

ARMANDO DE LIMA FILHO

**PARAMETRIZAÇÃO ALTERNATIVA DE INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA ($H\mu\nu$)
PARA O OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química,
Área de Concentração: Físico-Química, Curso de
Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Delphino Da Motta Neto

CURITIBA
2002

TERMO DE APROVAÇÃO

PARAMETRIZAÇÃO ALTERNATIVA DE INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA

($H_{\mu\nu}$) PARA O OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1

por

ARMANDO DE LIMA FILHO

Dissertação aprovada como requisito

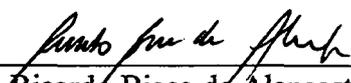
parcial para obtenção do grau de

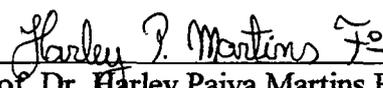
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Joaquim Delphino Da Motta Neto
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. Ricardo Bicca de Alencastro
Deptº de Química Orgânica - IQ/UFRJ


Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 15 de fevereiro de 2002.

À minha mãe Vera Bianche de Lima, com todo meu amor, carinho e o mais profundo respeito e ao meu pai Armando de Lima (em memória), cujo maior infortúnio foi não ter dedicado, ao longo de sua curta existência, o amor que sentia às duas pessoas mais importantes em sua vida.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Vera Bianche de Lima e ao meu pai de criação e coração Celso Carvalho por todo suporte emocional e financeiro, sem os quais este trabalho não teria sido possível. Para vocês, nenhuma palavra é suficiente.

Minha irmã Brigida Ana Carvalho Maia Brito e minha tia-madrinha Maria Angela Crespo Gonçalves que sempre me incentivaram e nunca permitiram que o desânimo e as dificuldades sobrepujassem a satisfação pela conquista.

A todos os demais parentes, em especial, meu tio-padrinho José Crespo Gonçalves e minha tia Rosalina "Nega" Nubiato Crespo e aos amigos em geral que sempre acreditaram em minha capacidade de aprender e talento para atingir qualquer meta de realização.

Como é de costume se dizer, um sorriso vale mais que mil palavras e constitui-se no maior estímulo na vida de um homem, agradeço aos dois sorrisos mais lindos e fantásticos que eu poderia imaginar um dia receber, de meus filhos Ângelo Celso do Nascimento de Lima e Gabriel do Nascimento de Lima que me impulsionaram e não permitiram que eu desistisse de concluir esta tarefa.

À minha esposa e amiga Onira Tereza "Chiquinha" Antunes do Nascimento por sua capacidade de suportar os mais árduos obstáculos, superar todas as barreiras e colocar-se ao meu lado, em todas as horas de aflição e com seu amor e dedicação tornar este sonho uma realidade.

Toda essa vontade de aprender e aprendendo poder melhor ensinar teve início no passado, no ano de 1978, quando iniciei minha carreira como professor pelo estímulo desinteressado de alguns professores que muito influíram em minha vida profissional. A eles, Prof. João Alexandre Kostiukoff, Mestre Lyrio Sartorio, Prof. Ferreroni, Abraão Suster, João Cardoso Neto, e outros, todos da UMC, meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos Allan Alves Bahls e Geraldo Roberto Friedermann pelo socorro sempre imediato e valioso quando "a peça diante do computador dava pane", e na troca de informações.

Ao Departamento de Química da UFPR em geral, e em especial ao Prof. Dr. e amigo Harley Paiva Martins Filho pela prestimosa colaboração e as inúmeras sugestões.

Ao Prof. Dr. Ricardo Bicca de Alencastro por aceitar o convite para participar da banca avaliadora, bem como pelas valiosas sugestões.

Ao Prof. Dr. Carlos Jorge da Cunha que mesmo não podendo tomar parte da banca avaliadora colaborou com grandes sugestões na elaboração da versão definitiva do presente trabalho.

Por fim, meu reconhecimento e eterna gratidão àquele que tornou tudo isso possível quando nos primeiros momentos em que nos conhecemos, percebeu meu enorme interesse e minha grande curiosidade pela Química Quântica, minha vontade de aprender, e a inexistência de um curso de Mestrado em Físico-Química na instituição (que inviabilizaria meu objetivo); meu orientador, professor, amigo e confidente Joaquim Delphino Da Motta Neto. Com grande obstinação superou os obstáculos burocráticos e montou em um tempo muito curto a parte de Físico-Química. Só este feito já mereceria grande comemoração, não obstante posso dizer-lhe você conseguiu, e através do seu esforço eu consegui. Meu incomensurável obrigado, te amo do fundo do coração.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE SIGLAS	x
LISTA DE SÍMBOLOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
PARTE 1	1
1 REVISÃO DOS MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 TEORIA	3
1.2.1 Tratamento segundo Schrödinger: análise matemática por meio da resolução de equações íntegro-diferenciais	3
1.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	4
1.2.3 Aproximação das Partículas Independentes	5
1.2.4 As Equações de Hartree-Fock (Campo Auto-Coerente).....	6
1.2.5 Teoria de Ligação de Valência (LCAO-VB) e a Teoria dos Orbitais Moleculares (LCAO-MO).....	7
1.2.5.1 Cálculo dos potenciais de ionização.....	10
1.2.6 Aproximação de Sobreposição Diferencial Nula (ZDO).....	10
1.2.7 Abandono Completo de Sobreposição Diferencial (CNDO).....	11
1.2.8 Abandono de Sobreposição Diferencial em Diatômicas (NDDO)	12
1.2.9 Abandono Intermediário das Sobreposições Diferenciais (INDO)	12
1.2.10 Comparando os Hamiltonianos NDDO e INDO	13
1.2.10.1 Elementos de matriz de um elétron diagonais.....	13
1.2.10.2 Elementos de matriz de dois centros fora da diagonal	14
1.2.11 Parâmetros de Ligação para as Integrais de Ressonância.....	15
1.3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	18
PARTE 2	19
2 ESTRATÉGIA INICIAL	19
2.1 PARAMETRIZAÇÃO ATUAL	20
2.2 MÉTODO DE TRABALHO	23
2.2.1 Análise do ponto 3	26

2.3 RESULTADOS.....	31
2.3.1 Água.....	32
2.3.2 Metanal.....	33
2.3.3 Metanol.....	34
2.3.4 Monóxido de Carbono.....	35
2.3.5 Óxido de Etileno.....	36
2.3.6 Monóxidos de Elementos do Terceiro Período da Tabela Periódica.....	37
2.3.7 Dímero de Água.....	38
2.3.8 Complexo Água-Amônia.....	40
2.3.9 Oxigênio Molecular, Ozônio e Peróxido de Hidrogênio.....	41
2.3.10 Radical Hidroxila.....	43
2.3.11 Fenol.....	44
2.3.12 Propanona (Acetona).....	45
2.4 OUTROS RESULTADOS.....	46
2.4.1 <i>Trans</i> -Acroleína.....	46
2.4.2 Benzaldeído.....	46
2.4.3 <i>Para</i> -Benzoquinona.....	47
2.4.4 Etanal (Acetaldeído).....	47
2.4.5 Metoximetano (Éter).....	48
2.4.6 Ácido Etanóico (Ácido Acético).....	48
2.4.7 Furano.....	49
2.4.8 Uracila.....	49
2.4.9 Uréia.....	50
2.4.10 Glicina.....	51
2.4.11 Subóxido.....	51
2.4.12 <i>Trans</i> -Glioxal.....	52
2.4.13 Ceteno.....	53
2.5 UM ENSAIO: ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	54
3 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS.....	57

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESTRUTURA EXPERIMENTAL DE MICROONDAS PARA O DÍMERO DE ÁGUA, MOSTRANDO OS PARÂMETROS DE SCHUSTER.....	39
GRÁFICO 1 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS DE LIGAÇÃO (β , α), PARA A ÁGUA, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL	21
GRÁFICO 2 – HIPERSUPERFÍCIE DE PARÂMETROS σ , PARA O OXIGÊNIO, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL.....	22
GRÁFICO 3 – HIPERSUPERFÍCIE DE PARÂMETROS σ , PARA O OXIGÊNIO: REGIÃO DE TRABALHO.....	24
GRÁFICO 4 – HIPERSUPERFÍCIE DE PARÂMETROS σ , DOS CONJUNTOS 3, A, B, C, D, E e F.....	26
GRÁFICO 5 – VARIAÇÃO DE ERRO EM ÂNGULOS DE LIGAÇÃO PARA O METANAL (HCH) E PARA O METANOL (COH).....	30
TABELA 1 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS DE LIGAÇÃO (β , α), PARA A ÁGUA, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL	20
TABELA 2 – PARÂMETROS σ , PARA O OXIGÊNIO NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL	22
TABELA 3 – PARÂMETROS DE LIGAÇÃO (β , α), PARA AS INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA ENVOLVENDO OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1.....	25
TABELA 4 – FIXAÇÃO DOS EXPOENTES α , USANDO A MOLÉCULA DE ÁGUA COMO ALVO	27
TABELA 5 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS INTERAÇÕES π , PARA O METANAL.....	28
TABELA 6 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS INTERAÇÕES π , USANDO COMO ALVO AS GEOMETRIAS DO METANOL E O MONÓXIDO DE CARBONO.....	29
TABELA 7 – CONJUNTO COMPLETO DOS PARÂMETROS DE LIGAÇÃO PARA AS INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA DE TODOS OS PONTOS ANALISADOS PARA O OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1.....	31
TABELA 8 – RESULTADOS PARA A ÁGUA, H ₂ O (SIMETRIA C _{2v})	32
TABELA 8.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS E AB	

<i>INITIO</i> PARA A ÁGUA	32
TABELA 9 – RESULTADOS PARA O METANAL (FORMALDEÍDO), $H_2C=O$ (SIMETRIA C_{2v})	33
TABELA 9.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O METANAL	33
TABELA 10 – RESULTADOS PARA O METANOL, CH_3OH	34
TABELA 10.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O METANOL	34
TABELA 11 – RESULTADOS PARA O MONÓXIDO DE CARBONO, CO	35
TABELA 11.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O MONÓXIDO DE CARBONO	35
TABELA 12 – RESULTADOS PARA O ÓXIDO DE ETILENO, C_2H_4O (SIMETRIA C_{2v}).....	36
TABELA 13 – RESULTADOS PARA MONÓXIDOS DE ELEMENTOS DO TERCEIRO PERÍODO DA TABELA PERIÓDICA	37
TABELA 14 – RESULTADOS PARA O DÍMERO DE ÁGUA, $(H_2O)_2$	39
TABELA 14.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O DÍMERO DE ÁGUA.....	39
TABELA 15 – CONJUNTO ALTERNATIVO DE PARÂMETROS DO NITROGÊNIO	40
TABELA 16 – RESULTADOS PARA O COMPLEXO ÁGUA-AMÔNIA, H_3N-H_2O	40
TABELA 17 – RESULTADOS PARA O OXIGÊNIO MOLECULAR, O_2 , OZÔNIO, O_3 , E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, H_2O_2	42
TABELA 17.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O OXIGÊNIO MOLECULAR, OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	42
TABELA 18 – RESULTADOS PARA O RADICAL HIDROXILA, OH	43
TABELA 19 – RESULTADOS PARA O FENOL, C_6H_5-OH	44
TABELA 19.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O FENOL.....	44
TABELA 20 – RESULTADOS PARA A PROPANONA (ACETONA), $(CH_3)_2C=O$ (SIMETRIA C_{2v}).....	45
TABELA 21 – RESULTADOS PARA A TRANS-ACROLEÍNA, $H_2C=CH-CH=O$ (SIMETRIA C_s).....	46

TABELA 22 – RESULTADOS PARA O BENZALDEÍDO, $C_6H_5-CH=O$ (SIMETRIA C_s).....	46
TABELA 23 – RESULTADOS PARA A PARA-BENZOQUINONA, $C_6H_4O_2$ (SIMETRIA D_{2H}).....	47
TABELA 24 – RESULTADOS PARA O ETANAL, $CH_3CH=O$ (SIMETRIA C_s).....	47
TABELA 25 – RESULTADOS PARA O METOXIMETANO (ÉTER), $(CH_3)_2O$ (SIMETRIA C_{2V}).....	48
TABELA 26 – RESULTADOS PARA O ÁCIDO ETANÓICO, CH_3COOH	48
TABELA 27 – RESULTADOS PARA O FURANO, C_4H_4O (SIMETRIA C_{2V}).....	49
TABELA 28 – RESULTADOS PARA A URACILA, $C_4H_4N_2O_2$ (SIMETRIA C_s).....	49
TABELA 29 – RESULTADOS PARA A URÉIA, $(NH_2)_2C=O$ (SIMETRIA C_{2V}).....	50
TABELA 29.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA A URÉIA.....	50
TABELA 30 – RESULTADOS PARA A GLICINA, NH_2-CH_2-COOH	51
TABELA 31 – RESULTADOS PARA O SUBÓXIDO, $O=C=C=C=O$ (SIMETRIA C_{2V}).....	51
TABELA 32 – RESULTADOS PARA O TRANS-GLIOXAL, $O=CH-CH=O$ (SIMETRIA C_{2H}).....	52
TABELA 33 – RESULTADOS PARA O CETENO, $H_2C=C=O$ (SIMETRIA C_{2V}).....	53
TABELA 34 – ESPECTROS VIBRACIONAIS PARA A ÁGUA E PARA O GÁS CARBÔNICO.....	54

LISTA DE SIGLAS

- SCF – Self Consistent Field
- SCFLCAOMO – Self Consistent Field – Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals
- ZDO – Zero Differential Overlap
- AM1 – Austin Model Number One, modelo semi-empírico desenvolvido por Dewar et al.
- PM3 – Parametric Model Number Three, modelo semi-empírico desenvolvido por J. J. P. Stewart
- LCAO-VB – Linear Combination of Atomic Orbitals – Valence Bond
- LCAO-OM – Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbital
- UV-Vis – Ultraviolet Visible
- IP – Ionization Potential
- CNDO – Complete Neglected of Differential Overlap
- NDDO – Neglect Diatomic of Differential Overlap
- MNDO – Moderate Neglect of Differential Overlap
- INDO – Intermediate Neglect of Differential Overlap
- ZINDO – Programa BIGSPEC, desenvolvido por Zerner et al.
- DZP – Conjunto de base “double- ζ ” incluindo funções de polarização
- CCSD(T) – Couple Cluster incluindo diagramas que aparecem de excitações simples e duplas; as amplitudes das excitações triplas são obtidas por resoluções iterativas das equações CC como descrito por Bartlett
- TZ2P – Conjunto de base “triple- ζ ” incluindo-se 2 conjuntos de função de polarização

LISTA DE SÍMBOLOS

\hat{H}	– operador Hamiltoniano total de um sistema
Φ	– função de onda total de muitas partículas
E	– energia total de um sistema
\hat{T}	– operador de energia cinética
\hat{V}	– operador de energia potencial
\hat{H}_e	– operador Hamiltoniano eletrônico
\hat{H}_n	– operador Hamiltoniano nuclear
\hat{H}_{int}	– operador Hamiltoniano de interação atrativa núcleo-elétron
\hat{T}_e	– operador de energia cinética eletrônico
\hat{V}_{ee}	– operador de energia potencial repulsiva eletrônico
\hat{T}_n	– operador de energia cinética nuclear
\hat{V}_{nn}	– operador de energia potencial repulsiva nuclear
\hat{H}_{el}	– operador Hamiltoniano eletrônico total na aproximação de Born-Oppenheimer
ε	– energia monoelétrica
$\hat{h}(i)$	– operador Hamiltoniano monoelétrico efetivo
Ψ_{el}	– função de onda eletrônica total
$\varphi_i(r_i)$	– função de onda orbital do i -ésimo elétron
r_i	– vetor das coordenadas eletrônicas (espaciais mais o spin)
E_{el}	– energia eletrônica total
φ_k	– orbital spin
$\hat{f}(i)$	– operador de Fock monoelétrico
$\hat{h}(i)$	– operador Hamiltoniano monoelétrico
$\hat{J}_a(i)$	– operador de Coulomb
$\hat{K}_a(i)$	– operador de troca
$\gamma_{\mu\nu}$	– integral de dois elétrons da classe $(\mu\mu \nu\nu)$
μ	– momento de dipolo

$\theta(ABC)$	– ângulo de ligação envolvendo os átomos A, B e C
$R(AB)$	– distância de ligação envolvendo os átomos A e B
$\Delta_{\mu\nu}$	– elemento da matriz métrica
$F_{\mu\nu}$	– elemento da matriz de Fock
$H_{\mu\nu}$	– integral de ressonância entre as funções de base μ e ν
$\beta_{\mu\nu}^{Loc}$	– parâmetro de ligação local entre as funções de base μ e ν
β_{μ}	– parâmetro de ligação para a função de base μ
α_{μ}	– parâmetro de decaimento da integral de ressonância
X_{ij}	– parâmetros de ligação na “fórmula mágica” de Mulliken

RESUMO

Esta dissertação consiste de duas partes. Na primeira parte, apresentamos de forma abreviada a Teoria Mecânico-Quântica Molecular. A seguir, descrevemos o método semi-empírico INDO/1. Dentro do formalismo deste método foi recentemente proposta uma modificação das integrais de ressonância ($H_{\mu\nu}$), modificação esta testada por Da Motta e Zerner.

Na segunda parte, com base no atual conjunto de parâmetros, propomos um conjunto alternativo para o oxigênio. Os resultados obtidos com este conjunto são analisados em detalhe para um grande número de diferentes sistemas. É demonstrado que este conjunto alternativo é competitivo com outros métodos semi-empíricos disponíveis. Em particular, alguns sistemas que não eram corretamente descritos pelo conjunto anterior agora apresentam resultados encorajadores: dímero de água, óxido de etileno, óxidos de elementos do terceiro período da Tabela Periódica.

Fizemos também alguns experimentos no cálculo de frequências vibracionais, mas os resultados obtidos não são mais acurados que os obtidos com outros métodos disponíveis.

Palavras-chaves: Química Quântica Molecular, métodos semi-empíricos, INDO/1, integrais de ressonância, oxigênio.

ABSTRACT

This Dissertation consists of two parts. In the first part, we present a summary of Molecular Quantum Mechanical Theory. Next we describe the intermediate neglect of differential overlap (INDO/1) semiempirical method. Within the INDO/1 formalism a modification of the resonance integrals ($H_{\mu\nu}$) was recently proposed and tested by Da Motta and Zerner.

In the second part, we suggest an alternative parameter set for oxygen based on the current default of the ZINDO code. The results obtained with this set are analyzed in detail for a large number of different systems. We demonstrate that this alternative set is competitive with other available semiempirical methods. In particular, some systems which were not correctly described by the previous set now present encouraging results: water dimer, ethylene oxide, oxides of third row elements.

We have also carried out a couple of experiments in the calculation of vibrational frequencies. However, the obtained results are less accurate than the results obtained with other available methods.

Keywords: Molecular Quantum Chemistry, semiempirical methods, intermediate neglect of differential overlap (INDO/1), resonance integrals, oxygen.

PARTE 1

1 REVISÃO DOS MÉTODOS MECÂNICO-QUÂNTICOS

1.1 INTRODUÇÃO

Desde o surgimento da Química Quântica Molecular, o maior obstáculo à sua plena aplicação como auxiliar à compreensão dos inúmeros problemas de interesse químico, biológico e farmacêutico (tais como a atividade de proteínas, mecanismos cinéticos de uma reação, fixação biológica de nitrogênio, transporte cinético-sangüíneo de oxigênio e outros) [1 – 6] está relacionado com a execução prática do cálculo computacional. A aplicação de métodos *ab initio* a tais problemas é proibitiva devido ao grande número de átomos envolvidos [7]. Nestes métodos, está bem estabelecido que diferentes classes de compostos e diferentes propriedades requerem diferentes níveis de teoria para uma descrição confiável [8].

Métodos *ab initio* baseiam-se exclusivamente na equação de Schrödinger com as autofunções e os autovalores calculados a partir dos princípios fundamentais, isto é, não requerem o uso de parâmetros empíricos ou valores experimentais na expressão do Hamiltoniano que não sejam as constantes universais (constante de Planck, massa do elétron, velocidade da luz e outras), nem usam aproximações no cálculo das integrais moleculares. Embora, mesmo aqui, adotam as aproximações: (a) Hamiltoniano não relativístico, (b) aproximação de Born-Oppenheimer, (c) função de onda eletrônica [9]. O modelo *ab initio* mais comumente usado é o dos orbitais moleculares calculados pelo método do campo auto-coerente (SCF) na formulação de Roothaan-Hartree-Fock (SCF-LCAO-MO).

