Int.
CO	Estir. CO	2129	39,5	75,6	75,6	2143	61,2
[COH] ⁺	Estir. CO	1910	19,1	153,5	153,5		
[HCO] ⁺	Estir. CO	2173	11,9	104,5	104,6		
SO	Estir. SO	1109	15,3	14,8	14,9	1138 ^c	
[SOH] ⁺	Estir. SO	1042	9,6	66,3	66,1		
[HSO] ⁺	Estir. SO	1213	9,1	13,0	13,0		
CS	Estir. CS	1270	15,2	84,5	84,3	1272 ^d	
[HCS] ⁺	Estir. CS	1400	8,3	170,5	170,6		
HCN	Estir. CH	3300	8,4	66,9	66,9	3311	59,3
	Estir. CN	2084	14,6	0,6	0,6	2097	0,2
[HCNH] ⁺	Estir. CH	3181	7,7	356,1	355,9		
	Estir. CN	2139	10,0	19,4	19,3		
FCN	Estir. CF	1053	11,6	60,2	60,2	1077 ^e	
	Estir. CN	2313	44,1	95,2	95,4	2323 ^e	
[FCNH] ⁺	Estir. CF	1149	9,1	84,4	84,3		
	Estir. CN	2449	25,1	147,8	148,1		
[HFCN] ⁺	Estir. CF	807	5,7	59,2	59,2		
	Estir. CN	2253	41,6	2,0	2,0		
CICN	Estir. CCl	721	6,1	6,2	6,2	744	9,1
	Estir. CN	2219	40,7	23,3	23,3	2216	18,2
[CICNH] ⁺	Estir. CCl	762	4,6	43,2	43,2		
	Estir. CN	2276	22,0	134,2	134,3		
[HCICN] ⁺	Estir. CCl	655	4,7	0,1	0,1		
	Estir. CN	2214	40,2	22,7	22,7		
BrCN	Estir. CBr	575	3,6	0,5	0,4	575	1,1
	Estir. CN	2203	40,2	9,7	9,8	2198	7,7
[BrCNH] ⁺	Estir. CBr	588	2,5	31,1	31,1		
	Estir. CN	2242	21,3	122,6	122,7		
[HBrCN] ⁺	Estir. CBr	544	3,2	0,1	0,1		

Continua

Tabela 3 (Continuação) – Frequências vibracionais (cm^{-1}), constantes de força (k em $\text{mDyna}/\text{\AA}$) e intensidades de infravermelho (km mol^{-1}) dos modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas calculadas diretamente em nível CCSD/cc-pVQZ, obtidas por meio do modelo CFCFD/QTAIM e a partir dos dados experimentais disponíveis

Sist. mol.	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ			CFCFD/cc-pVQZ		Experimental ^b	
		Freq. ^a	k	Int.	Int.	Freq.	Int.	
HNC	Estir. CN	2205	39,4	29,3	29,3			
	Estir. NH	3677	9,8	266,4	266,2	3653 ^e	108; 182 ^h	
[HNCH] ⁺	Estir. CN	2018	18,6	58,3	58,4	2024 ^e	29 ^h	
	Estir. NH	3502	9,4	404,3	404,6			
FNC	Estir. CN	2140	10,0	19,3	19,4			
	Estir. NF	957	9,1	71,2	71,3	928 ^f		
[FNCH] ⁺	Estir. CN	2153	39,8	16,7	16,7	2123 ^f		
	Estir. NF	1052	7,5	61,0	61,0			
CINC	Estir. CN	2332	15,5	9,7	9,7			
	Estir. NCl	707	5,6	0,2	0,2	615 ^f		
[CINCH] ⁺	Estir. CN	2090	37,0	109,5	109,5	2074 ^f		
	Estir. NCl	701	3,8	8,0	8,0			
[HCINC] ⁺	Estir. CN	2210	14,8	22,6	22,6			
	Estir. NCl	673	5,1	5,7	5,6			
BrNC	Estir. CN	1954	31,5	326,1	326,3			
	Estir. NBr	573	3,4	1,8	1,8			
[BrNCH] ⁺	Estir. CN	2080	36,5	152,3	152,3	2067 ^e		
	Estir. NBr	539	2,1	2,6	2,6			
[HBrNC] ⁺	Estir. CN	2190	14,6	33,5	33,5			
	Estir. NBr	565	3,3	2,9	2,7			
OCS	Estir. CN	1976	32,6	343,5	344,7			
	Estir. CO	2046	35,8	888,0	889,7	2062	600,0	
[OCSH] ⁺	Estir. CS	842	9,0	19,6	19,6	859	8,2	
	Estir. CO	2211	40,5	288,1	291,1			
[HOCS] ⁺	Estir. CS	669	4,0	11,2	11,2			
	Estir. CO	1838	22,2	591,0	591,1			
HCNO	Estir. CS	904	12,0	32,5	32,5			
	Estir. CN	2226	20,1	419,0	418,9	2196 ^g		
[HCNOH] ⁺	Estir. NO	1226	9,3	166,5	166,5	1254 ^g		
	Estir. CH	3352	8,6	265,9	266,1	3336 ^g		
HOCN	Estir. CN	2289	15,6	2,6	2,6			
	Estir. NO	1017	6,8	72,1	72,1			
[HOCNH] ⁺	Estir. CH	3222	8,4	291,9	291,9			
	Estir. CN	2283	41,2	101,3	101,6	2302 ^g		
HONC	Estir. CO	1052	10,0	64,4	64,4	1082 ^g		
	Estir. OH	3674	9,3	162,5	161,5	3610 ^g		
[HONCH] ⁺	Estir. CN	2398	25,0	229,2	229,6			
	Estir. CO	1186	2,5	4,6	4,7			
HONC	Estir. OH	3519	8,7	948,2	948,8			
	Estir. CN	2149	36,4	26,9	26,5			
[HONCH] ⁺	Estir. NO	964	8,2	40,1	42,6			
	Estir. OH	3641	9,2	116,3	114,2			
HNCO	Estir. CN	2289	15,6	2,6	2,6			
	Estir. NO	1018	6,8	72,3	72,3			
[HNCOH] ⁺	Estir. OH	3508	8,5	305,8	305,8			
	Estir. CN	2234	33,7	813,4	814,6	2269 ^g		
NCCN	Estir. CO	1285	10,5	0,1	0,1	1327 ^g		
	Estir. NH	3552	8,9	157,6	157,3	3538 ^g		
[HNCOH] ⁺	Estir. CN	2399	25,0	229,7	229,7			
	Estir. CO	1186	2,5	4,6	4,5			
NCCN	Estir. NH	3553	8,7	283,2	283,2			
	Estir. assim. CN	2161	38,9	2,3	2,3	2158 ^g		
NCCN	Estir. sim. CN	2350	44,9	0,0	0,0	2330 ^g		
	Estir. CC	829	6,0	0,0	0,0	851 ^g		

Tabela 3 (*Conclusão*) – Frequências vibracionais (cm^{-1}), constantes de força (k em $\text{mDyna}/\text{\AA}$) e intensidades de infravermelho (km mol^{-1}) dos modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas calculadas diretamente em nível CCSD/cc-pVQZ, obtidas por meio do modelo CFCFD/QTAIM e a partir dos dados experimentais disponíveis

Sist. mol.	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ			CFCD/QTAIM	Experimental ^b	
		Freq. ^a	k	Int.	Int.	Freq.	Int.
[NCCNH] ⁺	Estir. assim. CN	2175	28,4	47,7	47,6		
	Estir. sim. CN	2370	27,7	170,0	170,1		
	Estir. CC	833	4,5	22,3	22,3		
CNNC	Estir. assim. CN	2013	33,8	292,1	292,2		
	Estir. sim. CN	2247	43,7	0,0	0,0		
	Estir. NN	929	7,0	0,0	0,0		
[CNNCH] ⁺	Estir. assim. CN	2001	24,6	613,0	612,6		
	Estir. sim. CN	2307	18,8	59,4	59,3		
	Estir. NN	952	5,4	5,6	5,6		

^aAs frequências vibracionais foram convertidas de harmônicas para estimativas anarmônicas por um fator de escalonamento (FE) de 0,9526, estimado segundo a expressão:

$$\left(FE = \frac{\sum \omega_e v}{\sum \omega_e^2}, \text{ em que } \omega_e \text{ é a frequência harmônica teórica e } v \text{ é a frequência experimental} \right);$$

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

^b(BISHOP e CHEUNG, 1982), exceto quando mencionado explicitamente; ^c(KANAMORI, *et al.*, 1985); ^d(RAM *et al.*, 1995); ^e(HAYNES, 2011); ^f(MILLIGAN *et al.*, 1967, frequências de absorção obtidas em matriz de Ar); ^g(JACOX, 2003);

^h(VICHETTI e HAIDUKE, 2013, intensidades de infravermelho calculadas a partir de dados experimentais dos momentos de transição (HE e MACDONALD 1999; NEZU, AMANO e KAWAGUCHI, 1998)).

Durante a protonação do nitrogênio do grupo nitrila, em que ocorre a formação de espécies do tipo $[\text{HCNH}]^+$ e $[\text{XCNH}]^+$ ($X = \text{F, Cl e Br}$), observou-se que as frequências vibracionais do modo de estiramento CN sempre aumentam (de 39 a 136 cm^{-1}), assim como também ocorre com as frequências do estiramento CX ($X = \text{F, Cl e Br}$) (de 13 a 96 cm^{-1}). Entretanto, apesar dos aumentos observados nestas frequências de vibração, nota-se que tais ligações se tornam de fato menos rígidas durante a protonação, o que é suportado pelos valores das respectivas constantes de força. O incremento dos valores das frequências do estiramento CN também é observado para as espécies isoméricas $[\text{HNCH}]^+$ e $[\text{XNCH}]^+$ ($X = \text{F, Cl e Br}$), com a ressalva de que os aumentos são mais expressivos (de 110 a 179 cm^{-1}). Entretanto, as respectivas constantes de força novamente diminuem durante a protonação. Já as frequências vibracionais dos estiramentos NCl e NBr diminuem de forma pouco significativa (6 e 34 cm^{-1}), enquanto aquela do NF aumenta em 95 cm^{-1} . Além disto, a variação do valor das frequências CN e NX das nitrilas e isonitrilas é mais significativa quando o halogênio mais eletronegativo, o flúor, está presente nos sistemas moleculares supracitados.

A protonação dos halogênios, que origina cátions do tipo $[\text{HXCN}]^+$ ($X = \text{F, Cl e Br}$), resulta em uma redução das frequências vibracionais dos modos de estiramento CN (entre 5 e

60 cm^{-1}), exceto no caso do BrCN, em que quase não há variação desta grandeza, e CX (entre 31 e 246 cm^{-1}). Tal redução das frequências é agora acompanhada por uma concomitante diminuição nas constantes de força. Quando o próton se liga aos halogênios das isonitrilas CINC e BrNC, observa-se que as frequências do estiramento CN diminuem expressivamente (136 e 104 cm^{-1}), o que também ocorre com as respectivas constantes de força, enquanto as frequências NCl e NBr diminuem (34 e 8 cm^{-1}). Quando o CO e o SO, por sua vez, são protonados pelo lado do oxigênio, as diminuições nas frequências de estiramento CO e SO são expressivas (219 e 67 cm^{-1}). Contudo, quando as mesmas bases de Lewis e o CS são protonadas pelo carbono, ocorrem aumentos da frequência da ordem de 44, 104 e 130 cm^{-1} . Por sua vez, as respectivas constantes de força dos estiramentos CO, SO e CS sempre diminuem durante protonação de quaisquer das extremidades. Características semelhantes são observadas no estiramento CO do OCS durante a protonação.

Quando o ácido cianico (HOCN) é protonado, observa-se o aumento das frequências dos estiramentos CN e CO (115 e 134 cm^{-1}), enquanto para a protonação do ácido isocianico (HNCO), há um aumento de 165 cm^{-1} e uma diminuição de 99 cm^{-1} nos valores desta propriedade para os respectivos estiramentos. Um aumento na frequência vibracional dos estiramentos CN (63 e 140 cm^{-1}) também é observado na protonação dos ácidos fulmínico (HCNO) e isofulmínico (HONC). No que concerne ao modo de estiramento NO destas duas moléculas, respectivamente, há uma redução de 209 cm^{-1} e um aumento de 54 cm^{-1} nas frequências vibracionais. Além disto, as frequências dos estiramentos das ligações CH e OH originais do HCNO, HOCN e HONC reduzem durante protonação (entre 130 e 155 cm^{-1}), enquanto o estiramento NH do HNCO permanece quase inalterado.

Por sua vez, quando o próton se liga ao nitrogênio da molécula NCCN e ao carbono do seu isômero, CNNC, observa-se que as frequências vibracionais dos estiramentos das ligações CN aumentam, exceto para o estiramento assimétrico do CNNC.

As intensidades fundamentais de infravermelho calculadas via CFCFD/QTAIM apresentam concordância excelente com aquelas obtidas diretamente em nível CCSD/cc-pVQZ. Para os sistemas moleculares estudados do tipo HCN e XCN (X= F, Cl e Br) são observados aumentos expressivos das intensidades de infravermelho para os modos de estiramento CN quando o próton se liga ao nitrogênio (19, 53, 111 e 113 km mol^{-1}). É possível verificar ainda que o aumento de intensidade é mais significativo em nitrilas halogenadas. Entretanto, ocorrem reduções nestas intensidades quando as mesmas moléculas são protonadas pelo lado oposto, exceto no caso do $[\text{HBrCN}]^+$, em que há um leve aumento

de 20 km mol^{-1} . Já comparando os estiramentos CH e CX destas nitrilas protonadas pelo nitrogênio, o aumento mais expressivo de intensidade está associado à protonação do cianeto de hidrogênio (289 km mol^{-1}). Quando o próton se liga à extremidade oposta, gerando espécies do tipo $[\text{HXCN}]^+$, ocorrem pequenas reduções nas intensidades de infravermelho do estiramento CX ($6,1$ a $0,4 \text{ km mol}^{-1}$).

Para as isonitrilas HNC e XNC, a protonação pelo carbono acarreta reduções nas intensidades de infravermelho dos estiramentos CN (7 a 119 km mol^{-1}), que se tornam mais relevantes à medida que a eletronegatividade do halogênio diminui. O aumento mais significativo no valor desta propriedade para os respectivos estiramentos NH e NX é observado para a espécie $[\text{HNCH}]^+$ (138 km mol^{-1}). Considerando-se a protonação pelo halogênio, produzindo espécies $[\text{HCINC}]^+$ e $[\text{HBrNC}]^+$, observa-se aumentos expressivos nas intensidades dos estiramentos CN (217 e 191 km mol^{-1}). No caso da molécula OCS, a protonação, seja pelo enxofre ou pelo oxigênio, acarreta enfraquecimento substancial do estiramento CO. Tal diminuição de intensidade é mais expressiva, na ordem de 600 km mol^{-1} , para a espécie $[\text{OCSH}]^+$. Quanto à molécula de monóxido de carbono, a protonação, tanto pelo oxigênio quanto pelo carbono, resulta em um aumento significativo da intensidade do modo de estiramento CO. A variação, todavia, é mais pronunciada no primeiro caso. No que se refere à protonação do CS pelo carbono, observa-se fortalecimento de 86 km mol^{-1} da banda deste estiramento. Já quando o próton se liga ao oxigênio e ao enxofre da espécie SO, observa-se um aumento de 52 km mol^{-1} e uma redução de 2 km mol^{-1} na intensidade do estiramento SO, respectivamente.

A protonação do HCNO, por sua vez, provoca o enfraquecimento das bandas correspondentes aos estiramentos CN e NO (416 e 94 km mol^{-1}) e um leve fortalecimento do estiramento CH (26 km mol^{-1}). No que se refere à espécie isomérica $[\text{HOCNH}]^+$, as bandas de absorção CN e OH tornam-se mais intensas em relação ao sistema neutro, enquanto a intensidade do estiramento CO diminui. Quanto à protonação do ácido isofulmínico, HONC, as intensidades de infravermelho dos estiramentos OH e NO aumentam, enquanto o oposto ocorre para o estiramento CN. No caso do HNCO, os estiramentos NH e CO se fortalecem e o estiramento CN se enfraquece. Por fim, a protonação do NCCN e CNNC acarreta um aumento nas intensidades de infravermelho de todos os modos vibracionais, sendo que as variações mais expressivas são observadas para o estiramento simétrico CN da primeira espécie (170 km mol^{-1}) e o estiramento assimétrico CN da segunda espécie (321 km mol^{-1}).

4.2 Análise das contribuições CFCFD dos modos de estiramento das bases de Lewis

As intensidades das bandas fundamentais de infravermelho estão correlacionadas com as derivadas do momento de dipolo molecular associadas às respectivas coordenadas normais de vibração. As variações das contribuições CFCFD para os modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas (calculadas conforme a Equação 35) são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Variações das contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das interações entre estas quantidades durante a protonação para a intensidade total (km mol^{-1}) calculadas para os modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas segundo o modelo CFCFD/QTAIM

Sist. mol.	Modo vibracional	ΔC	$\Delta(\text{FC})$	$\Delta(\text{FD})$	$\Delta(\text{C}\times\text{FC})$	$\Delta(\text{C}\times\text{FD})$	$\Delta(\text{FC}\times\text{FD})$	$\Delta(\text{Total})$
[COH] ⁺	Estir. CO	-111,6	-151,5	-3,5	292,1	-66,4	118,9	77,9
[HCO] ⁺	Estir. CO	171,0	-62,5	-48,0	-26,6	-169,2	164,2	29,0
[SOH] ⁺	Estir. SO	85,9	-307,6	-188,7	27,6	-57,7	491,9	51,3
[HSO] ⁺	Estir. SO	45,1	-33,8	-128,3	-70,9	-25,0	211,0	-1,9
[HCS] ⁺	Estir. CS	-19,0	-1018,3	-437,2	285,8	-187,5	1334,5	-41,7
[HCNH] ⁺	Estir. CH	120,8	-366,8	-295,5	620,4	-456,7	666,7	289,0
	Estir. CN	-61,3	-614,2	-173,7	480,1	-267,3	655,1	18,7
[FCNH] ⁺	Estir. CF	27,6	-27,1	3,0	-6,5	20,4	6,6	24,1
	Estir. CN	-100,0	-1469,5	-855,0	895,7	-664,0	2245,5	52,7
[HFCN] ⁺	Estir. CF	-2,7	-7,8	1,9	-10,9	4,7	13,9	-1,0
	Estir. CN	-172,6	-211,4	-413,7	552,4	-557,6	709,5	-93,4
[CICNH] ⁺	Estir. CCl	-1,1	28,2	1,4	25,6	-3,5	-13,5	37,0
	Estir. CN	-105,2	-1098,2	-457,4	759,0	-449,9	1462,7	111,0
[HCICN] ⁺	Estir. CCl	0,0	-17,4	0,6	9,3	-3,0	4,4	-6,1
	Estir. CN	-53,2	569,9	-22,1	-40,5	-113,5	-341,2	-0,6
[BrCNH] ⁺	Estir. CBr	-6,3	-0,2	-15,9	59,4	-35,5	29,1	30,6
	Estir. CN	-89,4	-732,6	-230,0	584,2	-291,2	872,0	112,9
[HBrCN] ⁺	Estir. CBr	-3,3	-19,7	4,3	20,3	-10,9	8,9	-0,4
	Estir. CN	-38,5	384,0	-29,9	-47,9	-78,1	-170,1	19,5
[HNCH] ⁺	Estir. NH	74,9	9,1	-10,5	-88,2	168,0	-14,8	138,4
	Estir. CN	55,4	-3,1	-115,4	-72,6	-86,6	183,2	-39,0
[FNCH] ⁺	Estir. NF	36,4	22,7	-51,4	-68,5	37,3	13,3	-10,3
	Estir. CN	102,2	-100,4	-36,4	30,1	-228,1	225,6	-7,0
[CINCH] ⁺	Estir. NCl	-1,6	111,5	90,6	56,1	-47,4	-201,3	7,8
	Estir. CN	133,7	-1740,4	-178,8	-412,0	14,5	44,5	-86,9
[HCINC] ⁺	Estir. NCl	15,0	-23,8	-42,0	-24,9	6,8	74,3	5,4
	Estir. CN	35,7	-439,0	-155,3	264,7	-70,3	581,1	216,9
[BrNCH] ⁺	Estir. NBr	-3,9	-9,0	-3,7	-41,0	-35,7	12,1	0,8
	Estir. CN	121,5	142,8	-237,6	-273,9	-129,0	257,4	-118,8
[HBrNC] ⁺	Estir. NBr	12,3	55,0	11,2	-26,6	0,4	-51,5	0,9
	Estir. CN	34,9	-216,0	-8,5	129,4	32,5	220,1	192,4
[OCSH] ⁺	Estir. CO	49,8	-631,0	-17,2	-287,5	6,0	281,3	-598,6
	Estir. CS	-14,3	-215,1	-57,6	114,7	-64,2	228,1	-8,4

