

BR8409566

L.C.

CTA - IEAv/ NT- 016/83.
NOTA TÉCNICA
24 JAN 83

MOMENTO DE DIPOLO ELÉTRICO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS
- COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS MCV E CNDO/2

por

Abel Rosato*

**Centro Técnico Aeroespacial
Instituto de Estudos Avançados
Rodovia dos Tambois, Km 5,5
12.200-São José dos Campos - SP
Brasil**

* Professor do Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

MOMENTO DE DIPOLO ELÉTRICO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

- COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS MCV E CNDO/2

por

Abel Rosato

ABSTRACT

The calculation of the electric dipole moment of diatomic molecules by the Variational Cellular Method is presented, discussed and compared with the semiempirical CNDO/2 method. The molecule HF is taken as example. It is also shown that the value of the electric dipole moment by the VCM improves considerably when the electronegativity of the atoms of the molecule is taken into account.

RESUMO

O cálculo do momento do dipolo elétrico de moléculas diatômicas pelo Método Celular Variacional é apresentado, discutido, e comparado com o método semiempírico CNDO/2. A molécula HF é tomada como exemplo para efeito de cálculos. Mostra-se que o valor do momento do dipolo elétrico, pelo MCV, melhora consideravelmente, quando se leva em conta os efeitos da eletronegatividade dos átomos constituintes da molécula.

1. INTRODUÇÃO:

Dentre as várias razões para o cálculo do momento de dipolo das moléculas em geral, está nas informações que se obtém, através desta quantidade, da distribuição da densidade de carga eletrônica nas diversas regiões da molécula. A densidade de carga serve para avaliar a acuidade com que as funções de onda do problema foram calculadas e daí se tem uma idéia de quanto bem o estado eletrônico de interesse está sendo representado.

2. MOMENTO DO DIPOLO ELÉTRICO NO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL

No Método Celular Variacional, método este que até o presente somente se aplica a moléculas diatômicas, o momento do dipolo elétrico não é calculado diretamente. Porém, o método fornece os dados necessários, que permitem, após um desenvolvimento algébrico elementar, a determinação desta quantidade. No que se segue, será dada uma idéia bem sucinta da determinação do momento do dipolo pelo M.C.V.¹⁻²

A expressão matemática do momento do dipolo é

$$\vec{\mu} = \int_V \vec{r} \rho(\vec{r}) dV \quad (1)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga elétrica no ponto \vec{r} , ponto este medido a partir de uma origem O arbitrária, e V é o volume onde a carga elétrica existe. Se a carga total do sistema for zero, então o momento do dipolo $\vec{\mu}$ não depende da origem escolhida. A carga existente no ponto \vec{r} poderá ser proveniente das cargas elétricas dos elétrons ou dos núcleos dos átomos da molécula, e por isso se escreve que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{el}(\vec{r}) + \rho_N(\vec{r}) \quad (2)$$

onde $\rho_{el}(\vec{r})$ é a densidade de carga no ponto \vec{r} devido aos elétrons e $\rho_N(\vec{r})$ é a densidade de carga devido aos núcleos.

De início vamos nos preocupar com a determinação do momento do dipolo devido a distribuição eletrônica somente. No MCV a região do espaço que contem os elétrons é subdividida em células conforme Fig. 1.

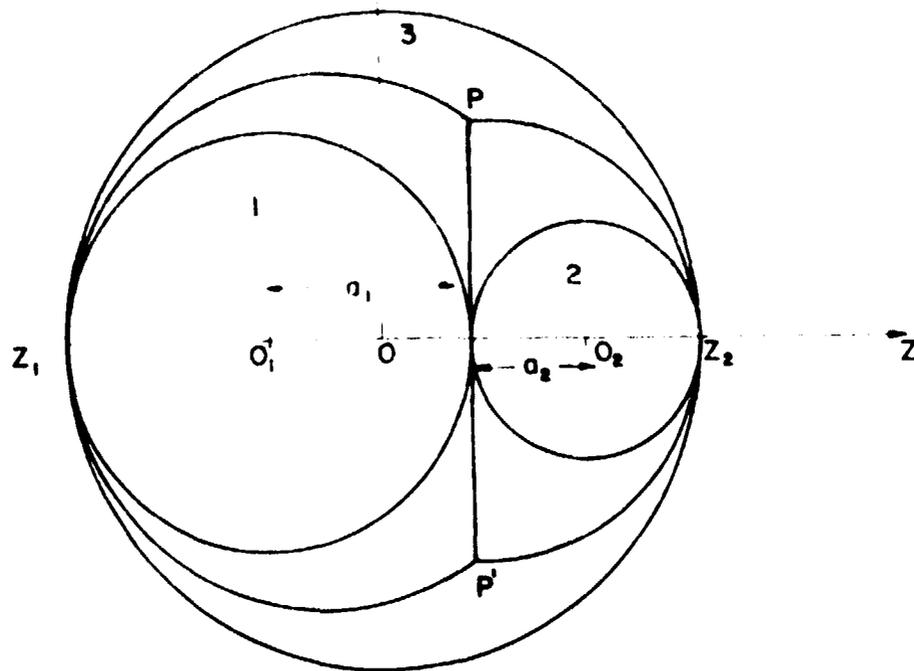


FIG. 1

Uma explicação mais detalhada com respeito as razões para a adoção de tal geometria é encontrada na Referência 3. A célula 1 tem por contorno os pontos ao longo da calota esférica PZ_1P' . Com centro em O_1 e raio a_1 tem-se a esfera inscrita 1 dentro da célula 1. Do outro lado do plano separador PP' , tem-se uma geometria análoga, isto é, a célula 2 e a esfera inscrita 2 de centro O_2 . Por uma questão de conveniência, os cálculos serão feitos somente para o caso em que a distância $\overline{PP'}/2$ da Fig. 1, é igual a

$$\frac{\overline{PP'}}{2} = 2 \sqrt{a_1 \cdot a_2} \quad (3)$$

que é o caso em que o plano separador $\overline{PP'}$ separa a esfera externa, de centro O , em duas calotas esféricas, sendo que os pontos P e P' estão sobre esta esfera externa. Com isto, os contornos da célula 1 coincidirão com os contornos da célula externa, o mesmo acontecendo para a célula 2, eliminando desta forma a região intercelular 3, marcada na Fig. 1. Haverá portanto, duas regiões intercelulares somente. Aquela entre a célula 1 e a esfera inscrita 1, que se denomina região intercelular 1, e aquela correspondente a célula 2, denominada de região intercelular 2.