O uso de métodos semi-empíricos e empíricos – que utilizam, em grau variável, parâmetros empíricos no Hamiltoniano e aproximações nas integrais – reduz algumas barreiras (desprezando algumas classes de integrais, e parametrizando outras a partir de valores experimentais), acarretando custos computacionais menores e implicando em respostas de interpretação mais direta, isto é, as diversas propriedades moleculares não são obtidas diretamente dos princípios mecânico-quânticos, mas ao invés disso são correlacionadas com valores

experimentais. A análise dos resultados espectroscópicos baseia-se quase sempre em Hamiltonianos semi-empíricos. Por exemplo, em espectroscopia de infravermelho ou de Raman, o Hamiltoniano contém constantes de força e momentos de inércia da molécula; em espectroscopia de ressonância magnética nuclear, inclui constantes de acoplamento e deslocamentos químicos. O objetivo da análise com estes Hamiltonianos é a interpretação de uma lista de frequências espectroscópicas em termos de um pequeno número de constantes empíricas com significado físico [10]. No cálculo da energia e de outras propriedades moleculares, destacamos entre os métodos empíricos o de Hückel, em que o problema dos elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ é resolvido da maneira mais simples possível, ou seja, substituindo-os por parâmetros empíricos. Nos métodos semi-empíricos, a estrutura da teoria SCF é mantida o mais possível, e somente algumas integrais específicas são substituídas por parâmetros empíricos com os cálculos baseados na aproximação de sobreposição diferencial nula (ZDO).

Naturalmente, o processo de parametrização de qualquer método semi-empírico implica a observação de compromissos: (i) a estrutura geral da função de onda deve estar correta, (ii) procurar erro mínimo num conjunto de várias propriedades, mesmo às custas de acurácia numa propriedade em particular. Os métodos semi-empíricos de aplicação geral possuem o objetivo ambicioso e notável de tentar descrever todas as classes de compostos e as muitas diferentes propriedades simultaneamente e igualmente bem.

Neste sentido, uma contradição que se verifica diz respeito ao número de parâmetros utilizado em determinados métodos, que não apenas aumenta drasticamente a complexidade do método como torna sua interpretação em exercício de adivinhação, uma vez que muitos dos parâmetros introduzidos carecem de significado físico plausível (o exemplo mais célebre é a interpretação das funções Gaussianas incluídas na repulsão de caroço dos métodos AM1 [11 – 13] e PM3 [14, 15]).

Guardada a devida pretensão ambiciosa dos métodos gerais, eles devem manter-se simples de modo a ser aplicáveis a uma grande variedade de sistemas moleculares, concisos, de fácil interpretação em termos de propriedades físicas e químicas que possam ser determinadas experimentalmente (em geral, os métodos

dão respostas numéricas diretas para o conjunto de propriedades que se está analisando) e bem definidos para evitar, ou pelo menos minimizar a escolha subjetiva de parâmetros e aproximações, de modo a apresentar parâmetros que sejam justificados fisicamente (embora isto nem sempre seja possível faz-se, portanto, a opção de trabalhar com aqueles métodos onde o número de parâmetros seja menor).

1.2 TEORIA

Em 1925, W. Heisenberg [16] desenvolveu uma nova Teoria Quântica baseada no princípio da correspondência sugerido por Bôhr. Heisenberg formulou sua teoria utilizando-se do cálculo matricial. Ironicamente, essa teoria escapou à atenção de muitos, devido a sua formulação matemática. Em 1926, quase ao mesmo tempo, E. Schrödinger publicou também uma nova Teoria Quântica. Formuladas de forma diferente essas duas teorias são no entanto idênticas quanto aos seus resultados [17]. Em 1927, P. Dirac apresentou também uma teoria onde toda abordagem foi feita através da notação de bras e kets. Estes dois formalismos, de Heisenberg e Dirac, não serão tratados aqui.

Toda a Teoria Quântica Molecular, assim como os vários métodos de aproximação, está baseada nas seguintes abordagens:

1.2.1 Tratamento segundo Schrödinger: análise matemática por meio da resolução de equações integro-diferenciais [18].

A descrição dos estados estacionários de qualquer sistema físico é dada pelas soluções da equação de Schrödinger multieletrônica, independente do tempo e não-relativística,

$$\hat{H} \Phi = E \cdot \Phi \quad (1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano total para o sistema, E é a energia total do sistema e Φ é a função de onda total de muitas partículas descrevendo o sistema. A equação não pode ser resolvida exatamente e várias aproximações são necessárias de modo a tornar o problema matemático tratável.

1.2.2. Aproximação de Born-Oppenheimer [19]

Para um sistema molecular qualquer constituído de um conjunto de elétrons e núcleos, interagindo entre si, desprezando-se os efeitos relativísticos, o operador Hamiltoniano total na equação (1) pode ser escrito como a soma dos Hamiltonianos eletrônico, nuclear e de interação núcleo-elétron,

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n + \hat{H}_{int} \quad (2)$$

onde os respectivos termos (em unidades atômicas) incluem a energia cinética (\hat{T}) e a energia potencial (\hat{V}),

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\nabla}^2(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j r_{ij}^{-1} \quad (3)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_n m_n^{-1} \hat{\nabla}^2(n) + \frac{1}{2} \sum_n \sum_{n'} Z_n Z_{n'} \cdot r_{nn'}^{-1} \quad (4)$$

$$\hat{H}_{int} = -\sum_n \sum_i Z_n \cdot r_{ni}^{-1} \quad (5)$$

Em geral, ao invés de uma função de onda descrevendo simultaneamente os movimentos nuclear e eletrônico, é suficiente considerar apenas o movimento dos elétrons no campo dos núcleos estacionários. Esta é a base da aproximação de Born-Oppenheimer: uma vez que a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons e movem-se muito mais lentamente, o problema é reduzido a um problema puramente eletrônico separando-se os termos de energia cinética nuclear, \hat{T}_n , e de repulsão internuclear, \hat{V}_{nn} .

Desse modo, o Hamiltoniano (eletrônico) adquire a forma

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_e + \hat{H}_{int} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{H}_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hat{\nabla}^2(i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N r_{ij}^{-1} - \sum_n \sum_i Z_n \cdot r_{ni}^{-1} \quad (6)$$

onde \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons no campo atrativo do núcleo, \hat{V}_{ee} é a energia potencial repulsiva dos elétrons e \hat{H}_{int} é o termo de interação atrativa núcleo-elétron.

A energia total do sistema a uma dada distância internuclear é obtida como a soma da energia eletrônica, ε , e o termo de repulsão eletrostática internuclear, \hat{V}_{nn} , este sendo tratado como uma constante.

1.2.3 Aproximação das Partículas Independentes

Da maneira descrita pela equação (6), o termo de repulsão intereletrônica \hat{V}_{ee} é o que representa o maior embaraço na resolução da equação de Schrödinger da parte eletrônica. O modo mais simples de contornar este problema é simplesmente desprezar este termo, isto é, considerar que a repulsão intereletrônica é pequena comparada com a soma da energia cinética dos elétrons e a atração núcleo-elétron.

Em 1928, Hartree [20, 21] sugeriu que o potencial experimentado por um elétron particular pode ser aproximado pela média esfericamente simétrica (Teorema de Unsöld) do potencial devido aos outros $N-1$ elétrons. Esta é a base da aproximação das partículas independentes, que considera os elétrons do átomo como partículas de movimento independente. Isto reduz o Hamiltoniano eletrônico total a uma soma de N Hamiltonianos efetivos monoelétrônicos independentes,

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{h}(3) + \dots + \hat{h}(N-1) + \hat{h}(N) \quad (7)$$

e a função de onda N-eletrônica total é então aproximada pelo chamado “produto de Hartree” de funções monoelétrônicas, com a energia eletrônica total do sistema dada pela soma dos autovalores monoelétrônicos individuais:

$$\Psi_{el} = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) = \varphi_1(r_1) \cdot \varphi_2(r_2) \cdot \varphi_3(r_3) \cdots \varphi_N(r_N) \quad (8)$$

$$E_{el} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \cdots + \varepsilon_N \quad (9)$$

onde r_i é o vetor que representa as coordenadas do elétron (espaciais mais o spin), e $\varphi_i(r_i)$ é a função orbital do i-ésimo elétron do sistema.

Uma falha observada por Fock e Slater [22, 23] foi que o produto de Hartree não satisfaz ao princípio de antissimetria [24]. A função de onda N-eletrônica total é então construída como um produto antissimétrico de spin-orbitais na forma conhecida como determinante de Slater [25, 26].

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_3(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \varphi_1(3) & \varphi_2(3) & \varphi_3(3) & \cdots & \varphi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \varphi_3(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{bmatrix} \quad (10)$$

1.2.4 As equações de Hartree-Fock (Campo Auto-Coerente)

Aplicando o princípio variacional podemos fazer com que os orbitais spin $\{\varphi_k\}$ variem sistematicamente até que a energia atinja um mínimo. O conjunto de equações de Hartree-Fock escritas para os orbitais moleculares dá origem ao método do campo auto-coerente:

$$\hat{f}(1)\varphi_k(1) = \varepsilon_k \cdot \varphi_k(1) \quad (11)$$

que embora tenha o aspecto de uma equação de autovalor não é.

O operador de Fock monoelétrônico (para o caso de camada fechada) é definido como

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{a=1}^{N/2} [2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1)] \quad (12)$$

onde $\hat{h}(1)$ é um operador Hamiltoniano de caroço monoelétrônico, \hat{J}_a e \hat{K}_a os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, e definidos por

$$\hat{J}_a(1)\varphi_k(1) = \left[\int \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(2) d\tau(2) \right] \varphi_k(1) \quad (13)$$

$$\hat{K}_a(1)\varphi_k(1) = \left[\int \varphi_a^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(2) d\tau(2) \right] \varphi_a(1) \quad (14)$$

1.2.5 Teoria de Ligação de Valência (LCAO-VB) e a Teoria dos Orbitais Moleculares (LCAO-MO)

A Teoria de Ligação de Valência originou-se nos trabalhos de Heitler e London e foi posteriormente desenvolvida extensivamente por Pauling sendo um dos métodos de aproximação considerados pela Mecânica Quântica Molecular.

O outro método de aproximação, e objeto de nosso interesse, é a Teoria dos Orbitais Moleculares cujas origens estão ligadas à pesquisa em espectroscopia de bandas no UV-Visível de moléculas diatômicas. Entre aqueles envolvidos nos trabalhos originais estão Hund, Lennard-Jones [27], Mulliken [28 – 31] e Slater.

Para átomos, o problema de resolução das equações de Fock é enormemente simplificado pela simetria central. O tratamento de sistemas moleculares está baseado na sugestão de Lennard-Jones e Mulliken de que os orbitais moleculares (MOs) podem ser formados por combinações lineares de

orbitais atômicos (AOs). Introduzindo um conjunto de base de orbitais atômicos normalizados $\{\chi_p\}$, cada orbital molecular espacial $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ pode ser expandido na forma

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^k \chi_p(\mathbf{r}) \cdot c_{pi} \quad (15)$$

ou, em notação matricial

$$\varphi = \chi \cdot C = \begin{bmatrix} \chi_1 & \chi_2 & \cdots & \chi_k \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & \cdots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & \cdots & c_{2k} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & \cdots & c_{3k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{k1} & c_{k2} & c_{k3} & \cdots & c_{kk} \end{bmatrix} \quad (16)$$

onde as funções monoelétrônicas χ_i são funções de onda do tipo das de hidrogênio ou alguma aproximação delas. Resumindo o esquema de Hartree sugerido por Roothaan [32] e Hall [33] para um sistema de N elétrons, caracterizado por K funções de base, o problema consiste na resolução da equação secular que resulta do princípio variacional,

$$(F - \Delta \epsilon) C = 0 \Rightarrow F C = \Delta C \epsilon \quad (17)$$

que é uma generalização da equação de autovalor para uma matriz hermitiana. C é a matriz quadrada K x K dos coeficientes de expansão e ϵ é a matriz diagonal das energias dos orbitais moleculares. A matriz F de Fock é a representação matricial K x K do operador de Fock, equação (12), na base X, com os elementos matriciais sendo dados por

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_a^{N/2} [2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)] \quad (18)$$

onde definimos a matriz H do Hamiltoniano de caroço como

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = \int \phi_{\mu}^*(1) \hat{h}(1) \phi_{\nu}(1) dr_1 \quad (19)$$

cujos elementos são integrais do operador monoelétrônico

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \hat{\nabla}_1^2 - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \quad (20)$$

incluindo os termos de energia cinética e potencial

$$H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{nuclear}} \quad (21)$$

A matriz H do Hamiltoniano de caroço, ao contrário da matriz de Fock completa, necessita ser calculada somente uma vez durante cada cálculo iterativo. Finalmente, obtemos a seguinte expressão para os elementos da matriz de Fock:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\alpha=1}^{N/2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda\alpha} c_{\sigma\alpha}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (22)$$

$$= H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (23)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + G_{\mu\nu} \quad (24)$$

onde $G = J - K$ é a matriz de dois elétrons, que depende da matriz P de densidade de Fock-Dirac reduzida de primeira ordem

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{d=1}^K c_{\lambda d}^* n_d c_{\sigma d} \quad (25)$$

onde n_d é o número de ocupação do orbital ϕ_d (2 para cada orbital espacial, em cálculos restritos e, 1 para cada spin-orbital ocupado e 0 para orbitais desocupados, em cálculos não-restritos). A matriz \mathbf{G} depende também de um conjunto de integrais de dois elétrons

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2) dr_1 dr_2 \quad (26)$$

Devido ao seu grande número, o cálculo e manipulação das integrais de dois elétrons representa a maior dificuldade nos cálculos de Hartree-Fock-Roothaan.

1.2.5.1 Cálculo dos potenciais de ionização

Uma importante constatação associada com as equações de Hartree-Fock está relacionada com a interpretação dos autovalores do operador de Fock: cada um dos autovalores dos orbitais ϵ_i constitui uma boa aproximação para os potenciais de ionização verticais (IPs) de acordo com o teorema de Koopmans. Claro está que um cálculo mais acurado de IP deveria envolver funções de Green, mas a nível semi-empírico não há necessidade de tal esforço.

1.2.6 Aproximação de Sobreposição Diferencial Nula (ZDO)

A aproximação de sobreposição diferencial nula está baseada na observação de que bases simetricamente ortogonalizadas (de Löwdin) X^L [34, 35] apresentam uma sobreposição máxima em relação às bases originais de orbitais atômicos X , isto é, a diferença entre elas é mínima como norma, sendo amplamente usadas em métodos semi-empíricos. O produto de dois orbitais atômicos relativos a um mesmo elétron, realizando uma sobreposição diferencial daqueles orbitais, pode ser aproximado por

$$\chi_\mu^*(r_1)\chi_\nu(r_1) \cdot d\tau_1 = \delta_{\mu\nu} \cdot \chi_\mu^*(r_1)\chi_\mu(r_1) \cdot d\tau_1 \quad (27)$$

Esta idéia simplifica enormemente os cálculos e se mostra muito justificável para sistemas de elétrons- π , quando aplicadas sobre operadores esfericamente simétricos.

Por outro lado, a transformação de ortogonalização para as integrais monoelétrônicas leva a mudanças significativas na matriz do Hamiltoniano de caroço:

$$H^L = \Delta^{-1/2} H \Delta^{-1/2} \quad (28)$$

com a familiar expansão em série de potências explorada por Löwdin

$$\Delta^{-1/2} = (1 + \mathbf{S})^{-1/2} = 1 - \left(\frac{1}{2}\right)\mathbf{S} + \left(\frac{3}{8}\right)\mathbf{S}^2 - \left(\frac{5}{16}\right)\mathbf{S}^3 + \dots \quad (29)$$

Pela aproximação de sobreposição diferencial nula temos que: $\Delta \approx 1$.

Tal forma foi adotada por Kolb e Thiel [36, 37]. Entretanto, foi demonstrado que a expansão somente converge se a soma dos termos fora da diagonal de \mathbf{S} é menor do que 1. Em geral isso não é verdade: a validade desta admissão está limitada a moléculas diatômicas, sistemas π e sistemas de orbitais d.

Muitos métodos semi-empíricos são baseados na aproximação ZDO, e revisões detalhadas destes métodos estão disponíveis na literatura [38 – 46], de modo que apresentamos apenas um resumo a seguir.

1.2.7 Abandono Completo de Sobreposição Diferencial (CNDO)

O método CNDO [47 – 49] trata explicitamente apenas os elétrons de valência. Ele adota a aproximação ZDO para todos os pares de orbitais atômicos em integrais de dois elétrons. Assim, permanecem por causa desta aproximação somente integrais de repulsão da forma $(\mu\mu | \nu\nu)$, com μ no átomo A e ν no átomo B,

$$\chi_{\mu}^{A*}(1)\chi_{\nu}^B(1)d\tau(1) = \delta_{\mu\nu} \cdot \chi_{\mu}^{A*} \chi_{\mu}^A d\tau(1) \quad (30)$$

Uma vez que somente dois orbitais atômicos ocorrem nestas integrais, todas as integrais de três e quatro centros são abandonadas. Além disso, para preservar a invariância rotacional nas integrais de dois elétrons, seus valores são admitidos independentes da natureza dos orbitais (apenas a parte esférica dos orbitais envolvidos é considerada), isto é,

$$(\mu\mu | \nu\nu) = \gamma_{AB} \quad (\mu \in A, \nu \in B) \quad (31)$$

1.2.8 Abandono de Sobreposição Diferencial em Diatômicas (NDDO)

O método NDDO foi originalmente sugerido por Pople, Santry e Segal em 1965 [50]. Nele, as integrais de sobreposição diferencial são abandonadas somente entre orbitais atômicos centrados em átomos diferentes. O método fornece bons resultados em geometria molecular, momento de dipolo e calor de formação [51 – 53].

A versão MNDO [52, 53] não descreve bem ligações hidrogênio, embora apresente geometrias satisfatórias.

Dewar e colaboradores tentaram corrigir este aspecto (com sucesso parcial) no método AM1 [11 – 13] e sua reparametrização PM3 [14, 15]. Em ambos métodos, AM1 e PM3, a interpretação das funções Gaussianas incluídas na repulsão de caroço, não é apoiada por derivação teórica: as funções são introduzidas como parâmetros de ajuste, e não apresentam significado físico claro.

1.2.9 Abandono Intermediário das Sobreposições Diferenciais (INDO)

O método INDO [54, 55] foi desenvolvido como uma alternativa aos numerosos cálculos necessários na formulação original do NDDO, e representa uma melhoria em relação ao CNDO visto que as sobreposições diferenciais entre orbitais atômicos no mesmo átomo não são abandonadas em integrais de repulsão eletrônica de um centro, mas ainda o são em integrais de repulsão de dois centros. O método foi parametrizado por Zerner e colaboradores [55 – 59] de modo a reproduzir dados experimentais, e tem sido bastante bem sucedido quando aplicado

no estudo espectroscópico de diversos sistemas biológicos [2 – 6], assim como em sistemas de metais de transição [56, 57].

1.2.10 Comparando os Hamiltonianos NDDO e INDO

A matriz de Fock pode ser decomposta em termos de um e dois elétrons,

$$\mathbf{F} = \mathbf{H} + \mathbf{G} = \mathbf{H} + \mathbf{J} - \mathbf{K} \quad (32)$$

onde \mathbf{H} é a matriz de um elétron, \mathbf{J} é a matriz de Coulomb e \mathbf{K} a matriz de troca. A seguir apresentamos a especificação dos elementos de matriz de \mathbf{F} .

1.2.10.1 Elementos de matriz de um elétron diagonais

Em geral é adotada a convenção de que os orbitais atômicos μ, ν estão centrados no átomo A e os orbitais atômicos λ, σ estão centrados no átomo B.

Para μ e ν iguais, isto é, o mesmo orbital atômico (e obviamente centrado no mesmo átomo A), o modelo NDDO [51] apresenta

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_v^A P_{vv} \left[(\mu\mu|vv) - \frac{1}{2} (\mu\nu|\mu\nu) \right] + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma) \quad (33)$$

enquanto para o modelo INDO [54 – 56]

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_v^A P_{vv} \left[(\mu\mu|vv) - \frac{1}{2} (\mu\nu|\mu\nu) \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (34)$$

Comparando estas equações, observamos que as integrais de um elétron e um centro, $U_{\mu\mu}$, assim como as integrais de dois elétrons e um centro

$$\sum_v^A P_{vv} \left[(\mu\mu|vv) - \frac{1}{2} (\mu\nu|\mu\nu) \right] \quad (35)$$

são as mesmas em ambos os modelos. A diferença é que o Hamiltoniano NDDO apresenta as atrações de um elétron e dois centros, $V_{\mu\nu,B}$, e o termo de dois elétrons e dois centros

$$\sum_{B \neq A} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) \quad (36)$$

enquanto o Hamiltoniano INDO parametriza esta parte no termo

$$\sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (37)$$

usando geralmente a fórmula de Mataga, Nishimoto e Weiss [60, 61]

$$\gamma_{AB} = \frac{f_y}{\frac{2f_y}{(\gamma_A + \gamma_B)} + R_{AB}} \quad (38)$$

onde R_{AB} é a distância entre os átomos A e B, e f_y é o parâmetro de Weiss.