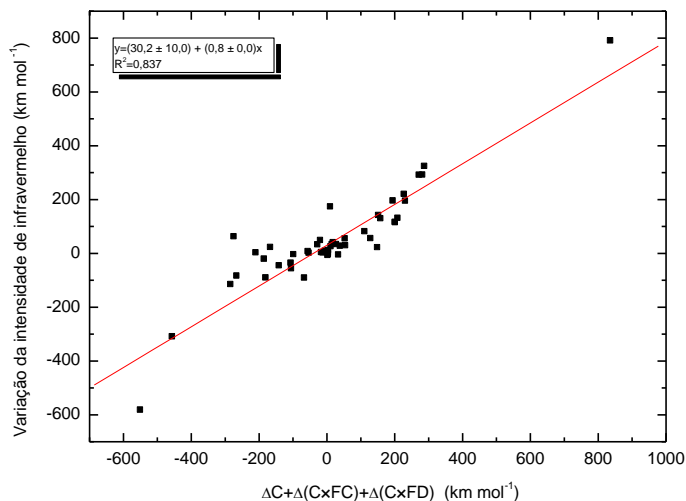
Continua

Tabela 4 (Conclusão) – Variações das contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das interações entre estas quantidades durante a protonação para a intensidade total (km mol^{-1}) calculadas para os modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas segundo o modelo CFCFD/QTAIM

Sist. mol.	Modo vibracional	ΔC	$\Delta(\text{FC})$	$\Delta(\text{FD})$	$\Delta(\text{C}\times\text{FC})$	$\Delta(\text{C}\times\text{FD})$	$\Delta(\text{FC}\times\text{FD})$	$\Delta(\text{Total})$
[HOCS] ⁺	Estir. CO	-100,0	243,5	19,8	-490,3	136,6	-122,1	-312,5
	Estir. CS	521,2	-692,9	-209,4	336,0	-582,7	915,5	287,7
[HCNOH] ⁺	Estir. CN	167,5	-742,7	1,6	109,9	5,2	42,2	-416,3
	Estir. NO	23,1	19,6	-58,7	-45,2	-41,8	8,4	-94,4
	Estir. CH	16,9	-241,3	-98,0	110,3	-69,8	307,6	25,8
[HOCNH] ⁺	Estir. CO	38,6	-3,7	51,7	35,4	-176,7	-5,1	-59,7
	Estir. CN	-86,4	-1617,3	-853,6	895,0	-597,5	2387,8	128,0
	Estir. OH	404,7	-87,1	4,1	363,1	70,9	31,7	787,3
[HONCH] ⁺	Estir. CN	107,4	-14,5	-74,2	-103,7	-187,0	247,7	-24,4
	Estir. NO	47,4	-8,6	-28,0	-30,1	14,5	36,0	31,2
	Estir. OH	72,4	-61,6	-0,1	169,9	6,4	11,7	185,2
[HNCOH] ⁺	Estir. CN	-204,2	-1030,9	-1780,0	910,4	-1253,7	2773,4	-585,0
	Estir. CO	69,7	-223,6	-147,9	2,6	-126,2	429,6	4,3
	Estir. NH	12,4	-24,5	-41,5	135,8	12,4	31,4	126,0
[NCCNH] ⁺	Estir. assim. CN	-140,3	-367,8	-277,8	519,8	-396,4	2866,5	45,4
	Estir. sim. CN	0,2	240,6	8,7	15,0	-2,8	-91,5	170,1
	Estir. CC	3,3	15,3	1,0	14,1	-3,6	-7,8	22,3
[CNNCH] ⁺	Estir. assim. CN	32,9	-302,7	-158,0	431,7	-174,7	491,2	320,5
	Estir. sim. CN	110,0	382,5	1,8	-410,3	28,6	-53,2	59,3
	Estir. NN	1,7	8,9	3,7	7,9	-5,1	-11,5	5,6

Para tentar descobrir qual o principal fator responsável pelas variações de intensidades observadas nas bandas da Tabela 4 durante protonação foram avaliadas as correlações entre as mudanças de intensidade, $\Delta(\text{Total})$, e três diferentes agrupamentos de contribuições: (1) $\Delta C + \Delta(\text{C}\times\text{FC}) + \Delta(\text{C}\times\text{FD})$; (2) $\Delta(\text{FC}) + \Delta(\text{C}\times\text{FC}) + \Delta(\text{FC}\times\text{FD})$; e (3) $\Delta(\text{FD}) + \Delta(\text{C}\times\text{FD}) + \Delta(\text{FC}\times\text{FD})$. A única correlação expressiva encontrada ocorreu com o agrupamento (1). Neste caso, foi observado um coeficiente de correlação (R^2) de 0,594, mas que aumenta para 0,837 quando dois pontos referentes aos estiramentos CO e CN das espécies [OCSH]⁺ e [HCNOH]⁺, respectivamente, são removidos, conforme se pode observar na Fig. 2. Isto indica que é a variação de carga de cada átomo durante a protonação, em conjuntos com alterações coordenadas nos fluxos de carga e de dipolo atômico, que fundamentalmente resulta nos aumentos e reduções de intensidade durante a protonação.

Figura 2 – Gráfico da variação da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento comuns às espécies neutras e protonadas após a protonação versus a variação na soma de três contribuições para a intensidade, as quais envolvem carga e interações desta com fluxo de carga e fluxo de dipolo ($\Delta C + \Delta(C \times FC) + \Delta(C \times FD)$)



Por sua vez, a intensidade da nova banda de estiramento B-H é tratada na Tabela 5. Novamente, a principal correlação da intensidade desta banda ocorre com um agrupamento de contribuições como aquele mencionado anteriormente, $C + (C \times FC) + (C \times FD)$, com um R^2 de 0,969 (Figura 3). Porém, a contribuição de carga isoladamente (C) é agora capaz de explicar uma parcela bastante significativa desta intensidade, resultando num R^2 de 0,758 (Figura 4). Isto indica que o principal fator para explicar a intensidade da banda nova é a carga atômica assumida pelo próton após sua ligação com uma base de Lewis.

Tabela 5 – Contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das interações entre estas quantidades para a intensidade total (km mol^{-1}) calculadas para os modos de estiramento da ligação B – H

Sist. mol.	Modo vibracional	CFCFD/QTAIM (km mol^{-1})						Total
		C	FC	FD	$C \times FC$	$C \times FD$	$FC \times FD$	
$[\text{COH}]^+$	Estir. OH	852,2	3,5	27,1	-109,5	303,9	-19,5	1057,7
$[\text{HCO}]^+$	Estir. CH	27,6	735,1	315,3	284,7	-186,5	-962,9	213,4
$[\text{SOH}]^+$	Estir. OH	555,4	90,5	9,7	-399,9	116,9	-25,8	346,8
$[\text{HSO}]^+$	Estir. SH	2,1	1193,9	1096,5	99,3	-95,2	-2288,3	8,3
$[\text{HCS}]^+$	Estir. CH	170,2	92,9	92,6	251,5	-251,1	-185,5	170,5
$[\text{HCNH}]^+$	Estir. NH	525,8	11,6	0,4	-156,4	27,6	-4,1	404,9
$[\text{FCNH}]^+$	Estir. NH	687,2	0,0	1,1	0,6	54,0	0,0	742,9
$[\text{HFCN}]^+$	Estir. FH	771,1	75,5	0,8	11,1	-49,5	-2,7	806,3
$[\text{CICNH}]^+$	Estir. NH	597,7	62,2	9,1	385,5	-147,1	-47,4	860,0

Continua

Tabela 5 (Conclusão) – Contribuições de carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo e das interações entre estas quantidades para a intensidade total (km mol^{-1}) calculadas para os modos de estiramento da ligação B – H

Sist. mol.	Modo vibracional	CFCFD/QTAIM (km mol^{-1})						Total
		C	FC	FD	C×FC	C×FD	FC×FD	
[HCICN] ⁺	Estir. CIH	201,2	204,6	103,1	352,3	-275,7	-283,0	302,4
[BrCNH] ⁺	Estir. NH	579,7	82,7	10,3	438,0	-154,6	-58,4	897,7
[HBrCN] ⁺	Estir. BrH	71,7	897,1	598,3	492,6	-409,5	-1459,4	190,8
[HNCH] ⁺	Estir. CH	121,5	911,2	498,1	665,3	-491,9	-1347,4	356,8
[FNCH] ⁺	Estir. CH	29,5	895,1	363,8	325,2	-207,3	-1141,2	265,0
[CINCH] ⁺	Estir. CH	19,6	1334,2	570,4	323,3	-211,4	-1744,8	291,4
[HCINC] ⁺	Estir. CIH	176,0	161,5	79,2	312,4	-233,8	-219,3	275,9
[BrNCH] ⁺	Estir. CH	17,3	1282,1	530,9	297,6	-191,5	-1650,1	286,3
[HBrNC] ⁺	Estir. BrH	62,0	846,7	575,7	454,7	-377,5	-1391,9	169,8
[OCSH] ⁺	Estir. SH	13,0	2125,7	1597,0	318,8	-281,4	-3675,6	97,4
[HOCS] ⁺	Estir. OH	607,6	84,7	5,4	-184,4	83,3	-14,1	610,7
[HOCNH] ⁺	Estir. NH	349,4	20,8	0,7	-82,2	2,3	-7,0	284,0
[HCNOH] ⁺	Estir. OH	494,3	107,6	2,3	-340,7	67,4	-25,8	305,1
[HONCH] ⁺	Estir. CH	26,5	1057,6	422,5	333,2	-210,9	-1336,8	292,1
[HNCOH] ⁺	Estir. OH	888,7	48,7	6,0	-128,9	123,2	8,6	946,4
[NCCNH] ⁺	Estir. NH	614,46	109,95	27,57	519,84	-260,32	-110,12	901,38
[CNNCH] ⁺	Estir. CH	27,33	1202,15	427,86	362,53	-216,28	-1434,36	369,23

Figura 3 – Gráfico da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento da ligação B–H, formada durante a protonação, versus a soma de três contribuições para a intensidade, as quais envolvem carga e interações desta com fluxo de carga e fluxo de dipolo ($C + (C \times FC) + (C \times FD)$)

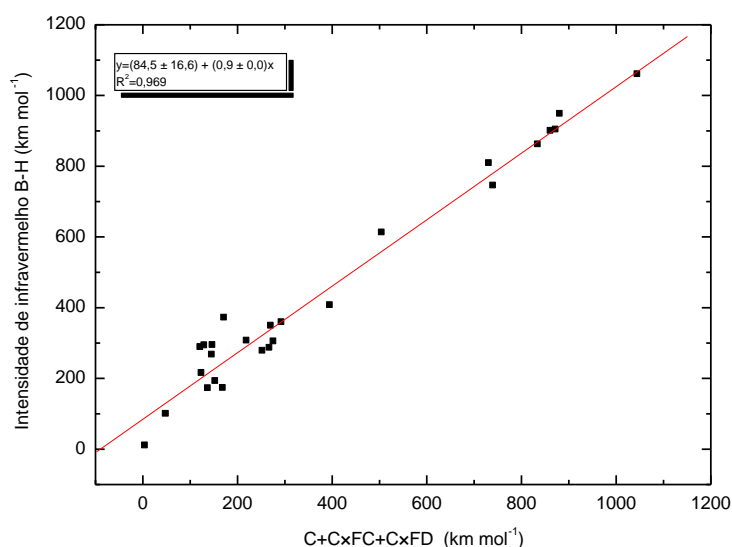
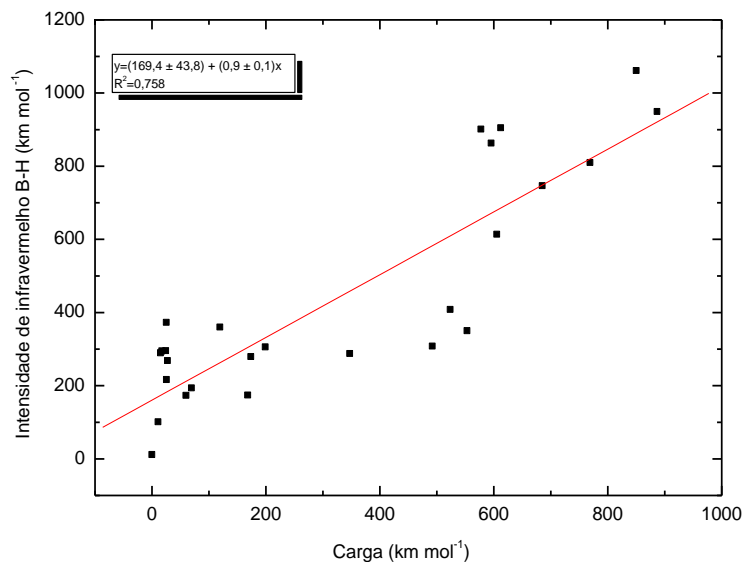


Figura 4 – Gráfico da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento B – H versus a contribuição de carga para tal intensidade (C)



Nota-se ainda que a contribuição de carga é preponderante quando o próton se liga aos átomos mais eletronegativos e menos polarizáveis (estiramentos OH, NH e FH), o que tende a resultar nas maiores intensidades observadas para a banda B-H (entre 284 e 1058 km mol⁻¹). Todavia, quando o próton se liga a átomos como carbono, enxofre, cloro e bromo, as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo tornam-se mais relevantes e as intensidades da banda B-H tendem a serem menores (entre 8 e 369 km mol⁻¹). Assim, o gráfico da intensidade de infravermelho dos modos de estiramento da banda nova em função da contribuição de carga é afetado por esta separação em grupos.

4.3 Contribuições atômicas para o p_{zz} do próton

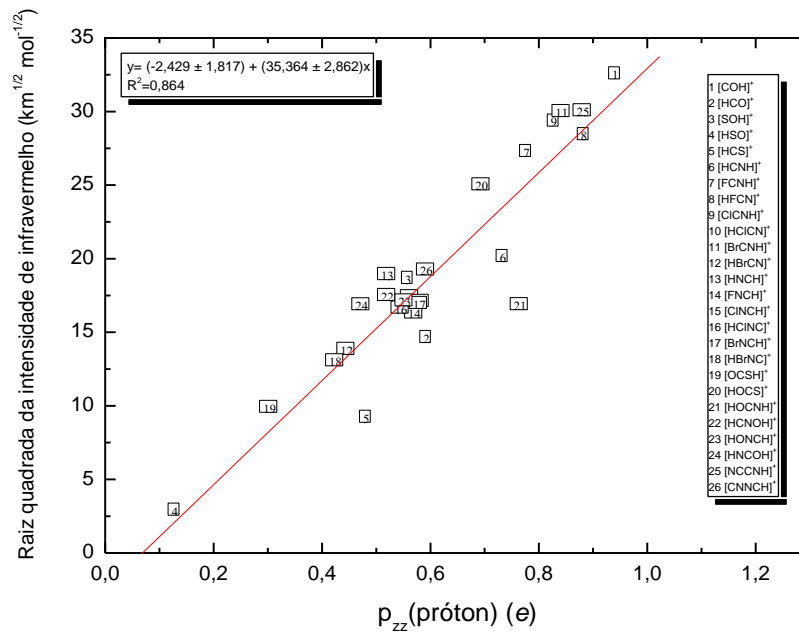
As contribuições atômicas para o elemento p_{zz} do tensor polar do próton são apresentadas na Tabela 6, em que as moléculas não lineares foram reorientadas para que a ligação B-H esteja alinhada ao eixo Cartesiano z . Assim, se assumirmos que o movimento deste próton representa bem o modo normal de estiramento B-H e considerando que tal vibração somente causa variações significativas do momento dipolar ao longo do eixo z , a intensidade da respectiva banda estará relacionada ao quadrado deste elemento p_{zz} . Tal expectativa é confirmada, conforme visto na Figura 5, que ilustra uma correlação linear entre tal elemento do tensor polar e a raiz quadrada da intensidade do modo B-H. Assim, como esperado, a contribuição mais significativa para p_{zz} é realmente aquela associada à carga para

os sistemas nos quais este próton se liga a nitrogênio, oxigênio e flúor. Contudo, as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo passam a predominar para os demais casos considerados.

Tabela 6 – Contribuições atômicas para o p_{zz} do próton ligado à base de Lewis (em unidades de e)

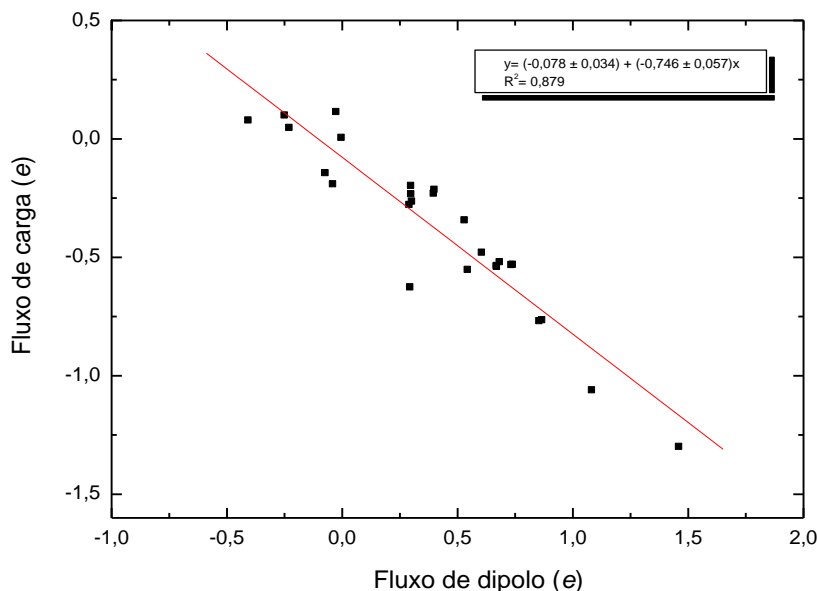
Sist. mol.	q_H	$\sum_i z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_H}$	$\sum_i \frac{\partial m_{z,i}}{\partial z_H}$	p_{zz}^H
[COH] ⁺	0,853	-0,021	0,110	0,942
[HCO] ⁺	0,468	0,609	-0,485	0,593
[SOH] ⁺	0,710	-0,246	0,095	0,559
[HSO] ⁺	0,107	1,087	-1,065	0,129
[HCS] ⁺	0,347	0,675	-0,540	0,481
[HCNH] ⁺	0,669	0,303	-0,238	0,734
[FCNH] ⁺	0,677	0,302	-0,202	0,777
[HFCN] ⁺	0,882	0,001	0,000	0,883
[ClCNH] ⁺	0,662	0,402	-0,236	0,828
[HCICN] ⁺	0,469	0,287	-0,301	0,563
[BrCNH] ⁺	0,657	0,404	-0,219	0,843
[HBrCN] ⁺	0,284	0,859	-0,774	0,446
[HNCH] ⁺	0,391	0,675	-0,545	0,521
[FNCH] ⁺	0,409	0,687	-0,525	0,571
[CINCH] ⁺	0,381	0,738	-0,537	0,583
[HCINC] ⁺	0,454	0,296	-0,283	0,546
[BrNCH] ⁺	0,371	0,744	-0,535	0,580
[HBrNC] ⁺	0,270	0,870	-0,769	0,425
[OCSH] ⁺	0,143	1,465	-1,305	0,303
[HOCS] ⁺	0,739	-0,402	0,073	0,695
[HOCNH] ⁺	0,661	0,307	-0,269	0,766
[HCNOH] ⁺	0,704	-0,225	0,042	0,521
[HONCH] ⁺	0,382	0,299	-0,631	0,553
[HNCOH] ⁺	0,735	-0,035	-0,196	0,473
[NCCNH] ⁺	0,676	0,535	-0,348	0,882
[CNNCH] ⁺	0,402	0,548	-0,557	0,593

Figura 5 – Gráfico da raiz quadrada da intensidade de infravermelho do modo B – H versus o p_{zz} do próton



Observa-se ainda que o fluxo de carga e o fluxo de dipolo possuem sinais opostos, algo comumente notado em outros sistemas (Haiduke e Bruns, 2005). A Figura 6, na qual a contribuição de fluxo de carga é plotada contra a contribuição de fluxo de dipolo, mostra uma correlação negativa entre elas ($R^2=0,879$). A interpretação física para essa observação é que o movimento de carga eletrônica entre átomos de um sistema molecular durante uma dada vibração é seguido por um efeito de contra polarização das nuvens eletrônicas destes mesmos átomos, que tende a gerar uma variação do momento de dipolo com sinal oposto e magnitude comparável àquela associada ao fluxo de carga.