A densidade de carga eletrônica nas regiões intercelulares são consideradas constantes no MCV. O valor desta constante pode ser o mesmo para as duas regiões intercelulares ou não: - se a variável MUFTIN, no programa de cálculo, for diferente de zero, então a densidade de carga é a mesma para todas as regiões intercelulares. No caso que vamos apresen

tar, consideramos somente o caso de $\text{MUFTIN} \neq 0$, e por isto não há razões para falar em duas regiões intercelulares. Nas esferas inscritas a densidade de carga é tomada como sendo esfericamente simétrica, isto é,

$$\rho(\vec{r}) = \rho(|\vec{r}|) \quad (4)$$

Portanto o volume de integração V da Eq. (1), no que diz respeito a contribuição eletrônica, é separado nestas três regiões distintas acima mencionadas: as esferas inscritas, que são as regiões 1 e 2 da Fig.2, onde a densidade de carga eletrônica é esfericamente simétrica em relação ao centro destas esferas, as regiões intercelulares, marcadas com o número 3 na Fig.2, onde $\rho_{el}(\vec{r})$ é constante, e finalmente a região externa, região 4, onde a densidade de carga eletrônica é esfericamente simétrica mas em relação ao polo 0 da Fig.2

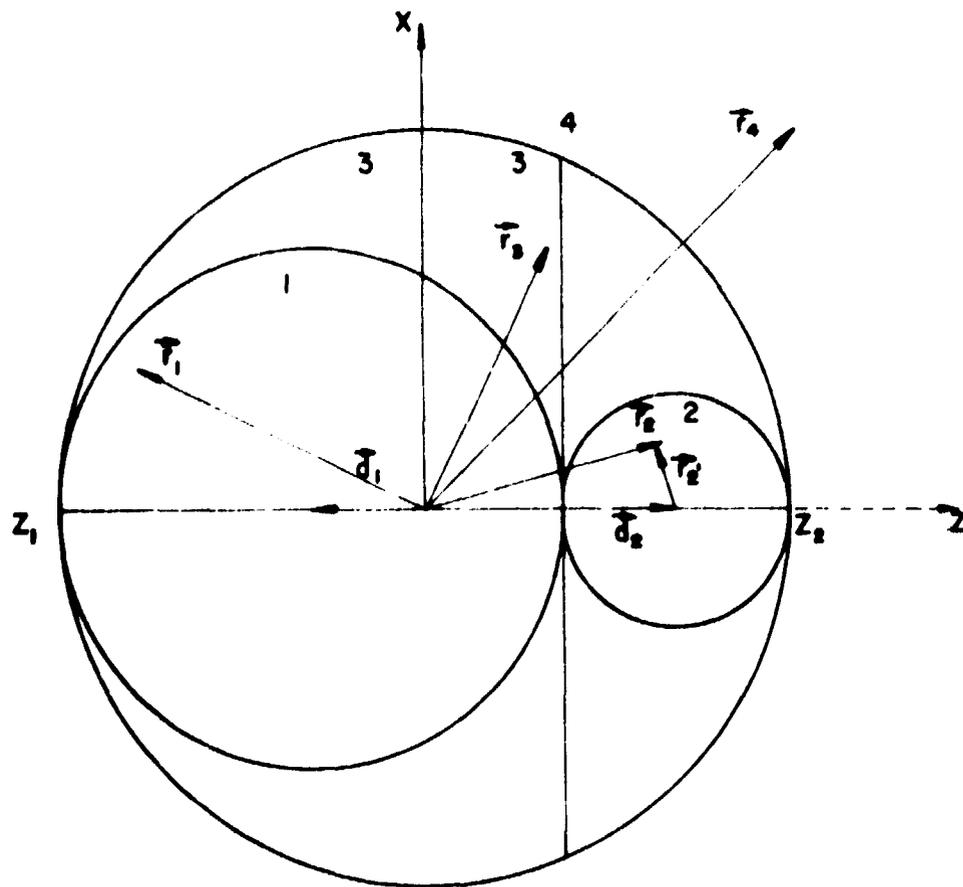


FIG. 2

Levando em conta estas considerações, a expressão do momento do dipolo devido aos elétrons se desdobra em

$$\vec{p}_{el} = - \int \vec{r} \rho_{el}(\vec{r}) d^3 r = - \int_1 \vec{r}_1 \rho_{el}(\vec{r}) d^3 r_1 - \int_2 \vec{r}_2 \rho_{el}(\vec{r}_2) d^3 r_2 - \int_3 \vec{r}_3 \rho_{el}(\vec{r}_3) d^3 r_3 - \int_4 \vec{r}_4 \rho_{el}(\vec{r}_4) d^3 r_4 \quad (5)$$

onde o sinal negativo surge devido a carga do elétron. Os vetores posição \vec{r}_i estão marcados na Fig.2, e o valor do momento do dipolo na Eq.5 é dado nas unidades $(e \cdot a_0)$ onde e é a carga do elétron, que vale $4,803 \times 10^{-10}$ esu, e a_0 é raio de Bohr, cujo valor é $0,529 \times 10^{-8}$ cm. Nas unidades do sistema CGS o momento do dipolo seria dado por $2,541 \times 10^{-18}$ unidades CGS, ou como é comumente chamado, $2,541D$, onde D significa Debye, cujo valor é $1D = 10^{-18}$ unidades CGS. As regiões de integração 1,2,3 e 4 são também mostradas na Fig.2.

Com respeito a última integral da Eq.5, podemos dizer de imediato que ela é nula porque a densidade de carga sendo esfericamente simétrica em relação ao polo 0, nesta região, a contribuição de $\vec{r}_4 \rho_{el}(\vec{r}_4)$ em todo este volume esférico é zero. Logo

$$\int_4 \vec{r}_4 \rho_{el}(\vec{r}_4) d^3 r_4 = 0 \quad (6)$$

As integrais sobre as esferas 1 e 2 são análogas no que diz respeito aos cálculos algébricos, e portanto iremos obter o resultado somente para uma delas, a esfera 2, e inferir daí o resultado para a esfera 1. Da Fig.2 se observa que

$$\vec{r}_2 = \vec{d}_2 + \vec{r}'_2 \quad (7)$$

e como a densidade de carga no ponto \vec{r}_2 não deve depender da origem escolhida, isto é, $\rho_{el}(\vec{r}_2) = \rho_{el}(\vec{r}'_2)$, vem que,

$$\int_2 \vec{r} \rho_{el}(\vec{r}_2) d^3 r_2 = \int_2 d_2 \rho_{el}(\vec{r}'_2) d^3 r'_2 + \int_2 \vec{r}'_2 \rho_{el}(\vec{r}'_2) d^3 r'_2 \quad (8)$$

A última integral do lado direito da expressão acima é nula porque

$$\rho_{el}(\vec{r}'_2) = \rho_{el}(|\vec{r}'_2|)$$

isto é, ρ é esfericamente simétrica nesta região. Quanto a primeira integral, temos que,

$$\int_2 \rho_{el}(\vec{r}_2) d^3 r_2 = Q_2 \quad (9)$$

onde Q_2 é a carga total dentro da esfera 2. Como o vetor \vec{d}_2 , vetor posição do centro da esfera 2 em relação a origem 0, pode sair fora da integral na Eq.(8), esta expressão nos dá o vetor

$$\int_2 \vec{r}_2 \rho_{el}(\vec{r}_2) d^3 r_2 = \vec{d}_2 Q_2 \quad (10)$$

Por meio deste resultado é fácil inferir que para a esfera 1, vale a mesma expressão, ou seja,

$$\int_1 \vec{r}_1 \rho_{el}(\vec{r}_1) d^3 r_1 = Q_1 \vec{d}_1 \quad (11)$$

onde \vec{d}_1 é o vetor posição do centro da esfera 1 com respeito ao polo 0 e Q_1 a carga total da esfera 1.