1.2.10.2 Elementos de matriz de dois centros fora da diagonal

Consideremos agora os elementos de matriz de Fock de dois centros (orbitais diferentes μ, λ centrados em átomos diferentes A e B, respectivamente). Para os métodos NDDO (MNDO [52, 53], AM1 [11 – 13], PM3 [14, 15]),

$$F_{\mu\nu}^{AB} = H_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} P_{\nu\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (39)$$

com as integrais de dois elétrons e dois centros representando a energia de interação entre a distribuição de carga $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ no átomo A e $\phi_{\lambda}\phi_{\sigma}$ no átomo B.

Classicamente, elas podem ser calculadas através de uma expansão de multipolos.

Enquanto isso, no método INDO [54, 55]

$$F_{\mu\lambda}^{AB} = H_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \cdot P_{\mu\lambda} \cdot \gamma_{\mu\lambda} = \Delta_{\mu\lambda} \cdot \left(\frac{\beta_{\mu} + \beta_{\lambda}}{2} \right) - \frac{1}{2} \cdot P_{\mu\lambda} \cdot \gamma_{AB} \quad (40)$$

Em ambos modelos, as integrais de ressonância (um elétron e dois centros), $H_{\mu\lambda}$, são parametrizadas pela fórmula

$$H_{\mu\lambda} = \Delta_{\mu\lambda} \cdot \beta_{\mu\lambda}^{\text{Loc}} = \Delta_{\mu\lambda} \cdot \left(\frac{\beta_{\mu} + \beta_{\lambda}}{2} \right) \quad (41)$$

onde a matriz métrica Δ é calculada analiticamente [62 – 64], e os parâmetros de ligação local, $\beta_{\mu\lambda}^{\text{Loc}}$, são funções somente da natureza dos átomos ligados. Em cálculos CNDO, os valores de β são escolhidos de modo a reproduzir resultados de cálculos SCFLCAO completos com base mínima depois da ortogonalização de Löwdin. Estas integrais são chamadas “de ressonância” por que historicamente sua interpretação é análoga à das integrais de ressonância (β) do método de Hückel (força de ligação entre dois átomos).

1.2.11 Parâmetros de Ligação para as Integrais de Ressonância

Formas paramétricas muito diversas já foram propostas para as integrais de ressonância em métodos semi-empíricos desde que Slater e Pauling sugeriram o critério mecânico-quântico de máxima sobreposição das funções de onda monoelétrônicas como uma medida aproximada do comprimento das ligações covalentes.

Muitas das fórmulas propostas foram baseadas no fato bem conhecido de que em cálculos que utilizam bases ortogonalizadas de Löwdin todas as integrais de sobreposição desaparecem e o abandono de todas as integrais de dois centros exceto $(\mu\mu | \nu\nu)$ é justificado, pelo menos em primeira ordem em Δ , pela aproximação de Mulliken [65, 66]

$$(\mu\nu) \approx \frac{1}{2} [(\mu\mu) + (\nu\nu)] \cdot \Delta_{\mu\nu} \quad (42)$$

Esta aproximação remonta à fórmula mágica sugerida por Mulliken [67], onde os parâmetros de ligação X_{ij} são dados por

$$X_{ij} = \frac{A_j \cdot I_{ij}}{(1 + \Delta_{ij})} \cdot \Delta_{ij} \quad (43)$$

com os coeficientes A sendo ajustados empiricamente e I as energias de ionização médias.

Nos métodos mais bem sucedidos os parâmetros de ligação $\beta_{\mu\nu}^{Loc}$ são, em geral, dados pela fórmula soma sugerida por Wolfsberg e Helmholtz [68, 69]

$$H_{\mu\nu} = \Delta_{\mu\nu} \cdot \beta_{\mu\nu}^{Loc} = \Delta_{\mu\nu} \cdot \left(\frac{\beta_{\mu} + \beta_{\nu}}{2} \right) \quad (44)$$

Além dessa, outras fórmulas paramétricas possíveis são a fórmula produto sugerida por Lohr e Lipscomb [70, 71]

$$\beta_{\mu\nu}^{Loc} = -\sqrt{\beta_{\mu} \cdot \beta_{\nu}} \quad (45)$$

e a fórmula produto modificada sugerida por Flurry e Bell [72]

$$\beta_{\mu\nu}^{Loc} = \frac{(2 - \Delta_{\mu\nu}) \cdot \Delta_{\mu\nu}}{2 - \Delta_{\mu\nu}^2} \sqrt{\beta_{\mu} \cdot \beta_{\nu}} \quad (46)$$

onde deve ser observado que esta última não é rotacionalmente invariante. As fórmulas produto têm sentido especialmente no caso dos últimos átomos da primeira linha da Tabela Periódica, como oxigênio e flúor. O comportamento destes átomos desvia-se significativamente do restante, devido muito provavelmente à grande

diferença em eletronegatividade. Esta é uma explicação geralmente aceita para a observação de que todos os métodos semi-empíricos predizem comprimentos de ligação muito curtos para oxigênio molecular, ozônio, peróxido de hidrogênio e flúor.

Zerner e Taylor [73, 74] examinaram a formulação sugerida por Linderberg [75 – 77]

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d\Delta_{\mu\nu}}{dR} \quad (47)$$

Este esquema de parametrização é baseado na observação de Linderberg de que a equação de movimento de Heisenberg

$$i \hbar \dot{p} = m [r, \hat{H}] \quad (48)$$

exige a observação de uma consistência na representação em segunda quantização dos elementos matriciais dos operadores de momento e posição. Posteriormente, este tratamento foi estendido por Lipiński e Leszczyński [78] para incluir átomos com funções de base (s, p, d).

Em 1988, Thiel [43] reconheceu que pela aproximação ZDO o procedimento de ortogonalização produz mudanças significativas na matriz do Hamiltoniano de caroço. Por esse motivo, Kolb e Thiel sugeriram para o método MNDO a relação alternativa [36, 37]

$$\beta_{\mu\nu}^{Loc} = r^m \cdot e^{[-(\alpha_\mu + \alpha_\nu)r^2]} \cdot \left(\frac{\beta_\mu + \beta_\nu}{2} \right) \quad (49)$$

onde o fator $\exp(-\alpha r^2)$ é proposto para fazer a função decair mais rapidamente do que a sobreposição, enquanto o fator r^m produz extremos da função a distâncias internucleares abaixo de 1 Å.

Neste nosso trabalho, o esquema de parametrização pretende aproximar o tratamento das integrais de um elétron, dois centros (de ressonância) como sugerido por Linderberg & Seamans e Zerner & Parr [73 – 77]. A equação paramétrica utilizada foi a da forma exponencial sugerida por Kolb e Thiel para o método MNDO, e testada por Da Motta e Zerner [79, 80] para o método INDO, isto é,

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^{\text{Loc}} \cdot \Delta_{\mu\nu} = r^m \cdot e^{[-(\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu})r^2]} \cdot \left(\frac{\beta_{\mu} + \beta_{\nu}}{2}\right) \cdot \Delta_{\mu\nu} \quad (50)$$

1.3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Os autores acima citados [11 – 15, 36, 37, 79, 80] estão interessados na análise, aplicabilidade e publicação de um conjunto de parâmetros semi-empíricos que seja bom tanto para otimização de geometrias quanto para espectroscopia. Neste sentido, o presente trabalho se propõe a apresentar um conjunto alternativo ao publicado por Da Motta e Zerner [79, 80] que descreva de modo satisfatório compostos contendo ligações O–O (oxigênio molecular, ozônio, peróxido de hidrogênio e outros) e ligações hidrogênio, e seja pelo menos competitivo com outros métodos semi-empíricos.

Além do interesse óbvio na descrição de sistemas de importância biológica, este trabalho é também importante para a posterior parametrização de metais de transição: para cada metal (M), utilizam-se como alvos os hidretos (MH), dímeros (M₂), óxidos (MO) e carbonilas M(CO)_n. Evidentemente, o sucesso da parametrização depende do conjunto de parâmetros para hidrogênio, carbono e oxigênio. Foi anteriormente estabelecido [79] que os conjuntos atualmente disponíveis para hidrogênio e carbono são satisfatórios e nenhum estudo adicional foi realizado nesse sentido. Em estudos posteriores será testada sua eficácia. Por outro lado, o conjunto disponível para o oxigênio ainda não é satisfatório. Portanto, nosso trabalho consistiu em desenvolver um ajuste fino para o conjunto atual.

PARTE 2

2 ESTRATÉGIA INICIAL

O principal objetivo do presente trabalho envolve a seleção de um ponto da hipersuperfície de parâmetros (β, α) para o oxigênio ($Z=8$). Sabemos que o ponto atual¹ (cujos parâmetros de ligação são: $\beta(s\sigma) = -41,5$ eV, $\beta(p\sigma) = -40,0$ eV, $\beta(p\pi) = -65,97$ eV, $\alpha(s\sigma) = 0,1603$ bohr⁻², $\alpha(p\sigma) = 0,110$ bohr⁻², e $\alpha(p\pi) = 0,190$ bohr⁻²) falha na descrição de ligações O—O, isto é, não reproduz satisfatoriamente as distâncias de equilíbrio teórico-experimentais, e também em ligações hidrogênio [79]. Com respeito a este último aspecto, estudos anteriores [79] sugerem que um valor apropriado para $\alpha(p\sigma)$ deveria estar na faixa de 0,03 bohr⁻² ou menos. Quanto aos outros parâmetros – $\alpha(s\sigma)$, $\beta(s\sigma)$ e $\beta(p\sigma)$ – eles podem ser ajustados em função de distâncias de ligação simples (O—H ou O—O). Os parâmetros $\beta(p\pi)$ e $\alpha(p\pi)$ têm influência nas ligações duplas e na espectroscopia dos compostos; sua dependência numérica é tratada com algum detalhe em [79]. Portanto, temos uma idéia clara da região a ser pesquisada. Os sistemas de referência, isto é, aqueles para os quais pretendemos minimizar os desvios observados quando comparados aos valores experimentais, foram os mesmos usados em [79]: oxigênio molecular [84, 127 – 129], ozônio [84, 129 – 135] e peróxido de hidrogênio [136 – 138] para as ligações O—O; dímero de água [108 – 122] e complexo água-amônia [123 – 126] para as ligações hidrogênio.

Uma vez selecionado o ponto da hipersuperfície de parâmetros (ponto 3 da Tabela 7), cálculos adicionais foram executados em outros sistemas para testar a acurácia do conjunto de parâmetros. Por exemplo, observamos que o óxido de etileno (C_2H_4O) se dissocia em etileno e oxigênio com o conjunto atual [79]. Também é importante que a geometria do metanol (CH_3OH) seja conservada, já que este é um dos sucessos da parametrização atual [79]. Alguma atenção também foi dada à termoquímica, especificamente na preservação da conformação mais estável em

¹ Ao longo de todo o texto as expressões: ponto atual, parametrização atual, conjunto atual, conjunto anterior, atual "default" do ZINDO, Da Motta, e Da Motta e Zerner, são usadas de modo equivalente e referem-se ao ponto 4 do Gráfico 2.

alguns dos compostos analisados através da ordem dos níveis de energia nos orbitais moleculares, apesar de que no presente estágio não há expectativa de melhorar significativamente a parametrização original INDO/1.

Em resumo, nosso problema se refere à parametrização de oxigênio: é possível obter um conjunto de parâmetros de ligação que seja igualmente bom para descrever ligações O—H e C—H, tanto quanto ligações O—O e N—O ???

2.1 PARAMETRIZAÇÃO ATUAL

A partir de uma pesquisa heurística desenvolvida no trabalho anterior [79], ficou estabelecido que: (i) uma vez fixado um valor para $\alpha(s\sigma)$ (aleatório), e variando os demais parâmetros, obtém-se um valor ótimo para $\beta(p\sigma)$ – conforme a Tabela 1 – os quais determinam o ângulo correto de ligação para a água (cujo valor experimental é igual a $104,52^\circ$ [81]); (ii) os valores de $\alpha(p\sigma)$ e $\beta(s\sigma)$ sendo então ajustados para fornecer a distância correta de ligação (cujo valor experimental é igual a $0,9572 \text{ \AA}$ [81]).

TABELA 1 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS DE LIGAÇÃO (β , α), PARA A ÁGUA, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL

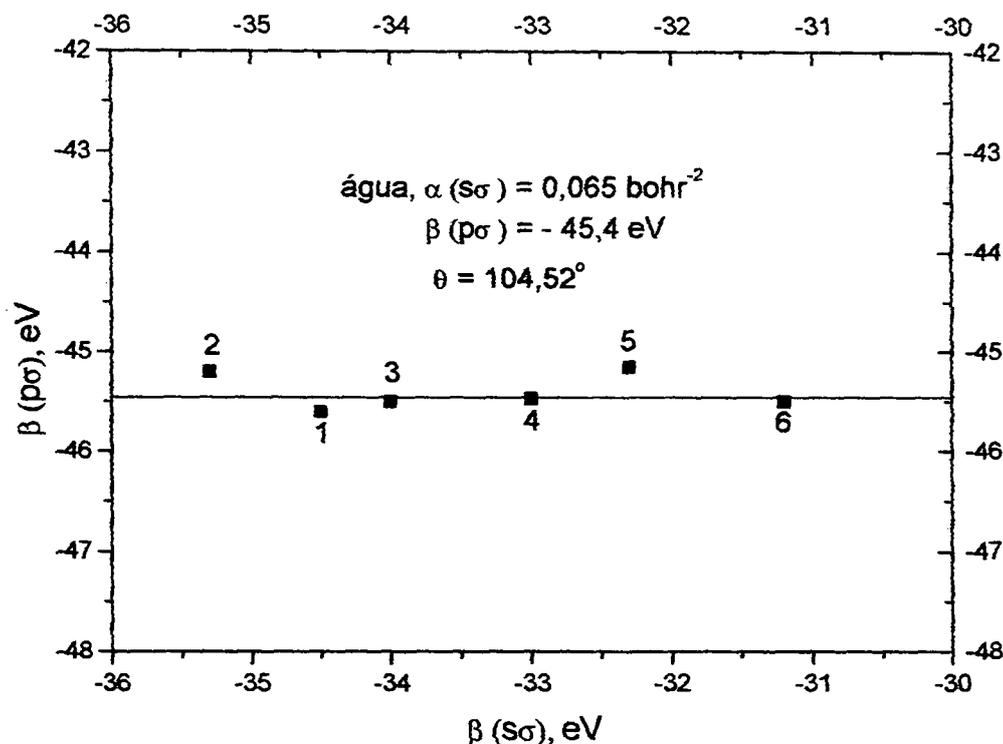
PARÂMETROS	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
$\alpha(s\sigma)$, (eV)	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065
$\alpha(p\sigma)$, (bohr ⁻²)	0,065	0,060	0,070	0,080	0,090	0,100
$\beta(s\sigma)$, (eV)	- 34,5	- 35,3	- 34,0	- 33,0	- 32,3	- 31,2
$\beta(p\sigma)$, (bohr ⁻²)	- 45,6	- 42,2	- 45,5	- 45,47	- 45,15	- 45,5

Uma vez que a molécula de água, a menor molécula neutra de camada fechada contendo somente oxigênio e hidrogênio, tem sua geometria independente dos parâmetros de ligação para as interações π , esta pesquisa inicial foi realizada sem a preocupação com os parâmetros $\beta(p\pi)$ e $\alpha(p\pi)$. Naturalmente, outras moléculas poderiam ter sido usadas no ajuste inicial de tais parâmetros, como por exemplo a molécula de oxigênio molecular (aparentemente mais simples do que a

molécula da água). Dessa forma, haveria de se fixar também os parâmetros para as interações π , presentes em tal sistema.

O resultado desta análise inicial é mostrado no Gráfico 1.

GRÁFICO 1 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS DE LIGAÇÃO (β , α), PARA A ÁGUA, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL



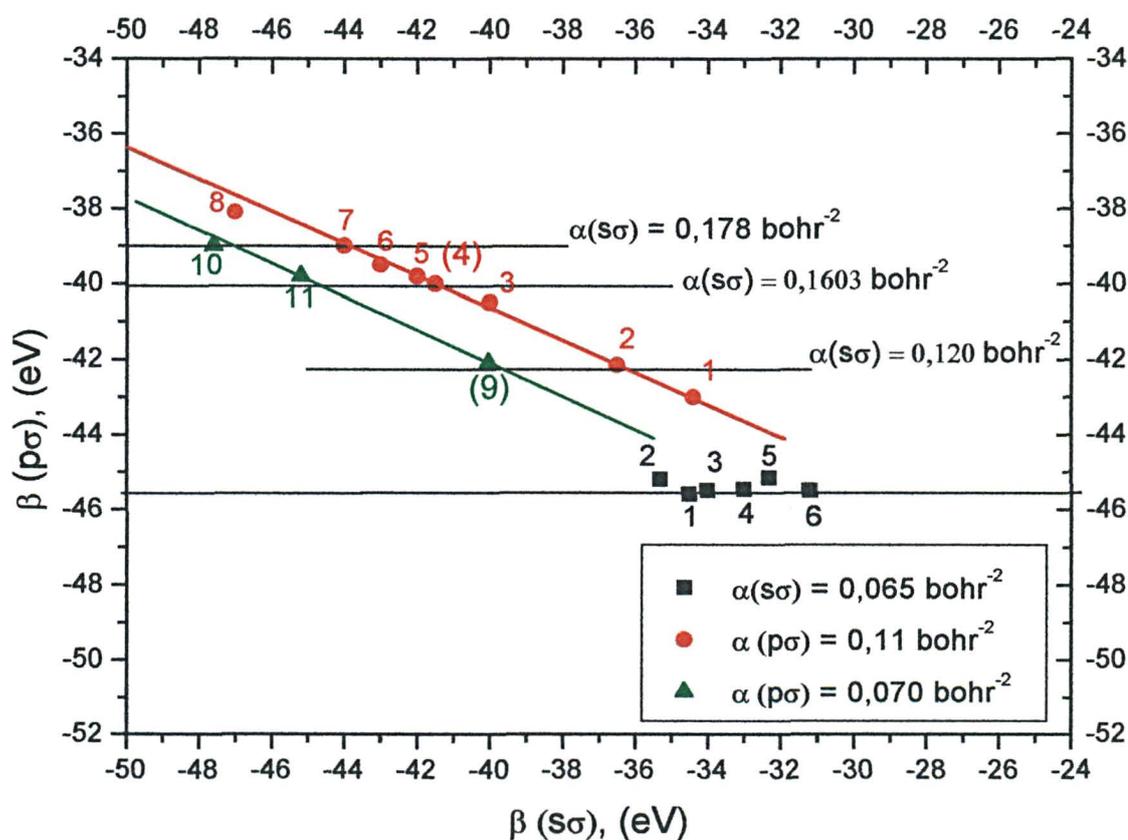
A seguir, foi feita uma pesquisa (novamente heurística) ao longo de uma série de pontos na hipersuperfície de parâmetros σ , para o oxigênio (Tabela 2), com o objetivo de determinar o melhor conjunto de parâmetros que minimizasse os erros em relação aos valores teóricos e experimentais dos sistemas analisados. Em síntese, o procedimento seguiu os seguintes passos:

- (1) fixar valores para os parâmetros $\beta(s\sigma)$, $\beta(p\sigma)$, $\alpha(s\sigma)$, e $\alpha(p\sigma)$, de modo a reproduzir os valores experimentais para a água;
- (2) tendo como moléculas-alvo: o monóxido de carbono (análise da ligação tripla $C\equiv O$), o metanol (análise da ligação simples $C-O$), e o metanal (análise da ligação dupla $C=O$), fixar valores para os parâmetros $\beta(p\pi)$ e $\alpha(p\pi)$.

TABELA 2 – PARÂMETROS σ , PARA O OXIGÊNIO, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL

PARÂMETROS	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
$\beta(s\sigma)$, (eV)	-34,4	-36,5	-40,0	-41,5	-42,0	-43,0	-44,0	-47,0	-40,04	-47,6	-45,2
$\beta(p\sigma)$, (eV)	-43,0	-42,15	-40,5	-40,0	-39,8	-39,5	-39,0	-38,1	-42,1	-39,0	-39,8
$\alpha(s\sigma)$, (bohr ⁻²)	0,100	0,120	0,148	0,1603	0,164	0,172	0,1782	0,200	0,120	0,178	0,1603
$\alpha(p\sigma)$, (bohr ⁻²)	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,110	0,070	0,070	0,070

Inúmeros outros pontos foram pesquisados, ao redor do ponto 4, de modo a estirar o comprimento de ligação do ozônio, reduzi-lo no etanal e mantê-lo para o metanol. O resultado final da pesquisa e atual "default" do programa é representado pelo ponto 4 (Tabela 2) no Gráfico 2.