Figura 6 – Correlação entre fluxo de carga e fluxo de dipolo para o elemento p_{zz} do tensor polar do próton ligado à base de Lewis



4.4 Análise das cargas atômicas QTAIM, GAPT, NPA, ChelpG e Mulliken e sua correlação com as intensidades de infravermelho

A Tabela 7 mostra as variações dos valores de cargas atômicas durante a protonação, calculadas segundo os formalismos QTAIM, GAPT, ChelpG, NPA e Mulliken em nível CCSD/cc-pVQZ. Os dados apresentados indicam que, para as espécies catiônicas do tipo $[\text{HXCN}]^+$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}$ ou F), ocorrem transferências significativas de carga eletrônica para o próton na medida em que se diminui a eletronegatividade do halogênio. Por exemplo, no modelo QTAIM, as variações de carga do próton após a sua ligação são de -0,12, -0,53 e -0,72 e quando $X = \text{F}, \text{Cl}$ e Br , respectivamente. Isto significa que há maior transferência de carga eletrônica para o próton quando este se liga a halogênios menos eletronegativos e mais polarizáveis. Os átomos que doam carga eletrônica de forma mais significativa neste processo de protonação são o nitrogênio e o halogênio e, embora a parcela doada pelo nitrogênio não mostre grandes variações ao longo da série, a quantidade de carga perdida pelo halogênio aumenta significativamente segundo a sequência $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br}$.

Por outro lado, uma menor parcela de carga eletrônica tende a ser transferida ao próton quando este se liga ao nitrogênio destas nitrilas XCN , exceto pelo FCN . Em geral, analisando

os resultados da maioria dos modelos de carga para HCN e XCN, são o carbono e o outro hidrogênio ou halogênios os principais átomos que perdem carga eletrônica então.

Tabela 7 – Variações das cargas atômicas QTAIM, GAPT, ChelpG, NPA e Mulliken, calculadas em nível CCSD/cc-pVQZ, durante a protonação (e)

Sistema	Átomo ^a	Δq QTAIM	Δq GAPT	Δq ChelpG	Δq NPA	Δq Mulliken
[COH] ⁺	C	0,246	0,571	0,328	0,456	0,516
	O	-0,099	-0,260	0,185	-0,130	0,080
	H	-0,147	-0,311	-0,513	-0,326	-0,597
[HCO] ⁺	C	0,256	0,363	0,557	0,307	0,439
	O	0,275	0,264	0,114	0,370	0,245
	H	-0,532	-0,627	-0,670	-0,677	-0,683
[SOH] ⁺	S	0,353	0,577	0,509	0,437	0,445
	O	-0,063	-0,019	0,063	0,009	0,210
	H	-0,290	-0,557	-0,572	-0,447	-0,655
[HSO] ⁺	S	0,777	0,617	0,644	0,735	0,612
	O	0,116	0,234	0,156	0,190	0,237
	H	-0,893	-0,883	-0,800	-0,925	-0,849
[HCS] ⁺	C	-0,054	0,087	0,251	0,029	0,135
	S	0,707	0,586	0,469	0,668	0,477
	H	-0,653	-0,673	-0,720	-0,697	-0,612
[HCNH] ⁺	H	0,200	0,077	0,115	0,090	0,170
	C	0,267	0,439	0,213	0,435	0,373
	N	-0,135	-0,017	0,163	-0,037	0,155
[FCNH] ⁺	H	-0,332	-0,499	-0,491	-0,488	-0,698
	F	0,067	0,049	0,145	0,115	0,191
	C	0,465	0,561	0,244	0,399	0,298
[HFCN] ⁺	N	-0,210	-0,124	0,055	-0,033	0,210
	H	-0,323	-0,486	-0,444	-0,482	-0,699
	F	0,004	0,119	0,248	0,071	0,234
[ClCNH] ⁺	C	-0,291	-0,192	-0,153	-0,102	-0,022
	N	0,296	0,447	0,365	0,334	0,286
	H	-0,118	-0,374	-0,460	-0,302	-0,498
[ClCNH] ⁺	Cl	0,322	0,114	0,339	0,233	0,282
	C	0,213	0,584	-0,057	0,340	0,310
	N	-0,197	-0,230	0,260	-0,083	0,113
[HCICN] ⁺	H	-0,338	-0,468	-0,541	-0,491	-0,705
	Cl	0,232	0,533	0,533	0,429	0,481
	C	-0,005	-0,246	-0,127	-0,064	0,009
[BrCNH] ⁺	N	0,304	0,379	0,290	0,273	0,220
	H	-0,530	-0,667	-0,696	-0,638	-0,711
	Br	0,328	0,144	0,374	0,256	0,277
[HBrCN] ⁺	C	0,211	0,593	-0,131	0,333	0,323
	N	-0,197	-0,274	0,327	-0,095	0,108
	H	-0,343	-0,464	-0,570	-0,493	-0,707
[HNCH] ⁺	Br	0,440	0,598	0,606	0,534	0,559
	C	0,002	-0,209	-0,112	-0,060	-0,014
	N	0,274	0,352	0,265	0,249	0,197
[FNCH] ⁺	H	-0,716	-0,742	-0,759	-0,723	-0,741
	H	0,114	0,082	0,240	0,076	0,102
	C	0,267	-0,213	0,654	0,229	0,399
[FNCH] ⁺	N	0,228	0,262	-0,197	0,383	0,191
	H	-0,609	-0,671	-0,697	-0,687	-0,692
	F	0,133	0,125	0,235	0,126	0,141
[FNCH] ⁺	C	0,262	0,437	0,500	0,193	0,387
	N	0,196	0,032	-0,085	0,355	0,179

Continua

Tabela 7 (Conclusão) – Variações das cargas atômicas QTAIM, GAPT, ChelpG, NPA e Mulliken, calculadas em nível CCSD/cc-pVQZ, durante a protonação (*e*)

Sistemas	Átomo ^a	Δq QTAIM	Δq GAPT	Δq ChelpG	Δq NPA	Δq Mulliken
[CINCH] ⁺	H	-0,591	-0,652	-0,650	-0,674	-0,707
	Cl	0,271	0,165	0,389	0,194	0,242
	C	0,226	0,462	0,672	0,158	0,379
	N	0,121	0,021	-0,336	0,335	0,067
[HCINC] ⁺	H	-0,619	-0,648	-0,725	-0,687	-0,687
	Cl	0,245	0,165	0,437	0,458	0,469
	C	0,193	0,021	0,748	0,305	0,304
	N	0,108	0,462	-0,498	-0,099	-0,058
[BrNCH] ⁺	H	-0,546	-0,648	-0,687	-0,664	-0,715
	Br	0,236	0,213	0,413	0,204	0,233
	C	0,223	0,449	0,723	0,146	0,393
	N	0,170	-0,012	-0,384	0,341	0,056
[HBrNC] ⁺	H	-0,629	-0,650	-0,751	-0,691	-0,683
	Br	0,501	0,468	0,620	0,566	0,513
	C	-0,033	0,392	0,332	0,278	0,288
	N	0,051	-0,110	-0,181	-0,096	-0,054
[OCSH] ⁺	H	-0,730	-0,752	-0,772	-0,748	-0,747
	C	0,395	-0,178	0,037	-0,062	0,062
	S	0,287	0,554	0,477	0,361	0,475
	O	0,174	0,427	0,282	0,498	0,297
[HOCS] ⁺	H	-0,857	-0,800	-0,797	-0,797	-0,835
	C	-0,417	-0,076	-0,154	-0,097	0,068
	S	0,714	0,581	0,608	0,546	0,526
	O	-0,037	-0,031	0,117	-0,118	0,056
[HOCNH] ⁺	H	-0,261	-0,474	-0,570	-0,431	-0,650
	H	0,081	0,735	0,062	0,066	0,065
	O	0,003	0,023	0,150	0,084	0,151
	C	0,442	-1,084	0,157	0,389	0,321
[HCNOH] ⁺	N	-0,187	0,813	0,102	-0,046	0,174
	H	-0,339	-0,487	-0,471	-0,492	-0,710
	H	0,150	0,038	0,042	0,062	0,109
	C	0,343	0,647	0,473	0,432	0,393
[HONCH] ⁺	N	-0,113	-0,579	-0,187	-0,081	-0,062
	O	-0,083	0,466	0,238	0,052	0,231
	H	-0,296	-0,573	-0,566	-0,465	-0,672
	H	0,065	0,112	0,072	0,053	0,055
[HNCOH] ⁺	O	0,112	-0,032	0,207	0,092	0,112
	N	0,191	0,486	-0,165	0,349	0,126
	C	0,250	0,089	0,564	0,193	0,418
	H	-0,618	-0,656	-0,678	-0,686	-0,711
[HNCOH] ⁺	H	0,164	0,155	0,190	0,098	0,069
	N	-0,002	0,357	0,199	0,340	0,364
	C	0,080	-0,093	0,054	0,058	0,106
	O	0,023	0,092	0,113	-0,066	0,117
[NCCNH] ⁺	H	-0,265	-0,510	-0,555	-0,430	-0,657
	N	0,256	0,346	0,245	0,242	0,171
	C	0,090	-0,387	-0,082	-0,100	0,060
	C ^b	0,187	0,715	0,257	0,444	0,345
[CNNCH] ⁺	N ^b	-0,209	-0,220	0,042	-0,104	0,119
	H	-0,324	-0,455	-0,462	-0,482	-0,695
	C	0,191	-0,039	0,616	0,137	0,393
	N	0,132	0,732	-0,299	0,367	0,072
	N ^b	0,105	-0,489	0,169	-0,087	-0,151
	C ^b	0,169	0,430	0,218	0,262	0,319
	H	-0,598	-0,633	-0,705	-0,679	-0,633

^a O próton adicionado à molécula está indicado em negrito.

^b Átomos localizados na extremidade da protonação.

A análise das cargas também mostra que, independentemente da extremidade pela qual o monóxido de carbono é protonado, há uma migração de carga eletrônica do carbono para o hidrogênio. Nota-se, ainda, que a transferência líquida de carga eletrônica para o próton é mais expressiva na espécie $[\text{HCO}]^+$, pois, neste caso, o oxigênio também perde carga eletrônica durante a protonação. Uma situação análoga é observada durante a protonação do monóxido de enxofre, considerando que o enxofre está no papel associado ao carbono. Os diferentes formalismos indicam também que o enxofre da espécie $[\text{HCS}]^+$ doa a maior parcela de carga eletrônica recebida pelo próton neste sistema.

Por outro lado, quanto aos isômeros das nitrilas protonadas, as isonitrilas, há, em geral, uma transferência de carga eletrônica de todos os átomos destas moléculas para o próton, quer a protonação ocorra no carbono ou no halogênio. Curiosamente, a carga recebida pelo próton é aproximadamente constante em todos estes sistemas, variando entre 0,42 e 0,77 *e* quando são considerados todos os modelos de carga investigados.

Além disto, em geral, a protonação do OCS pelo enxofre resulta em uma transferência de carga eletrônica destes três átomos para o próton, enquanto que quase todos os modelos de carga indicam que o enxofre perde mais carga eletrônica quando a protonação do OCS acontece pelo oxigênio. Já durante a protonação das moléculas de HOCN, HCNO e HONC, os átomos de carbono são os que mais perdem carga eletrônica, exceto pelos resultados do modelo GAPD em dois destes casos (HOCN e HONC) e do modelo NPA para o HONC. No caso do $[\text{HNCOH}]^+$, segundo os modelos GAPD, ChelpG, NPA e Mulliken, o átomo de nitrogênio é o que mais perde carga eletrônica durante a protonação. Além disto, o outro hidrogênio doa carga eletrônica neste caso, fato que também é verificado para a protonação do HOCN, HCNO e HONC. No caso da espécie $[\text{NCCNH}]^+$, todos os modelos mostram que os átomos de carbono e nitrogênio mais próximo e mais distante do hidrogênio, respectivamente, são os que mais perdem carga eletrônica durante o processo. No caso da espécie isomérica $[\text{CNNCH}]^+$, segundo os modelos QAIM, ChelpG e Mulliken, os dois átomos de carbono são os principais responsáveis pela transferência de carga eletrônica para os outros átomos da molécula. Todos estes modelos, exceto ChelpG, também mostram que o nitrogênio mais afastado da extremidade protonada do CNNC também doa carga eletrônica neste processo.

Finalmente, apesar de os resultados de cargas atômicas serem numericamente discrepantes devido às metodologias distintas de cálculo, os formalismos QAIM, GAPD, NPA, CHELPG e Mulliken concordam que, dentre todas as espécies protonadas, as maiores doações de carga eletrônica ao próton são observadas quando este se liga ao enxofre nas

moléculas de OCS, SO e ao bromo no BrCN e BrNC. Desta forma, estas moléculas constituiriam as bases mais fortes do conjunto estudado em termos da capacidade de transferência de carga eletrônica. Por sua vez, as menores doações de carga eletrônica para o próton ocorrem quando este se liga ao flúor e ao oxigênio das espécies FCN e CO, as bases mais fracas segundo o mesmo critério de doação de carga, resultado este não suportado somente pelo modelo CHELPG.

Nota-se ainda que as cargas do próton calculadas pelos pares de formalismos QTAIM/NPA e QTAIM/GAPT apresentam correlações lineares bastante significativas ($R^2=0,964$ e $R^2=0,880$, respectivamente) (Figuras 7 e 8). Tal fato é importante uma vez que se considera que as três propostas de cálculo de cargas envolvidas (QTAIM, NPA e GAPT) pertencem a famílias totalmente distintas. Correlações um pouco menos relevantes são ainda encontradas com os pares de modelos ChelpG/QTAIM ($R^2=0,765$) e ChelpG/GAPT ($R^2=0,728$).

Figura 7 – Correlações entre os modelos QTAIM e NPA para a carga do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas em cálculos CCSD/cc-pVQZ

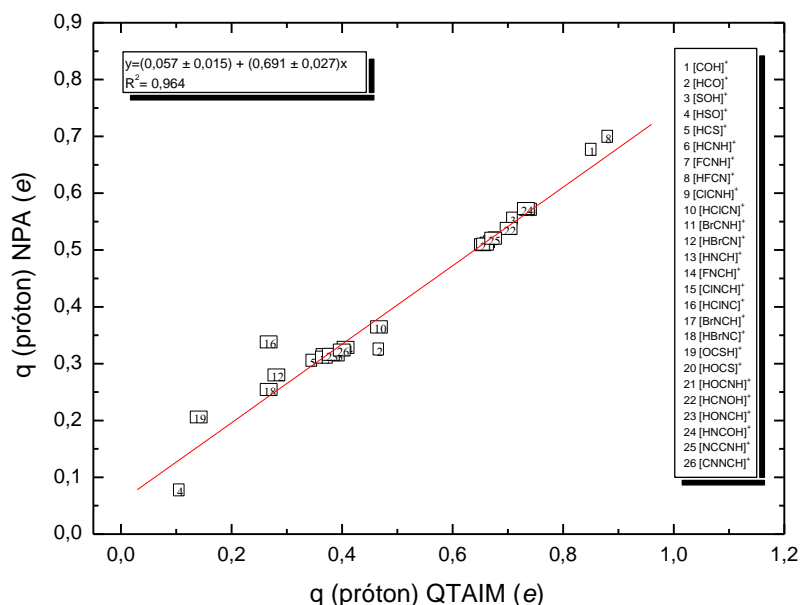
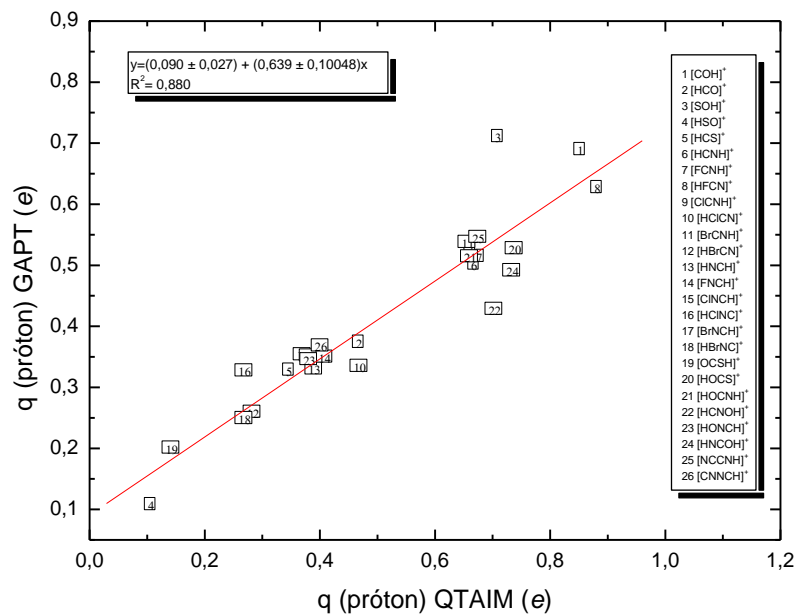


Figura 8 – Correlações entre os modelos QTAIM e GAPT para a carga do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas em cálculos CCSD/cc-pVQZ



Além disso, a raiz quadrada da intensidade de infravermelho da nova banda formada após a protonação apresenta uma correlação linear com a carga atômica do próton adicionado, obtida mediante diferentes formalismos (QTAIM, GAPT, NPA, ChelpG e Mulliken). Entretanto, os melhores ajustes lineares entre estas duas propriedades são obtidos com as cargas GAPT ($R^2 = 0,819$) e QTAIM ($R^2 = 0,715$) (Figura 9 e 10). O formalismo de carga GAPT inclui parte das contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo, que são importantes para alguns dos sistemas em análise, e, por isso, a correlação entre as quantidades mencionadas é significativa.

Figura 9 – Gráficos da raiz quadrada da intensidade de infravermelho em função das cargas do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas segundo os formalismos GAPT

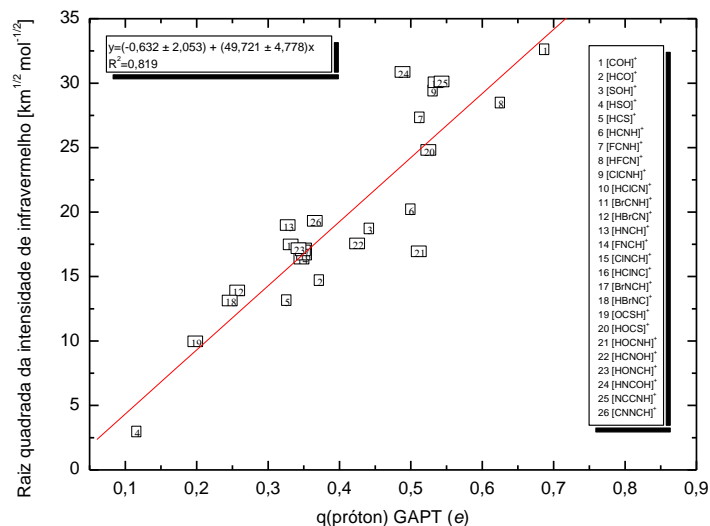
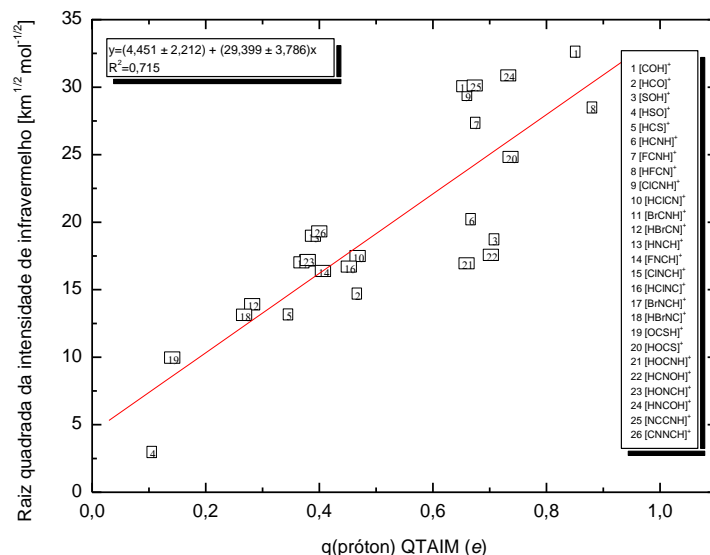


Figura 10 – Gráficos da raiz quadrada da intensidade de infravermelho em função das cargas do próton nos sistemas $[B-H]^+$ obtidas segundo os formalismos QTAIM



O gráfico evidencia que há uma correlação entre a intensidade de infravermelho e a força da base de Lewis, dada em termos da sua capacidade de transferir carga eletrônica. Assim, bases mais fortes, como $[HSO]^+$, $[OCSH]^+$ e $[HBrCN]^+$, apresentam intensidades de infravermelho menores e bases mais fracas, como, por exemplo, $[COH]^+$, $[HFCN]^+$, $[BrCNH]^+$, $[ClCNH]^+$, $[HOCS]^+$ e $[FCNH]^+$, apresentam valores maiores desta propriedade.