Resta-nos agora computar o valor da terceira integral que aparece na expressão 5, ou seja, a integral sobre a região intercelular. Para tal, considere que o espaço todo dentro da esfera externa tenha uma densidade de carga $\bar{\rho}$ constante, e vamos calcular a integral de $\vec{r}\bar{\rho}$ nesta região. Como esta região consiste das esferas inscritas 1 e 2 e da região intercelular 3, vem que

$$\int \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r = \int_1 \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r_1 + \int_2 \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r_2 + \int_3 \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r_3 \quad (12)$$

A integral do lado esquerdo da equação 12 é nula porque $\bar{\rho}$ é constante e o vetor \vec{r} tem como origem o centro 0. Então, a integral que nos interessa, que é a última da expressão 12, fica

$$\begin{aligned} \int_3 \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r_3 &= - \int_1 \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r_1 - \int_2 \bar{\rho}_{el} \vec{r} d^3 r_2 = \\ &= \bar{\rho}_{el} \int_1 (\vec{r}_1 + \vec{d}_1) d^3 r_1 - \bar{\rho}_{el} \int_2 (\vec{r}_2 + \vec{d}_2) d^3 r_2 \end{aligned} \quad (13)$$

onde a região 1 compreende o volume da esfera 1, a região 2 é o volume da esfera 2, e utilizamos a expressão (7) para ambas as esferas. Como as integrais que envolvem o vetor \vec{r}_i no volume das esferas são nulas, e denominando de V_1 e V_2 o volume destas esferas, obtemos a partir de eq.(11)

$$\int \vec{r}_3 \rho_{el} d^3 r_3 = -\bar{\rho} (V_1 \vec{d}_1 + V_2 \vec{d}_2) = -\frac{4\pi}{3} \bar{\rho}_{el} (a_1^3 \vec{d}_1 + a_2^3 \vec{d}_2) \quad (14)$$

onde a_1 e a_2 são os raios das esferas.

Voltando a expressão 5 e com os resultados obtidos nas eqs. (6), (10), (11) e (14), a contribuição eletrônica ao momento do dipolo se transforma em

$$\vec{\mu}_{el} = -Q_1 \vec{d}_1 - Q_2 \vec{d}_2 + \frac{4\pi}{3} \bar{\rho}_{el} (a_1^3 \vec{d}_1 + a_2^3 \vec{d}_2) \quad (15)$$

Pela Fig.1 é fácil de se concluir que

$$\overline{Z_1 Z_2} = 2Z_1 O_1 + 2Z_2 O_2 = 2(a_1 + a_2) \quad (16)$$

Por outro lado

$$Z_1 Z_2 = Z_1 O_1 + O_1 O_2 + O_2 Z_2 = a_1 + a_2 + d_1 + d_2 \quad (17)$$

Comparando os resultados (16) e (17), concluímos que uma solução possível para a equação é aquela em que

$$a_1 = d_2 \text{ e } a_2 = d_1,$$

ou na forma vatorial,

$$\vec{d}_1 = a_2 \hat{k}, \quad \vec{d}_2 = a_1 \hat{k} \quad (18)$$

onde \hat{k} é o versor do eixo z da molécula. Então eq.(15) se transforma em

$$\vec{\mu}_{el} = \left[-a_1 \left(Q_2 - \frac{4\pi}{3} \bar{\rho}_{el} a_2^3 \right) - a_2 \left(Q_1 - \frac{4\pi}{3} \bar{\rho}_{el} a_1^3 \right) \right] \hat{k} \quad (19)$$

o que mostra que o momento do dipolo elétrico devido aos elétrons é um vetor paralelo ao eixo z da molécula.

No que diz respeito as cargas nucleares, o momento do dipolo devido aos núcleos é dado por

$$\vec{\mu}_N = \int \vec{r} \rho_N(\vec{r}) d^3 r \quad (20)$$

onde $\rho_N(\vec{r})$ é a densidade de carga no ponto \vec{r} devido ao núcleo dos átomos da

molécula. Se a molécula é constituída de um número qualquer de átomos cujos núcleos estão localizados nas posições \vec{r}_A e que possuem cargas elétricas pontuais Z_A , então

$$P_N(\vec{r}) = \sum_A Z_A \int (\vec{r} - \vec{r}_A) \quad (21)$$

onde o índice A denota os átomos da molécula e $\int(\vec{r})$ é a função delta de Dirac. Logo, para esta molécula

$$\vec{\mu}_N = \int \vec{r} \sum_A Z_A \int (\vec{r} - \vec{r}_A) d^3 r = \sum_A \vec{r}_A Z_A \quad (22)$$

No caso da molécula diatômica da Fig.2, esta expressão do momento do dipolo fica

$$\vec{\mu}_N = Z_1 \vec{d}_1 + Z_2 \vec{d}_2 = (Z_2 a_1 - Z_1 a_2) \hat{k} \quad (23)$$

onde foi usado o resultado (18).