GRÁFICO 2 – HIPERSUPERFÍCIE DE PARÂMETROS σ , PARA O OXIGÊNIO, NA PARAMETRIZAÇÃO ATUAL

Quais as razões que levaram à adoção do atual conjunto de parâmetros, se ele falha na descrição do oxigênio e do ozônio?

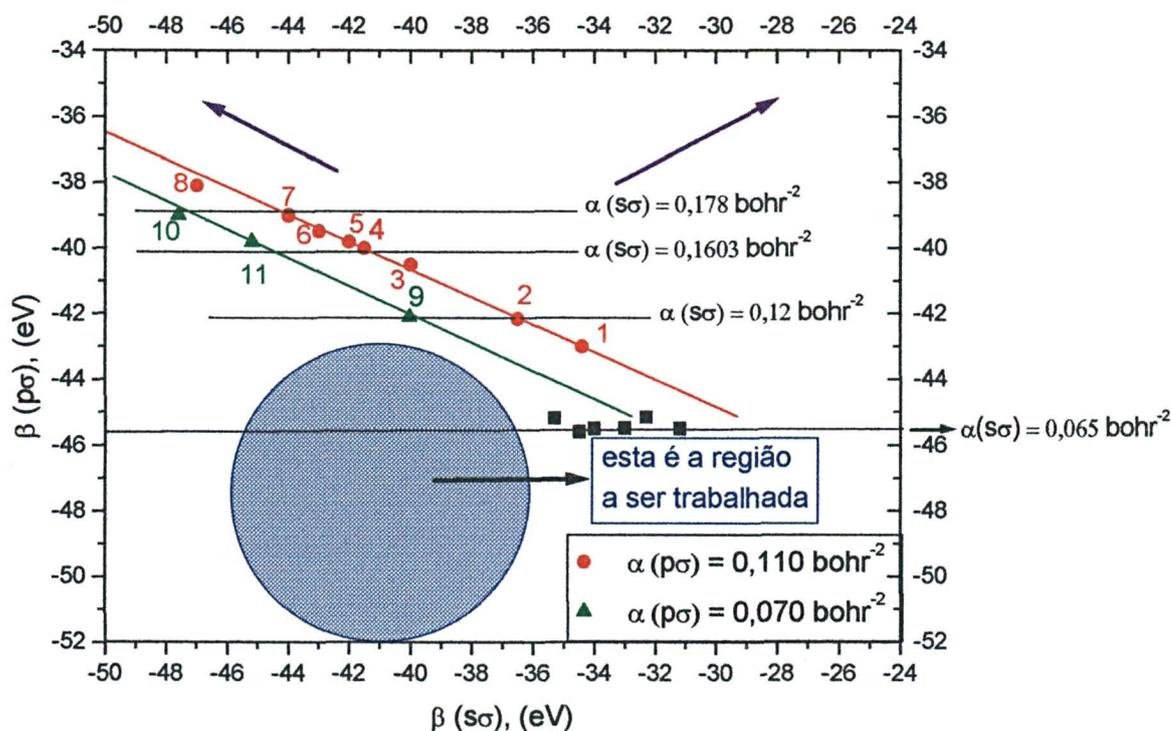
O comportamento da ligação O–O permanece “cercado de certo mistério”, uma vez que nem mesmo métodos *ab initio* conseguem descrever propriamente a ligação [79]. Nenhum dos métodos paramétricos propostos até o momento consegue descrever de modo satisfatório a geometria do oxigênio e do ozônio. Entretanto, o atual conjunto de parâmetros descreve relativamente bem a espectroscopia de tais sistemas, e além disso representa uma significativa melhoria na descrição de inúmeras moléculas diferentes tanto na otimização de geometrias quanto na espectroscopia. Verifica-se, claramente, que a adoção do atual conjunto deveu-se à opção pela generalidade em detrimento de uma particularidade.

A parametrização atual, portanto, falha na descrição do oxigênio molecular, estabelece a forma cíclica D_{3h} para o ozônio como mais estável, ao invés da forma C_{2v} , do peróxido de hidrogênio, provoca a dissociação do óxido de etileno em etileno e oxigênio, dos monóxidos de elementos do terceiro período da Tabela Periódica, e não reproduz a geometria do dímero de água e demais complexos que envolvam ligação hidrogênio.

2.2 MÉTODO DE TRABALHO

Os estudos anteriores [79] estabeleceram claramente o procedimento a ser seguido. Por inspeção da hipersuperfície de parâmetros mostrada no Gráfico 3, observam-se os seguintes aspectos: (i) para a região acima e à esquerda do gráfico, ocorre um estiramento na distância de ligação, já comprida, do metanal e começa-se a perder o metanol, isto é, ocorre o estiramento em sua ligação, além do comprometimento de inúmeros outros sistemas; (ii) para a região acima e à direita do gráfico, obtém-se os melhores resultados para o oxigênio e o ozônio (que ainda estão 0,1 Å muito curtos!), mas, perde-se completamente os aspectos conquistados em outras regiões da hipersuperfície; (iii) em geral, para regiões situadas abaixo de $\beta(p\sigma) = -42,0$ eV, observa-se uma descrição bastante satisfatória de sistemas muito diferentes (água, metanal, metanol, monóxido de carbono, óxido de etileno e outros). Eis aí, portanto, a região a ser trabalhada.

GRÁFICO 3 – HIPERSUPERFÍCIE DE PARÂMETROS σ , PARA O OXIGÊNIO: REGIÃO DE TRABALHO



Na região abaixo e à esquerda do gráfico 3, escolhemos de forma aleatória, porém, admitindo em princípio tratar-se de uma hipersuperfície plana, um conjunto de parâmetros (β, α) inicial (conjunto 1 da tabela 3) – de acordo com os critérios e procedimentos estabelecidos na parametrização atual e demos início a nossa pesquisa. Se inicialmente tratou-se de uma pesquisa heurística, no decorrer do processo o procedimento tornou-se naturalmente iterativo. Não obstante, procedemos a um completo reexame da pesquisa anterior tanto para a verificação dos resultados obtidos quanto para assegurarmos-nos de estarmos na direção correta. Após um rápido exame ao longo do conjunto de moléculas utilizadas como alvo para verificarmos a acurácia do conjunto inicial quanto à otimização de geometria, passamos a outro conjunto (conjunto 2), pela mudança de alguns parâmetros. Uma análise comparativa demonstrou que os resultados anteriormente obtidos pelo conjunto 1 piorou, o que nos compeliu a desprezar este conjunto. Procedemos, então, a uma mudança na direção oposta, que resultou em um novo conjunto (conjunto 3). Os primeiros testes de verificação da acurácia do conjunto 3

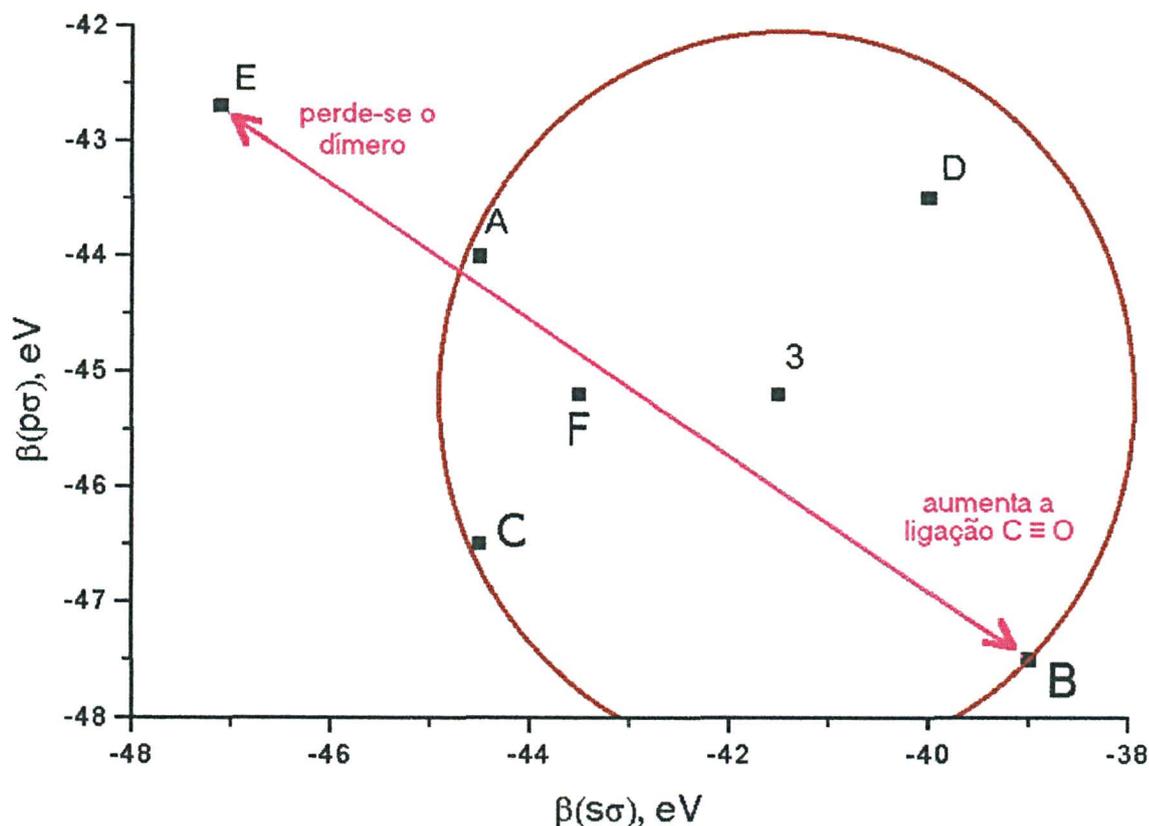
na otimização de geometria das moléculas-alvo e outros sistemas mostraram-se bastante encorajadores e, deparamo-nos com a aparente solução de um importante problema que é o dímero de água.

A Tabela 3 apresenta os conjuntos iniciais de parâmetros estudados.

TABELA 3 – PARÂMETROS DE LIGAÇÃO (β, α) PARA AS INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA ENVOLVENDO OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1

PARÂMETROS	CONJUNTO 1	CONJUNTO 2	CONJUNTO 3
$\beta(s\sigma)$, (eV)	- 41,5	- 41,5	- 41,5
$\beta(p\sigma)$, (eV)	- 45,2	- 45,2	- 45,2
$\beta(p\pi)$, (eV)	- 67,2	- 67,2	- 67,2
$\alpha(s\sigma)$, (bohr^{-2})	0,08	0,09	0,07
$\alpha(p\sigma)$, (bohr^{-2})	0,02	0,03	0,01
$\alpha(p\pi)$, (bohr^{-2})	0,17	0,17	0,17

Efetuamos, em seguida, um ajuste fino de vários diferentes conjuntos de parâmetros (na tentativa de minimizar os erros tanto para a otimização de geometrias quanto para espectroscopia). Com este objetivo, focamos uma região da hipersuperfície de parâmetros σ ao redor do conjunto 3, os conjuntos A, B, C, D, E e F. Para cada um dos quais, testamos os parâmetros para as interações π , analisando as moléculas-alvo: a ligação simples através do metanol, a ligação dupla através do metanal, e a ligação tripla através do monóxido de carbono. O Gráfico 4 apresenta os conjuntos estudados.

GRÁFICO 4 – HIPERSUPERFÍCIE DE PARÂMETROS σ , DOS CONJUNTOS 3, A, B, C, D, E e F

2.2.1 Análise do ponto 3

Inicialmente, tendo fixado os parâmetros β de orientação σ da água, procedemos a um ajuste dos expoentes α , de modo a reproduzir a geometria experimental da água tão exatamente quanto possível. Conforme pode ser observado por inspeção da Tabela 4, o conjunto inicial (segunda linha) de parâmetros (definindo o ponto 3) resultava um valor 0,0041 Å maior para o comprimento da ligação O–H e 0,11° menor para o ângulo da ligação HOH. O conjunto final (última linha) obtido (ponto 3 modificado) foi, então, usado para definir os demais parâmetros das interações π , segundo o plano de trabalho estabelecido.

TABELA 4 – FIXAÇÃO DOS EXPOENTES α , USANDO A MOLÉCULA DE ÁGUA COMO ALVO

	$\alpha(s\sigma)$, (bohr ⁻²)	$\alpha(p\sigma)$, (bohr ⁻²)	R(O-H), (Å)	$\theta(\text{HOH})$, (°)
Experimental	0,9572	104,52
Conjunto Inicial	0,07	0,01	0,9613	104,41
	0,06	0,01	0,9593	105,88
	0,06	0,02	0,9543	107,00
	0,07	0,02	0,9563	105,68
Ciclos Iterativos	0,08	0,02	0,9586	104,43
	0,075	0,02	0,9569	105,11
	0,076	0,02	0,9576	104,92
	0,078	0,02	0,9581	104,49
Ponto 3 Modificado	0,077	0,02	0,9578	104,52

NOTA: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

Deve-se ressaltar, neste momento, que quaisquer dos valores na tabela acima reproduz a geometria experimental da água de modo satisfatório. A seleção dos expoentes que melhor reproduz a distância de ligação envolve a fixação de dois átomos na molécula, enquanto que a seleção dos expoentes que melhor reproduz o ângulo de ligação fixa três átomos. Este último critério, portanto, é mais acurado por restringir o grau de liberdade do sistema e foi o adotado na seleção final dos expoentes α .

O passo seguinte é a fixação dos parâmetros das interações π . Um conjunto de diferentes valores pode ser obtido de modo a satisfazer igualmente este propósito. Procedemos, inicialmente, a um levantamento de vários diferentes conjuntos de parâmetros (de forma iterativa), com base na geometria experimental do metanal selecionando aqueles valores que minimizam o erro tanto na distância da ligação C=O quanto no ângulo de ligação HCH. Os valores pesquisados encontram-se na Tabela 5.

TABELA 5 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS INTERAÇÕES π , PARA O METANAL

	$\beta(p\pi)$, (eV)	$\alpha(p\pi)$, (bohr ⁻²)	R(C=O), (Å)	R(C-H), (Å)	θ (HCH), (°)
Experimental	1,2026	1,099	116,5
Conjunto Inicial	- 67,2	0,17	1,2091	1,093	113,0
	- 57,0	0,13	1,2005	1,096	112,5
	- 56,0	0,13	1,2036	1,094	112,7
	- 56,2	0,13	1,2032	1,095	112,6
	- 56,5	0,13	1,2022	1,095	112,7
	- 56,4	0,13	1,2027	1,095	112,6
	- 58,9	0,14	1,2022	1,095	112,8
	- 58,8	0,14	1,2027	1,095	112,8
Ciclos Iterativos	- 61,2	0,15	1,2031	1,094	113,0
	- 61,4	0,15	1,2023	1,094	112,9
	- 61,3	0,15	1,2028	1,094	112,9
	- 63,8	0,16	1,2033	1,094	113,1
	- 64,0	0,16	1,2025	1,094	113,1
	- 66,7	0,17	1,2027	1,094	113,2
	- 69,4	0,18	1,2035	1,093	113,2
Ponto 3 Modificado	- 69,6	0,18	1,2026	1,094	113,3
	- 72,6	0,19	1,2026	1,093	113,5

NOTA: Sinal convencional utilizado:

.. Não se aplica dado numérico.

Por inspeção da tabela acima, observamos que enquanto os valores obtidos (dos pontos selecionados em negrito) para a distância de ligação C=O concordam com o valor experimental – aparentemente não sendo afetados pela variação dos parâmetros das interações π – os valores para o ângulo de ligação HCH variam com o aumento tanto de $\beta(p\pi)$ quanto de $\alpha(p\pi)$, tendendo a um valor limite que é, ainda assim, 3° menor quando comparado ao valor experimental. Conforme Da Motta [79], uma vez que nosso objetivo principal são parâmetros para otimização de geometrias, consideramos como sendo satisfatórios: (i) comprimentos de ligação com $\pm 1\%$ e (ii) ângulos de ligação com $\pm 3^\circ$ de erro dos valores experimentais.

Como passo final, os pontos selecionados em negrito na Tabela 5 são, então, utilizados para ajustar os parâmetros das interações π , para o metanol e para o monóxido de carbono.

O melhor conjunto de parâmetros (em negrito) constitui-se desse modo, no conjunto completo de parâmetros para o ponto 3, conforme a Tabela 6.

TABELA 6 – FIXAÇÃO DOS PARÂMETROS DAS INTERAÇÕES π , USANDO COMO ALVO AS GEOMETRIAS DO METANOL E O MONÓXIDO DE CARBONO

	METANOL			MONÓXIDO	
	$\beta(p\pi)$, (eV)	$\alpha(p\pi)$, (bohr ⁻²)	R(C–O), (Å)	$\theta(\text{COH})$, (°)	R(C≡O), (Å)
Experimental	1,427	108,9	1,1283
Conjunto Inicial	- 67,2	0,17	1,358	105,5	1,1367
	- 56,4	0,13	1,346	106,2	1,1398
	- 58,8	0,14	1,348	106,1	1,1376
	- 61,3	0,15	1,349	106,0	1,1354
	- 64,0	0,16	1,351	105,9	1,1329
	- 66,7	0,17	1,352	105,9	1,1306
Melhor Conjunto	- 69,6	0,18	1,354	105,8	1,1280
	- 72,6	0,19	1,355	105,7	1,1255

NOTA: Sinal convencional utilizado:

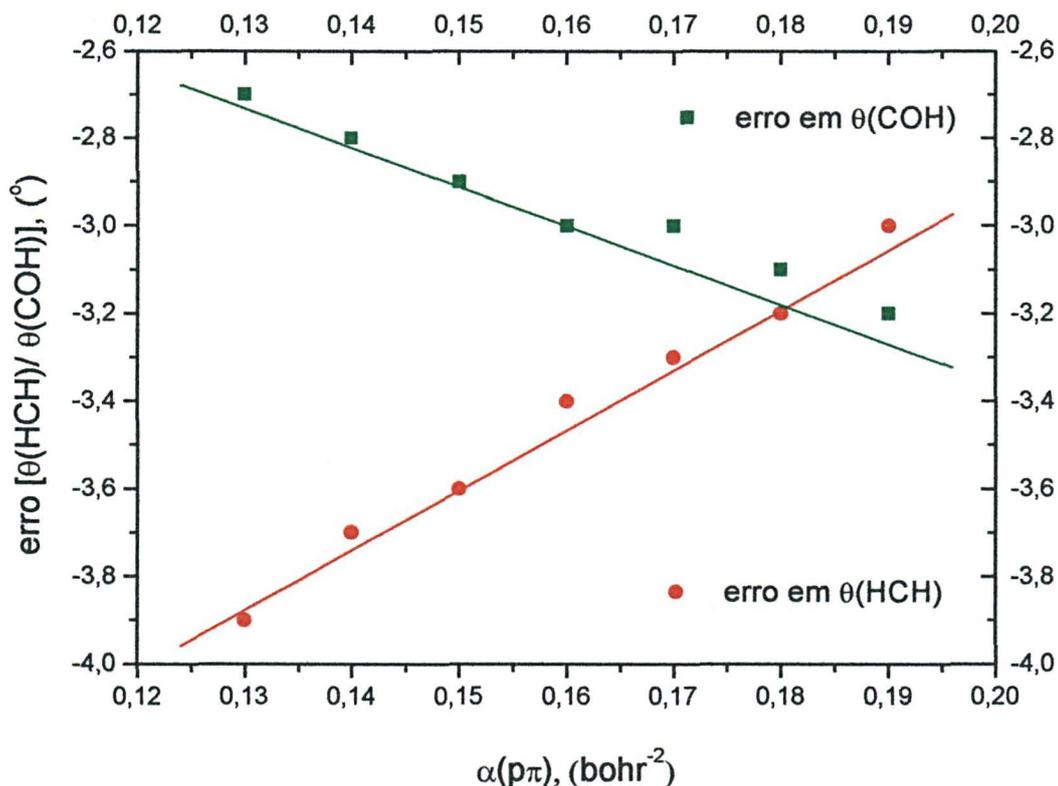
.. Não se aplica dado numérico.

Finalmente, uma inspeção da tabela acima nos mostra que à medida em que os pontos anteriormente selecionados para os parâmetros das interações π aumentam: (i) o comprimento da distância de ligação C≡O tende ao valor experimental, (ii) o comprimento da distância de ligação C–O também aumenta, ficando ainda 0,073 Å menor que o valor experimental, e (iii) o ângulo de ligação COH diminui, tendendo a um limite que é, também de 3,1° menor que o valor experimental.