4.5 Termodinâmica da protonação (ΔH e ΔG) e sua correlação com as cargas atômicas QTAIM

A escala mais utilizada pelos químicos para comparar basicidade é fundamentada em dados termodinâmicos, principalmente a entalpia de protonação. Assim, a Tabela 8 mostra as variações teóricas e experimentais (Haynes, 2011) da entalpia e da energia de Gibbs das reações de protonação das bases de Lewis disponíveis. A maioria dos desvios encontrados é da ordem de 10^{-3} u. a. Os maiores erros de ΔH e de ΔG estão associados à protonação pelo nitrogênio do fluoreto de cianogênio e à protonação pelo oxigênio do ácido isociânico (10^{-2} u.a.). Desse modo, a correlação entre os dados teóricos e experimentais é bastante satisfatória.

Tabela 8 – Variações teóricas (CCSD/cc-pVQZ) e experimentais da entalpia e da energia de Gibbs (em unidades atômicas) das reações de protonação das bases de Lewis disponíveis

Reação	ΔH		ΔG	
	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a	CCSD/cc-pVQZ	Exp. ^a
CO + H ⁺ → [COH] ⁺	-0,167	-0,162	-0,157	-0,153
CO + H ⁺ → [HCO] ⁺	-0,226	-0,226	-0,214	-0,214
SO + H ⁺ → [SOH] ⁺	-0,258		-0,248	
SO + H ⁺ → [HSO] ⁺	-0,266		-0,256	
CS + H ⁺ → [HCS] ⁺	-0,304		-0,292	
HCN + H ⁺ → [HCNH] ⁺	-0,273	-0,272	-0,261	-0,260
FCN + H ⁺ → [FCNH] ⁺	-0,265	-0,241	-0,253	-0,229
FCN + H ⁺ → [HFCN] ⁺	-0,120		-0,111	
CICN + H ⁺ → [CICNH] ⁺	-0,281	-0,275	-0,269	-0,263
CICN + H ⁺ → [HCICN] ⁺	-0,172		-0,163	
BrCN + H ⁺ → [BrCNH] ⁺	-0,285	-0,286	-0,273	-0,274
BrCN + H ⁺ → [HBrCN] ⁺	-0,188		-0,179	
HNC + H ⁺ → [HNCH] ⁺	-0,296	-0,294	-0,280	-0,282
FNC + H ⁺ → [FNCH] ⁺	-0,278		-0,265	
BrNC + H ⁺ → [BrNCH] ⁺	-0,304		-0,292	
BrNC + H ⁺ → [HBrNC] ⁺	-0,197		-0,188	
CINC + H ⁺ → [CINCH] ⁺	-0,297		-0,284	
CINC + H ⁺ → [HCINC] ⁺	-0,184		-0,175	
OCS + H ⁺ → [OCSH] ⁺	-0,243	-0,239	-0,234	-0,230
OCS + H ⁺ → [HOCS] ⁺	-0,233		-0,223	
HOCN + H ⁺ → [HOCNH] ⁺	-0,292		-0,280	
HCNO + H ⁺ → [HCNOH] ⁺	-0,287	-0,289	-0,276	-0,276
HONC + H ⁺ → [HONCH] ⁺	-0,304		-0,291	
HNCO + H ⁺ → [HNCOH] ⁺	-0,254	-0,287	-0,243	-0,274
NCCN + H ⁺ → [NCCNH] ⁺	-0,250		-0,239	
CNNC + H ⁺ → [CNNCH] ⁺	-0,275		-0,263	

^a (HAYNES, 2011).

Todas as reações estudadas são exergônicas ($\Delta G < 0$), indicando que são espontâneas ($K_{eq} > 1$), e exotérmicas ($\Delta H < 0$), visto que os produtos são mais estáveis que os reagentes. As reações que liberam mais energia e são mais espontâneas ocorrem quando o próton se liga ao carbono das moléculas de CS, BrNC e ao HONC ($\Delta H = -0,304$ u.a. e $\Delta G = -0,292$ u.a.).

A análise da Tabela 7 mostra que, a protonação pelo nitrogênio ou pelo carbono de nitrilas e isonitrilas gerando espécies do tipo $[XCNH]^+$ ou $[XNCH]^+$ (F, Cl ou Br), a transferência de carga eletrônica para o próton aumenta com a diminuição da eletronegatividade do halogênio. Dentre todos os sistemas analisados, a melhor base de Lewis em termos de transferência de carga é a espécie $[HSO]^+$ ($q(\text{próton}) = 0,107 e$), que, porém, não é a mais forte termodinamicamente. Assim, observa-se que, de fato, não parece haver uma relação simples entre capacidade de transferência eletrônica da base e entalpia de protonação.

As Figuras 11 e 12 ilustram as relações existentes entre a carga do próton e as variações de entalpia e de energia de Gibbs para os sistemas moleculares estudados. É possível observar que há correlações lineares entre estas quantidades dependendo da extremidade na qual o próton se liga, ou seja, há uma separação em subconjuntos de sistemas com coeficientes lineares e angulares próprios. Há três grandes grupos facilmente discerníveis: (1) formado por casos onde é observada a protonação pelo nitrogênio, oxigênio e flúor; (2) constituído por sistemas onde ocorre protonação pelo carbono; e (3) incluindo espécies protonadas pelo enxofre, cloro e bromo.

Figura 11– Variações de energia de Gibbs das reações de protonação contra a carga atômica QTAIM do próton adicionado, segundo cálculos CCSD/cc-pVQZ

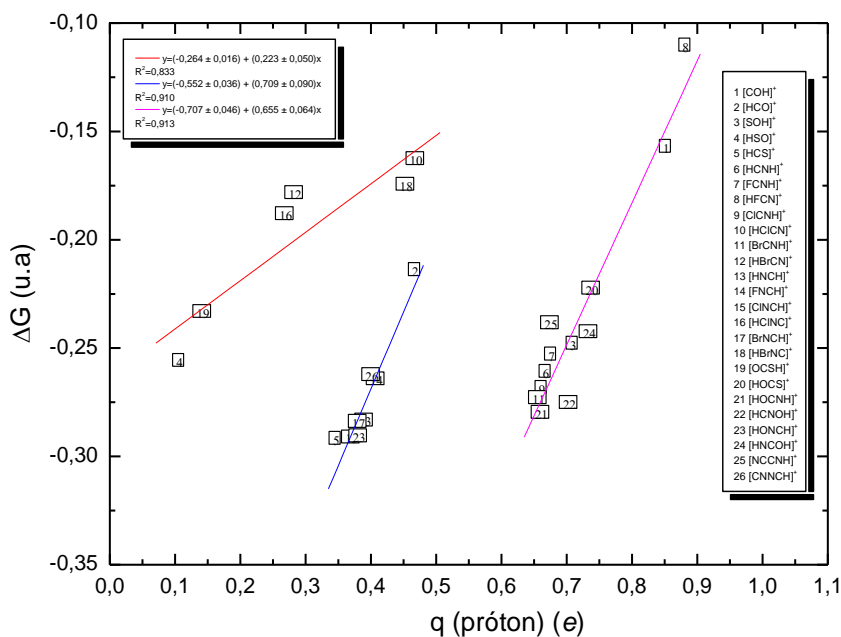
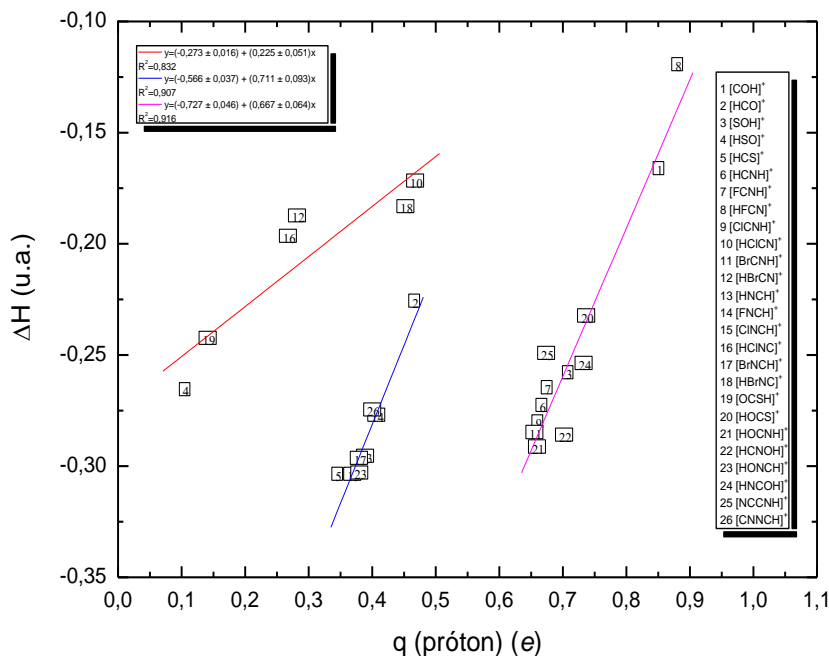


Figura 12 – Variações de entalpia das reações de protonação contra a carga atômica QTAIM do próton adicionado, segundo cálculos CCSD/cc-pVQZ



4.6 Partição da energia eletrônica segundo a aproximação Interação Quântica de Átomos (IQA)

Para tentar entender melhor a energética de protonação e sua relação com as cargas foi realizada uma investigação com o formalismo de Átomos Quânticos Interagentes (IQA). Como esta análise não pode ser conduzida a partir dos cálculos CCSD/cc-pVQZ, por conta da grande demanda por recursos computacionais associada, o tratamento irá abordar os resultados de cálculos B3LYP/cc-pVQZ. A Figura 13 ilustra que há uma satisfatória correlação entre as variações de energia eletrônica de protonação de ambos os tratamentos de estrutura eletrônica, o que justifica a abordagem realizada neste tópico. A Tabela 9 mostra as contribuições IQA para a variação de energia eletrônica (ΔE_{elet}) das reações de protonação das bases de Lewis. Primeiramente, nota-se que os valores de ΔE_{elet} obtidos da análise IQA ($\Delta E_{IQA} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$) concordam bem com aqueles encontrados diretamente em nível de cálculo B3LYP/cc-pVQZ.

Figura 13 – Correlação entre energias eletrônicas de protonação calculadas em nível CCSD/cc-pVQZ e B3LYP/cc-pVQZ

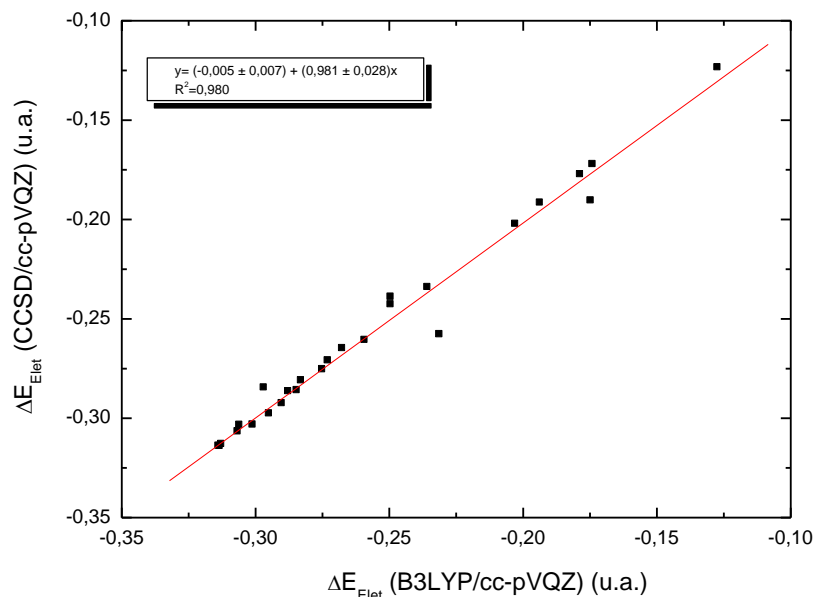


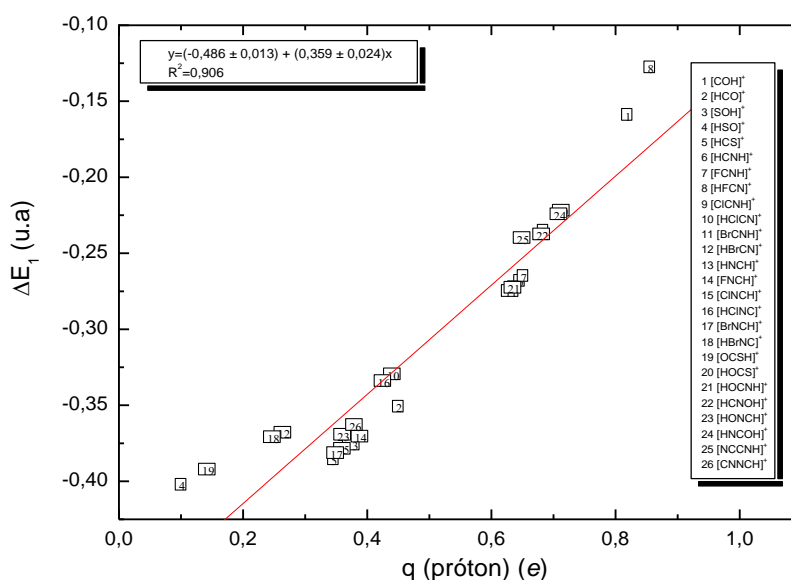
Tabela 9 – Carga QTAIM do próton e partição IQA da energia eletrônica (ΔE_{elet}) das reações de protonação segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ (em unidades atômicas)

Reação	q (próton) (<i>e</i>)	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_{IQA}^a	ΔE_{elet}
CO + H ⁺ → [COH] ⁺	0,821	-0,160	0,176	-0,196	-0,179	-0,173
CO + H ⁺ → [HCO] ⁺	0,452	-0,352	0,230	-0,109	-0,230	-0,234
SO + H ⁺ → [SOH] ⁺	0,685	-0,236	0,165	-0,204	-0,275	-0,265
SO + H ⁺ → [HSO] ⁺	0,102	-0,403	0,321	-0,193	-0,275	-0,271
CS + H ⁺ → [HCS] ⁺	0,347	-0,386	0,223	-0,156	-0,309	-0,313
HCN + H ⁺ → [HCNH] ⁺	0,647	-0,269	0,166	-0,184	-0,287	-0,281
FCN + H ⁺ → [FCNH] ⁺	0,653	-0,266	0,173	-0,187	-0,281	-0,276
FCN + H ⁺ → [HFCN] ⁺	0,857	-0,128	0,201	-0,188	-0,116	-0,124
CICN + H ⁺ → [CICNH] ⁺	0,637	-0,273	0,181	-0,201	-0,293	-0,293
CICN + H ⁺ → [HCICN] ⁺	0,442	-0,330	0,255	-0,096	-0,171	-0,178
BrCN + H ⁺ → [BrCNH] ⁺	0,632	-0,275	0,186	-0,205	-0,295	-0,298
BrCN + H ⁺ → [HBrCN] ⁺	0,266	-0,369	0,312	-0,127	-0,184	-0,192
HNC + H ⁺ → [HNCH] ⁺	0,376	-0,376	0,218	-0,144	-0,302	-0,304
FNC + H ⁺ → [FNCH] ⁺	0,390	-0,371	0,224	-0,141	-0,288	-0,287
CINC + H ⁺ → [CINCH] ⁺	0,362	-0,379	0,230	-0,153	-0,302	-0,314
CINC + H ⁺ → [HCINC] ⁺	0,427	-0,335	0,251	-0,104	-0,188	-0,203
BrNC + H ⁺ → [BrNCH] ⁺	0,351	-0,382	0,227	-0,158	-0,313	-0,307
BrNC + H ⁺ → [HBrNC] ⁺	0,249	-0,372	0,312	-0,135	-0,194	-0,191
OCS + H ⁺ → [OCSH] ⁺	0,144	-0,393	0,331	-0,188	-0,249	-0,243
OCS + H ⁺ → [HOCS] ⁺	0,714	-0,223	0,210	-0,225	-0,238	-0,239
HOCN + H ⁺ → [HOCNH] ⁺	0,636	-0,273	0,171	-0,203	-0,306	-0,304
HCNO + H ⁺ → [HCNOH] ⁺	0,682	-0,238	0,153	-0,227	-0,312	-0,285
HONC + H ⁺ → [HONCH] ⁺	0,362	-0,370	0,221	-0,154	-0,302	-0,314
HNCO + H ⁺ → [HNCOH] ⁺	0,711	-0,225	0,183	-0,228	-0,269	-0,258
NCCN + H ⁺ → [NCCNH] ⁺	0,651	-0,241	0,192	-0,185	-0,233	-0,261
CNNC + H ⁺ → [CNNCH] ⁺	0,381	-0,364	0,239	-0,146	-0,271	-0,286

^a ΔE_{IQA} é a soma das energias de estabilização do próton (ΔE_1), de desestabilização da base (ΔE_2) e de interação entre os fragmentos (ΔE_3).

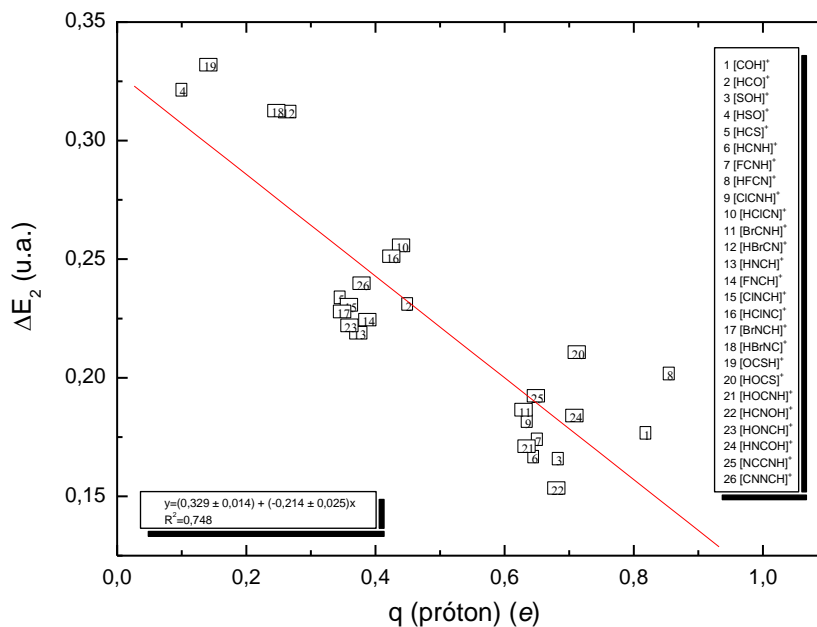
Como se poderia esperar, a primeira contribuição para a partição IQA, a energia de estabilização do próton por conta da carga eletrônica recebida da base (ΔE_1), é diretamente proporcional a sua carga eletrônica ($R^2=0,906$) (Figura 14). Isto significa que o próton se estabiliza mais quanto mais carga eletrônica ele recebe da base de Lewis. Assim, este termo é bastante expressivo, por exemplo, quando o próton se liga ao enxofre, gerando espécies como $[\text{HSO}]^+$ e $[\text{OCSH}]^+$. Por outro lado, as menores estabilizações do próton ocorrem no $[\text{COH}]^+$ e $[\text{HFCN}]^+$.

Figura 14 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia estabilização do próton (ΔE_1), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ



Por sua vez, a segunda contribuição para a energia IQA, dada pela energia de desestabilização da base causada pela doação de carga eletrônica ao próton (ΔE_2), apresenta uma relação linear inversa com a carga QTAIM do próton no sistema $[\text{B-H}]^+$. Desta maneira, observa-se que a base de Lewis tende a se desestabilizar mais quanto maior é a carga eletrônica perdida por ela, conforme se observa na Figura 15. Então, as maiores desestabilizações da base são observadas quando o próton se liga a átomos como enxofre e bromo.