Levando em conta as contribuições eletrônicas e nucleares, o momento do dipolo da molécula fica

$$\mu = \mu_{el} + \mu_N = \left\{ \left[Z_2 - \left(Q_2 - \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} a_2^3 \right) \right] a_1 - \left[Z_1 - \left(Q_1 - \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} a_1^3 \right) \right] a_2 \right\} \hat{k} \quad (24)$$

É mais conveniente, no que diz respeito ao MCV, colocar a expressão (24) em termos da carga total \bar{Q} da região intercelular do que em função da densidade $\bar{\rho}$ desta região. Para isto escrevemos

$$\bar{Q} = \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} (a_1 + a_2)^3 - \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} a_1^3 - \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} a_2^3 \quad (25)$$

Então

$$\bar{Q} = \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} (3a_1^2 a_2 + 3a_1 a_2^2) \quad (26)$$

É fácil ver desta expressão que

$$(a_1 - a_2) \frac{\bar{Q}}{3} = \frac{4\pi}{3} \bar{\rho} (a_1^3 a_2 - a_1 a_2^3) \quad (27)$$

e substituído em (24), obtemos

$$\vec{\mu} = \left[(Z_2 - Q_2 - \frac{\bar{Q}}{3}) a_1 - (Z_1 - Q_1 - \frac{\bar{Q}}{3}) a_2 \right] \bar{k} \quad (28)$$

que é a expressão do momento do dipolo elétrico no MCV de uma molécula diatômica, cujos átomos 1 e 2 estão ao longo do eixo z onde \bar{k} é o versor do eixo. Na expressão 28, Z_1 e Z_2 são as cargas dos núcleos dos átomos da molécula, Q_1 e Q_2 são as cargas eletrônicas nas esferas inscritas e a_1 e a_2 os raios destas esferas, conforme Fig.2. A quantidade \bar{Q} é a carga dentro da região intercelular.

2. MOMENTO DO DIPOLO ELÉTRICO NA APROXIMAÇÃO CNDO

O método de cálculo denominado CNDO (Complete neglect of differential overlap) tem por objetivo resolver o problema eletrônico das moléculas baseando-se em aproximações ao método de Hartree e Fock.

No método de Hartree e Fock a função de onda de um sistema constituído de $2N$ elétrons pode ser escrita como

$$\Psi(1,2,3,\dots,2N) = \psi = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \sum_P (-1)^P \langle \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2)\dots\psi_N(2N)\beta(2N) \rangle \quad (29)$$

onde $\alpha(i)$ e $\beta(i)$ são as funções de onda correspondentes ao elétron i de spin para cima e para baixo respectivamente, P indica as permutações dos elétrons $1,2,3,\dots,2N$ nos orbitais $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, e a soma é feita sobre o número destas permutações, que é em número de $(2N)!$

A densidade de carga eletrônica $\rho_{el}(\vec{r})$ no ponto \vec{r} , quando o sistema está no estado ψ da eq.(29), é dada pelo valor esperado do operador \hat{O} . O operador \hat{O} , denominado de operador densidade de carga, e que opera em funções das coordenadas de um elétron, é escrito como (em unidades da carga de elétrons

$$\hat{O} = \sum \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (30)$$

onde $\delta(\vec{r})$ é a função delta de Dirac, \vec{r}_i vetor posição dos elétrons. Então

$$\rho_{el}(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (31)$$

Substituindo em (31) o valor de ψ dado em (29), é possível mostrar que⁽⁴⁾

$$\rho_{el}(\vec{r}) = 2 \sum_{\ell=1}^{2N} \langle \psi_{\ell}(1) | \delta(\vec{r}-\vec{r}_1) | \psi_{\ell}(1) \rangle \quad (32)$$

onde ψ_{ℓ} é o orbital de um elétron, elétron este denominado genericamente de elétron $\underline{1}$ e \vec{r} , é o seu vetor posição. Estes orbitais, que no fundo são as incógnitas do problema, em geral são escritos ou expressos como combinação linear de outros orbitais ϕ_{μ} previamente escolhidos e conhecidos. O procedimento, daí em diante, recebe o nome de LCAO e as incógnitas do problema passam a ser os coeficientes $c_{\mu\ell}$ da combinação linear, onde

$$\psi_{\ell}(\vec{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu\ell} \phi_{\mu}(\vec{r}) \quad (33)$$

É comum escolher as funções base ϕ_{μ} como sendo do tipo

$$\phi_{\mu} = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (34)$$

e que recebem o nome de orbitais do tipo Slater, ou STO⁽⁵⁾. Nesta expressão, os harmônios esféricos $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ são os mesmos que aqueles que aparecem no átomo de hidrogênio, e n é o número quântico principal.

Substituindo eq.(33) em (32) e perfazendo a integral que envolve a função delta de Dirac, obtemos

$$\rho_{el}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (35)$$

onde a quantidade $P_{\mu\nu}$, que está relacionada com a ocupação dos orbitais μ e ν , é dada por

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{\ell}^{oc.} c_{\mu\ell}^* c_{\nu\ell} \quad (36)$$

Uma vez obtida a densidade de carga eletrônica, podemos imediatamente obter a parte eletrônica do momento de dipolo da molécula, ou seja

$$\vec{\mu}_{el} = - \int \rho_{el}(\vec{r}) \vec{r} d^3r \quad (37)$$

Utilizando-se da eq.(35) e desdobrando aquela dupla soma em termos para

os quais $\mu = \nu$ e $\mu \neq \nu$ eq.37 fica

$$\vec{\mu}_{el} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \vec{r} \phi_{\mu}(\vec{r}) d^3r - \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \vec{r} \phi_{\nu}(\vec{r}) d^3r \quad (38)$$

De acordo com a Fig. 3, \vec{r} é o vetor posição do ponto



FIG. 3

onde estamos computando a carga eletrônica, \vec{r}_A é o vetor posição do núcleo do átomo A da molécula, e \vec{r}' é o vetor posição do ponto em consideração, tendo o núcleo A como origem. É fácil ver que

$$\vec{r} = \vec{r}_A + \vec{r}' \quad (39)$$

e que a densidade $\phi_{\mu}^* \phi_{\mu}$ no ponto de interesse não depende da origem. Com isto eq. (38), fica

$$\vec{\mu}_{el} = - \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}') \vec{r}_A \phi_{\mu}(\vec{r}') d^3r' - \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^*(\vec{r}') \vec{r}' \phi_{\nu}(\vec{r}') d^3r' - \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \vec{r} \phi_{\nu}(\vec{r}) d^3r \quad (40)$$

Pelo fato de $\phi_{\mu}^* \phi_{\mu}$ ser esféricamente simétrica com respeito ao centro do átomo, a segunda integral do lado direito da eq. (40) é zero. A primeira integral desta equação pode ser simplificada, notando que \vec{r}_A pode sair fora da integral e que a função ϕ_{μ} é normalizada. Como a soma sobre os orbitais μ corre sobre todos os orbitais de cada átomo e sobre todos os átomos A da molécula, então ela pode ser separada como $\sum_{\mu} = \sum_{\Lambda} \sum_{\mu}^{\Lambda}$, onde a

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{el} &= - \sum_{\Lambda} \vec{r}_A \sum_{\mu}^{\Lambda} P_{\mu\mu} - \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \vec{r}' \phi_{\nu} d^3r' \\ &= - \sum_{\Lambda} \vec{r}_A P_{AA} - \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^* \vec{r}' \phi_{\nu} d^3r' \end{aligned} \quad (41)$$

(41)

onde a quantidade P_{AA} , dada por

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} \quad (42)$$

pode ser interpretada como sendo a soma da população eletrônica de cada estado de valência do átomo A, dando portanto, no total, a população eletrônica de valência do átomo A.