Uma vez admitido que o melhor critério para a seleção de qual o melhor conjunto de parâmetros na otimização de geometria de diferentes sistemas, a partir das moléculas-alvo, é verificar aquele que reproduz com menor erro possível em relação ao valor experimental o ângulo de ligação na molécula considerada,

procedemos a uma análise gráfica dos resultados até aqui observados. A análise da variação dos erros relativa aos ângulos de ligação para o metanal e metanol é mostrada no Gráfico 5.

GRÁFICO 5 – VARIACÃO DE ERRO EM ÂNGULOS DE LIGAÇÃO PARA O METANAL (HCH) E PARA O METANOL (COH)



Todos os outros pontos (A, B, C, D, E e F) foram submetidos ao mesmo procedimento de fixação dos parâmetros $\alpha(s\sigma)$ e $\alpha(p\sigma)$ e de $\beta(p\pi)$ e $\alpha(p\pi)$, de modo a se obter um conjunto completo de parâmetros para cada um. O resultado completo da análise é mostrado na Tabela 7.

Após a fixação desse conjunto de parâmetros, para os pontos selecionados e analisados em relação às moléculas-alvo, procedemos a um exaustivo levantamento da acurácia de tais pontos em relação a uma variedade de sistemas. Concluímos que os resultados mais acurados foram obtidos com o ponto 3.

A seguir apresentamos os resultados em detalhe.

TABELA 7 – CONJUNTO COMPLETO DOS PARÂMETROS DE LIGAÇÃO PARA AS INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA DE TODOS OS PONTOS ANALISADOS PARA O OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1

PARÂMETROS	PONTO 3	PONTO A	PONTO B	PONTO C	PONTO D	PONTO E	PONTO F
$\beta(s\sigma)$, (eV)	- 41,5	- 44,5	- 39,0	- 44,5	- 40,0	- 47,1	- 43,5
$\beta(p\sigma)$, (eV)	- 45,2	- 44,0	- 47,5	- 46,5	- 43,5	- 42,7	- 45,2
$\beta(p\pi)$, (eV)	- 69,6	- 66,0	- 62,9	- 69,0	- 59,5	- 61,9	- 66,0
$\alpha(s\sigma)$, (bohr ⁻²)	0,077	0,105	0,053	0,085	0,10	0,125	0,089
$\alpha(p\sigma)$, (bohr ⁻²)	0,02	0,02	0,02	0,005	0,05	0,02	0,015
$\alpha(p\pi)$, (bohr ⁻²)	0,18	0,16	0,16	0,16	0,16	0,14	0,16

2.3 RESULTADOS

Nas tabelas seguintes são mostrados os resultados obtidos para o ponto 3 que constituem “ESTE TRABALHO” e referem-se à PARAMETRIZAÇÃO ALTERNATIVA DE INTEGRAIS DE RESSONÂNCIA ($H_{\mu\nu}$) PARA O OXIGÊNIO DENTRO DA APROXIMAÇÃO INDO/1, os resultados obtidos pelo conjunto previamente estabelecido por “DA MOTTA” (o atual *default* do programa ZINDO) e os “VALORES EXPERIMENTAIS”.

2.3.1 Água

A otimização de geometria da água está resumida na Tabela 8. Este foi o sistema usado como alvo na parametrização das interações σ , e por essa razão o comprimento da ligação O–H e o ângulo da ligação HOH estão em grande concordância com os valores experimentais [81]. Observa-se que os potenciais de ionização [82] (calculados na aproximação de Koopmans) são satisfatórios. O momento de dipolo resulta 0,28 D maior do que o valor experimental [83]. Os resultados são bastantes similares aos da parametrização anterior [79]. Para efeito de comparação apresentamos os resultados de outros métodos semi-empíricos, assim como os resultados *ab initio* [84, 85].

TABELA 8 – RESULTADOS PARA A ÁGUA, H₂O (SIMETRIA C_{2v})

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(O–H), (Å)	0,9578	0,9572	0,9572 [81]
θ (HOH), (°)	104,52	104,56	104,52 [81]
IP(1b ₁), (eV)	13,24	12,97	12,78 [82]
IP(3a ₁), (eV)	16,02	14,93	14,83 [82]
IP(1b ₂), (eV)	22,15	18,40	18,72 [82]
μ , (D)	2,11	2,20	1,83 [83]

TABELA 8.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS E *AB INITIO* PARA A ÁGUA

MÉTODOS	R(O–H), (Å)	θ (HOH), (°)
SCF/DZP	0,941	106,6 [84]
CCSD(T)/TZ2P	0,959	104,2 [85]
AM1	0,9613	103,5
PM3	0,9509	107,7
MNDO	0,9432	106,8

2.3.2 Metanal

O metanal [86 – 91], assim como etanal e propanona, apresenta sua importância na análise de otimização de geometria e espectroscopia devido à presença do grupo carbonila. A geometria otimizada do metanal (Tabela 9) pode ser considerada muito boa: o comprimento da ligação C=O é exato, a ligação CH é somente 0,005 Å menor, e o ângulo da ligação HCH é 3,1° menor em relação aos valores experimentais [88]. O momento de dipolo é apenas 0,235 D maior do que o experimental [83]. Os valores espectroscópicos obtidos são satisfatórios.

TABELA 9 – RESULTADOS PARA O METANAL (FORMALDEÍDO), H₂C=O (SIMETRIA C_{2v})

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,2026	1,2030	1,2026 ± 0,003 [88]
R(C-H), (Å)	1,094	1,0882	1,099 ± 0,009 [88]
θ(HCH), (°)	113,4	119,8	116,5 ± 1,2° [88]
IP(2b ₂), (eV)	11,0	11,5	10,9 [85]
IP(1b ₁), (eV)	14,5	14,1	14,5 [85]
IP(5a ₁), (eV)	16,9	15,5	16,2 [85]
IP(1b ₂), (eV)	17,8	17,4	17,0 [85]
IP(4a ₁), (eV)	24,4	24,6	21,6 [85]
μ, (D)	2,558	2,821	2,323 ± 0,015 [83]
T(¹ A ₁ → \tilde{a} ³ A ₂), (cm ⁻¹)	28862	29806	25194 [89]
T(¹ A ₁ → \tilde{A} ¹ A ₂), (cm ⁻¹)	31863	32869	32826 [89]

TABELA 9.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O METANAL

MÉTODOS	R(C=O), (Å)
AM1	1,2273
PM3	1,2022
MNDO	1,2165
INDO/1	1,2360

2.3.3 Metanol

Conforme pode ser visto na Tabela 10, os resultados obtidos para o metanol [92 – 97] são, em geral, satisfatórios apesar de não significativamente melhores que os resultados anteriormente obtidos por outros métodos. Salientamos aqui a notória dificuldade de se reproduzir a distância correta da ligação simples C–O. Obtivemos para esta ligação um valor 0,073 Å mais curto do que o valor experimental [92]. Para os demais valores encontramos: as ligações C–H concordam excelentemente com o experimental, a ligação O–H está 0,004 Å maior, e o pior resultado, novamente, foi obtido para o ângulo da ligação COH, com um valor de 3,1° menor que o experimental. O momento de dipolo apresenta um resultado apenas 0,06 D maior e o primeiro potencial de ionização calculado é superestimado em 1,13 eV.

TABELA 10 – RESULTADOS PARA O METANOL, CH₃OH

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C–O), (Å)	1,354	1,415	1,427 ± 0,007 [92]
R(C–H), (Å)	1,097	1,093	1,096 ± 0,010 [92]
R(O–H), (Å)	0,960	0,960	0,956 ± 0,015 [92]
θ(COH), (°)	105,8	103,7	108,9 [92]
IP(2a ^o), (eV)	12,01	12,17	10,88 [93]
μ, (D)	1,76	2,33	1,70 [83]

TABELA 10.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O METANOL

MÉTODOS	R(C–O), (Å)	θ(COH), (°)
AM1	1,410	107,2
PM3	1,395	107,5
MNDO	1,391	111,6

2.3.4 Monóxido de Carbono

Esta molécula é a única molécula neutra que apresenta ligação tripla formal entre o carbono e o oxigênio. Os resultados para o $C\equiv O$ são mostrados na Tabela 11. A distância da ligação $C\equiv O$ está em excelente concordância com o experimental [98] e representa o melhor resultado quando comparado aos de outros métodos semi-empíricos. Observamos também que a frequência harmônica de vibração (ω_e) calculada é muito mais alta do que a obtida com o conjunto anterior e o experimental [99]. Os resultados espectroscópicos são apenas satisfatórios embora os potenciais de ionização dos orbitais 5σ e 1π estejam subestimados em relação aos valores teóricos [100, 101]. O momento de dipolo tem o sinal trocado, similarmente ao resultado de Da Motta e Zemer [79]. No entanto, este resultado não pode ser considerado uma falha séria em vista da notória dificuldade de métodos *ab initio* em reproduzir este momento de dipolo. Isto é devido a elevada eletronegatividade do oxigênio.

TABELA 11 – RESULTADOS PARA O MONÓXIDO DE CARBONO, CO

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
$R(C\equiv O)$, (Å)	1,1280	1,1185	1,1283 [98]
ω_e , (cm^{-1})	3552	2905	2170 [99]
IP(5σ), (eV)	12,71	12,88	14,01 [100]
IP(1π), (eV)	16,51	16,16	16,85 [100]
IP(4σ), (eV)	21,50	20,50	19,78 [100]
μ , (D)	0,561	0,175	0,111 [100]

TABELA 11.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O MONÓXIDO DE CARBONO

MÉTODOS	$R(C\equiv O)$, (Å)	ω_e , (cm^{-1})
AM1	1,1712	2267
PM3	1,1347	2306
MNDO	1,1632	2382
INDO/1	1,1725	...

2.3.5 Óxido de Etileno

Os resultados da otimização de geometria do óxido de etileno encontram-se resumidos na Tabela 12 e representa um dos sucessos do conjunto alternativo de parâmetros proposto neste trabalho. O conjunto atual falha na descrição da geometria dessa molécula que não se mantém estável dissociando-se em etileno e oxigênio. O conjunto alternativo fornece a correta geometria da molécula e produz resultados, em geral, bastante satisfatórios. A ligação C–C é 0,079 Å maior, a ligação C–O é 0,071 Å menor e a ligação C–H reproduz o valor experimental, respectivamente [102 – 104]. O ângulo da ligação HCH é exato, enquanto que o ângulo de ligação COC é 5,4° maior que o experimental. Os primeiros potenciais de ionização são satisfatórios.

TABELA 12 – RESULTADOS PARA O ÓXIDO DE ETILENO, C₂H₄O (SIMETRIA C_{2v})

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C–C), (Å)	1,545	1,403	1,466
R(C–O), (Å)	1,360	1,542	1,431
R(C–H), (Å)	1,086	1,086	1,085
θ(HCH), (°)	116,6	116,7	116,6
θ(COC), (°)	69,2	54,1	63,8
IP(2b ₁), (eV)	11,4	11,5	10,6
IP(6a ₁), (eV)	11,8	12,1	11,7
IP(1a ₂), (eV)	14,0	12,6	14,2
μ, (D)	1,57	3,61	...

NOTA: Sinal convencional utilizado:

... Dado não disponível.

2.3.6 Monóxidos de Elementos do Terceiro Período da Tabela Periódica

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para a distância de equilíbrio de alguns monóxidos de elementos do terceiro período da Tabela Periódica. Este resultado corrige uma das falhas da parametrização anterior [79], ou seja, enquanto naquela este grupo de moléculas se dissocia devido às elevadas distâncias de equilíbrio, conforme se verifica pelos resultados obtidos, nossa parametrização conserva a geometria dos sistemas. A concordância verificada em relação aos valores experimentais [105 – 107] não é plenamente satisfatória – gostaríamos que os erros estivessem dentro da margem de $\pm 1\%$ para todas as moléculas – entretanto, ela sugere qual a direção a ser seguida e também que a atual parametrização pode auxiliar na análise de sistemas contendo metais de transição da primeira série (quarto período).

TABELA 13 – RESULTADOS PARA MONÓXIDOS DE ELEMENTOS DO TERCEIRO PERÍODO

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
$R_e(\text{SiO})$, (Å)	1,6480	3,0209	1,5097 [105]
$R_e(\text{PO})$, (Å)	1,5845	2,9288	1,4759 [105]
$R_e(\text{SO})$, (Å)	1,5076	2,6599	1,4811 [106]
$R_e(\text{ClO})$, (Å)	1,5803	1,7538	1,5697 [107]

2.3.7 Dímero de Água

O resultado mais importante no presente trabalho está representado pelo dímero de água. Ligações hidrogênio são interações relativamente fracas [108] cuja importância é devida a sua freqüente ocorrência em fenômenos biológicos [109] (por exemplo, quando dois filamentos de DNA são mantidos unidos somente por ligações hidrogênio). O exemplo mais comum de uma ligação hidrogênio intermolecular é a interação entre duas moléculas de água para formar o dímero de água [110, 111].

O dímero de água sempre resultou em outro caso clássico no qual o método INDO/1 falhava: o modelo superestimava as interações de ligação dando origem a conformações "head-to-tail" nas quais as ligações O-H apresentavam-se quase paralelas. A estrutura experimental de microondas apresenta a ligação hidrogênio HO-H...OH₂, Figura 1.

Os estudos anteriores [79] estabeleceram que o problema era devido ao fator exponencial $\alpha(p\sigma)$ para as interações $\beta(p\sigma)$. O decaimento da função torna-se muito mais rápido do que a sobreposição para descrever corretamente interações de longo alcance (maiores do que 2,0 Å). Por esta razão, valores elevados de $\alpha(p\sigma)$ descrevem somente as interações intramoleculares de forma correta. Verificou-se também, que para uma descrição correta das interações internucleares, o valor de $\alpha(p\sigma)$ deveria ser menor ou igual a 0,03 bohr⁻² (o ponto atual apresenta $\alpha(p\sigma) = 0,110$ bohr⁻², enquanto nossa parametrização alternativa apresenta $\alpha(p\sigma) = 0,02$ bohr⁻²). A distância de equilíbrio, O...O, calculada do dímero é exata quando comparada com o valor experimental [112 – 122]. Conforme se verifica na Tabela 14, o momento de dipolo apresenta um erro de - 0,13 D. O ângulo de Schuster $\gamma(\text{OOH})$ é menor do que as estimativas experimentais, um resultado provavelmente mais acurado que os obtidos pelos demais métodos semi-empíricos. Devido à importância deste sistema na modelagem dos processos envolvendo ligações hidrogênio, este resultado foi usado por nós como referência na pesquisa de outros sistemas tais como o complexo água-amônia.

FIGURA 1 – ESTRUTURA EXPERIMENTAL DE MICROONDAS PARA O DÍMERO DE ÁGUA, MOSTRANDO OS PARÂMETROS DE SCHUSTER

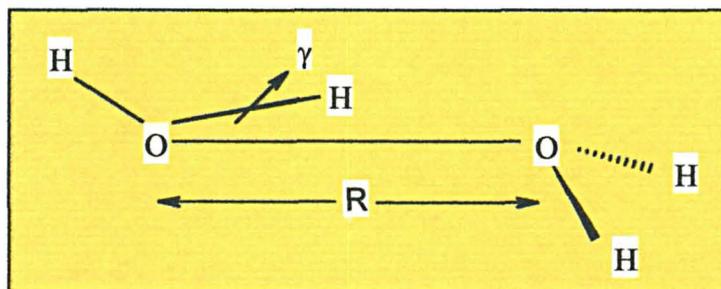


TABELA 14 – RESULTADOS PARA O DÍMERO DE ÁGUA, (H₂O)₂

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL [112]
R(O...O), (Å)	2,977	3,524	2,976
R(O-H) _t , (Å)	0,957	0,957	0,957
γ, (°)	0,0	0,0	<5,2
μ, (D)	2,51	0,5	2,64

TABELA 14.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O DÍMERO DE ÁGUA

MÉTODOS	R(O...O), (Å)	γ, (°)
PM3	3,146	33
AM1	2,440	71
MNDO	4,265	0

2.3.8 Complexo Água-Amônia

O complexo amônia-água [123 – 126] apresenta grande importância para a modelagem de ligações hidrogênio entre oxigênio e nitrogênio, com conseqüências para os processos biológicos devido à frequência da ocorrência da ligação hidrogênio $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (exemplos mais notáveis são os pares de bases do DNA e as conformações β de cadeias polipeptídicas em proteínas). Os resultados aqui obtidos para o complexo estão em boa concordância com os valores determinados por espectroscopia de microondas [123], pelo menos no tocante à geometria. Apesar do resultado para a distância $\text{N}\cdots\text{O}$ ser bastante encorajador, o momento de dipolo está 0,7 D maior do que o valor experimental. Deve ser salientado que tais resultados somente foram possíveis após um ajuste dos atuais parâmetros do nitrogênio. Tal modificação, detalhada na Tabela 15, foi baseada na suposição de que os parâmetros do nitrogênio responderiam de maneira similar aos do oxigênio. Apesar de bem sucedido no caso do complexo água-amônia, este conjunto tentativa de parâmetros falha na otimização de geometria do par adenina – timina devido a problemas conhecidos da parametrização do nitrogênio (notadamente o favorecimento das conformações não planares de pirrol e imidazol). Este aspecto sugere um reexame da parametrização atual [79] do nitrogênio.

TABELA 15 – CONJUNTO ALTERNATIVO DE PARÂMETROS DO NITROGÊNIO

PARÂMETROS	$\beta(s\sigma)$, (eV)	$\beta(p\sigma)$, (eV)	$\beta(p\pi)$, (eV)	$\alpha(s\sigma)$, (bohr^{-2})	$\alpha(p\sigma)$, (bohr^{-2})	$\alpha(p\pi)$, (bohr^{-2})
ATUAL	-26,5	-29,1	-32,983	0,059	0,043	0,120
MODIFICADO	-27,2	-29,1	-35,183	0,059	0,036	0,130

TABELA 16 – RESULTADOS PARA O COMPLEXO ÁGUA-AMÔNIA, $\text{H}_3\text{N} - \text{H}_2\text{O}$

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL [123]
R(N-H), (Å)	1,013	1,013	1,012
R(O-H), (Å)	0,957	0,957	0,96
R(N \cdots O), (Å)	2,956	3,684	2,983
μ , (D)	3,6921	3,93	2,9766

2.3.9 Oxigênio Molecular, Ozônio e Peróxido de Hidrogênio

Este conjunto de moléculas não apresenta bons resultados mesmo quando examinado por métodos *ab initio*. Os resultados dos estudos anteriores [79] sugerem que as otimizações de geometria do oxigênio molecular [84, 127 – 129], ozônio [84, 129 – 135] e peróxido de hidrogênio [136 – 138] não serão bem-sucedidas. Entretanto, a espectroscopia deveria estar mais ou menos satisfatória. Apresentamos os resultados para estes três sistemas na Tabela 17. Como esperado, o presente conjunto de parâmetros apresenta uma performance sofrível em geometria. Na verdade, os resultados são muito piores do que aqueles obtidos em [79], mas mesmo eles apresentam erros na distância O–O maiores do que 0,1 Å, para os três sistemas em questão.

Novamente, deve-se observar que na parametrização atual os melhores resultados obtidos para estes sistemas apresentavam $\alpha(p\sigma)$ superior a 0,11 bohr⁻². Aumentos no valor do expoente $\alpha(p\sigma)$ (para algum valor próximo de 0,15 bohr⁻²) talvez resultassem em alguma melhora na geometria destes sistemas mas, conforme visto, perder-se-ia todos os demais resultados obtidos. Ademais, a margem de erro que se obteria ainda seria muito grande. Essas conclusões sugerem, portanto, que a hipersuperfície de parâmetros não é plana; à medida que se trabalham valores extremos dos parâmetros analisados verifica-se, de fato, uma curvatura da hipersuperfície que leva a resultados bastante anômalos.

Para o O₂, a frequência de vibração calculada é cerca de 2,5 vezes maior do que o valor experimental, e os potenciais de ionização estão aceitáveis. Para o ozônio, o ângulo de ligação $\theta(\text{OOO})$ é 15,5° menor do que o valor experimental. Para o peróxido de hidrogênio, o ângulo de ligação $\theta(\text{OOH})$ é 4,3° menor do que o valor experimental.

Portanto, este conjunto de resultados não pode ser considerado satisfatório.

Apresentamos também os resultados obtidos por outros métodos semi-empíricos e *ab initio* na Tabela 17.1.