Figura 15 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia de desestabilização da base (ΔE_2), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ



Já a energia de estabilização que está associada com a interação dos fragmentos B e H, com as respectivas nuvens eletrônicas que teriam na espécie $[BH]^+$ (ΔE_3), varia de -0,228 a -0,096 u.a. e depende fortemente da extremidade na qual o próton se liga. Das três contribuições para ΔE_{IQA} discutidas aqui, esta é a que apresenta a mais clara separação em grupos quando plotada em relação à carga do próton, conforme se observa na Figura 16. Nota-se também que o padrão de dispersão de pontos notado com ΔE_3 é similar aquele encontrado com a energia eletrônica total obtida pela partição IQA, como visto na Figura 17. Isto se deve, em grande parte, por certo cancelamento que ocorre naturalmente entre ΔE_1 e ΔE_2 .

Figura 16 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado e a energia de interação entre os fragmentos (ΔE_3), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ

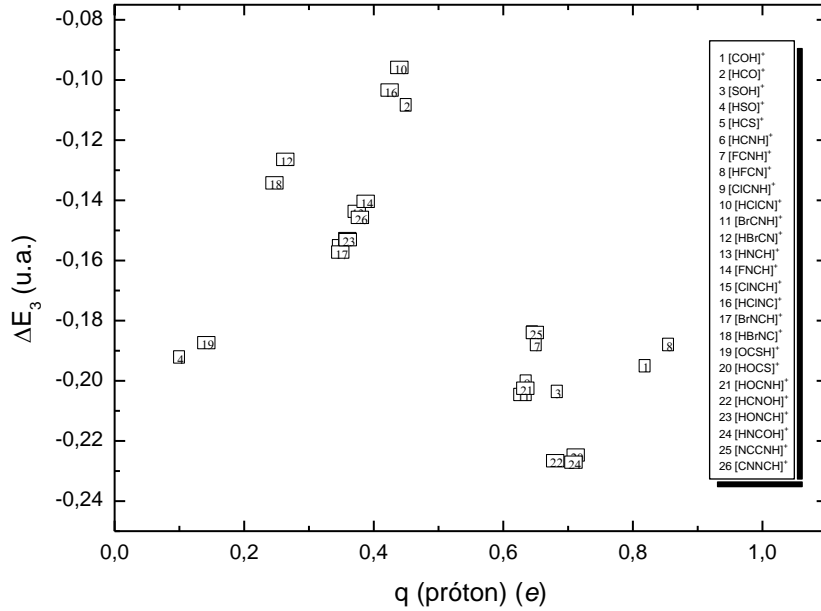
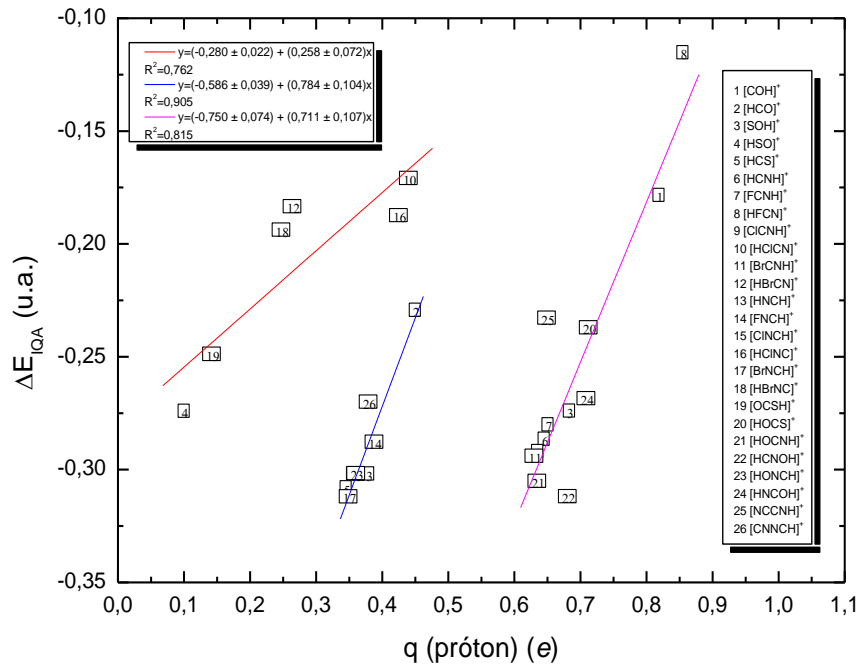


Figura 17 – Correlação entre a carga QTAIM do próton adicionado a energia eletrônica total obtida pela partição IQA (ΔE_{IQA}), segundo cálculos B3LYP/cc-pVQZ



Desta forma, as separações em grupos observadas quando as entalpias de protonação foram analisadas em termos das cargas QTAIM do próton adicionado são causadas principalmente pelo termo de interação entre os fragmentos (ΔE_3), que é bastante característico do tipo de sistema e da extremidade na qual o próton se liga.

5 CONCLUSÕES

O nível de teoria CCSD/cc-pVQZ empregado para a predição das propriedades moleculares e espectroscópicas das bases de Lewis e de suas espécies protonadas apresentou resultados consistentes com os dados experimentais disponíveis. Além disso, as intensidades fundamentais de infravermelho calculadas pelo modelo Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo concordaram satisfatoriamente com aquelas obtidas diretamente em nível CCSD/cc-pVQZ.

As variações nas intensidades de infravermelho dependem da extremidade da molécula na qual o próton se liga e o seu fortalecimento ou enfraquecimento é proveniente da alteração da carga de cada átomo durante a protonação, em conjunto com mudanças coordenadas nos fluxos de carga e de dipolo atômico. Para os sistemas nos quais o próton se liga aos átomos mais eletronegativos e menos polarizáveis (O, N e F), a contribuição mais significativa para o p_{zz} do próton e, conseqüentemente, para a intensidade de infravermelho da nova banda formada (B-H) é aquela advinda de carga. Contudo, as contribuições de fluxo de carga ou fluxo de dipolo tornam-se relevantes na descrição destas propriedades nos demais casos estudados.

Segundo a maioria dos formalismos de carga utilizados (QTAIM, GAP, NPA, CHELPG e Mulliken), as doações mais significativas de carga eletrônica ao próton foram observadas para as espécies $[\text{OCSH}]^+$, $[\text{HSO}]^+$, $[\text{HBrCN}]^+$ e $[\text{HBrNC}]^+$. Por sua vez, as menores doações de carga eletrônica ocorrem quando o próton se liga ao flúor e ao oxigênio das espécies FCN e CO. Além disso, a intensidade de infravermelho da nova banda formada após a protonação apresentou uma correlação linear com a força da base de Lewis, dada em termos da sua capacidade de transferir carga eletrônica. Porém, a escala termodinâmica de força de uma base, dada por valores de entalpias de protonação, não apresentou uma relação simples com a escala baseada na capacidade de transferência de carga eletrônica, sendo observada uma separação em três grandes grupos.

No que concerne à partição da energia eletrônica de protonação obtida por meio da aproximação de Átomos Quânticos Interagentes (IQA), verificou-se que a energia de estabilização do próton é proporcional à sua carga eletrônica e que a base de Lewis se desestabiliza mais quanto menor é a carga do próton. Já a fração da estabilização associada à interação entre os fragmentos do sistema protonado (B e H) depende da extremidade na qual o próton se liga. Assim, a separação em grupos previamente observada durante a comparação

das escalas de força das bases fundamentadas na termodinâmica e na capacidade de transferência de carga eletrônica se deve, em grande parte, a esta última contribuição.

6 REFERÊNCIAS

- AGÚNDEZ, M.; CERNICHARO, J.; DECIN, L.; ENCRENAZ, P.; TEYSSIER, D. Confirmation of circumstellar phosphine. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 790, p. 27-31, 2014.
- AIMAll. Versions 12.11.09 e 13.11.04. Desenvolvedor Todd A. Keith. Overland Park KS, 2012, 2013. TK. Gristmill Software. Disponível em: <aim.tkgristmill.com>. Acesso em: 13 ago. 2015.
- BADER, R. F. W. Atoms in molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p. 9-15, 1985.
- BADER, R. F. W. **Atoms in molecules: a quantum theory**. Oxford: Clarendon Press, 1990. 29 p.
- BADER, R. F. W.; LAROCHE, A.; GATTI, C.; CARROLL, M. T.; MacDOUGALL, P. J. Properties of atoms in molecules: dipole moments and transferability of properties. **Journal of Chemical Physics**, v. 87, p. 1142-1152, 1987.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- BISHOP, D. M.; CHEUNG, L. M. Vibrational contributions to molecular dipole polarizabilities. **Journal Physical Chemistry**, v. 11, p. 119-133, 1982.
- BLANCO, M. A.; PENDÁS, A. M.; FRANCISCO, E. Interacting quantum atoms: a correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, p. 1096-1109, 2005.
- BRENEMAN, C. M.; WIBERG, K. B. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials – The need for high sampling density in formamide conformational-analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, p. 361-373, 1990.
- BRÜNKEN, S.; GOTTLIEB, C. A.; McCARTHY, M. C.; THADEUS, P. Laboratory detection of HOCN and tentative identification in Sgr B2. **The Astrophysical Journal**, v. 697, p. 880-885, 2009.
- CÉSAR, P. H. **Interpretação das intensidades do espectro de infravermelho das moléculas AB₃ (A=N, O; B=H, F) utilizando modelo QTAIM/CCFDF**. 2007. 78f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- CIOŚLOWSKI, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 2923-2931, 1989.

- CIZEK, J. Use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. **Advances in Chemical Physics**, v. 14, p. 35-89, 1969.
- COLLINS, J. B.; STRETWIESER, J. R. Integrated special electron populations in molecules: application to simple molecules. **Journal of Computational Chemistry**, v. 1, p. 81-87, 1980.
- DA SILVA, J. V.; OLIVEIRA, A. E.; HASE, Y.; BRUNS, R. E. Quantum Theory Atoms in molecules Charge – Charge Flux – Dipole Flux models for the infrared intensities of benzene and hexafluorobenzene. **Journal Physical Chemistry A**, v. 113, p. 7972-7978, 2009.
- DAMINELLI, A.; MOLINA, E. C.; PICAZZIO, E.; NETO, G. B. L.; RETEM, J. G. **O céu que nos envolve: introdução à astronomia para educadores e iniciantes**. São Paulo: Odysseus, 2011, p. 215-217.
- DE OLIVEIRA, A. E.; GUADAGNINE, P. H.; HAIDUKE, R. L. A.; BRUNS, R. E. A simple potential model criterion for the quality of atomic charges. **The Journal Physical Chemistry A**, v.103, p. 4918-4924, 1999.
- DUNNING JÚNIOR, T. H. Gaussian basis set for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 1007-1023, 1989.
- FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; MONTGOMERY, JR., J. A.; VREVEN, T.; KUDIN, K. N.; BURANT, J. C.; MILLAM, J. M.; IYENGAR, 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.; KNOX, J. E.; HRATCHIAN, H. P.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, 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.; CIOSLOWSKI, J.; STEFANOV, B. B.; LIU, G.; LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R. L.; FOX, D. J.; KEITH, T.; AL-LAHAM, M. A.; PENG, C. Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P. M. W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M. W.; GONZALEZ, C.; AND POPLE, J. A. **Gaussian 03**. Wallingford CT: Gaussian, 2004. Programa de computador.
- GAO, J.; BERDEN, G.; OOMENS, J. Laboratory infrared spectroscopy of gaseous negatively charged polyaromatic hydrocarbons. **The Astrophysical Journal**, v. 787, p. 170-181, 2014.
- GOMES, T. C. F.; DA SILVA, J. V.; VIDAL, L. N.; VAZQUEZ, P. A. M.; BRUNS, R. E. ChelpG and QTAIM atomic charge and dipole models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. **Theoretical Chemistry Account**, v. 121, p. 173-179, 2008.
- GRANINGER, D. M.; HERBST, E.; ÖBERG, K. I; VASYUNIN, A. I. The HNC/HCN in star-forming regions. **The Astrophysical Journal**, v. 787, p. 74-85, 2014.

GUADAGNINI, P. H.; BRUNS, R. E.; De SOUZA, A. A. Cargas atômicas em moléculas. **Química Nova**, v. 19, n. 2, p. 147-155, 1996.

GUILLEMIN, J. C.; BOUYAHYI, M.; RIAGUE, E. R. Prebiotic, planetary and interstellar chemistry starting from compounds detected in the interstellar medium. **Advances in Space Research**, v. 33, p. 81-87, 2004.

HAI DUKE, R. L. A.; BRUNS, R. E. An atomic charge-charge flux-dipole flux atom-in-molecule decomposition for molecular dipole-moment derivatives and infrared fundamental intensities. **Journal of Chemical Physics A**, v. 109, p. 2680-2688, 2005.

HAI DUKE, R. L. A.; OLIVEIRA, A. E.; BRUNS, R. E. Atomic mean dipole moment derivative and anisotropic contributions to molecular infrared intensity sums. **Journal of Chemical Physics A**, v. 108, p. 6788-6796, 2004.

HAYNES, W. E. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2011.

HE, G.; MACDONALD, R. G. Experimental determination of the ν_1 fundamental vibrational transition moment for HNC. **Chemical Physics Letters**, v. 301, p. 175-182, 1999.

HERBEST, E.; VAN DISHOECK, E. F. Complex organic interstellar molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 47, p. 427-480, 2009.

HOHENBERG, O.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. 864-871, 1964.

JACOK, M. E. Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules. **The Journal Physical Chemistry**, v. 32, p.1-461, 2003.

KANAMORI, H.; BUTLER, J. E.; KAWAGUSHI, K.; YAMADA, C.; HIROTA, E. Infrared diode laser kinetic spectroscopy of transient molecules produced by excimer laser photolysis: application to the SO radical. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 113, p. 262-268, 1985.

KOLOS, R.; GRABOWSKI, Z. R. The chemistry and prospects for interstellar detection of some dicyanoacetylenes and other cyanoacetylene-related species. **Astrophysics and Spaces Science**, v. 271, p. 65-72, 2000.

KOSOV, D. S.; POPELIER, P. L. A. Atomic partitioning of molecular electrostatic potentials. **Journal of Chemical Physics A**, v. 104, p. 7339-7345, 2000.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133-1138, 1965.

KUAN, Y. J.; CHARNLEY, S. B.; HUANG, H.; KISIEL, Z.; EHRENFREUND, P.; TSENG, W.; YAN, C. Searches for interstellar molecules of potential prebiotic importance. **Advances Space Research**, v. 33, p. 31-39, 2004.

- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000, p. 585-607.
- LÖWDIN, P. O. Quantum theory of many-particle systems: 1 – physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbital, and convergence problems in the method of configurational interaction. **Physical Review**, v. 97, p. 1474-1489, 1955.
- MATTA, C. F.; BOYD, R. J. **The quantum theory of atoms in molecules from solid state to DNA and drug design**. Weinheim: Wiley-Vch, 2007, p. 1-21.
- MILLIGAN, D. E.; JACOX, M. E. Spectroscopic study of the vacuum-ultraviolet Photolysis of matrix-isolated HCN and halogen cyanides. Infrared spectra of the species CN e XNC. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, p. 278-285, 1967.
- MLADENOVIC, M.; ELHIYANI, M.; LEWERENZ, M. Quasilinearity in tetratomic molecules: an ab initio study of the CHNO family. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 0-13, 2009.
- MOMANNY, F. A. Determination of partial atomic charges from ab initio molecular electrostatic potentials – application to formamide, methanol, and formic-acid. **Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 592-601, 1978.
- MORGON, N. H; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. 73-97 p.
- MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, and significance of LCAO-MO population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 1833-1840, 1955.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Chemistry webbook**. U. S. Secretary of Commerce: the standard reference data act. 1968. Disponível em: <<http://www.nist.gov/index.html>>. Acesso em: 25 set. 2015.
- NEZU, M.; AMANO, T.; KAWAGUCHI, K. Transition dipole moments for the vibrational fundamentals of HNC determined from the Herman-Wallis effect. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 192, p. 41-46, 1998.
- OKABAYASHI, T.; TANIMOTO, M. Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of HNC and DNC in the vibrationally excited. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 3268-3271, 1993.
- OVEREND, J. **In infrared spectroscopy and molecular structure**. New York: Elsevier, 1963, 650 p.
- PENDÁS, A. M., BLANCO, M. A., FRANCISCO, E. The nature of the hydrogen bond: a synthesis from the interacting quantum atoms picture. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, p. 112-184, 2006.

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.

RAM, R. S.; BERNATH, P. F.; DAVIS, S. P. Fourier transform infrared emission spectroscopy of CS. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 173, p. 146-157, 1995.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, p. 735-746, 1985.

REED, A. E.; CURTIS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Review**, v. 88, p. 899-926, 1988.

RICHTER, W. E. **Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF ao estudo das estruturas eletrônicas do BF₃ e BCl₃**. 2013. 83f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

RODRIGUES, E. F. F.; DE SÁ, E. L.; HAIDUKE, R. L. A. Electrostatic properties of small molecules by means of atomic multipoles from the quantum theory of atoms in molecules. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, p. 2417-2427, 2008.

SILVA, A. F.; RICHTER, W. E.; MENESES, H. G. C.; FARIA, S. H. D. M.; BRUNS, R. E. How accessible is atomic charge information from infrared intensities? A QTAIM/CCFDF interpretation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, p. 8238-8249, 2012.

SILVA FILHO, A. F. **Aplicação do modelo QTAIM/CCFDF para o estudo de estruturas eletrônicas dos clorofluorometanos**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SOARES, L. U. **Cálculos teóricos das reações de abstração de H do etanol através de métodos de estrutura eletrônica com bases cc e modelos de extrapolação**. 2012. 105f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

STEPHENS, J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 11623-11627, 1994.

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

VICHIETTI, R. M.; HAIDUKE, R. L. A. The infrared fundamental intensities of some cyanopolyynes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 90, p. 1-11, 2012.

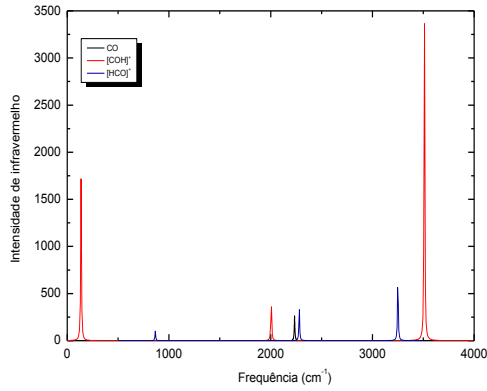
VICHIETTI, R. M.; HAIDUKE, R. L. A. A theoretical systematic study of a series of isocyanopolyynes. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 114, p. 197-204, 2013.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 1200-1211, 1980.