O núcleo dos átomos da molécula também contribuem para o momento do dipolo. Esta contribuição já foi obtida para o caso do MCV e é dada por meio da eq. (22). Levando pois, em conta as eqs. (22) e (41), obtemos a expressão final do momento do dipolo $\vec{\mu}$ de uma molécula na aproximação Hartree-Fock - LCAO, que é

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{el} + \vec{\mu}_N = \sum_A (Z_A - P_{AA}) \vec{r}_A - \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} P_{\mu\nu} \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \vec{r} \phi_{\nu}(\vec{r}) d^3r \quad (43)$$

Até aqui, nenhuma aproximação foi feita, além daquelas normais dentro do esquema Hartree - Fock - LCAO. Existe, entretanto, um certo grau de dificuldade em computar os elementos da matriz $P_{\mu\nu}$ na eq.(43), elementos estes que dependem essencialmente dos coeficientes $c_{\mu\ell}$ da eq. (36). Outra dificuldade que existe no uso da eq. 43 está relacionada com a maneira de computar os termos da dupla somatória daquela equação.

No método CNDO os coeficientes $c_{\mu\ell}$ são determinados de uma maneira autoconsistente. Um conjunto inicial de valores $c_{\mu\ell}$ é obtido a partir de um processo de cálculo em que a matriz de Fock, $F_{\mu\nu}$, tem seus elementos determinados empiricamente, de sorte que os elementos ao longo da diagonal principal, $F_{\mu\mu}$, são substituídos por potenciais de ionização apropriados, e os elementos fora da diagonal são substituídos por termos proporcionais ao "overlap" $S_{\mu\nu}$ dos orbitais de Slater ϕ_{μ} com ϕ_{ν} . Uma vez obtida a matriz $F_{\mu\nu}$, a equação secular

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i c_{\nu i} \quad (44)$$

é resolvida e um novo conjunto de coeficientes $c_{\mu\ell}$ é obtido. E assim o processo continua até que se obtenha a convergência desejada entre o conjunto $c_{\mu\ell}$ de entrada e o de saída. De posse do conjunto $c_{\mu\ell}$ convergido, obtemos, por meio da eq. (36) os elementos matriciais $P_{\mu\nu}$.

Quanto a dupla soma que ocorre na eq. 43, devemos lembrar que os índices μ e ν representam STO que correspondem aos estados de valência dos átomos da molécula. Assim se, por exemplo, $\mu = 2s$ e centrado no átomo A, então ν necessariamente será 2p, 3d etc, ou centrado no mesmo átomo A, ou num átomo diferente. Como no método CNDO, o produto de orbitais atômicos centrados em diferentes átomos é desprezado, então para $\mu = 2s$ no átomo A, a dupla soma da eq. (43) se reduz a uma soma sobre os orbitais ν do próprio átomo A, ou seja,

$$\mu_{2s,\nu} = - \sum_{\nu} P_{2s(A)\nu(A)} \int \phi_{2s(A)}(\vec{r}) \vec{r} \phi_{\nu(A)}(\vec{r}) d^3r \quad (45)$$

Consideremos agora que ν seja o orbital 2p, centrado também no átomo A. Evidentemente ν não pode ser igual a 2s visto que a soma exclui os termos para os quais $\mu = \nu$. Neste caso, ν representa três orbitais, a saber, p_x, p_y e p_z e a contribuição ao momento do dipolo devido a interação 2s 2p, que representaremos por $\vec{\mu}_{2s,2p}$, fica sendo

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{2s,2p} = & - P_{2s,2p_x} \int \phi_{2s}(\vec{r}) \vec{r} \phi_{2p_x} d^3r - P_{2s,2p_y} \int \phi_{2s}(\vec{r}) \vec{r} \phi_{2p_y} d^3r - \\ & - P_{2s,2p_z} \int \phi_{2s}(\vec{r}) \vec{r} \phi_{2p_z} d^3r \end{aligned} \quad (46)$$

Os orbitais do tipo Slater que aparecem na expressão acima são dados por: (5)

$$\psi_{2s} = \sqrt{\frac{\xi^5}{3\pi}} e^{-\xi r} \quad (47)$$

$$\phi_{2p_\alpha} = \sqrt{\frac{\xi^5}{\pi}} e^{-\xi r} e^{\alpha} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (48)$$

Escrevendo o vetor posição \vec{r} em termos de suas componentes, ou seja, $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$, podemos escrever também o vetor $\vec{\mu}_{2s,2p}$ em termos de suas componentes, que são,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{2s,2p} = & - \hat{i} \sum_{\alpha} P_{2s,2p_\alpha} \int \phi_{2s} x \phi_{2p_\alpha} d^3r - \hat{j} \sum_{\alpha} P_{2s,2p_\alpha} \int \phi_{2s} y \phi_{2p_\alpha} d^3r - \\ & - \hat{k} \sum_{\alpha} P_{2s,2p_\alpha} \int \phi_{2s} z \phi_{2p_\alpha} d^3r \end{aligned} \quad (\alpha = x, y, z) \quad (49)$$

Uma vez obtida a contribuição dos orbitais (2s,2p) ao momento do dipolo, podemos de maneira análoga, obter a contribuição devido aos orbitais (2p,2d), (2s,2d) etc., bastando para isto escrever os orbitais do tipo Slater ϕ_{μ} para os casos de interesse. Uma vez consideradas todas as interações possíveis os resultados são somados e se obtém então a dupla soma da eq. (43).

4. RESULTADOS PELO MCV

Pelo método MCV o momento do dipolo da molécula diatômica é dado pela eq.(28), onde devemos multiplicar o resultado por 2,541 para obter o momento do dipolo em Debye, ou D como é abreviado. Naquela equação Z_1 e Z_2 são as cargas nucleares nas células 1 e 2, que são por exemplo, no caso da molécula LiH, $Z_1 = 3$ e $Z_2 = 1$. Deve-se tomar cuidado entretanto, porque no MCV, dependendo da opção do usuário na solução da equação de Schrodinger, a carga Z pode não ser a carga nuclear total. Dependendo da variável inteira IPAR do programa ⁽³⁾, a solução da equação de Schrodinger poderá ser feita, congelando alguns estados eletrônicos dos átomos da molécula, isto é, considerando que estes elétrons são tão fortemente ligados aos seus átomos originais que eles não participam da ligação química. Nesta situação estes elétrons não deverão ser contados no computador $\mu_{e\ell}$. Portanto a quantidade Z_1 que aparece na eq.(28) deve ser considerada como sendo a carga nuclear da célula subtraída do número de elétrons que foram encaroçados naquela célula.