TABELA 17 – RESULTADOS PARA O OXIGÊNIO MOLECULAR, O₂, OZÔNIO, O₃, E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, H₂O₂

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
O ₂ : Simetria D _{∞h}			
R(O–O), (Å)	1,0773	1,1024	1,20752 [129]
IP(1π _g), (eV)	11,59	12,74	12,35 [84]
IP(1π _u), (eV)	18,72	17,77	16,85 [84]
IP(3σ _g), (eV)	19,96	18,16	18,33 [84]
ω _e , (cm ⁻¹)	3930	2970	1580
O ₃ : Simetria C _{2v}			
R(O–O), (Å)	1,1149	1,1561	1,2717 [129]
θ(OOO), (°)	101,26	110,44	116,78 [129]
H ₂ O ₂ : Simetria C ₂			
R(O–O), (Å)	1,174	1,259	1,452 [129]
R(O–H), (Å)	0,962	0,963	0,965 [129]
θ(OOH), (°)	104,3	103,3	100,0 [129]

TABELA 17.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS E AB INITIO PARA OXIGÊNIO, OZÔNIO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

MOLÉCULAS →	OXIGÊNIO, O ₂	OZÔNIO, O ₃		H ₂ O ₂
MÉTODOS ↓	R(O–O), (Å)	R(O–O), (Å)	θ(OOO), (°)	R(O–O), (Å)
INDO/1 [55]	1,1138	1,1438	123,02	1,1982
AM1 [11 – 13]	1,0854	1,1603	120,85	1,2999
MNDO [52]	1,1341	1,1906	117,54	1,2956
PM3 [14, 15]	1,1687	1,2227	114,05	1,4819
CCSDT [133]	...	1,295	116,6	...

NOTA: Sinal convencional utilizado:

... Dado não disponível.

2.3.10 Radical Hidroxila

Uma vez que a água foi usada como alvo para obter os parâmetros de orientação σ , é de se esperar que os resultados obtidos para a otimização de geometria e espectroscopia do radical hidroxila [139] sejam bons, Tabela 18. O momento de dipolo calculado é mais acurado que o anterior, sendo 0,09 D maior que o experimental [142]. Os potenciais de ionização estão apenas razoáveis quando comparados aos valores experimentais [140, 141]. Para um sistema deste tamanho, o conjunto de resultados pode ser considerado satisfatório.

TABELA 18 – RESULTADOS PARA O RADICAL HIDROXILA, OH

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(O-H), (Å)	0,9567	0,9556	0,9789 [139]
PI(1 π), (eV)	14,75	14,58	13,17 [140]
PI(4 σ), (eV)	18,92	17,16	16,85 [141]
μ , (D)	1,76	1,85	1,67 [142]

2.3.11 Fenol

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para o fenol [143 – 147]. Observamos que a geometria está semelhante ao resultado anterior, a distância CO é 0,023 Å menor que o valor obtido por espectroscopia de microondas e o momento de dipolo calculado é bem mais acurado que o anterior, sendo 0,20 D maior que o experimental [148].

TABELA 19 – RESULTADOS PARA O FENOL, C₆H₅ – OH

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C–O), (Å)	1,3313	1,3928	1,35432 [146]
R(C–C), (Å)	1,393	1,3928	1,38564 [146]
<R(C–H)>, (Å)	1,086	1,085	1,086 [146]
R(O–H), (Å)	0,960	0,9599	0,958 [146]
θ(CCO), (°)	122,1	120,3	121,2 [146]
θ(COH), (°)	107,6	105,0	106,4 [146]
IP(4a ^{''}), (eV)	9,32	9,46	8,70 [93]
μ, (D)	1,65	2,19	1,45 [148]

TABELA 19.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O FENOL

MÉTODOS	R(C–O), (Å)	θ(COH), (°)
AM1	1,3767	107,9
PM3	1,3686	107,9
MNDO	1,3587	112,9

2.3.12 Propanona (Acetona)

A propanona [149, 150] é a cetona mais simples e tem importância para modelar o comportamento de carbonilas em geral. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos. A distância da ligação C=O é apenas 0,004 Å menor que o valor experimental e os demais valores de geometria e espectroscopia estão em boa concordância.

TABELA 20 – RESULTADOS PARA A PROPANONA (ACETONA), (CH₃)₂C=O, (SIMETRIA C_{2v})

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,2179	1,2133	1,2219 [149]
R(C–C), (Å)	1,5074	1,5013	1,5072 [149]
R(C–H), (Å)	1,097	1,096	1,086 [149]
θ(CCC), (°)	118,0	120,0	117,2 [149]
θ(OCC), (°)	121,0	120,0	121,4 [149]
IP(5b ₂), (eV)	9,94	10,79	9,69 [93]
μ, (D)	3,34	3,55	2,92 [83]

Os resultados até aqui mostrados formam a base do presente trabalho. Muitos outros sistemas foram analisados, mas não havia disponibilidade de dados experimentais que permitissem uma confirmação dos valores obtidos. Alguns dos sistemas analisados são apresentados nas demais tabelas para efeito de ilustração.

2.3 OUTROS RESULTADOS

2.4.1 *Trans*-AcroleínaTABELA 21 – RESULTADOS PARA A *TRANS*-ACROLEÍNA, $H_2C=CH-CH=O$ (SIMETRIA C_s)

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL [151]
R(C=O)/ Å	1,2107	1,2089	1,2190 ± 0,005
R(C=C)/ Å	1,342	1,342	1,345 ± 0,003
R(C-C)/ Å	1,490	1,483	1,470 ± 0,003
R(C-H)/ Å	1,093	1,087	1,108 ± 0,003
θ (CCO)/ °	121,06	120,4	123,26 ± 0,33
θ (CCC)/ °	122,88	120,73	119,83 ± 0,17
μ / D	3,445	3,618	3,381

2.4.2 Benzaldeído

TABELA 22 – RESULTADOS PARA O BENZALDEÍDO, $C_6H_5-CH=O$ (SIMETRIA C_s) [152 – 157]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,114	1,210	1,218 [156]
<R(C-C)>, (Å)	1,277	1,481	1,478 [156]
<R(C-C)>, (Å) (anel)	1,293	1,400	1,391 [156]
<R(C-H)>, (Å)	0,959	1,090	1,114 [156]
θ (H-C=O), (°)	112,95	118,7	121,88 [156]
IP, (eV)	9,60	9,82	9,46 [154]
T($n \rightarrow \pi^*$), (eV)	4,14	4,08	3,34 [158]
T($\pi \rightarrow \pi^*$), (eV)	4,49	4,52	4,51 [159]
T($\pi \rightarrow \pi^2$), (eV)	5,24	5,33	5,34 [159]
μ , (D)	2,07	3,49	1,70

2.4.3 Para-Benzoquinona

TABELA 23 – RESULTADOS PARA A PARA-BENZOQUINONA, C₆H₄O₂ (SIMETRIA D_{2h}) [160 – 164]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,217	1,214	1,222 [160]
R(C-C), (Å)	1,490	1,484	1,477 [160]
R(C=C), (Å)	1,347	1,346	1,322 [160]
R(C-H), (Å)	1,087	1,086	...
θ(C-C=O), (°)	121,56	120,0	...
IP(b _{3g}), (eV)	9,95	10,62	10,11 [82]
IP(b _{3u}), (eV)	10,52	10,92	10,41 [82]
IP(b _{1g}), (eV)	10,93	11,04	11,06 [82]
T(B _{1g}), (cm ⁻¹)	19 269	23 363	20 060 [162]
T(A _u), (cm ⁻¹)	21 485	27 316	20 315 [162]
T(B _{3g}), (cm ⁻¹)	37 092	35 819	32 800 [162]
T(B _{1u}), (cm ⁻¹)	42 431	40 822	41 330 [162]

NOTA: Sinal convencional utilizado:

... Dado não disponível.

2.4.4 Etanal (Acetaldeído)

TABELA 24 – RESULTADOS PARA O ETANAL, CH₃CH=O (SIMETRIA C_s) [165 – 169]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,209	1,208	1,213 [165]
R(C-C), (Å)	1,507	1,500	1,504 [165]
R(C-H), (Å)	1,096	1,088	1,106 [165]
θ(CCO), (°)	122,58	120,40	124 [165]

2.4.5 Metoximetano (Éter)

TABELA 25 – RESULTADOS PARA O METOXIMETANO, (CH₃)₂O (SIMETRIA C_{2v}) [170, 171]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C–O), (Å)	1,357	1,416	1,410 ± 0,003
R(C–H), (Å)	1,098	1,094	1,091 ± 0,007
θ(COC), (°)	107,10	102,58	111,72
IP(2b ₂), (eV)	11,51	11,75	10,04
IP(6a ₁), (eV)	13,59	13,11	11,91
IP(4b ₁), (eV)	13,63	13,13	13,43
μ, (D)	1,42	2,38	...

NOTA: Sinal convencional utilizado:
... Dado não disponível.

2.4.6 Ácido Etanóico (Ácido Acético)

TABELA 26 – RESULTADOS PARA O ÁCIDO ETANÓICO, CH₃COOH [172 – 174]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,222	1,199	1,214 ± 0,003
R(C–O), (Å)	1,330	1,387	1,364 ± 0,003
R(C–C), (Å)	1,500	1,486	1,520 ± 0,005
R(C–H), (Å)	1,097	1,096	...
R(O–H), (Å)	0,960	0,960	...
θ(COH), (°)	107,46	105,16	...
θ(OCO), (°)	121,03	115,41	...
θ(CC–O), (°)	111,84	112,74	...
θ(CC=O), (°)	127,12	131,85	...
θ(CCH), (°)	109,83	109	...
IP, (eV)	10,85	11,75	10,69 ± 0,03
μ, (D)	1,76	1,69	...

NOTA: Sinal convencional utilizado:
... Dado não disponível.

2.4.7 Furano

TABELA 27 – RESULTADOS PARA O FURANO, C₄H₄O (SIMETRIA C_{2v}) [175 – 180]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C–O), (Å)	1,334	1,396	1,362
R(C=C), (Å)	1,360	1,344	1,361
R(C–C), (Å)	1,465	1,476	1,430
R(C–H), (Å)	1,080	1,078	1,075
θ(COC), (°)	108,10	104,75	106,56
θ(OCC), (°)	111,15	111,76	110,65
θ(OCH), (°)	115,93	109,35	115,92
θ(CCC), (°)	104,81	105,87	106,07
IP(1a ₂), (eV)	9,11	9,47	8,87
IP(2b ₁), (eV)	10,80	10,64	10,38
IP(9a ₁), (eV)	12,98	12,81	12,94
IP(8a ₁), (eV)	13,33	13,40	13,84
IP(6b ₂), (eV)	13,58	13,51	14,47
T(¹ B ₂), (eV)	5,81	5,74	6,06
T(¹ A ₁), (eV)	6,20	6,02	6,16

2.4.8 Uracila

TABELA 28 – RESULTADOS PARA A URACILA, C₄H₄N₂O₂ (SIMETRIA C_s) [181, 182]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]
R(C=O), (Å)	1,2137	1,2259
R(C–N), (Å)	1,3772	1,3693
R(C–C), (Å)	1,4762	1,4706
R(C=C), (Å)	1,3504	1,3504
R(N–H), (Å)	1,00774	1,00745
R(C–H), (Å)	1,0845	1,0841
θ(OCN), (°)	122,32	122,00
θ(NCN), (°)	115,37	117,81

2.4.9 Uréia

TABELA 29 – RESULTADOS PARA A URÉIA, (NH₂)₂C=O (SIMETRIA C_{2v}) [183 – 186]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,216	1,241	1,243 [184]
R(N-H), (Å)	1,004	1,004	0,995 [184]
R(C-N), (Å)	1,368	1,356	1,351 [184]
θ(OCN), (°)	123,0	121,3	121,5 [184]
θ(NCN), (°)	114,06
θ(CNH), (°)	121,5	120,5	118,1 [184]
IP(b ₂), (eV)	11,1	11,2	10,9 [93]
IP(b ₁), (eV)	15,0	...	14,5 [93]
IP(a ₁), (eV)	16,2	...	16,2 [93]
IP(b ₂), (eV)	17,3	...	17,0 [93]
IP(a ₁), (eV)	19,2	...	21,6 [93]
T(¹ A ₂), (cm ⁻¹)	43122	42 836	...
T(¹ B ₂), (cm ⁻¹)	55282	53540	...
T(¹ A ₁), (cm ⁻¹)	56600	52 099	...
μ, (D)	4,55	5,20	3,83 [183]

NOTA: Sinal convencional utilizado:
... Dado não disponível.

TABELA 29.1 – OUTROS RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS PARA A URÉIA

MÉTODOS	R(C=O), (Å)	θ(OCN), (°)
AM1	1,256	120,0
PM3	1,232	120,2
MNDO	1,235	121,6

2.4.10 Glicina

TABELA 30 – RESULTADOS PARA A GLICINA, $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL ¹ [187]
R(C=O), (Å)	1,222	1,199	1,210 ± 0,001
R(C-O), (Å)	1,331	1,389	1,352 ± 0,002
R(C-C), (Å)	1,502	1,489	1,509 ± 0,002
R(C-N), (Å)	1,419	1,416	1,523 ± 0,003
R(O-H), (Å)	0,961	0,960	0,970 ± 0,001
R(C-H), (Å)	1,097	1,097	1,098 ± 0,002
R(N-H), (Å)	1,013	1,014	1,004 ± 0,002
$\theta(\text{COH})$, (°)	107,41	105,25	...
$\theta(\text{O=CO})$, (°)	120,78	115,11	...
$\theta(\text{O=CC})$, (°)	127,9	133,2	112,7 ± 0,1

NOTA: Sinal convencional utilizado:

... Dado não disponível.

(1) Valores obtidos com técnica de milímetro-onda.

2.4.11 Subóxido

TABELA 31 – RESULTADOS PARA O SUBÓXIDO, O=C=C=C=O (SIMETRIA C_{2v}) [188 – 191]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA [79]	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,1645	1,1697	1,1353
R(C=C), (Å)	1,3064	1,2998	1,2691
$\theta(\text{OCC})$, (°)	168	169	170
$\theta(\text{CCC})$, (°)	154	155	157
IP(b_2), (eV)	9,34	9,72	...
IP(a_1), (eV)	9,53	9,89	...
IP(b_1), (eV)	15,74	15,31	...
μ , (D)	0,92	0,76	...

NOTA: Sinal convencional utilizado:

... Dado não disponível.

2.4.12 *Trans*-GloxalTABELA 32 – RESULTADOS PARA A *TRANS*-GLIOXAL, O=CH-CH=O (SIMETRIA C_{2h}) [192 – 198]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA	EXPERIMENTAL
R(C=O), (Å)	1,209	1,208	1,202 ± 0,012 [194]
R(C-C), (Å)	1,502	1,489	1,527 ± 0,017 [194]
R(C-H), (Å)	1,093	1,087	1,109 [194]
θ(CC=O), (°)	122,44	118,53	121,15 ± 0,15 [194]
θ(OCH), (°)	122,40
θ(CCH), (°)	115,2	121,0	115,5 ± 3 [194]
IP(7a _g), (eV)	10,1	11,1	10,6 [82]
IP(1b _g), (eV)	12,79	13,17	12,19 [82]
IP(6b _u), (eV)	14,29	13,77	14,03 [82]
IP(1a _u), (eV)	15,4	15,1	15,4 [82]
IP(6a _g), (eV)	16,19	15,18	16,07 [82]
IP(5b _u), (eV)	18,33	16,90	16,88 [82]
T(³ A _u), (cm ⁻¹)	18 220	...	20 164 [195]
T(³ B _g), (cm ⁻¹)	29 968	...	30 649 [195]
T(¹ A _u), (cm ⁻¹)	20 932	23 766	22 583 [195]
T(¹ B _g), (cm ⁻¹)	33 246	34 827	33 875 [195]

NOTA: Sinal convencional utilizado:

... Dado não disponível.

2.4.13 Ceteno

TABELA 33 – RESULTADOS PARA O CETENO, $H_2C=C=O$ (SIMETRIA C_{2v}) [199 – 203]

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO	DA MOTTA	EXPERIMENTAL
$R(C=O)$, (Å)	1,1651	1,1697	1,1603 [199]
$R(C=C)$, (Å)	1,3410	1,3317	1,3121 [199]
$R(C-H)$, (Å)	1,0799	1,0809	1,0758 [199]
$\theta(HCH)$, ($^\circ$)	120,85	120,45	121,78 [199]
$IP(2b_1)$, (eV)	9,1	9,3	9,8 [93]
$IP(2b_2)$, (eV)	14,1	13,9	14,2 [93]
$IP(1b_1)$, (eV)	15,8	15,5	15,0 [93]
$T(\tilde{A}^1A_2)$, (cm^{-1})	23 253	21 323	30 972 [84]
$T(\tilde{B}^1B_2)$, (cm^{-1})	54 913	47 100	47 264 [84]
$T(\tilde{C}^1A_1)$, (cm^{-1})	57 489	54 100	54 685 [84]
μ , (D)	1,02	1,55	1,42

2.5 UM ENSAIO: ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

O sucesso da fórmula exponencial [49, 50] na parametrização do método INDO [79, 80] fez surgir especulações de que o método poderia ser útil no cálculo de espectros vibracionais. Para testar essa possibilidade, fizemos alguns cálculos do espectro vibracional de H₂O e CO₂. Os resultados estão ilustrados na Tabela 34. Em geral as frequências vibracionais estão superestimadas, principalmente os estiramentos. Para o CO₂, o estiramento simétrico ω_1 apresenta um erro de +49,5%. Para a água, o estiramento assimétrico ω_3 (pertencente à representação irreduzível b₂) apresenta um erro de +81,9%. Estes resultados são menos acurados que aqueles que se obteriam usando a parametrização de Da Motta & Zerner [79, 80].

TABELA 34 – ESPECTROS VIBRACIONAIS PARA A ÁGUA E PARA O GÁS CARBÔNICO

PROPRIEDADES/ UNIDADE	ESTE TRABALHO EXPERIMENTAL	
H ₂ O:		
R(O-H), (Å)	0,9578	0,9572
θ (HOH), (°)	104,52	104,52
ω_3 (b ₂), (cm ⁻¹)	7171	3943
CO ₂ :		
R(C=O), (Å)	1,1746	1,1621
ω_1 (σ_g^+), (cm ⁻¹)	2024	1354
ω_2 (π_u), (cm ⁻¹)	586	673
ω_3 (σ_u^+), (cm ⁻¹)	3071	2397

3 CONCLUSÕES

Uma vez que o conjunto alternativo baseou-se na molécula de água e os demais parâmetros sendo fixados tendo-se como moléculas-alvo: o metanal, o metanol e o monóxido de carbono, estas geometrias foram reproduzidas em grande concordância com os dados experimentais. Apenas a distância de equilíbrio da ligação C–O no metanol ficou um pouco menor que o esperado. Em geral, os resultados obtidos foram excelentes e superiores quando comparados àqueles obtidos por outros métodos semi-empíricos.

Um grande número de diferentes moléculas foi extensivamente analisado e não apresentou problemas, conforme pode ser visto nas tabelas 8 – 33.

Um dos principais objetivos do presente trabalho, a descrição do dímero de água, foi alcançado, o que nos permite concluir que o conjunto alternativo é provavelmente mais apropriado que o conjunto anterior para a descrição de tais fenômenos. Em princípio, a partir deste importante resultado obtido, esperava-se que ele fosse igualmente satisfatório na descrição de inúmeras outras ligações hidrogênio, de grande importância biológica, o que infelizmente não se evidenciou. Acreditamos ser possível atribuir este aparente insucesso à parametrização dos demais átomos envolvidos nas diferentes ligações hidrogênio, como por exemplo o átomo de nitrogênio. Outros estudos estão sendo dirigidos no sentido de aprimorar a parametrização de tais átomos, de modo a obtermos sucesso na descrição destas geometrias.

Alguns óxidos envolvendo elementos do terceiro período foram também testados com grande sucesso, deixando o caminho aberto para que as pesquisas relacionadas diretamente com metais de transição possam ser executadas com melhores resultados, tendo-se em conta neste particular a indisponibilidade de dados experimentais. O conjunto atual não apresenta resultados satisfatórios para tais óxidos.

Conforme já era previsto, ver p. 41, o conjunto alternativo proposto não é satisfatório na descrição do oxigênio molecular, do ozônio e do peróxido de hidrogênio como pode ser visto pela Tabela 17. Mas as diferenças em relação ao trabalho anterior [79] não são significativas. Estudos envolvendo integrais de dois

elétrons estão sendo realizados no sentido de explicar e corrigir a falha que atualmente se verifica na abordagem de tais sistemas. E assim, tornar-se possível reproduzi-los corretamente quer pela introdução de novos parâmetros quer pela modificação da equação atualmente usada neste tipo de parametrização, para as integrais de ressonância.

Em resumo, o conjunto alternativo aqui proposto não é bem sucedido em otimizações de geometria para o oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio, mas o atual conjunto no programa ZINDO [79] também não, e sabemos que mesmo métodos *ab initio* não conseguem fornecer bons resultados. O problema das ligações O–O parece não estar relacionado especificamente com as integrais de ressonância. Daí a necessidade de se examinar as integrais de dois elétrons. O dímero de água é bem descrito, mas não outros sistemas contendo ligações hidrogênio; ele parece descrever óxidos de elementos do terceiro período, o que sugere que será bem sucedido em combinação com metais de transição.