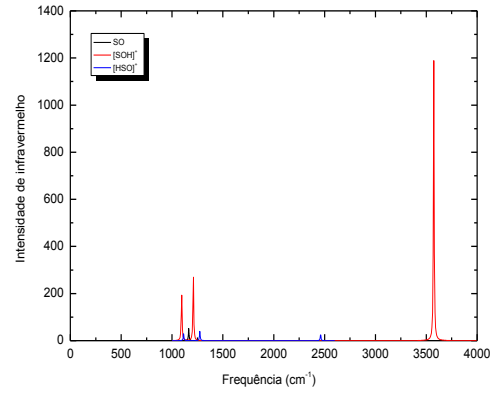
WOON, D. E. **The astrochemistry**. 2014. Disponível em: <<http://www.astrochymist.org>>. Acesso em: 29 set. 2015.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS BASES DE LEWIS NEUTRAS E PROTONADAS¹

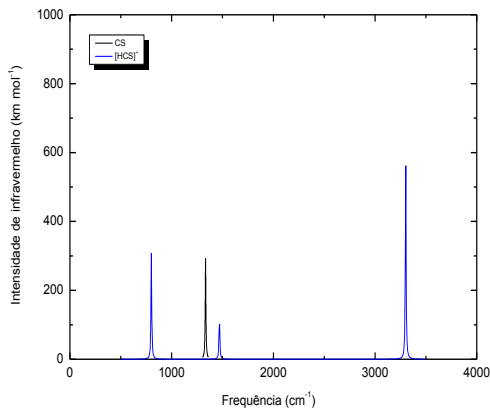
Protonação do CO



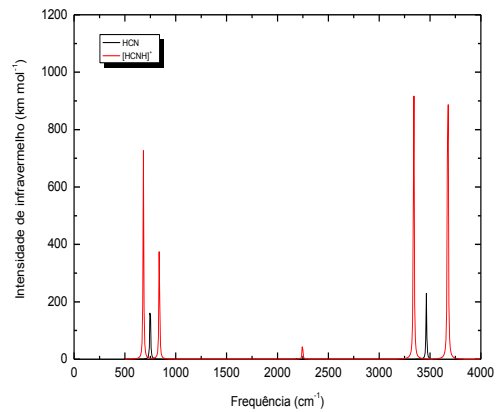
Protonação do SO



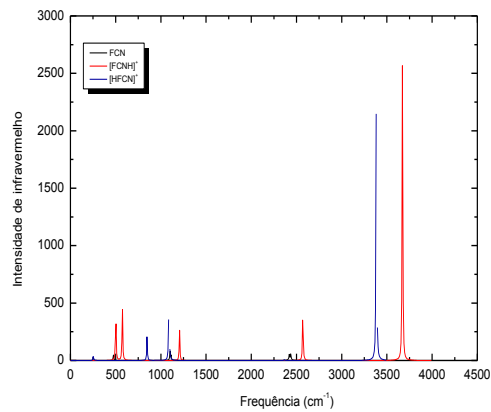
Protonação do CS



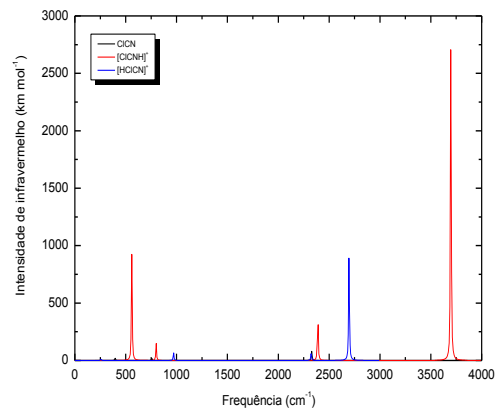
Protonação do HCN



Protonação do FCN

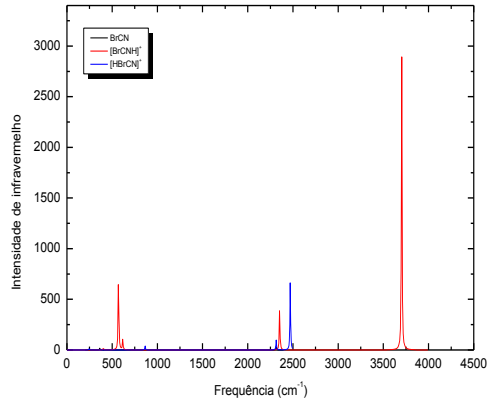


Protonação do ClCN

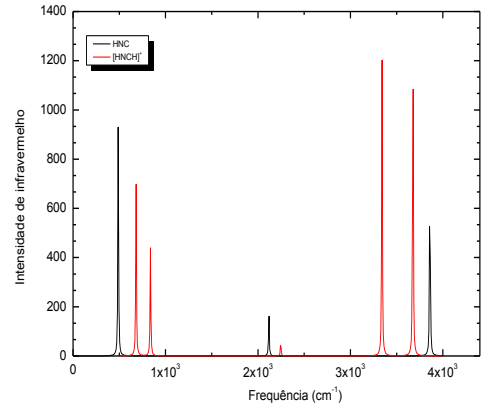


¹ As intensidades de infravermelho estão expressas em unidades arbitrárias.

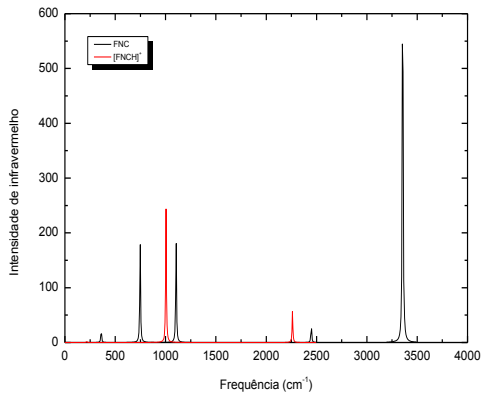
Protonação do BrCN



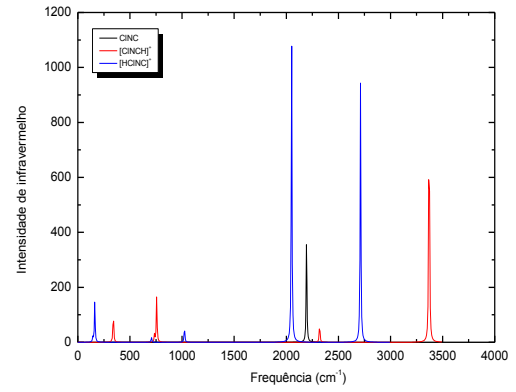
Protonação do HNC



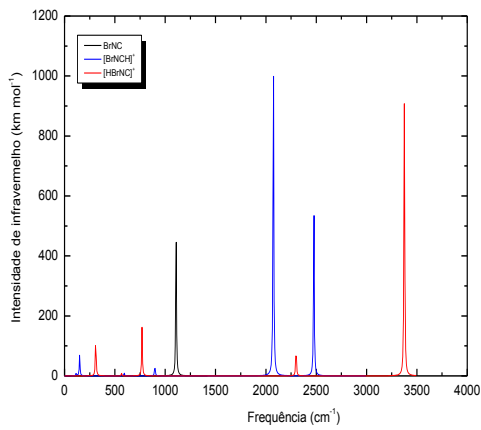
Protonação do FNC



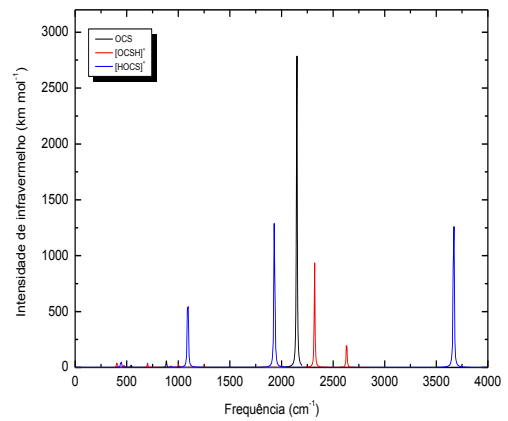
Protonação do CINC



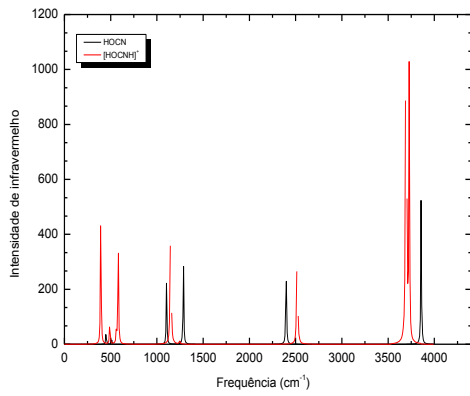
Protonação do BrNC



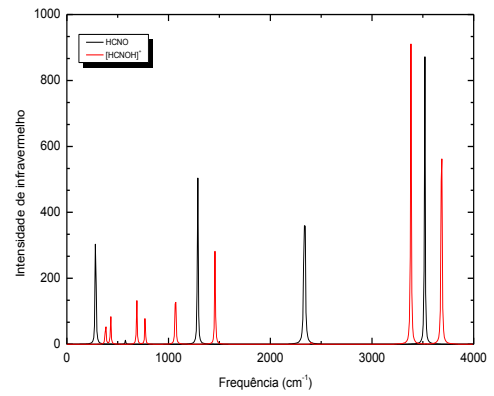
Protonação do OCS



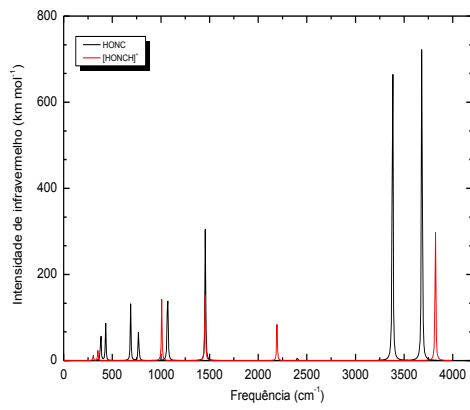
Protonação do HOCN



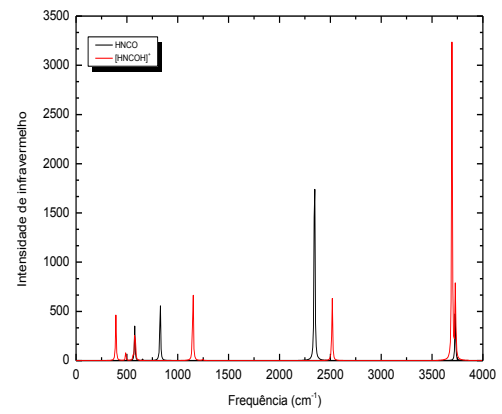
Protonação do HCNO



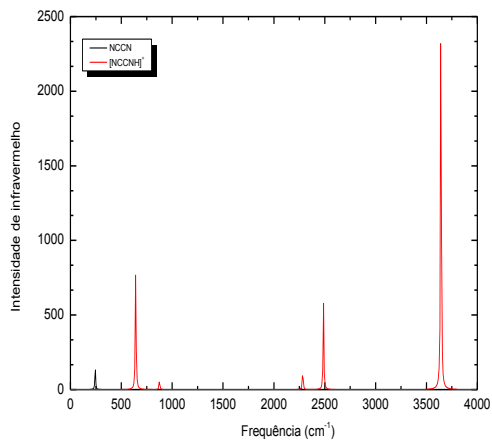
Protonação do HONC



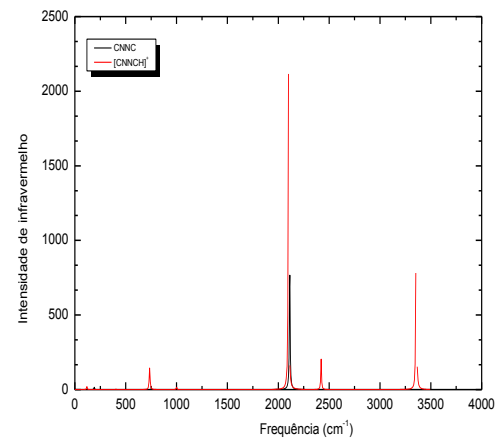
Protonação do HNCO



Protonação do NCCN



Protonação do CNNC



APÊNDICE B – Ângulos de ligação dos sistemas não lineares estudados

Sist. mol.	Atribuição	Ângulo (°)
[SOH] ⁺	SOH	114,8
[HSO] ⁺	HSO	103,9
[HFCN] ⁺	HFC	114,7
	FCN	180,0
[HCICN] ⁺	HCIC	97,8
	CICN	180,0
[HBrCN] ⁺	HBrC	95,2
	BrCN	180,0
[HCINC] ⁺	HCIN	98,2
	CINC	156,1
[HBrNC] ⁺	HBrN	95,8
	BrNC	180,0
[OCSH] ⁺	CSH	90,4
	OCS	180,0
[HOCS] ⁺	HOC	117,5
	OCS	180,0
[HCNOH] ⁺	NOH	107,7
	HCN	180,0
HOCN	HOC	109,7
	OCN	180,0
[HOCNH] ⁺	HOC	115,5
	CNH	179,5
HONC	HON	105,1
	ONC	186,7
[HONCH] ⁺	HON	107,8
	ONC	172,1
	NCH	180,0
HNCO	HNC	122,9
	NCO	172,9
[HNCOH] ⁺	HNC	180,0
	NCO	174,9
	COH	115,4

APÊNDICE C – TENSORES POLARES ATÔMICOS DOS SISTEMAS ESTUDADOS

Tabela C1 – Elementos dos tensores polares obtidos diretamente da função de onda em nível CCSD/cc-pVQZ (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
CO	C	-0,015	0,000	0,000	0,000	-0,015	0,000	0,000	0,000	0,729
	O	0,015	0,000	0,000	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	-0,729
[COH] ⁺	C	0,371	0,000	0,000	0,000	0,371	0,000	0,000	0,000	1,674
	O	0,067	0,000	0,000	0,000	0,067	0,000	0,000	0,000	-1,616
	H	0,562	0,000	0,000	0,000	0,562	0,000	0,000	0,000	0,941
[HCO] ⁺	H	0,263	0,000	0,000	0,000	0,263	0,000	0,000	0,000	0,593
	C	0,706	0,000	0,000	0,000	0,706	0,000	0,000	0,000	0,380
	O	0,031	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,027
SO	S	0,210	0,000	0,000	0,000	0,210	0,000	0,000	0,000	0,403
	O	-0,210	0,000	0,000	0,000	-0,210	0,000	0,000	0,000	-0,403
[SOH] ⁺	S	0,665	0,000	0,041	0,000	0,716	0,000	0,026	0,000	1,183
	O	-0,098	0,000	-0,134	0,000	-0,135	0,000	-0,244	0,000	-0,659
	H	0,432	0,000	0,093	0,000	0,419	0,000	0,218	0,000	0,476
[HSO] ⁺	H	0,110	0,000	-0,073	0,000	0,213	0,000	-0,004	0,000	0,117
	S	1,029	0,000	-0,114	0,000	0,834	0,000	0,095	0,000	0,824
	O	-0,138	0,000	0,187	0,000	-0,047	0,000	-0,090	0,000	0,059
CS	C	-0,260	0,000	0,000	0,000	-0,260	0,000	0,000	0,000	0,870
	S	0,260	0,000	0,000	0,000	0,260	0,000	0,000	0,000	-0,870
[HCS] ⁺	H	0,250	0,000	0,000	0,000	0,250	0,000	0,000	0,000	0,481
	C	0,132	0,000	0,000	0,000	0,132	0,000	0,000	0,000	0,347
	S	0,618	0,000	0,000	0,000	0,618	0,000	0,000	0,000	0,172
HCN	H	0,254	0,000	0,000	0,000	0,254	0,000	0,000	0,000	0,249
	C	0,061	0,000	0,000	0,000	0,061	0,000	0,000	0,000	-0,297
	N	-0,315	0,000	0,000	0,000	-0,315	0,000	0,000	0,000	0,047
[HCNH] ⁺	H	0,233	0,000	0,000	0,000	0,233	0,000	0,000	0,000	0,521
	C	0,411	0,000	0,000	0,000	0,411	0,000	0,000	0,000	0,323
	N	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,578
	H	0,384	0,000	0,000	0,000	0,384	0,000	0,000	0,000	0,734
FCN	F	0,067	0,000	0,000	0,000	0,067	0,000	0,000	0,000	-1,025
	C	0,256	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000	0,000	0,000	1,115
	N	-0,322	0,000	0,000	0,000	-0,322	0,000	0,000	0,000	-0,090
[FCNH] ⁺	F	0,057	0,000	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	0,000	-0,860
	C	0,666	0,000	0,000	0,000	0,666	0,000	0,000	0,000	1,978
	N	-0,105	0,000	0,000	0,000	-0,105	0,000	0,000	0,000	-0,895
	H	0,382	0,000	0,000	0,000	0,382	0,000	0,000	0,000	0,778
[HFCN] ⁺	H	0,685	0,000	-0,189	0,000	0,529	0,000	-0,342	0,000	0,665
	F	0,171	0,000	0,259	0,000	0,247	0,000	0,353	0,000	-0,953
	C	0,179	0,000	-0,031	0,000	0,264	0,000	0,008	0,000	0,607
	N	-0,035	0,000	-0,039	0,000	-0,040	0,000	-0,018	0,000	0,682
ClCN	Cl	0,164	0,000	0,000	0,000	0,164	0,000	0,000	0,000	-0,366
	C	0,119	0,000	0,000	0,000	0,119	0,000	0,000	0,000	0,539
	N	-0,283	0,000	0,000	0,000	-0,283	0,000	0,000	0,000	-0,174

Continua

Tabela C1 (Continuação) – Elementos dos tensores polares obtidos diretamente da função de onda em nível CCSD/cc-pVQZ (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
[ClCNH] ⁺	Cl	0,349	0,000	0,000	0,000	0,349	0,000	-0,002	0,000	-0,392
	C	0,349	0,000	0,000	0,000	0,349	0,000	0,000	0,000	1,833
	N	-0,082	0,000	0,000	0,000	-0,082	0,000	0,000	0,000	-1,270
	H	0,384	0,000	0,000	0,000	0,384	0,000	0,000	0,000	0,828
[HCICN] ⁺	H	0,530	0,000	-0,131	0,000	0,290	0,000	-0,165	0,000	0,179
	Cl	0,466	0,000	0,152	0,000	0,628	0,000	0,268	0,000	0,462
	C	0,094	0,000	0,032	0,000	0,178	0,000	-0,070	0,000	-0,226
	N	-0,091	0,000	-0,052	0,000	-0,095	0,000	-0,033	0,000	0,584
BrCN	Br	0,192	0,000	0,000	0,000	0,192	0,000	0,000	0,000	-0,126
	C	0,077	0,000	0,000	0,000	0,077	0,000	0,000	0,000	0,308
	N	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,182
[BrCNH] ⁺	Br	0,420	0,000	0,000	0,000	0,420	0,000	0,000	0,000	-0,153
	C	0,266	0,000	0,000	0,000	0,266	0,000	0,000	0,000	1,709
	N	-0,070	0,000	0,000	0,000	-0,070	0,000	0,000	0,000	-1,399
	H	0,383	0,000	0,000	0,000	0,383	0,000	0,000	0,000	0,843
[HBrCN] ⁺	H	0,429	0,000	0,107	0,000	0,233	0,000	0,111	0,000	0,118
	Br	0,611	0,000	-0,118	0,000	0,736	0,000	-0,211	0,000	0,695
	C	0,065	0,000	-0,037	0,000	0,139	0,000	0,074	0,000	-0,363
	N	-0,105	0,000	0,048	0,000	-0,108	0,000	0,027	0,000	0,550
HNC	H	0,413	0,000	0,000	0,000	0,413	0,000	0,000	0,000	0,431
	N	-0,213	0,000	0,000	0,000	-0,213	0,000	0,000	0,000	-1,189
	C	-0,200	0,000	0,000	0,000	-0,200	0,000	0,000	0,000	0,758
[HNCH] ⁺	H	0,384	0,000	0,000	0,000	0,384	0,000	0,000	0,000	0,734
	N	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,578
	C	0,411	0,000	0,000	0,000	0,411	0,000	0,000	0,000	0,323
	H	0,233	0,000	0,000	0,000	0,233	0,000	0,000	0,000	0,521
FNC	F	0,185	0,000	0,000	0,000	0,185	0,000	0,000	0,000	-0,789
	N	-0,078	0,000	0,000	0,000	-0,078	0,000	0,000	0,000	-0,041
	C	-0,107	0,000	0,000	0,000	-0,107	0,000	0,000	0,000	0,829
[FNCH] ⁺	F	0,168	0,000	0,000	0,000	0,168	0,000	0,000	0,000	-0,381
	N	0,211	0,000	0,000	0,000	0,211	0,000	0,000	0,000	0,693
	C	0,384	0,000	0,000	0,000	0,384	0,000	0,000	0,000	0,117
	H	0,237	0,000	0,000	0,000	0,237	0,000	0,000	0,000	0,571
CINC	Cl	0,231	0,000	0,000	0,000	0,231	0,000	3,000	0,000	0,079
	N	-0,090	0,000	0,000	0,000	-0,090	0,000	0,000	0,000	-0,894
	C	-0,141	0,000	0,000	0,000	-0,141	0,000	0,000	0,000	0,815
[CINCH] ⁺	Cl	0,395	0,000	0,000	0,000	0,395	0,000	0,000	0,000	0,246
	N	0,011	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,289
	C	0,357	0,000	0,000	0,000	0,357	0,000	0,000	0,000	-0,118
	H	0,237	0,000	0,000	0,000	0,237	0,000	0,000	0,000	0,583
[HCINC] ⁺	H	0,357	0,000	0,199	0,000	0,292	0,000	0,237	0,000	0,332
	Cl	0,699	0,000	-0,194	0,000	0,684	0,000	-0,174	0,000	0,388
	N	-0,133	0,000	0,037	0,000	-0,098	0,000	-0,101	0,000	-1,306
	C	0,077	0,000	-0,041	0,000	0,122	0,000	0,038	0,000	1,585