Quanto a carga Q_i que aparece na eq. (28), que é carga eletrônica total contida na esfera inscrita i , ela é obtida no MCV por meio da determinação da densidade de carga $n_{ix}(\vec{r})$ na esfera inscrita i , devido ao orbital ψ_i . Esta densidade de carga evidentemente está ligada a probabilidade do elétron i estar na esfera inscrita i , probabilidade esta que é um dos resultados do método celular. Esta probabilidade, quando multiplicada pela ocupação do orbital, nos dá a carga na esfera i devido ao orbital ψ_i . Somando estes valores para todos os orbitais se obtém a carga total Q_i dentro da esfera inscrita i .

A carga \bar{Q} que aparece na eq.(28) é a carga total contida na região intercelular. Tal carga é calculada no MCV, simplesmente subtraindo a carga da célula i da carga da esfera inscrita i devido a cada orbital. A soma destas diferenças para todos os orbitais nos dá a carga total intercelular na região i . Procedê-se de maneira análoga para as outras regiões intercelulares e se obtém a carga intercelular total.

Foi feita uma aplicação para o caso da molécula do HF e determinou-se o momento do dipolo para várias distâncias interatômicas. Na célula 1 foi colocado o átomo de hidrogênio e na célula 2 o átomo de fluor. De acordo com Herzberg ⁽⁷⁾ a configuração eletrônica desta molécula no estado fundamental é

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4 \quad \sum^1 + \quad (50)$$

e a distância interatômica é $R_e = 0,9171\text{Å}$ ou $1,733a_0$. De acordo com Herman e Skillmann ⁽⁸⁾ a energia do nível 1s do átomo de fluor isolado é da ordem de $-52,00\text{Ry}$, enquanto que a energia do estado 2s é de $-3,2\text{Ry}$ e a do estado 2p é de $-1,5\text{Ry}$. A forte ligação do estado 1s nos levou a considerar "encarçados" os dois elétrons deste estado. O valor do parâmetro α da aproximação $X\alpha$ foi tomado como sendo $\alpha_H = 0,97804$ e $\alpha_F = 0,73732$ para o hidrogênio e fluor respectivamente.

Quanto a escolha dos raios das esferas inscritas a_1 e a_2 que envolvem o hidrogênio e o fluor, algumas considerações devem ser feitas. De início, foi escolhido para a relação a_1/a_2 o mesmo valor que a relação existente entre os raios covalentes dos átomos de hidrogênio e fluor, isto é

$$q = \frac{a_1}{a_2} = \frac{a_H}{a_F} \quad (51)$$

onde o raio covalente do hidrogênio $a_H = 0,30 \text{Å}$ e $a_F = 0,64 \text{Å}$ ⁽¹⁰⁾. Para estes valores a relação q é igual a 0,47. Considerando que R é a distância entre o átomo de hidrogênio e de fluor na molécula HF, então os raios a_1 e a_2 das esferas inscritas, podem ser determinados usando eq.(51) e eq.(52), onde

$$R = a_1 + a_2 \quad (52)$$

Dai obtemos que,

$$a_1 = q\left(\frac{R}{1+q}\right) \quad (53)$$

$$a_2 = \frac{R}{1+q} \quad (53b)$$

Na tabela I estão os valores de a_1 e a_2 para as diversas distâncias interatômicas, em unidades atômicas, para $q = 0,47$.

TABELA I. Raios das esferas inscritas para as diversas distâncias interatômicas, usando a relação $q = 0,47$

R (bohr)	a_1 (bohr)	a_2 (bohr)
1.0	0.310	0.681
1.7	0.544	1.156
2.7	0.8633	1.8367
3.7	1.183	2.517
4.7	1.503	3.197

Na Tabela II estão as cargas totais Q_1 e Q_2 obtidas nas esferas inscritas 1 e 2, que devem ser usadas na eq. 28. Nesta tabela $\bar{Q}_{1\sigma}$, $\bar{Q}_{2\sigma}$, $\bar{Q}_{1\pi}$ são as cargas na região intercelular devido aos orbitais moleculares 1σ , 2σ e 1π e \bar{Q} , a soma daquelas três, é a carga intercelular total para aquela dada distância interatômica e para a dada relação $q = 0,47$.

TABELA II: Q_1 e Q_2 são as cargas nas esferas inscritas 1 e 2 e $Q_{1\sigma}$, $Q_{2\sigma}$ e $Q_{1\pi}$ são cargas na região intercelular devido aos orbitais moleculares 1σ , 2σ e 1π . \bar{Q} é a carga intercelular total, tudo em unidades da carga do elétron e quando a relação $q = 0,47$.

R (bohr)	Q_1	Q_2	$Q_{1\sigma}$	$Q_{2\sigma}$	$Q_{1\pi}$	\bar{Q}
1.0	0,082	2,038	0,252	0,255	0,868	1,375
1.7	0,114	4.781	0,420	0,386	0,783	1,589
2.7	0,067	6.755	0,103	0,293	0,416	0,759
3.7	0,078	7.404	0,021	0,148	0,203	0,372
4.7	0,289	7.412	0,003	0,168	0,072	0,244

Com os dados da Tabela I e II, podemos aplicar a fórmula (28) e obter o momento do dipolo elétrico da molécula HF para as diversas distâncias interatômicas. Naquela expressão $Z_1=1$, enquanto que $Z_2=7$ é a carga positiva do caroço da célula 2, onde está o fluor, e que também corresponde ao número de elétrons de valência do fluor em nossos cálculos. Tabela III mostra os resultados obtidos para o momento do dipolo elétrico da molécula HF, usando o MCV, quando a relação entre os raios dos átomos é proporcional ao raio covalente, isto é, quando $q = 0,47$. Nesta mesma tabela colocamos os dados experimentais e um cálculo "ab initio", baseado no método de Hartree-Fock, para efeito de comparação. Um sinal positivo de $\vec{\mu}$, no MCV significa que este vetor tem o sentido do átomo de hidrogênio para o átomo de fluor. A experiência não determina o sinal do momento do dipolo $\vec{\mu}$, mas o cálculo "ab initio", e o cálculo semi empírico (CNDO), como se verá mais adiante, estabelecem que um sinal positivo de $\vec{\mu}$ indica que este vetor é no sentido de A^-B^+ sendo que A^- , no caso, é o átomo de fluor e B^+ é o hidrogênio. Há pois, uma inversão de sinal do momento do dipolo quando calculado pelo MCV. Tanto o valor de $\vec{\mu}$ quanto o seu sinal, dependem naturalmente dos parâmetros e da geometria utilizados no MCV. Quando a posição do plano separador no MCV é fixada de acordo com a relação dos raios covalentes dos átomos, e que corresponde a $q = 0,47$, não só o sinal de $\vec{\mu}$ está invertido, como o seu comportamento em função da distância interatômica não obedece aquela dependência esperada, ou seja, um decrescimento de $\vec{\mu}$ não só quando $R \rightarrow 0$ mas também quando $R \rightarrow \infty$ (11).