REFERÊNCIAS

- 1 ZERNER, M. C. On Calculating the Spectroscopy of Very Large Molecules. In: **Problems Solving in Computational Science, Molecules in Different Environments**. Dordrecht: Kluwer, S. Wilson & G. H. F. Diercksen, NATO ASI Series, 1997.
- 2 CALLIS, P. R. Molecular Orbital Theory of the 1L_b and 1L_a States of Indole. **J. Chem. Phys.**, 95, 4230, 1991.
- 3 CORY, M. G.; ZERNER, M. C. Metal Ligand Exchange Coupling in Transition Metal Complexes. **Chem. Rev.**, 91, 813, 1991.
- 4 DA MOTTA NETO, J. D.; ALENCASTRO, R. B. de. On the Spectral Properties of Tryptamine Derivatives. **Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.**, 20, 107, 1993.
- 5 DA MOTTA NETO, J. D.; ALENCASTRO, R. B. de. Theoretical Studies on Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs – Benoxaprofen, Chlorpromazine, Piroxicam. **Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.**, 22, 123, 1995.
- 6 DA MOTTA NETO, J. D.; ALENCASTRO, R. B. de. Theoretical Studies on local anesthetics: procaine, lidocaine, tetracaine, bupiracaine and dibucaine – neutral and monoprotated. **Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.**, 61, 959, 1996.
- 7 ZERNER, M. C. Approximate Methods in Quantum Chemistry. In: **Computational Methods for Large Molecules and Localized States**. New York: Plenum, F. Herman, A. D. McLean, and R. K. Nesbet, p. 117-131, 1973.
- 8 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1989.
- 9 BUNGE, A. V. **Introdução à Química Quântica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1977.
- 10 DIAS, J. J. C. T. **Química Quântica Fundamentos e Métodos**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.
- 11 DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. The Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1 – A New General-Purpose Quantum-Mechanical Model. **J. Am. Chem. Soc.**, 107, 3902, 1985.
- 12 DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G. Extension of AM1 to the Halogens. **J. Mol. Struct. (Theochem)**, 180, 1, 1988.
- 13 VOITYUK, A. A. Application of the MNDO Method to Investigation of Properties and Reactivity of Molecules. **J. Struct. Chem.**, 29, 120, 1988.

- 14 STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. 1. Method. **J. Comput. Chem.**, 10, 209, 1989.
- 15 STEWART, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. 2. Applications. **J. Comput. Chem.**, 10, 221, 1989.
- 16 HEISENBERG, W. The Translation of Kinematical and Mechanical Relations into Terms of the Quantum Theory. **Zeit. fur Physik**, 33, 879-93, 1925.
- 17 PEIXOTO, E. M. A. **Teoria Quântica**. São Paulo: USP Ed., 1988.
- 18 SCHRÖDINGER, E. Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Ann. Physik**, 79, 361, 1926.
- 19 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Quantum Theory of the Molecules. **Ann. Physik**, 84, 457-484, 1927.
- 20 HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. I. Theory and Methods. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 24, 89-110, 1928.
- 21 HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. II. Results and Discussion. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 24, 111-132, 1928.
- 22 FOCK, V. Internal Degrees of Freedom of the Electron. **Zeit. fur Physik**, 61, 126, 1930.
- 23 SLATER, J. C. **Phys. Rev.**, 35, 210, 1930.
- 24 PAULI, W. The Relation Between the Completion of the Electron Group of the Atom and the Complex Structure of the Spectra. **Zeit. fur Physik**, 31, 765-83, 1925.
- 25 SLATER, J. C. **Quantum Theory of Atomic Structure**. New York: McGraw-Hill, 1960.
- 26 SLATER, J. C. The Theory of Complex Spectra. **Phys. Rev.**, 34, 1293, 1929.
- 27 LENNARD-JONES, J. E. The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules. **Trans. Faraday Soc.**, 25, 668, 1929.
- 28 MULLIKEN, R. S. Interpretation of Band Spectra. I, IIa, IIb. Empirical Band Types. **Rev. Mod. Phys.**, 2, 60, 1930.
- 29 MULLIKEN, R. S. Interpretation of Band Spectra. IIc. Empirical Band Types. **Rev. Mod. Phys.**, 3, 89, 1931.
- 30 MULLIKEN, R. S. Interpretation of Band Spectra. III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms. **Rev. Mod. Phys.**, 4, 1, 1932.

- 31 MULLIKEN, R. S. Electronic Structure of Polyatomic Molecules and Valence. VI. The Method of Molecular Orbitals. **J. Chem. Phys.**, 3, 375, 1935.
- 32 ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Rev. Mod. Phys.**, 23, 69, 1951.
- 33 HALL, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. 8. A Method of Calculation Ionization Potentials. **Proc. Roy. Soc. London Ser., A** 205, 541, 1951.
- 34 LÖWDIN, P. O. On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals. **J. Chem. Phys.**, 18, 365, 1950.
- 35 LÖWDIN, P. O. Quantum Theory of Cohesive Properties of Solids. **Adv. Phys.**, 5, 1, 1956.
- 36 KOLB, M. **Ein neues semiempirisches Verfahren auf Grundlage der NDDO-Näherung.** Wuppertal, Tese (Doutorado) - University of Wuppertal, 1991.
- 37 KOLB, M.; THIEL, W. Beyond the MNDO Model: Methodical Considerations and Numerical Results. **J. Comput. Chem.**, 12, 584, 1993.
- 38 McWEENY, R. **Methods of Molecular Quantum Mechanics.** London: Academic Press, 1989.
- 39 MURRELL, J. N.; HARGET, A. J. **Semi-empirical Self-consistent Field Molecular Orbital Theory of Molecules.** London: Wiley-Interscience, 1972.
- 40 KLOPMAN, G.; EVANS, R. C. The Neglect of Differential Overlap Methods of Molecular Orbital Theory. In: **Modern Theoretical Chemistry.** New York: Plenum, G. A. Segal, v. 7, p. 29-67, 1977.
- 41 SADLEJ, J. **Obliczeniowe Metody Chemii Kwantowej CNDO, INDO, NDDO, Ab Initio,** Państwowe Wydawnictwo Naukowe. Warszawa, 1977.
- 42 NÁRAY-SZABÓ, G.; SURJÁN, P. R.; ANGYÁN, J. G. **Applied Quantum Chemistry.** Dordrecht: Reidel, 1987.
- 43 THIEL, W. Semiempirical Methods: Current Status and Perspectives. **Tetrahedron**, 44, 7393, 1988.
- 44 THIEL, W. Perspectives on Semiempirical Molecular Orbital Theory. In: **Advances in Chemical Physics.** New York: J. Wiley, I. Prigogine & S. A. Rice, v. XCIII, p. 703-757, 1996.
- 45 ZERNER, M. C. Semiempirical Molecular Orbital Methods. In: **Reviews in Computational Chemistry.** New York: VCH Pub., K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, v. 2, p. 313-365, 1994.

- 46 WEISSBLUTH, M. **Atoms and Molecules**. New York: Academic Press, 1978.
- 47 POPLE, J. A.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. 3. CNDO Results for AB₂ and AB₃ Systems. **J. Chem. Phys.**, 44, 3289, 1966.
- 48 SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. 4. Calculations on Molecules Including Elements Sodium Through Chlorine. **J. Chem. Phys.**, 47, 158, 1967.
- 49 BÖHM, M. C.; GLEITER, R. Electronic Structure of Organometallic Compounds. 12. A CNDO-INDO Molecular Orbital Formalism for the Elements H to Br. Theory. **Theoret. Chim. Acta (Berlin)**, 59, 127, 1981.
- 50 POPLE, J. A.; SANTRY, D. P.; SEGAL, G. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. 1. Invariant Procedures. **J. Chem. Phys.**, 43, S129, 1965.
- 51 SUSTMANN, R.; WILLIAMS, J. E.; DEWAR, M. J. S.; ALLEN, L. C.; SCHLEYER, P. von R. Molecular Orbital Calculations on Carbonium Ions. II. The Methyl, Ethyl and Vinyl Cations. The Series C₃H₇⁺¹. **J. Am. Chem. Soc.**, 91, 5350, 1969.
- 52 DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. **J. Am. Chem. Soc.**, 99, 4899, 1977.
- 53 DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground States of Molecules. 39. MNDO Results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen. **J. Am. Chem. Soc.**, 99, 4907, 1977.
- 54 POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L.; DOBOSH, P. A. Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. 5. Intermediate Neglect of Differential Overlap. **J. Chem. Phys.**, 47, 2026, 1967.
- 55 RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and Azines. **Theoret. Chim. Acta (Berlin)**, 32, 111, 1973.
- 56 ZERNER, M. C.; LOEW, G. H.; KIRCHNER, R. F.; MUELLER-WESTERHOFF, U. T. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy of Transition Metal Complexes. Ferrocene. **J. Am. Chem. Soc.**, 102, 589, 1980.
- 57 ANDERSON, W. P.; DANIEL EDWARDS, W.; ZERNER, M. C. Calculated Spectra of Hydrated Ions of the First Transition Metal Series. **Inorg. Chem.**, 25, 2728, 1986.
- 58 ANDERSON, W. P.; CUNDARI, T. R.; ZERNER, M. C. Utility of the Semiempirical INDO/1 Method for the Calculation of the Geometries of Second-Row Transition Metal Species. **Inorg. Chem.**, 29, 1, 1990.

- 59 ANDERSON, W. P.; CUNDARI, T. R.; ZERNER, M. C. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Model for Second-Row Transition Metal Species. *Int. J. Quantum Chem.*, 39, 31, 1991.
- 60 MATAGA, N.; NISHIMOTO, K. Electronic Structure and Spectra of Some Nitrogen Heterocycles. *Zeit. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 12, 335-8, 1957.
- 61 MATAGA, N.; NISHIMOTO, K. Electronic Structure and Spectra of Nitrogen Heterocycles. *Zeit. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 13, 140-57, 1957.
- 62 KOTANI, M.; AMEMIYA, A.; ISHIGURO, E.; KIMURA, T. *Table of Molecular Integrals*. Tokyo: Maruzen Co., 1955.
- 63 PREUSS, H. *Integraltafeln zur Quantenchemie*. Berlin: Springer-Verlag, 1956.
- 64 POPLE, J. A.; BEVERIDGE, D. L. *Approximate Molecular Orbital Theory*. New York: McGraw-Hill, 1970.
- 65 MULLIKEN, R. S. Quelques Aspects de la Théorie des Orbitales Moleculaires. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 46, 497, 1949.
- 66 MULLIKEN, R. S. Quelques Aspects de la Théorie des Orbitales Moleculaires. (suite et fin). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 46, 675, 1949.
- 67 MULLIKEN, R. S. Magic Formula, Structure of Bond Energies and Isovalent Hybridization. *J. Phys. Chem.*, 56, 295-311, 1952.
- 68 WOLFSBERG, M.; HELMHOLZ, L. The Spectra and Electronic Structure of the Tetrahedral Ions MnO_4^- , CrO_4^{2-} , and ClO_4^- . *J. Chem. Phys.*, 20, 837, 1952.
- 69 HOFFMANN, R. An Extended Huckel Theory. I. Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 39, 1397, 1963.
- 70 LOHR, L. L.; LIPSCOMB, W. N. Molecular Orbital Theory of Spectra of Cr^{+3} Ions in Crystals. *J. Chem. Phys.*, 38, 1607, 1963.
- 71 BALLHAUSEN, C. J.; GRAY, H. B. Electronic Structure of the Vanadyl Ion. *Inorg. Chem.*, 1, 111-22, 1962.
- 72 FLURRY, R. L.; BELL, J. J. Some Comments on Parameters Choices for SCMO Calculations on 5 Membered Heteroatomic Pi-Electron Systems. *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, 10, 1, 1968.
- 73 ZERNER, M. C.; PARR, R. G. Simple Molecular Orbital Treatment of Diatomic Force Constants. *J. Chem. Phys.*, 69(8), 3858-67, 1978.
- 74 TAYLOR, C. A. *Approximate Molecular Electronic Structure Methods*. Gainesville, Tese (Doutorado) - University of Florida, 1990.

- 75 LINDERBERG, J. Consistency Requirement in the Pariser-Parr-Pople Model. *Chem. Phys. Lett.*, 1, 39, 1967.
- 76 LINDERBERG, J.; ÖHRN, N. Y. **Propagators in Quantum Chemistry**. London: Academic Press, 1973.
- 77 LINDERBERG, J.; SEAMANS, L. Matrix Elements in All Valence Electron Models. *Int. J. Quantum Chem.*, 8, 925-40, 1974.
- 78 LIPÍŃSKI, J.; LESZCZYŃSKI, J. Derivation of Theoretical Formulas for Resonance Integrals from Heisenberg Equation of Motion. *Int. J. Quantum Chem.*, 22, 253-263, 1982.
- 79 DA MOTTA NETO, J. D. **New Parametric Scheme of the Resonance Integrals at the INDO/1 Approximation**. Gainesville, Tese (Doutorado em Físico-Química) - University of Florida, 1997.
- 80 DA MOTTA NETO, J. D.; ZERNER, M. C. New Parametrization Scheme for the Resonance Integrals ($H_{\mu\nu}$) Within the INDO/1 Approximation. Main Group Elements. *Int. J. Quantum Chem.*, 81, 187-201, 2001.
- 81 MEYER, W. Ionization Energies of Water from PNO-CI [Pseudo-Natural Orbital – Configuration Interaction] Calculations. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, 5, 341-348, 1971.
- 82 TURNER, D. W.; BAKER, C.; BAKER, A. D.; BRUNDLE, C. R. **Molecular Photoelectron Spectroscopy**. New York: Wiley-Interscience, 1970.
- 83 McCLELLAN, A. L. **Tables of Experimental Dipole Moments**. CA: El Cerrito, Raha Enterprises, 1989.
- 84 BARTLETT, R. J.; STANTON, J. F. Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial. In: **Reviews in Computational Chemistry**. New York: VCH, K. B. Lipkowitz, and D. B. Boyd, v. V, c. 2, p. 65-169, 1994.
- 85 HERYADI, D.; YEAGER, D. L.; GOLAB, J. T.; NICHOLS, J. A. The Multiconfigurational Spin Tensor Electron Propagator Method (MCSTEP) Comparison with Extended Koopmans Theorem Results. *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, 90, 273, 1995.
- 86 THOMAS, J. R.; DeLEEuw, B. J.; VACEK, G.; SCHAEFER III, H. F. A Systematic Theoretical Study of the Harmonic Vibrational Frequencies for Polyatomic Molecules – The Single, Double, and Perturbative Triple Excitation Couple-Cluster [CCSD(T)] Method. *J. Chem. Phys.*, 98(2), 1336-1344, 1993.
- 87 DOMCKE, W.; CEDERBAUM, L. S. Many Body Approach to Vibrational Structure in Molecular Electronic Spectra. 2. Application to Nitrogen, Carbon-Monoxide, and Formaldehyde. *J. Chem. Phys.*, 64(2), 612-625, 1986.

- 88 YAMADA, K.; NAKAGAWA, T. Band Contour Analysis of the ν_1 and ν_5 Fundamentals of Formaldehyde. *J. Mol. Spectrosc.*, 38(1), 70-83, 1971.
- 89 ROBIN, M. B. **Higher Excited States of Polyatomic Molecules**. Orlando: Academic Press, v. III, 1985.
- 90 GWALTNEY, S. R.; BARTLETT, R. J. An Application of the Equation-of-Motion Coupled Cluster Method to the Excited States of Formaldehyde, Acetaldehyde, and Acetone. *Chem. Phys. Lett.*, 241(1, 2), 26-32, 1995.
- 91 HACHEY, M. R. J.; BRUNA, P. J. The Spectroscopy of Formaldehyde. 3. Out-of-Plane Potentials and Geometry Optimizations for Singlet States. *J. Mol. Spectrosc.*, 176(2), 375-384, 1996.
- 92 VENKATESWARLU, P.; GORDY, W. Methylalcohol. 1. Microwave Spectrum. *J. Chem. Phys.*, 23, 1200-1202, 1955.
- 93 KIMURA, K.; KATSUMATA, S.; ACHIBA, Y.; YAMAZAKI, T.; IWATA, S. **Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules**. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1981.
- 94 SWALEN, J. D. Structure and Potential Barrier to Hindered Rotation in Methyl Alcohol. *J. Chem. Phys.*, 23, 1739-40, 1955.
- 95 HILL, J. R.; SAUER, J.; AHLRICHS, R. Ab Initio Calculation of Nuclear Motion Corrections to the Geometries of Water, Methanol, and Silanol. *Mol. Phys.*, 73(2), 335-48, 1991.
- 96 DANG-NHU, M.; BLANQUET, G.; WALRAND, J. Intensities of Methanol Spectra Around 12.5 μm . *J. Mol. Spectrosc.*, 146(2), 524-6, 1991.
- 97 TAKAGI, K.; KUSE, M.; KIDO, T.; Furuta, M. Infrared-Radiofrequency Double-Resonance Stark Spectroscopy of Methyl Alcohol Using a Carbon Dioxide Laser. *J. Mol. Spectrosc.*, 153(1-2), 291-302, 1992.
- 98 HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1966.
- 99 HUBER, K. P.; HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules**. Princeton: Van Nostrand Reinhold, 1979.
- 100 ROSENKRANTZ, M. E.; KIRBY, K. Theoretical Study of Low Lying $^1\Sigma$ and $^1\Delta$ States of CO. *J. Chem. Phys.*, 90, 6528, 1989.
- 101 WOLK, G. L.; RICH, J. W. Observation of a New Electronic State of Carbon Monoxide Using LIF on Highly Vibrationally Excited CO($X^1\Sigma^+$). *J. Chem. Phys.*, 79(1), 12-18, 1983.

- 102 HIROSE, C. Microwave Spectra and r_o , r_s , and r_m Structures of Ethylene Oxide. **Bull. Chem. Soc. Japan.**, 47(6), 1311-18, 1974.
- 103 CUNNINGHAM JR., G. L.; BOYD, A. W.; MYERS, R. J.; GWINN, W. D.; LEVAN, W. I. The Microwave Spectra, Structure, and Dipole Moments of Ethylene Oxide and Ethylene Sulfide. **J. Chem. Phys.**, 19(6), 676-685, 1951.
- 104 YAMAGUCHI, Y.; SCHAEFER III, H. F.; ALBERTS, I. L. A Mechanistic Study of the Ring Opening Reaction of Singlet Oxirane. **J. Am. Chem. Soc.**, 115(13), 5790-98, 1993.
- 105 CHONG, D. P. Local Density of Diatomic AB Molecules, A, B = C, N, O, F, Si, P, S, and Cl. **Chem Phys. Lett.**, 220(1-2), 102-108, 1994.
- 106 CLARK, W. W.; DeLUCIA, F. C. Microwave Spectrum and Rotational Structure of $^1\Delta$ and $^3\Sigma$ Electronic States of Sulfur Monoxide **J. Mol. Spectrosc.**, 60, 332-342, 1976.
- 107 McLOUGHLIN, P. W.; PARK, C. R.; WIESENFELD, J. R. High-Resolution Real-Time Laser-Absorption Spectroscopic of $ClO \tilde{A}^2\Pi - X^2\Pi$. **J. Mol. Spectrosc.**, 162, 307-326, 1993.
- 108 SCHUSTER, P. Energy Surfaces for Hydrogen Bonded Systems. In: **The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments**. Amsterdam: North-Holland, P. Schuster, G. Zundel, and C. Sándorfy, v. I, p. 25 - 163, 1976.
- 109 CORY, M. G.; RICHARDS, N. G. J.; ZERNER, M. C. Role of Specific Internuclear Interactions in Modulating Spectroscopic Properties of Photoreactive Compounds Bound to Protein. In: **Modeling the Hydrogen Bond**. Washington, DC: ACS, D. A. Smith, v. 569, p. 222 - 234, 1994.
- 110 GORDON, M. S.; JENSEN, J. H. Understanding the Hydrogen Bond Using Quantum Chemistry. **Acc. Chem. Res.**, 29(11), 536-543, 1996.
- 111 SZAFRAN, M. Recent Aspects of the Proton Transfer Reaction in H-Bonded Complexes. **J. Mol. Struct.**, 381(1-3), 39-64, 1996.
- 112 DYKE, T. R.; MACK, K. M.; MUENTER, J. S. The Structure of Water Dimer from Molecular Beam Electric Resonance Spectroscopy. **J. Chem Phys.**, 66(2), 498-510, 1977.
- 113 ODUTOLA, J. A.; DYKE, T. R. Partially Deuterated Water Dimers: Microwave Spectra and Structure. **J. Chem. Phys.**, 72(9), 5062-70, 1980.
- 114 MEZEI, M.; BEVERIDGE, D. L. Theoretical Studies of Hydrogen Bonding in Liquid Water and Dilute Aqueous Solutions. **J. Chem. Phys.**, 74(1), 622-32, 1981.