Tabela C1 (*Continuação*) – Elementos dos tensores polares obtidos diretamente da função de onda em nível CCSD/cc-pVQZ (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
BrNC	Br	0,256	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000	0,000	0,000	0,317
	N	-0,111	0,000	0,000	0,000	-0,111	0,000	0,000	0,000	-1,165
	C	-0,146	0,000	0,000	0,000	-0,146	0,000	0,000	0,000	0,848
[BrNCH] ⁺	Br	0,462	0,000	0,000	0,000	0,462	0,000	0,000	0,000	0,547
	N	-0,045	0,000	0,000	0,000	-0,045	0,000	0,000	0,000	0,050
	C	0,347	0,000	0,000	0,000	0,347	0,000	0,000	0,000	-0,176
	H	0,236	0,000	0,000	0,000	0,236	0,000	0,000	0,000	0,580
[HBrNC] ⁺	H	0,321	0,000	-0,163	0,000	0,233	0,000	-0,173	0,000	0,204
	Br	0,784	0,000	0,157	0,000	0,797	0,000	0,173	0,000	0,632
	N	-0,167	0,000	-0,023	0,000	-0,120	0,000	0,027	0,000	-1,414
	C	0,062	0,000	0,030	0,000	0,091	0,000	-0,027	0,000	1,579
OCS	O	-0,140	0,000	0,000	0,000	-0,140	0,000	0,000	0,000	-1,833
	C	0,170	0,000	0,000	0,000	0,170	0,000	0,000	0,000	2,872
	S	-0,030	0,000	0,000	0,000	-0,030	0,000	0,000	0,000	-1,038
[OCSH] ⁺	O	-0,011	0,000	-0,009	0,000	0,014	0,000	-0,036	0,000	-0,803
	C	0,373	0,000	0,051	0,000	0,428	0,000	0,124	0,000	1,818
	S	0,348	0,000	-0,163	0,000	0,364	0,000	-0,211	0,000	-0,099
	H	0,289	0,000	0,121	0,000	0,194	0,000	0,124	0,000	0,083
[HOCS] ⁺	H	0,447	0,000	-0,124	0,000	0,434	0,000	-0,292	0,000	0,704
	O	-0,088	0,000	0,132	0,000	-0,152	0,000	0,255	0,000	-2,021
	C	0,166	0,000	0,006	0,000	0,243	0,000	0,080	0,000	2,629
	S	0,475	0,000	-0,014	0,000	0,476	0,000	-0,042	0,000	-0,312
HOCN	H	0,306	0,000	0,091	0,000	0,379	0,000	0,103	0,000	0,376
	O	-0,082	0,000	-0,181	0,000	-0,239	0,000	-0,143	0,000	-1,209
	C	0,122	0,000	0,074	0,000	0,210	0,000	0,050	0,000	1,103
	N	-0,346	0,000	0,015	0,000	-0,350	0,000	-0,010	0,000	-0,269
[HOCNH] ⁺	H	0,489	0,000	0,177	0,000	0,585	0,000	0,063	0,000	2,188
	O	-0,140	0,000	-0,074	0,000	-0,174	0,000	-0,100	0,000	-1,149
	C	-0,189	0,000	-0,272	0,000	-0,233	0,000	-0,222	0,000	-1,389
	N	0,463	0,000	0,128	0,000	0,428	0,000	0,233	0,000	0,582
	H	0,377	0,000	0,000	0,000	0,394	0,040	0,027	0,000	0,769
HCNO	H	0,277	0,000	0,000	0,000	0,277	0,000	0,000	0,000	0,363
	C	-0,158	0,000	0,000	0,000	-0,158	0,000	0,000	0,000	-1,079
	N	0,141	0,000	0,000	0,000	0,141	0,000	0,000	0,000	2,501
	O	-0,260	0,000	0,000	0,000	-0,260	0,000	0,000	0,000	-1,785
[HCNOH] ⁺	H	0,228	0,000	0,002	0,000	0,253	0,000	0,013	0,000	0,553
	C	0,345	0,000	-0,038	0,000	0,293	0,000	-0,019	0,000	-0,088
	N	0,062	0,000	0,023	0,000	0,181	0,000	0,061	0,000	0,795
	O	-0,004	0,000	0,118	0,000	-0,144	0,000	0,171	0,000	-0,753
	H	0,370	0,000	-0,105	0,000	0,417	0,000	-0,225	0,000	0,493
HONC	H	0,249	0,000	0,080	0,000	0,376	0,000	0,103	0,000	0,335
	O	0,076	0,000	-0,056	0,000	-0,136	0,000	-0,055	0,000	-0,762
	N	-0,152	0,000	-0,078	0,000	-0,071	0,000	-0,065	0,000	-0,220
	C	-0,172	0,000	0,054	0,000	-0,169	0,000	0,016	0,000	0,647
[HONCH] ⁺	H	0,370	0,000	0,105	0,000	0,417	0,000	0,225	0,000	0,494

Tabela C1 (*Conclusão*) – Elementos dos tensores polares obtidos diretamente da função de onda em nível CCSD/cc-pVQZ (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
	O	-0,004	0,000	-0,118	0,000	-0,144	0,000	-0,172	0,000	-0,755
	N	0,062	0,000	-0,023	0,000	0,181	0,000	-0,061	0,000	0,797
	C	0,345	0,000	0,038	0,000	0,293	0,000	0,020	0,000	-0,089
	H	0,228	0,000	-0,001	0,000	0,253	0,000	-0,013	0,000	0,553
HNCO	H	0,244	-0,004	-0,044	0,002	0,346	0,008	0,052	0,009	0,487
	N	-0,345	0,013	0,183	-0,005	-0,503	-0,066	-0,125	-0,070	-1,685
	C	0,377	-0,012	-0,208	-0,008	0,406	0,133	-0,143	0,134	2,760
	O	-0,277	0,004	0,069	0,012	-0,249	-0,075	0,215	-0,073	-1,562
[HNCOH] ⁺	H	0,426	-0,008	-0,140	-0,008	0,396	0,020	-0,126	0,019	0,717
	N	-0,265	0,018	0,333	0,018	-0,176	-0,045	0,353	-0,048	-1,021
	C	0,686	-0,026	-0,614	-0,024	0,588	0,071	-0,499	0,063	1,988
	O	-0,416	0,022	0,553	0,024	-0,236	-0,050	0,506	-0,038	-1,159
	H	0,570	-0,006	-0,131	-0,011	0,428	0,003	-0,236	0,004	0,474
NCCN	N	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,269	0,000	0,000	0,000	0,087
	C	0,269	0,000	0,000	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000	-0,087
	C	0,269	0,000	0,000	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000	-0,087
	N	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,269	0,000	0,000	0,000	0,087
[NCCNH] ⁺	N	-0,101	0,000	0,000	0,000	-0,101	0,000	0,000	0,000	0,791
	C	0,220	0,000	0,000	0,000	0,220	0,000	0,000	0,000	-1,149
	C	0,547	0,000	0,000	0,000	0,547	0,000	0,000	0,000	1,502
	N	-0,042	0,000	0,000	0,000	-0,042	0,000	0,000	0,000	-1,025
	H	0,376	0,000	0,000	0,000	0,376	0,000	0,000	0,000	0,882
CNNC	C	-0,125	0,000	0,013	0,000	-0,125	0,000	0,017	0,000	0,984
	N	0,125	0,000	-0,007	0,000	0,125	0,000	-0,025	0,000	-0,984
	N	0,125	0,000	0,007	0,000	0,125	0,000	0,025	0,000	-0,984
	C	-0,125	0,000	-0,013	0,000	-0,125	0,000	-0,017	0,000	0,984
[CNNCH] ⁺	C	0,302	0,000	-0,141	0,000	0,353	0,000	-0,142	0,000	-0,040
	N	0,370	0,000	0,169	0,000	0,310	0,000	0,166	0,000	0,781
	N	-0,240	0,000	-0,710	0,000	0,012	0,000	-0,706	0,000	-1,975
	C	0,290	0,000	0,551	0,000	0,094	0,000	0,550	0,000	1,640
	H	0,278	0,000	0,131	0,000	0,231	0,000	0,131	0,000	0,593

^a O próton adicionado à molécula está indicado em negrito.

Tabela C2 – Elementos dos tensores polares obtidos segundo o modelo CFCFD/QTAIM (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
CO	C	-0,013	0,001	0,000	0,002	-0,014	0,000	0,000	0,000	0,729
	O	0,013	-0,001	0,000	-0,002	0,014	0,000	0,000	0,000	-0,729
[COH] ⁺	C	0,371	0,000	0,000	0,000	0,371	0,000	0,000	0,000	1,674
	O	0,067	0,000	0,000	0,000	0,067	0,000	0,000	-0,001	-1,616
	H	0,562	0,000	0,000	0,000	0,562	0,000	0,001	-0,001	0,942
[HCO] ⁺	H	0,263	0,000	0,000	0,000	0,263	0,000	0,000	0,000	0,593
	C	0,706	0,000	0,000	0,000	0,706	0,000	-0,002	0,000	0,380
	O	0,031	0,000	0,000	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,027
CS	C	-0,258	0,000	0,000	0,000	-0,258	0,000	0,000	0,000	0,867
	S	0,256	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000	0,000	0,000	-0,869
[HCS] ⁺	H	0,250	0,000	0,000	0,000	0,250	0,000	0,000	0,000	0,481
	C	0,132	0,000	0,000	0,000	0,132	0,000	0,000	0,000	0,346
	S	0,618	0,000	0,000	0,000	0,618	0,000	0,000	0,000	0,172
SO	S	0,218	0,000	0,005	0,000	0,212	-0,001	-0,001	0,001	0,404
	O	-0,218	0,000	-0,001	0,000	-0,212	-0,001	0,001	-0,001	-0,403
[SOH] ⁺	S	0,665	0,000	0,041	0,000	0,716	0,000	0,025	0,000	1,184
	O	-0,097	-0,001	-0,132	0,000	-0,135	0,000	-0,242	0,000	-0,658
	H	0,435	0,001	0,092	0,000	0,418	0,000	0,219	0,000	0,476
[HSO] ⁺	H	0,112	0,002	-0,068	0,001	0,213	0,001	-0,003	0,001	0,120
	S	1,030	-0,001	-0,117	0,001	0,834	-0,001	0,095	-0,001	0,823
	O	-0,143	-0,001	0,186	-0,001	-0,047	0,000	-0,093	-0,001	0,058
HCN	H	0,254	0,000	0,000	0,000	0,254	0,000	0,000	0,000	0,250
	C	0,061	0,000	0,000	0,000	0,061	0,000	0,000	0,000	-0,296
	N	-0,315	0,000	0,000	0,000	-0,315	0,000	0,000	0,000	0,047
[HCNH] ⁺	H	0,233	0,000	0,000	0,000	0,233	0,000	0,000	0,000	0,521
	C	0,411	0,000	0,000	0,000	0,411	0,000	0,000	0,000	0,323
	N	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,578
	H	0,385	0,000	0,000	0,000	0,385	0,000	0,000	0,000	0,734
FCN	F	0,067	0,001	0,000	0,000	0,067	0,000	0,001	-0,001	-1,025
	C	0,255	-0,001	0,000	0,000	0,256	0,000	-0,001	0,001	1,116
	N	-0,323	0,000	0,000	0,000	-0,323	0,000	0,000	0,000	-0,091
[FCNH] ⁺	F	0,058	0,000	0,000	0,000	0,058	0,000	0,000	0,000	-0,860
	C	0,665	0,000	0,000	0,000	0,665	0,000	0,000	0,000	1,979
	N	-0,105	0,000	0,000	0,000	-0,105	0,000	0,000	0,000	-0,896
	H	0,382	0,000	0,000	0,000	0,382	0,000	0,000	0,000	0,777
[HFCN] ⁺	H	0,684	0,000	-0,190	0,000	0,530	0,000	-0,343	0,000	0,665
	F	0,171	0,000	0,259	0,000	0,247	0,000	0,354	0,000	-0,954
	C	0,179	0,000	-0,031	0,000	0,263	0,000	0,007	0,001	0,607
	N	-0,035	0,000	-0,038	0,000	-0,041	0,000	-0,018	0,000	0,681
CICN	Cl	0,164	0,000	0,000	0,000	0,164	0,000	0,000	0,000	-0,365
	C	0,119	0,000	0,000	0,000	0,119	0,000	0,000	0,000	0,540

Continua

Tabela C2 (Continuação) – Elementos dos tensores polares obtidos segundo o modelo CFCFD/QTAIM (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
	N	-0,283	0,000	0,000	0,000	-0,283	0,000	0,000	0,000	-0,174
[ClCNH] ⁺	Cl	0,349	-0,001	0,000	-0,001	0,348	0,000	0,000	0,000	-0,392
	C	0,348	-0,001	0,000	-0,001	0,348	0,000	0,000	0,000	1,834
	N	-0,080	0,001	0,000	0,001	-0,081	0,000	0,000	0,000	-1,270
	H	0,384	0,000	0,000	0,000	0,384	0,000	0,000	0,000	0,828
[HCICN] ⁺	H	0,534	-0,007	-0,120	-0,001	0,291	-0,004	-0,166	0,003	0,176
	Cl	0,469	0,005	0,140	-0,001	0,627	0,005	0,267	-0,002	0,467
	C	0,089	0,002	0,034	0,002	0,178	-0,001	-0,068	-0,001	-0,227
	N	-0,091	0,000	-0,053	0,000	-0,096	0,000	-0,033	0,000	0,584
BrCN	Br	0,191	0,000	0,000	0,000	0,191	0,000	0,000	0,000	-0,126
	C	0,076	-0,001	0,000	0,000	0,077	0,000	0,000	0,000	0,308
	N	-0,268	0,001	0,000	0,001	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,183
[BrCNH] ⁺	Br	0,421	0,000	0,000	0,000	0,421	0,000	0,000	0,000	-0,152
	C	0,266	-0,001	0,001	-0,001	0,267	-0,001	0,000	0,000	1,709
	N	-0,070	0,001	0,000	0,001	-0,070	0,001	0,000	0,000	-1,399
	H	0,383	0,000	0,000	0,000	0,383	0,000	0,000	0,000	0,843
[HBrCN] ⁺	H	0,429	0,000	0,096	0,000	0,234	0,000	0,110	0,000	0,113
	Br	0,616	-0,001	-0,106	0,000	0,735	-0,001	-0,209	0,000	0,701
	C	0,060	0,000	-0,039	0,000	0,139	0,000	0,072	0,000	-0,364
	N	-0,105	0,000	0,048	0,000	-0,108	0,000	0,027	0,000	0,550
OCS	O	-0,123	0,006	0,000	0,005	-0,127	-0,001	0,001	0,000	-1,836
	C	0,158	-0,004	0,001	-0,004	0,160	0,000	0,000	0,000	2,874
	S	-0,036	-0,001	0,001	-0,001	-0,034	0,000	0,000	0,000	-1,039
[OCSH] ⁺	O	-0,013	0,001	-0,014	0,001	0,013	-0,001	-0,037	0,000	-0,805
	C	0,399	0,000	0,070	0,000	0,431	0,002	0,135	0,000	1,826
	S	0,312	0,001	-0,223	-0,001	0,367	-0,001	-0,228	0,000	-0,127
	H	0,301	-0,002	0,177	0,000	0,190	0,001	0,130	-0,001	0,108
[HOCS] ⁺	H	0,436	0,000	0,125	0,000	0,431	0,000	0,272	0,000	0,712
	O	-0,058	0,001	-0,135	-0,001	-0,141	0,001	-0,085	0,000	-1,979
	C	0,144	0,000	0,000	0,001	0,237	-0,001	-0,174	0,001	2,585
	S	0,479	0,000	0,010	0,000	0,475	0,000	-0,014	0,000	-0,318
HNC	H	0,413	0,000	0,000	0,000	0,413	0,000	0,000	0,000	0,431
	N	-0,213	0,000	0,000	0,000	-0,213	0,000	0,000	0,000	0,431
	C	-0,200	0,000	0,000	0,000	-0,200	0,000	0,000	0,000	0,758
[HNCH] ⁺	H	0,384	0,000	0,000	0,000	0,385	0,000	0,000	0,000	0,734
	N	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,029	0,000	0,000	0,000	-0,578
	C	0,411	0,000	0,000	0,000	0,411	0,000	0,000	0,000	0,323
	H	0,233	0,000	0,000	0,000	0,233	0,000	0,000	0,000	0,521
FNC	F	0,186	0,000	0,000	0,000	0,186	0,000	0,001	-0,001	-0,789
	N	-0,079	0,000	0,000	0,000	-0,079	0,000	-0,001	0,001	-0,041
	C	-0,107	0,000	0,000	0,000	-0,107	0,000	0,000	0,000	0,830

Tabela C2 (*Continuação*) – Elementos dos tensores polares obtidos segundo o modelo CF CFD/QTAIM (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
[FNCH] ⁺	F	0,168	0,000	0,000	0,000	0,168	0,000	0,000	0,000	-0,380
	N	0,210	0,000	0,000	0,000	0,210	0,000	0,000	0,000	0,692
	C	0,210	0,000	0,000	0,000	0,384	0,000	0,000	0,000	0,117
	H	0,237	0,000	0,000	0,000	0,237	0,000	0,000	0,000	0,571
CINC	Cl	0,231	0,000	0,000	0,000	0,231	0,000	0,000	0,000	0,079
	N	-0,090	0,000	0,000	0,000	-0,090	0,000	0,000	0,000	-0,893
	C	-0,141	0,000	0,000	0,000	-0,141	0,000	0,000	0,000	0,815
[CINCH] ⁺	Cl	0,395	0,000	0,000	0,000	0,395	0,000	0,000	0,000	0,246
	N	0,011	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,289
	C	0,357	0,000	0,000	0,000	0,357	0,000	0,000	0,000	-0,118
	H	0,237	0,000	0,000	0,000	0,237	0,000	0,000	0,000	0,583
[HCINC] ⁺	H	0,361	-0,001	0,195	0,000	0,292	0,000	0,244	-0,002	0,326
	Cl	0,698	0,000	-0,191	0,000	0,684	0,000	-0,176	0,002	0,394
	N	-0,135	0,000	0,035	0,000	-0,098	0,000	-0,105	0,000	-1,309
	C	0,077	0,000	-0,041	0,000	0,123	0,000	0,038	0,000	1,585
BrNC	Br	0,257	0,000	0,000	0,000	0,257	0,000	0,000	0,000	0,317
	N	-0,111	0,000	0,000	0,000	-0,111	0,000	0,000	0,000	-1,164
	C	-0,146	0,000	0,000	0,000	-0,146	0,000	0,000	0,000	0,848
[BrNCH] ⁺	Br	0,461	0,000	0,000	0,000	0,462	0,000	0,000	0,000	0,547
	N	-0,045	0,000	0,000	0,000	-0,045	0,000	0,000	0,000	0,050
	C	0,347	0,000	0,000	0,000	0,347	0,000	0,000	0,000	-0,176
	H	0,236	0,000	0,000	0,000	0,236	0,000	0,000	0,000	0,580
[HBrNC] ⁺	H	0,326	0,001	-0,152	0,000	0,233	0,000	-0,180	-0,002	0,186
	Br	0,787	-0,001	0,145	0,000	0,797	0,000	0,169	0,002	0,649
	N	-0,173	0,000	-0,018	0,000	-0,120	0,000	0,037	0,000	-1,422
	C	0,062	0,000	0,029	0,000	0,091	0,000	-0,027	0,000	1,579
HOCN	H	0,304	0,000	0,092	0,000	0,379	0,000	0,103	0,000	0,375
	O	-0,081	0,000	-0,182	0,000	-0,239	0,000	-0,144	0,000	-1,209
	C	0,124	0,000	0,075	0,000	0,211	0,000	0,050	0,000	1,104
	N	-0,346	0,000	0,015	0,000	-0,350	0,000	-0,010	0,000	-0,270
[HOCNH] ⁺	H	0,489	0,000	0,177	0,000	0,585	0,000	0,063	0,000	2,189
	O	-0,140	0,000	-0,074	0,000	-0,174	0,000	-0,100	0,000	-1,149
	C	-0,190	0,000	-0,271	0,000	-0,234	0,000	-0,223	0,000	-1,389
	N	0,464	0,000	0,128	0,000	0,428	0,000	0,233	0,000	0,581
	H	0,377	0,000	0,040	0,000	0,394	0,000	0,027	0,000	0,768
HCNO	H	0,277	0,000	0,000	0,000	0,278	0,000	0,001	-0,001	0,363
	C	-0,156	0,000	-0,001	0,002	-0,157	0,001	-0,001	0,001	-1,079
	N	0,136	-0,001	0,001	-0,003	0,137	-0,002	-0,001	0,000	2,501
	O	-0,257	0,001	0,000	0,001	-0,258	0,001	0,001	0,000	-1,785
[HCNOH] ⁺	H	0,228	0,000	0,002	0,000	0,253	0,000	0,013	0,000	0,553
	C	0,345	0,000	-0,038	0,000	0,293	0,000	-0,020	0,000	-0,088

Tabela C2 (Conclusão) – Elementos dos tensores polares obtidos segundo o modelo CFCFD/QTAIM (*e*)