Uma tentativa no sentido de corrigir estas discrepâncias foi feita, escolhendo o raio das esferas inscritas (raios dos átomos na molécula) de uma maneira mais realista, ou seja, levando em conta a eletronegatividade dos átomos (12). Partiu-se do pressuposto que os raios dos átomos, quando se forma uma molécula diatômica, heteronuclear, devem ser diferentes dos raios covalentes, especialmente devido ao poder que os átomos tem em atrair para si o elétron. Com isto, os átomos de maior eletronegatividade terão na molécula maior carga, e conseqüentemente maior raio.

Os raios atômicos dependerão da eletronegatividade, de sorte que quanto mais eletronegativo for um átomo quando comparado com o outro, maior será o seu raio atômico, e considerando esta dependência como sendo uma dependência linear, podemos escrever a relação q , da expressão (51), como sendo

$$q = \frac{a_H f_H}{a_F f_F} \quad (54)$$

Nesta expressão a_I é o raio covalente do átomo I e f_I é a sua eletronegatividade. Considerando os valores de $f_H = 2,1$ e $f_F = 4,0$, obtemos para q o valor 0,24.

Com este novo valor da constante de proporcionalidade, construímos as tabelas Ia, IIa e IIIa, que correspondem naturalmente às tabelas I, II e III, onde não é levado em conta a eletronegatividade.

TABELA Ia: Raios das esferas inscritas para as diversas distâncias interatômicas, usando a relação $q = 0,24$.

R (bohr)	a_1 (bohr)	a_2 (bohr)
1,0	0,197	0,803
1,7	0,336	1,364
2,7	0,533	2,167
3,7	0,731	2,969
4,7	0,928	3,771

TABELA IIa: Nesta tabela estão as mesmas quantidades que aparecem na Tabela II mas quando a relação q vale 0,24.

R (bohr)	Q_1	Q_2	$Q_{1\sigma}$	$Q_{2\sigma}$	Q_1	\bar{Q}
1.0	0,043	2.887	0.422	0,279	0,567	1,268
1.7	0,018	5,712	0,211	0,220	0,457	0,888
2.7	0,008	7.241	0,041	0,105	0,223	0,369
3,7	0,005	7.696	0,006	0,051	0,106	0,163
4,7	0,005	7.852	0,001	0,030	0,052	0,083

TABELA IIIa: Momento do dipolo da molécula HF, estado fundamental, para $q = 0,24$ em Debye.

R (bohr)	μ ^(a) MCV.
1,0	0,763
1,7	-1,531
2,7	-5,278
3,7	-8,490
4,7	-11,347

(a) O valor negativo significa que o vetor $\vec{\mu}$ é dirigido do átomo de fluor ao átomo de hidrogênio.

Com isto, os resultados do momento dipolar se tornaram melhores, especialmente para a distância interatômica próxima a posição do equilíbrio, $R_e \approx 1,7 a_0$. O sinal negativo do vetor $\vec{\mu}$ no MCV, indica que este vetor é dirigido no sentido do átomo de fluor para o átomo de hidrogênio, e portanto, de acordo com o sentido obtido tanto no cálculo "ab initio" quanto no método semiempírico discutido mais adiante. Analizando as tabelas II e IIa, especialmente para $R \approx 1,7$ (bohr), nota-se uma forte dependência das cargas Q_1 e Q_2 da posição do plano separador, isto é, do fator q , - a relação $\frac{Q_1}{Q_2}$ sofre uma variação aproximada de 750% quando q passa do valor 0,47 para o valor 0,24. Aquele comportamento irregular do vetor $\vec{\mu}$ com a distância interatômica, ainda continua e o momento dipolar não decresce quando R cresce. A medida que R cresce a influência da eletronegatividade no tamanho dos átomos que compõem as moléculas deve desaparecer, e os raios dos átomos necessariamente deverão ser os raios covalentes. Tal fato não foi levado em conta ao se fazer a tabela IIa. O ideal seria estabelecer uma relação de dependência dos raios atômicos com a eletronegatividade destes átomos, e que esta relação variasse com a distância interatômica. O efeito da eletronegatividade seria maior na posição de equilíbrio da molécula e iria decrescendo a medida que a distância interatômica fosse crescendo.

4. RESULTADOS DO HF PELO MÉTODO CNDO

Como foi mencionado no ítem 3, o momento do dipolo pelo método CNDO é calculado a partir da eq.(43), juntamente com as aproximações ali discutidas. Os dados de entrada são as posições dos átomos da molécula, que são os vetores \vec{r}_A , de componentes x_A, y_A e z_A , e as cargas positivas dos núcleos dos átomos da molécula, cargas estas localizadas nas extremidades dos vetores \vec{r}_A correspondentes, e a partir do qual se determina as quantidades Z_A , que são as cargas nucleares positivas subtraídas das cargas negativas do caroço. No caso da molécula HF, o índice A toma os valores H e F, sendo que $Z_H = 1$ e $Z_F = 7$, $\vec{r}_H = -z\hat{k}$ e $\vec{r}_F = z\hat{k}$, onde naturalmente $2z$ é a distância interatômica e \hat{k} o versor do eixo da molécula. Tendo em conta que a molécula é eletricamente neutra, então

$$\sum_A (Z_A - P_{AA}) = 0 \quad (55)$$

e no caso

$$\Delta Q = (Z_H - P_{HH}) = - (Z_F - P_{FF}) \quad (56)$$

Com isto, o primeiro termo do lado direito da expressão (43) fica

$$\sum_A (Z_A - P_{AA}) \vec{r}_A = \Delta Q (-z\hat{k}) - \Delta Q z\hat{k} = -2z \Delta Q \hat{k} \quad (57)$$

e que se constitui numa contribuição negativa ao momento do dipolo, ou seja, expressão (57) é um vetor indo do átomo de fluor para o átomo de hidrogênio, e portanto da esquerda para a direita. Na Tabela IV se encontram os valores de P_{AA} , P_{FF} , bem como os ΔQ para diversas distâncias interatômicas, determinadas pelo método CNDO.