- 115 KESTNER, N. R.; NEWTON, M. D.; MATHERS, T. L. Potential Energy Calculations for Various Water Dimer Configurations. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, 17, 431-9, 1983.
- 116 CLEMENTI, E.; HABITZ, P. A New Two-Body Water-Water Potential. *J. Phys. Chem.*, 87(15), 2815-20, 1983.
- 117 GOLDBLUM, A. Improvement of the Hydrogen Bonding Correction to MNDO for Calculations of Biochemical Interest. *J. Comput. Chem.*, 8(6), 835-49, 1987.
- 118 ZWART, E.; TER MEULEN, J. J.; MEERTS, W. L.; COUDERT, L. H. The Submillimeter Rotation Tunneling Spectrum of the Water Dimer. *J. Mol. Spectrosc.*, 147(1), 27-39, 1991.
- 119 FELLER, D. F. Application of Systematic Sequences of Wave Functions to the Water Dimer. *J. Chem. Phys.*, 96(8), 6104-14, 1992.
- 120 DUAN, X.; SCHEINER, S. Behavior of Interaction Energy and Intramolecular Bond Stretch in Linear and Bifurcated Hydrogen Bonds. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Biol. Symp.*, 20, 181-90, 1993.
- 121 SCHEINER, S. Ab Initio Studies of Hydrogen Bonds: The Water Dimer Paradigm. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 45, 23-56, 1994.
- 122 XANTHEAS, S. S. Ab Initio Studies of Cyclic Water Clusters (H₂O)_n, n = 1 – 6. III. Comparison of Density Functional with MP2 Results. *J. Chem. Phys.*, 102(11), 4505-17, 1995.
- 123 HERBINE, P.; DYKE, T. R. Rotational Spectra and Structure of the Ammonia-Water Complex. *J. Chem. Phys.*, 83, 3768-74, 1985.
- 124 STOCKMAN, P. A.; BUMGARNER, R. E.; SUZUKI, S.; BLAKE, G. A. Microwave and Tunable Far Infrared Laser Spectroscopy of the Ammonia-Water Dimer. *J. Chem. Phys.*, 96(4), 2496-2510, 1992.
- 125 TUBERGEN, M. J.; KUCZKOWSKI, R. L. Hydrogen Bonding to Dimethylamine-Water Complex. *J. Mol. Struct.*, 352, 335-344, 1995.
- 126 *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 311, 1976.
- 127 BABCOCK, H. D.; HERZBERG, L. Fine Structure of the Red System of Atmospheric Oxygen Bands. *Astrophys J.*, 108, 167, 1948.
- 128 STANTON, J. F.; BARTLETT, R. J.; RITBY, C. M. L. Fock Space Multireference Coupled Cluster Theory for General Single Determinant Reference Functions. *J. Chem. Phys.*, 97(8), 5560-7, 1992.

- 129 TANAKA, T.; MORINO, Y. Coriolis Interaction and Anharmonic Potential Function of Ozone from Microwave Spectra in Excited Vibrational States. **J. Mol. Spectrosc.**, 33, 538, 1970.
- 130 DYKE, J. M.; GOLOB, L.; JONATHAN, N.; MORRIS, A.; OKUDA, M. Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Transient Species. 4. Difluoromethylene and Ozone. **Trans Faraday Soc.**, T2 70, 1828-36, 1974.
- 131 DEPANNEMAECCKER, J. C.; BELLET, J. Rotational Spectra of $^{16}\text{O}_3$ and of Five ^{18}O Isotopic Species. **J. Mol. Spectrosc.**, 66(1), 106-120, 1977.
- 132 KATSUMATA, S.; SHIROMARU, H.; KIMURA, T. Photoelectron Angular Distribution and Assignment of Photoelectron Spectrum of Ozone. **Bull. Chem. Soc. Japan.**, 57(7), 1784-88, 1984.
- 133 STANTON, J. F.; LIPSCOMB, W. N.; MAGERS, D. H.; BARTLETT, R. J. Highly Correlated Single Reference Studies of the O_3 Potential Surface. 1. Effects of High Order Excitations on the Equilibrium Structure and Harmonic Force Field of Ozone. **J. Chem. Phys.**, 90(2), 1077-82, 1989.
- 134 BOROWSKI, P.; ANDERSON, K.; MALMQVIST, P. -Å.; ROOS, B. O. Vibrational Frequencies of Ozone – A Multiconfigurational Approach. **J. Chem. Phys.**, 97(8), 5568-77, 1992.
- 135 RADWAN, T. N.; TURNER, D. W. Molecular Photoelectron Spectroscopy. 5. Ozone. **J. Chem. Soc. A** 85, 1966.
- 136 SEMINARIO, J. M.; CONCHA, M. C.; POLITZER, P. Calculation of Molecular Geometries and Energies by a Local-Density-Functional Approach. **Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.**, 25, 249-59, 1991.
- 137 KOPUT, J. On the r_0^* Structure and the Torsional Potential Function of Hydrogen Peroxide. **J. Mol. Spectrosc.**, 115(2), 438-41, 1986.
- 138 BENASSI, R.; TADDEI, F. Homolytic Bond-Dissociation in Peroxides, Peroxy Acids, Peroxy Esters and Related Radicals: *Ab Initio* MO Calculations. **Tetrahedron**, 50(16), 4795-4810, 1994.
- 139 FONER, S. N.; HUDSON, R. L. Mass Spectrometry of Inorganic Free Radicals. **Adv. Chem. Ser.**, 36, 34-49, 1962.
- 140 VAN DISHOECK, E. F.; LANGHOFF, S. R.; DALGARNO, A. The Low Lying $^2\Sigma^-$ States of OH. **J. Chem. Phys.**, 78(7), 4552-61, 1983.
- 141 VAN DISHOECK, E. F.; DALGARNO, A. Photo-Dissociation Processes in the OH Molecule. **J. Chem. Phys.**, 79(2), 873-88, 1983.

- 142 MEERTS, W. L.; DYMANUS, A. Electric Dipole Moments of OH and OD by Molecular Beam Electronic Resonance. **Chem. Phys. Lett.**, 23(1), 45-47, 1973.
- 143 VILESOV, F. I.; TERENIN, A. N. The Photoionization of Vapors of Certain Organic Vapors. **Dokl. Phys. Chem. Akad. Nauk. SSSR**, 115(4), 744, 1957.
- 144 KOJIMA, T. Potential Barrier of PhOH from its Microwave Spectrum. **J. Phys. Soc. Japan**, 15, 284-7, 1960.
- 145 LARSEN, N. W. Microwave Spectra of the 6 Mono-C-13-Substituted Phenols and of Some Mono-Deuterated Species of Phenol – Complete Substitution – Structure and Absolute Dipole Moment. **J. Mol. Struct.**, 51, 175, 1979.
- 146 PORTALONE, G.; SCHULTZ, G.; DOMENICANO, A.; HARGITTAI, I. Molecular Structure and Ring Distortions of Fluorobenzene: an Electron Diffraction Study, and a Comparison with Other Experimental and *Ab Initio* MO Results. **J. Mol. Struct.**, 118(1-2), 53-61, 1984.
- 147 MARTINEZ III, S. J.; ALFANO, J. C.; LEVY, D. H. Rotationally Resolved Fluorescence Excitation Spectra of Phenol and 4-Ethylphenol in a Supersonic Jet. **J. Mol. Spectrosc.**, 152, 80, 1992.
- 148 LANGHOFF, S. R. **Understanding Chemical Reactivity 13. Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy.** Dordrecht: Kluwer, 1995.
- 149 NELSON, R.; PIERCE, L. Microwave Spectrum Structure and Barrier to Internal Rotational of Acetone. **J. Mol. Spectrosc.**, 18, 344, 1965.
- 150 HESS, B.; BRUNA, P. J.; BUENKER, R. J. *Ab Initio* CI Study of Electronic Spectrum of Acetone. **Chem. Phys.**, 18, 267, 1976.
- 151 CHERNIAK, E. A.; COSTAIN, C. C. Microwave Spectrum and Molecular Structure of Trans-Acrolein. **J. Chem. Phys.**, 45(1), 104-10, 1966.
- 152 RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Calculated Spectra of Benzaldehyde and Benzoic Acid. **J. Mol. Spectrosc.**, 76(1-3), 71-85, 1979.
- 153 HOLLAS, J. M.; GREGOREK, E.; GOODMAN, L. Allowed and Forbidden Character in 3715 Å. $\pi \leftarrow n$ System of Benzaldehyde. **J. Chem. Phys.**, 49(4), 1745, 1968.
- 154 TURNER, D. W. Ionization Potentials. In: **Advances in Physical Organic Chemistry.** London: Academic Press, V. Gold, v. 4, p. 31-71, 1966.
- 155 KIMURA, K.; NAGAKURA, S. Vacuum Ultraviolet Spectra of Styrene, Benzaldehyde, Acetophenone and Benzotrile. **Theoret. Chim. Acta (Berlin)**, 3, 164, 1965.

- 156 SIM, G. A.; ROBERTSON, J. M.; GOODWIN, T. H. The Crystal and Molecular Structure of Benzoic Acid. *Acta Crystallogr.*, 8, 157, 1955.
- 157 KAKAR, R. K.; RINEHART, E. A.; QUADE, C. R.; KOJIMA, T. Microwave Spectrum of Benzaldehyde. *J. Chem. Phys.*, 52(7), 3803, 1970.
- 158 OHMORI, N.; SUZUKI, T.; ITO, M. Why does Intersystem Crossing Occur in Isolated Molecules of Benzaldehyde, Acetophenone, and Benzophenone. *J. Phys. Chem.*, 92, 1086, 1988.
- 159 DA SILVA, M. C. R.; REILLY, J. P. Theoretical Calculations on Excited Electronic States of Benzaldehyde and Observation of the $S_2 \leftarrow S_0$ Jet Cooled Spectrum. *J. Phys. Chem.*, 100, 17111, 1996.
- 160 ANNO, T.; SADÔ, A.; MATUBARA, I. Electronic States of Para-Benzoquinone. 2. Calculation of the Energy Levels by a Semiempirical Molecular Orbital Method Including Configuration Interaction. *J. Chem. Phys.*, 26(4), 967-8, 1957.
- 161 TROTTER, J. A 3-Dimensional Analysis of the Crystal Structure of Para-Benzoquinone. *Acta Crystallogr.*, 13(2), 86-95, 1960.
- 162 TROMMSDORFF, H. P. Electronic States in Spectra of Para-Benzoquinone. *J. Chem. Phys.*, 56(11), 5358, 1972.
- 163 BUNCE, N. J.; RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Excited States of Para-Benzoquinones and an Interpretation of Photocycloaddition of Para-Benzoquinones to Alkenes. *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, 45(4), 283-300, 1977.
- 164 NONELLA, M. Density Functional Investigation of Structures and Harmonic Force Fields of Methyl-Substituted p-Benzoquinones. *J. Phys. Chem.*, 100(51), 20148-55, 1996.
- 165 HARMONY, M. D.; LAURIE, V. W.; KUCZKOWSKI, R. L.; SCHWENDEMAN, R. H.; RAMSAY, D. A.; LOVAS, F. J.; LAFFERTY, W. J.; MAKI, A. G. Molecular Structures of Gas Phase Polyatomic Molecules Determined by Spectroscopic Methods. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8(3), 619-721, 1979.
- 166 YADAV, J. S.; GODDARD, J. D. Acetaldehyde Photochemistry – Testing the Additivity Assumption and Polarized Basis Set Effects. *Int. J. Quantum Chem.*, 29(3), 519-26, 1986.
- 167 KLEINER, I.; GODEFROID, M.; HERMAN, M.; MCKELLAR, A. R. W. The Fundamental Torsion Band in Acetaldehyde. *J. Mol. Spectrosc.*, 142(2), 238-53, 1990.
- 168 KLEINER, I.; HOUGEN, J. T.; SUENRAM, R. D.; LOVAS, F. J.; GODEFROIS, M. The Ground and First Torsional States of Acetaldehyde. *J. Mol. Spectrosc.*, 153(1-2), 578-86, 1992.

- 169 LIU, H.; LIM, E. C.; MUÑOZ-CARO, C.; NINO, A.; JUDGE, R. H.; MOULE, D. C. The Torsion Inversion Energy Levels in the S_1 (n, π^*) Electronic State of Acetaldehyde from High Resolution Jet-Cooled Fluorescence Excitation Spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, 175(1), 172-89, 1996.
- 170 CRADOCK, S. WHITEFORD, R. A. Photoelectron Spectra of Methyl, Silyl, and Germyl Derivatives of Group VI Elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, 68(2), 281, 1972.
- 171 BLUKIS, U.; KASAI, P. H.; MYERS, R. J. Microwave Spectra and Structure of Dimethyl Ether. *J. Chem. Phys.*, 38(11), 2753-2760, 1963.
- 172 DERISSEN, J. L. Reinvestigation of Molecular Structure of Acetic Monomer and Dimer by Gas Electron Diffraction. *J. Mol. Struct.*, 7(1-2), 67-80, 1971.
- 173 VAN EIJCK, B. P.; VAN OPHEUDEN, J.; VAN SCHAIK, M. M. M.; VAN ZOEREN, E. Acetic Acid – Microwave Spectra, Internal Rotation and Substitution Structure. *J. Mol. Spectrosc.*, 86(2), 465-79, 1981.
- 174 WATANABE, K.; NAKAYAMA, T.; MOTTI, J. Ionization Potentials of Some Molecules. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2(4), 369-82, 1962.
- 175 BAK, B.; CHRISTENSEN, D.; HANSENNYGAARD, L.; DIXON, W. B.; SCHOTTLANDER, M.; RASTRUPANDERSEN, J. Complete Structure of Furan. *J. Mol. Spectrosc.*, 9(2), 124, 1962.
- 176 MATA, F.; MARTIN, M. C.; SORENSEN, G. O. Microwave Spectra of Deuterated Furans – Revised Molecular Structure of Furan. *J. Mol. Struct.*, 48(2), 157-63, 1978.
- 177 CORDELL, F. R.; BOGGS, J. E. Comparison of the Crystal and Gas Phase Structures of Furan – An *Ab Initio* Study. *J. Mol. Spectrosc.* 164 (Theochem 41), 175-182, 1988.
- 178 CHESNUT, D. B.; QUIN, L. D. Characterization of NMR Deshielding in Phosphole and the Phospholide Ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(21), 9638-43, 1994.
- 179 MONTERO, L. A. Theoretical Model of Furan and 2-Furancarboxaldehyde – The Molecular Structure and Vibrational Spectra Including Isotopic Effects. *J. Phys. Chem.*, 98(22), 5607-13, 1994.
- 180 SERRANO-ANDRÉS, L.; MERCHAN, M.; NEBOTGIL, I.; ROOS, B. O.; FULSCHER, M. Theoretical Study of the Electronic Spectra of Cyclopentadiene, Pyrrole and Furan. *J. Am. Chem. Soc.*, 115(14), 6184-97, 1993.
- 181 FUJII, M. T.; TAMURA, T.; MIKAMI, N.; ITO, M. Electronic Spectra of Uracil in a Supersonic Jet. *Chem. Phys. Lett.*, 126(6), 583-87, 1986.

- 182 BROO, A.; PEARL, G. M.; ZERNER, M. C. Development of a Hybrid Quantum Chemical and Molecular Mechanics Method with Application to Solvent Effects on the Electronic Spectra of Uracil and Uracil Derivatives. **J. Phys. Chem.**, A101(13), 2478-88, 1997.
- 183 BROWN, R. D.; GODFREY, P. D.; STOREY, J. Microwave Spectrum of Urea. **J. Mol. Spectrosc.**, 58(3), 445-50, 1975.
- 184 DIXON, D. A.; MATSUZAWA, N. Density Functional Study of the Structures and Nonlinear Optical Properties of Urea. **J. Phys. Chem.**, 98(15), 3967-77, 1994.
- 185 LEE, C.; STAHLBERG, E. A.; FITZGERALD, G. Chemical Structure of Urea in Water. **J. Phys. Chem.**, 99(50), 17737-41, 1995.
- 186 VIJAY, A.; SATHYANARAYANA, D. N. *Ab Initio* Study of the Force Field, Geometry and Vibrational Assignment of Urea. **J. Mol. Struct.**, 295, 245-58, 1993.
- 187 SUENRAM, R. D.; LOVAS, F. J. Millimeter Wave Spectrum of Glycine. **J. Mol. Spectrosc.**, 72(3), 372-82, 1978.
- 188 KNAPP, E. W. On the Validity of the Cumulant Approximation for Line Profiles. **Chem. Phys. Lett.**, 108(4), 342-46, 1984.
- 189 FUSINA, L.; MILLS, I. M. Carbon Suboxide – Vibrational Dependence of the ν_7 Bending Potential Function. **J. Mol. Spectrosc.**, 79(1), 123-31, 1980.
- 190 BUNKER, P. R. Carbon Suboxide as a Semirigid Bender. **J. Mol. Spectrosc.**, 80(2), 422-37, 1980.
- 191 VANDERAUWERA, J.; JOHNS, J. W. C.; POLYANSKY, O. L. The Far Infrared Spectrum of C_3O_2 . **J. Chem. Phys.**, 95(4), 2299-2316, 1991.
- 192 BRAND, J. C. D. **Trans. Faraday Soc.**, 50, 431, 1967.
- 193 KUCHITSU, K.; FUKUYAMA, T.; MORINO, Y. Average Structures of Butadiene Acrolein and Glyoxal Determined by Gas Electron Diffraction and Spectroscopy. **J. Mol. Struct.**, 1(6), 463, 1968.
- 194 BIRSS, F. W.; BRAUND, D. B.; COLE, A. R. H.; ENGELMAN, R.; GREEN, A. A.; JAPAR, S. M.; NANES, R.; ORR, B. J.; RAMSAY, D. A.; SZYSZKA, J. 4550 Å Band System of Glyoxal. 4. Vibration Rotational Analyses for 11 Bands of $C_2H_2O_2C_{13}$ and Determination of Molecular Geometries. **Can. J. Phys.**, 55(5), 390-95, 1977.
- 195 VERHAART, G. J.; BRONGERSMA, H. H. Triplet $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ Transitions in Glyoxal and Biacetyl by Low Energy Electron Impact Spectroscopy. **Chem. Phys. Lett.**, 72(1), 176-84, 1980.

196 RODLER, M.; OLDANI, M.; GRASSI, G.; BAUDER, A. Rotational Spectra of s-trans and s-cis Glyoxal – D1 (CHO–CDO) Observed by Microwave Fourier Transform Spectroscopy. **J. Chem. Phys.**, 86(10), 5365-69, 1987.

197 HOLLAUER, E.; NASCIMENTO, M. A. C. A CASSCF Description of the $n \rightarrow \pi^*$ Singlet and Triplet Electronic Excited States of the Trans-Glyoxal Molecule. **Chem. Phys. Lett.**, 181(5), 463-66, 1991.

198 HOLLAUER, E.; NASCIMENTO, M. A. C. A Generalized Multistructural (GMS) Description of the Photoelectron Spectra of the Trans-Glyoxal Molecule. **Chem. Phys.**, 177(1), 79-83, 1993.

199 TAKESHITA, K. A Theoretical Study on the Ionic States with Analysis of Vibrational Levels of the Photoelectron Spectrum of Ketene (C_2H_2O and C_2D_2O). **J. Chem. Phys.**, 96(2), 1199-1209, 1992.

200 LIU, X.; WESTRE, S. G.; GETTY, J. D.; KELLY, P. B. Examination of the Ketene 1B_1 State Photodissociation Dynamics by Far Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy. **Chem. Phys. Lett.**, 188(1-2), 42-48, 1992.

201 EAST, A. L. L.; ALLEN, W. D.; KLIPPENSTEIN, S. J. The Anharmonic Force Field and Equilibrium Molecular Structure of Ketene. **J. Chem. Phys.**, 102(21), 8506-32, 1995.

202 HALL, D.; MAIER, J. P.; ROSMUS, P. Electronic States of Ketene Radical Cation. **Chem Phys.**, 24(3), 373-78, 1977.

203 HINZE, R.; ZERBE-FOESE, H.; DOOSE, J.; GUARNIERI, A. Millimeter Wave Spectrum and Dipole Moment in the ν_5 , ν_6 and ν_9 Excited States of Ketene: Comparison to *Ab Initio* Results for Ketene and Ketene – d_z . **J. Mol. Spectrosc.**, 176(1), 133-38, 1996.