Sist. mol.	Átomo ^a	P _{xx}	P _{xy}	P _{xz}	P _{yx}	P _{yy}	P _{yz}	P _{zx}	P _{zy}	P _{zz}
	N	0,062	0,000	0,024	0,000	0,181	0,000	0,060	0,000	0,795
	O	-0,004	0,000	0,118	0,000	-0,144	0,000	0,172	0,000	-0,753
	H	0,370	0,000	-0,105	0,000	0,417	0,000	-0,225	0,000	0,493
HONC	H	0,254	0,000	0,107	0,000	0,374	0,000	0,103	0,000	0,316
	O	0,056	0,000	-0,178	0,000	-0,137	0,000	-0,164	0,000	-0,727
	N	-0,146	0,000	-0,071	0,000	-0,058	0,000	-0,045	0,000	-0,214
	C	-0,164	0,000	0,142	0,000	-0,179	0,000	0,106	0,000	0,625
[HONCH] ⁺	H	0,370	0,000	0,105	0,000	0,417	0,000	0,225	0,000	0,494
	O	-0,004	0,000	-0,118	0,000	-0,144	0,000	-0,172	0,000	-0,755
	N	0,062	0,000	-0,023	0,000	0,181	0,000	-0,061	0,000	0,797
	C	0,345	0,000	0,038	0,000	0,293	0,000	0,020	0,000	-0,089
	H	0,228	0,000	-0,001	0,000	0,253	0,000	-0,013	0,000	0,553
HNCO	H	0,243	-0,004	-0,045	0,001	0,344	0,007	0,053	0,008	0,487
	N	-0,344	0,013	0,184	-0,005	-0,502	-0,065	-0,126	-0,069	-1,687
	C	0,377	-0,012	-0,209	-0,008	0,405	0,133	-0,143	0,134	2,762
	O	-0,276	0,004	0,070	0,012	-0,247	-0,075	0,216	-0,073	-1,562
[HNCOH] ⁺	H	0,425	-0,008	-0,141	-0,008	0,396	0,020	-0,126	0,019	0,718
	N	-0,265	0,018	0,333	0,018	-0,176	-0,045	0,354	-0,048	-1,021
	C	0,687	-0,026	-0,614	-0,024	0,588	0,071	-0,499	0,063	1,988
	O	-0,416	0,021	0,555	0,024	-0,236	-0,050	0,508	-0,038	-1,159
	H	0,568	-0,006	-0,133	-0,011	0,428	0,003	-0,236	0,004	0,474
NCCN	N	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,269	0,000	0,000	0,000	0,087
	C	0,269	0,000	0,000	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000	-0,087
	C	0,269	0,000	0,000	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000	-0,087
	N	-0,269	0,000	0,000	0,000	-0,269	0,000	0,000	0,000	0,087
[NCCNH] ⁺	N	-0,101	0,000	0,000	0,000	-0,101	0,000	0,000	0,000	0,791
	C	0,220	0,000	0,000	0,000	0,220	0,000	0,000	0,000	-1,149
	C	0,548	0,000	0,000	0,000	0,548	0,000	0,000	0,000	1,502
	N	-0,043	0,000	0,000	0,000	-0,043	0,000	0,000	0,000	-1,026
	H	0,376	0,000	0,000	0,000	0,376	0,000	0,000	0,000	0,882
CNNC	C	-0,125	0,000	0,014	0,000	-0,125	0,000	0,018	0,001	0,984
	N	0,125	0,000	-0,007	0,000	0,125	0,000	-0,025	-0,001	-0,984
	N	0,125	0,000	0,007	0,000	0,125	0,000	0,025	0,000	-0,984
	C	-0,125	0,000	-0,014	0,000	-0,125	0,000	-0,018	0,000	0,984
[CNNCH] ⁺	C	0,303	0,000	-0,141	0,000	0,353	0,000	-0,141	0,000	-0,040
	N	0,370	0,000	0,169	0,000	0,310	0,000	0,166	0,000	0,782
	N	-0,240	0,000	-0,710	0,000	0,012	0,000	-0,706	0,000	-1,974
	C	0,290	0,000	0,551	0,000	0,094	0,000	0,549	0,000	1,639
	H	0,278	0,000	0,131	0,000	0,231	0,000	0,131	0,000	0,593

^a O próton adicionado à molécula está indicado em negrito.

APÊNDICE D – Componentes de energia atômica segundo o formalismo de Átomos Quânticos Interagentes (IQA)

Tabela D1 – Componentes da energia atômica para a estabilização do próton (em unidades atômicas)

Reação	ΔE_1	T (A) ^a	Vne(A,A) ^b	Vee (A,A) ^c	VeeC (A,A) ^d	VeeX (A,A) ^e
CO + H ⁺ → [COH] ⁺	-0,160	0,194	-0,365	0,011	0,022	-0,010
CO + H ⁺ → [HCO] ⁺	-0,352	0,404	-0,833	0,078	0,153	-0,075
SO + H ⁺ → [SOH] ⁺	-0,236	0,305	-0,572	0,031	0,059	-0,028
SO + H ⁺ → [HSO] ⁺	-0,403	0,559	-1,143	0,181	0,347	-0,166
CS + H ⁺ → [HCS] ⁺	-0,386	0,470	-0,967	0,111	0,215	-0,104
HCN + H ⁺ → [HCNH] ⁺	-0,269	0,317	-0,623	0,038	0,073	-0,035
FCN + H ⁺ → [FCNH] ⁺	-0,266	0,313	-0,615	0,037	0,071	-0,034
FCN + H ⁺ → [HFCN] ⁺	-0,128	0,166	-0,302	0,007	0,014	-0,007
CICN + H ⁺ → [CICNH] ⁺	-0,273	0,323	-0,636	0,040	0,076	-0,037
CICN + H ⁺ → [HCICN] ⁺	-0,330	0,405	-0,816	0,081	0,153	-0,072
BrCN + H ⁺ → [BrCNH] ⁺	-0,275	0,327	-0,643	0,041	0,078	-0,037
BrCN + H ⁺ → [HBrCN] ⁺	-0,369	0,468	-0,965	0,128	0,241	-0,112
HNC + H ⁺ → [HNCH] ⁺	-0,376	0,446	-0,921	0,098	0,192	-0,094
FNC + H ⁺ → [FNCH] ⁺	-0,371	0,438	-0,904	0,095	0,184	-0,090
CINC + H ⁺ → [CINCH] ⁺	-0,379	0,453	-0,935	0,103	0,199	-0,097
CINC + H ⁺ → [HCINC] ⁺	-0,335	0,416	-0,836	0,085	0,161	-0,076
BrNC + H ⁺ → [BrNCH] ⁺	-0,382	0,459	-0,947	0,106	0,205	-0,100
BrNC + H ⁺ → [HBrNC] ⁺	-0,372	0,479	-0,984	0,134	0,251	-0,117
OCS + H ⁺ → [OCSH] ⁺	-0,393	0,530	-1,094	0,172	0,319	-0,147
OCS + H ⁺ → [HOCS] ⁺	-0,223	0,281	-0,530	0,026	0,050	-0,024
HOCN + H ⁺ → [HOCNH] ⁺	-0,273	0,324	-0,637	0,040	0,077	-0,037
HCNO + H ⁺ → [HCNOH] ⁺	-0,238	0,307	-0,577	0,032	0,060	-0,028
HONC + H ⁺ → [HONCH] ⁺	-0,370	0,421	-0,879	0,088	0,173	-0,084
HNCO + H ⁺ → [HNCOH] ⁺	-0,225	0,284	-0,536	0,027	0,051	-0,024
NCCN + H ⁺ → [NCCNH] ⁺	-0,241	0,269	-0,536	0,027	0,052	-0,025
CNNC + H ⁺ → [CNNCH] ⁺	-0,364	0,410	-0,857	0,083	0,163	-0,080

^a T (A) é a energia cinética dos elétrons do átomo A.

^b Vne (A,A) é a energia de atração entre o núcleo do átomo A e a distribuição de densidade eletrônica do átomo A.

^c Vee (A,A) é a energia de interação intereletrônica do átomo A.

^d VeeC (A,A) é o termo de Coulomb de Vee (A,A).

^e VeeX (A,A) é o termo de troca e correlação de Vee (A,A).

Tabela D2 – Componentes da energia intra-atômica para a desestabilização da base (em unidades atômicas)

Reação	ΔE_{2A}	T (A) ^a	Vne (A,A) ^b	Vee (A,A) ^c	VeeC (A,A) ^d	VeeX (A,A) ^e
CO + H ⁺ → [COH] ⁺	0,145	-0,007	0,065	0,087	0,139	-0,052
CO + H ⁺ → [HCO] ⁺	0,191	-0,177	1,735	-1,367	-1,642	0,275
SO + H ⁺ → [SOH] ⁺	0,135	-0,043	1,572	-1,393	-1,416	0,023
SO + H ⁺ → [HSO] ⁺	0,606	-0,306	5,611	-4,699	-5,051	0,351
CS + H ⁺ → [HCS] ⁺	0,645	-0,187	4,616	-3,784	-4,024	0,241
HCN + H ⁺ → [HCNH] ⁺	0,362	-0,031	0,106	0,287	0,314	-0,027
FCN + H ⁺ → [FCNH] ⁺	0,696	-0,037	0,785	-0,051	-0,063	0,012
FCN + H ⁺ → [HFCN] ⁺	-0,272	-0,043	0,575	-0,805	-0,888	0,083
CICN + H ⁺ → [CICNH] ⁺	0,420	-0,038	1,913	-1,455	-1,508	0,053
CICN + H ⁺ → [HCICN] ⁺	0,063	-0,232	2,739	-2,444	-2,688	-22,793
BrCN + H ⁺ → [BrCNH] ⁺	0,435	-0,013	4,229	-3,781	-3,815	0,034
BrCN + H ⁺ → [HBrCN] ⁺	0,126	-0,244	6,499	-6,129	-6,436	0,307
HNC + H ⁺ → [HNCH] ⁺	0,172	-0,160	1,258	-0,926	-34,178	0,262
FNC + H ⁺ → [FNCH] ⁺	0,252	-0,178	1,770	-1,340	-1,664	0,324
CINC + H ⁺ → [CINCH] ⁺	0,280	-0,188	2,863	-2,395	-2,708	0,313
CINC + H ⁺ → [HCINC] ⁺	0,156	-0,214	2,548	-2,178	-2,378	0,200
BrNC + H ⁺ → [BrNCH] ⁺	0,222	-0,203	4,561	-4,136	-4,445	0,309
BrNC + H ⁺ → [HBrNC] ⁺	0,295	-0,260	7,112	-6,556	-6,821	0,264
OCS + H ⁺ → [OCSH] ⁺	0,189	-0,312	3,372	-2,871	34,246	0,264
OCS + H ⁺ → [HOCS] ⁺	0,261	-0,053	3,034	-2,719	34,596	0,065
HOCN + H ⁺ → [HOCNH] ⁺	0,677	-0,021	0,416	0,282	0,298	-0,016
HCNO + H ⁺ → [HCNOH] ⁺	0,262	-0,035	0,255	0,042	0,159	-0,117
HONC + H ⁺ → [HONCH] ⁺	0,216	-0,124	1,398	-1,057	-1,362	0,304
HNCO + H ⁺ → [HNCOH] ⁺	0,286	-0,046	0,175	0,157	0,171	-0,015
NCCN + H ⁺ → [NCCNH] ⁺	0,302	-0,046	0,705	-0,357	-0,400	0,043
CNNC + H ⁺ → [CNNCH] ⁺	0,181	-0,164	1,509	-1,164	-1,444	0,280

^aT (A) é a energia cinética dos elétrons do átomo A.^bVne (A,A) é a energia de atração entre o núcleo do átomo A e a distribuição de densidade eletrônica do átomo A.^cVee (A,A) é a energia de interação intereletrônica do átomo A.^dVeeC (A,A) é o termo de Coulomb de Vee (A,A).^eVeeX (A,A) é o termo de troca e correlação de Vee (A,A).

Tabela D3 – Componentes de energia interatômica para a desestabilização da base (em unidades atômicas)

Reação	ΔE_{2B}	$V_{ne}(A,B)^a$	$V_{en}(A,B)^b$	$2V_{ee}(A,B)^c$	$V_{nn}(A,B)^d$	$2V_{eeC}(A,B)^e$	$2V_{eeX}(A,B)^f$
$CO + H^+ \rightarrow [COH]^+$	0,031	0,920	0,640	-1,003	-0,526	-1,098	0,094
$CO + H^+ \rightarrow [HCO]^+$	0,039	0,226	0,063	-0,726	0,475	-0,681	-0,045
$SO + H^+ \rightarrow [SOH]^+$	0,030	1,450	1,323	-1,599	-1,143	-1,665	0,066
$SO + H^+ \rightarrow [HSO]^+$	-0,285	0,437	-1,629	-0,650	1,557	-0,641	-0,009
$CS + H^+ \rightarrow [HCS]^+$	0,645	-2,883	0,247	0,898	1,326	0,912	-0,015
$HCN + H^+ \rightarrow [HCNH]^+$	-0,196	1,547	-0,843	-1,176	0,278	-1,299	0,123
$FCN + H^+ \rightarrow [FCNH]^+$	-0,523	-0,124	-1,082	-0,877	1,560	-0,958	0,082
$FCN + H^+ \rightarrow [HFCN]^+$	0,473	2,144	2,512	-1,868	-2,315	-1,880	0,013
$CICN + H^+ \rightarrow [CICNH]^+$	-0,239	0,288	-2,210	0,052	1,631	0,007	0,045
$CICN + H^+ \rightarrow [HCICN]^+$	0,192	1,322	2,806	-2,929	-1,006	-2,945	0,016
$BrCN + H^+ \rightarrow [BrCNH]^+$	-0,249	-0,512	-3,007	0,964	2,306	0,904	0,060
$BrCN + H^+ \rightarrow [HBrCN]^+$	0,186	1,950	3,919	-4,568	-1,115	-4,569	0,001
$HNC + H^+ \rightarrow [HNCH]^+$	0,046	0,408	0,161	-1,042	0,519	-1,012	-0,030
$FNC + H^+ \rightarrow [FNCH]^+$	-0,028	-1,084	-0,090	-0,810	1,956	-0,708	-0,103
$CINC + H^+ \rightarrow [CINCH]^+$	-0,050	-0,079	0,015	-1,266	1,281	-1,191	-0,075
$CINC + H^+ \rightarrow [HCINC]^+$	0,095	0,910	1,445	-2,229	-0,032	-2,278	0,049
$BrNC + H^+ \rightarrow [BrNCH]^+$	0,005	0,181	1,804	-2,809	0,829	-2,743	-0,066
$BrNC + H^+ \rightarrow [HBrNC]^+$	0,017	0,729	0,946	-2,433	0,775	-2,471	0,038
$OCS + H^+ \rightarrow [OCSH]^+$	0,142	4,766	3,366	-6,055	-1,934	-6,143	0,088
$OCS + H^+ \rightarrow [HOCS]^+$	-0,051	-1,554	0,947	0,674	-0,117	0,658	0,016
$HOCN + H^+ \rightarrow [HOCNH]^+$	-0,506	4,463	-5,250	-1,102	1,384	-1,213	0,110
$HCNO + H^+ \rightarrow [HCNOH]^+$	-0,109	3,525	0,820	-2,802	-1,652	-2,997	0,757
$HONC + H^+ \rightarrow [HONCH]^+$	0,005	-0,547	-0,141	-1,076	1,770	-0,996	-0,081
$HNCO + H^+ \rightarrow [HNCOH]^+$	-0,102	0,057	2,454	-1,928	-0,685	-2,018	0,089
$NCCN + H^+ \rightarrow [NCCNH]^+$	-0,111	2,072	-1,273	-1,391	0,481	-1,463	0,643
$CNNC + H^+ \rightarrow [CNNCH]^+$	0,058	0,474	0,593	-1,882	0,874	-1,837	-0,045

^a $V_{ne}(A,B)$ é a energia de atração entre o núcleo do átomo A e a distribuição de densidade eletrônica de todos os outros átomos da molécula

^b $V_{en}(A,B)$ é a energia de atração entre a distribuição de densidade eletrônica do átomo A e os núcleos de todos os outros átomos da molécula.

^c $V_{ee}(A,B)$ é a energia de interação intereletrônica entre as distribuições de densidade eletrônica dos átomos A e B

^d $V_{nn}(A,B)$ é a energia de repulsão nuclear entre os átomos A e B.

^e V_{eeC} é o termo de Coulomb de $V_{ee}(A,A)$.

^f V_{eeX} é o termo de troca e correlação de $V_{ee}(A,A)$.

Tabela D4 – Componentes de energia atômica para a estabilização do sistema protonado (BH) (em unidades atômicas)

Reação	ΔE_3	Vne (A,B) ^a	Ven(A,B) ^b	2Vee (A,B) ^c	Vnn(A,B) ^d	2VeeC (A,B) ^e	2VeeX(A,B) ^f
CO + H ⁺ → [COH] ⁺	-0,196	-5,885	-0,879	0,796	5,772	0,894	-0,099
CO + H ⁺ → [HCO] ⁺	-0,109	-2,453	-4,600	2,106	4,838	2,338	-0,231
SO + H ⁺ → [SOH] ⁺	-0,204	-8,338	-2,296	2,149	8,282	2,310	-0,161
SO + H ⁺ → [HSO] ⁺	-0,193	-6,996	-7,612	6,364	8,051	6,624	-0,260
CS + H ⁺ → [HCS] ⁺	-0,156	-3,911	-6,009	3,507	6,257	3,767	-0,260
HCN + H ⁺ → [HCNH] ⁺	-0,184	-5,318	-1,648	1,473	5,309	1,652	-0,180
FCN + H ⁺ → [FCNH] ⁺	-0,187	-6,585	-2,038	1,867	6,568	2,044	-0,177
FCN + H ⁺ → [HFCN] ⁺	-0,188	-0,945	-7,842	0,879	7,720	0,957	0,183
CICN + H ⁺ → [CICNH] ⁺	-0,201	-7,590	-2,475	2,302	7,563	5,345	-0,184
CICN + H ⁺ → [HCICN] ⁺	-0,096	-4,920	-9,143	4,586	9,381	4,802	-0,217
BrCN + H ⁺ → [BrCNH] ⁺	-0,205	-9,941	-3,340	3,165	9,911	8,675	-0,186
BrCN + H ⁺ → [HBrCN] ⁺	-0,127	-10,801	-14,895	10,325	15,244	10,563	-0,237
HNC + H ⁺ → [HNCH] ⁺	-0,144	-4,549	-2,765	2,384	4,785	2,637	-0,253
FNC + H ⁺ → [FNCH] ⁺	-0,141	-5,766	-3,422	3,052	5,995	3,301	-0,249
CINC + H ⁺ → [CINCH] ⁺	-0,153	-6,750	-4,197	3,816	6,977	4,072	-0,256
CINC + H ⁺ → [HCINC] ⁺	-0,104	-5,093	-9,226	4,752	9,463	4,973	-0,221
BrNC + H ⁺ → [BrNCH] ⁺	-0,158	-9,043	-5,728	5,343	9,271	5,601	-0,258
BrNC + H ⁺ → [HBrNC] ⁺	-0,135	-11,101	-14,964	10,615	15,315	10,855	-0,240
OCS + H ⁺ → [OCSH] ⁺	-0,188	-8,686	-7,569	6,985	9,082	7,250	-0,266
OCS + H ⁺ → [HOCS] ⁺	-0,225	-2,168	-8,666	2,043	8,566	2,192	-0,149
HOCN + H ⁺ → [HOCNH] ⁺	-0,203	-6,581	-2,124	1,952	6,550	2,137	-0,184
HCNO + H ⁺ → [HCNOH] ⁺	-0,227	-7,674	-2,108	1,967	7,588	2,131	-0,163
HONC + H ⁺ → [HONCH] ⁺	-0,154	-5,751	-3,569	3,188	5,977	3,444	-0,256
HNCO + H ⁺ → [HNCOH] ⁺	-0,228	-7,525	-1,876	1,748	7,424	1,900	-0,151
NCCN + H ⁺ → [NCCNH] ⁺	-0,185	-6,839	-2,137	1,964	6,827	2,142	-0,178
CNNC + H ⁺ → [CNNCH] ⁺	-0,146	-6,137	-3,696	3,323	6,363	3,575	-0,251

^aVne (A,B) é a energia de atração entre o núcleo do átomo A e a distribuição de densidade eletrônica de todos os outros átomos da molécula

^bVen (A,B) é a energia de atração entre a distribuição de densidade eletrônica do átomo A e os núcleos de todos os outros átomos da molécula.

^cVee (A,B) é a energia de interação intereletrônica entre as distribuições de densidade eletrônica dos átomos A e B

^dVnn (A,B) é a energia de repulsão nuclear entre os átomos A e B.

^eVeeC é o termo de Coulomb de Vee (A,A).

^fVeeX é o termo de troca e correlação de Vee (A,A).