TABELA IV: Os vetores \vec{r}_H e \vec{r}_F indicam as posições dos átomos de hidrogênio e fluor, e seus módulos são iguais. P_{HH} é a ocupação total dos orbitais de valência do átomo de hidrogênio na molécula. O mesmo significado para P_{FF} . ΔQ é a carga que foi transferida do hidrogênio para o fluor na formação da molécula (em unidades da carga eletrônica), e μ_{ch} é o resultado da Eq.57 do texto.

r_H (bohr)	r_F (bohr)	P_{HH}	P_{FF}	ΔQ	μ_{ch} (D)
-0,50	0,50	0,7146	7,2854	0,2854	0,7266
-0,85	0,85	0,7662	7,2338	0,2338	1,0106
-1,35	1,35	0,7883	7,2117	0,2117	1,4521
-1,85	1,85	0,7814	7,2186	0,2186	2,0560

Para avaliar o segundo termo do lado direito da eq.(43), devemos computar a dupla soma que ali ocorre. Conforme foi visto antes, os índices μ e ν correm sobre os orbitais do tipo Slater de valência, centrados no mesmo átomo. Estes orbitais, no caso da molécula HF, são o 1s do hidrogênio, o 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do átomo de fluor. É fácil ver que o átomo de hidrogênio no método CNDO não contribui em nada ao momento do dipolo através desta dupla soma, ou seja, esta dupla soma não existe no cálculo CNDO quando o átomo em consideração é o átomo de hidrogênio. Isto porque se fixarmos $\mu = 1s$ e centrado no átomo de hidrogênio, como $\nu \neq \mu$, ν deverá estar centrado no outro átomo não dando portanto contribuição na aproximação CNDO, visto que o hidrogênio só possui o orbital 1s de valência.

A dupla soma, no caso do átomo de fluor, se reduz a um único termo, que é a contribuição proveniente da hibridização (2s 2p), visto serem estes os dois únicos orbitais de valência do átomo de fluor. Com isto, toda a dupla soma que aparece na eq.(43) se reduz ao termo (2s 2p) da eq.(49). O método CNDO calcula $P_{\mu\nu}$ para a molécula HF e nos mostra que $P_{2s,2p_x} = P_{2s,2p_y} = 0$ para qualquer distância interatômica. Portanto eq.(49) se reduz a

$$\vec{\mu}_{2s,2p} = - P_{2s,2p_z} \left(\hat{i} \int \phi_{2s} x \phi_{2p_z} d^3r + \hat{j} \int \phi_{2s} y \phi_{2p_z} d^3r + \hat{k} \int \phi_{2s} z \phi_{2p_z} d^3r \right) \quad (58)$$

Levando em conta os valores das funções ϕ_{2s} e ϕ_{2p} das eqs.(47) e (48), e perfazendo as integrais dentro do parêntesis da expressão acima, notamos que somente a última integral daquela expressão é diferente de zero, e nos dá

$$\vec{\mu}_{2s,2p} = - \hat{k} P_{2s,2p_z} \left(\frac{5}{2\sqrt{3}\xi} \right) \quad (59)$$

onde, como sempre, o parâmetro ξ é o expoente do orbital do tipo Slater para o átomo de fluor, e é um parâmetro tabelado.

Agrupando as duas contribuições dadas por eqs.(57) e (58)

obtemos o momento do dipolo da molécula HF, que é

$$\vec{\mu} = - (2,5416) \left(2z\Delta Q + \frac{5}{2\sqrt{3}\xi} P_{2s,2p_z} \right) \hat{k} \text{ debyes} \quad (60)$$

onde $\vec{\mu}$ está expresso nas suas unidades usuais, isto é, em Debye, para tal aparecendo o fator multiplicativo 2,5416, o z é dado em Å e ΔQ em unidades da carga eletrônica

TABELA V: R é a distância interatômica, a segunda coluna contém os valores da eq. (59) do texto e a terceira coluna contém o resultado do momento do dipolo na aproximação CNDO.

R (bohr)	μ_{sp} (D)	$\mu^{(a)}$ (D)
1,0	0,9826	1,709
1,7	0,8402	1,851
2,7	0,4741	1,926
3,7	0,1975	2,254

(a) No CNDO, um valor positivo de $\vec{\mu}$, significa que este vetor é dirigido do átomo de fluor ao átomo de hidrogênio.

Na última coluna da Tabela V, aparecem os valores do momento do dipolo da molécula HF, de acordo com a aproximação CNDO. A medida que a distância interatômica aumenta o momento do dipolo também aumenta, e isto não reflete um comportamento correto. Deve-se ter em mente, entretanto, que os métodos semiempíricos, tipo CNDO, são ajustados no sentido de dar bons resultados ao redor da posição do equilíbrio. No caso, o equilíbrio acontece para $R \approx 1,7$ (bohr) e o valor correspondente de μ sendo 1,851 D, está bem de acordo com o valor experimental, que é 1,80 D.

TABELA III: Momento do dipolo da molécula HF para o estado fundamental $X^1\Sigma^+$ em função da distância interatômica quando a relação q vale 0,47 (em debyes).

R (bo'ir)	μ MCV	μ (a) EXP	μ (b) H.F
1,0	2,752	1.20	-
1,7	1,288	1.80	1,81
2,7	-0,559	2.30	1.82
3,7	-6,445	1.60	1.12
4,7	-7,023	-	0.377

(a)

Referência 11. Vale a pena lembrar que a experiência não determina o sinal do momento do dipolo.

(b)

Cálculo usando Hartree-Fork, conf.Referência 11. Na convenção adotada, um valor positivo de $\vec{\mu}$, implica no MCV, em momento de dipolo dirigido do átomo de hidrogênio ao átomo de fluor, enquanto que no método HF e CNDO este sentido seria o sentido negativo do vetor \vec{v} .

REFERÊNCIAS

1. Susan B.Woodruff and M. Wolfsberg. J.Chem.Phys. 65,3687,1976.
2. José Roberto Leite - Relatório Interno, IFUSP, 1982.
3. Abel Rosato e M.A.P.Lima N.T-022/80, 06 Dez 80.
4. J.A.Pople and D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw - Hill, N.York, 1970.
5. D.B.Cook, "Structures and Approximations for Electrons in Molecules", John Wiley, N.York, 1978.
6. L.E.Ferreira and José R.Leite, Phys.Rev.A, 18,335, 1978.
7. G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure" Van Nortrand Reinhold Cia, 1950.
8. F.Herman e S.Skillman, "Atomic Structure Calculations". Prentice Hall, N.Jersey 1964.
9. K.Schwarz, Phys.Rev.85, 2466, 1972.
- 10.L.Pauling "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, 1960, 3rd ed.
- 11.George C.Lie, J.Chem.Phys. 60,2991, 1974 .
- 12.Agradecimentos são feitos ao Dr.Fernando R.Ornelas pela sugestão e por valiosas discussões posteriores.