



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DOUTORADO EM FÍSICA

Investigação da força e natureza da ligação intermolecular fraca
nos adutos formados por gases nobres e as moléculas
 H_2S , CH_3OH e H_2O_2 .

Alan Leone de Araújo Oliveira

Brasília – DF
2020



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Investigação da força e natureza da ligação intermolecular fraca
nos adutos formados por gases nobres e as moléculas
 H_2S , CH_3OH e H_2O_2 .

Aluno

Alan Leone de Araújo Oliveira

Orientador: Ricardo Gargano

Coorientador: Luiz Guilherme Machado de Macedo

Brasília – DF

2020

Resumo

Neste trabalho, é realizado uma investigação detalhada da força e natureza das interações intermoleculares fracas responsáveis pela manutenção dos agregados formados pelos gases nobres Ng (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) e as moléculas de sulfeto de hidrogênio (H_2S), metanol (CH_3OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para realizar este estudo, foram determinadas uma série de propriedades tais como a densidade eletrônica, deslocamento de carga, orbitais de fronteira HOMO e LUMO, análise do orbital de ligação natural, decomposição da energia de interação (termos eletrostático, indução, dispersão e troca ou Exchange) e do laplaciano da densidade de eletrônica. Todas estas propriedades foram calculadas considerando as conformações de mínimo absoluto dos agregados $\text{H}_2\text{S-Ng}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ e as estruturas enantioméricas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Os resultados obtidos revelam que os adutos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ se mantêm formados por interações do tipo van der Waals, ou seja, pelo equilíbrio favorável entre forças de dispersão de longo alcance, repulsão de Pauli de curto alcance e por deslocamentos de carga estabilizadores. Curvas de deslocamento de carga sugerem que os átomos de Ng (para todos os sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$) são fracamente polarizados e com a densidade de elétrons fluindo do átomo Ng para o enxofre. Para os agregados formados pela molécula de metanol e os gases nobres verificou-se, através da análise de deslocamento de carga e a decomposição da interação intermolecular, que a estabilização da transferência de carga desempenha um papel menor e que os termos de troca (repulsivo) e dispersão (atrativo) são os que mais contribuem para a energia de interação do complexo. Para as conformações enantioméricas dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, os efeitos de polarização são mais apreciáveis nos agregados formados pelos átomos Xe e Rn e que um deslocamento líquido de carga ocorre do átomo de Ng para a molécula de peróxido de hidrogênio. Além disso, verificou-se que a maior transferência de carga ocorre para a configuração da barreira-cis, sugerindo que para esta estrutura o deslocamento de carga é intensificado pelas duas interações simétricas que os dois átomos de hidrogênio da molécula H_2O_2 fazem com o átomo Ng. Finalmente, observou-se que, para todas as conformações enantioméricas consideradas, o termo que mais contribui para a interação dos adutos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ foi o da dispersão, indicando que esses complexos são de fato do tipo van der Waals.

Palavras chaves: Adutos de Sulfeto de hidrogênio - gases nobres; Complexos de metanol - gases nobres; Agregados de peróxido de hidrogênio e gases nobres; Deslocamento de carga; interação não covalente.

Abstract

In this work, a detailed investigation of the strength and nature of the weak intermolecular interactions responsible for the maintenance of the aggregates formed by the noble gases Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe and Rn) and the hydrogen sulfide molecules (H_2S), methanol (CH_3OH) and hydrogen peroxide (H_2O_2). In order to carry out this study, a series of properties were determined such as electronic density, charge displacement, HOMO and LUMO boundary orbitals, analysis of the natural bonding orbital, decomposition of the interaction energy (electrostatic, induction, dispersion and exchange terms) and the Laplacian of electronic density. All of these properties were calculated considering the absolute minimum conformations of the H_2S -Ng and CH_3OH -Ng aggregates and the enantiomeric structures of the H_2O_2 -Ng complexes. The obtained results reveal that the H_2S -Ng adducts remain formed by van der Waals interactions, that is, by the favorable balance between long-range dispersion forces, short-range Pauli repulsion and by charge displacement stabilizers. Charge displacement curves suggest that the Ng atoms (for all H_2S -Ng systems) are weakly polarized and with the electron density flowing from the Ng atom to the sulfur. For aggregates formed by the methanol and Ng it was found, through the analysis of charge displacement and the decomposition of intermolecular interaction, that the stabilization of charge transfer plays a minor role and that the terms of exchange (repulsive) and dispersion (attractive) are the ones that most contribute to the complex's interaction energy. For the enantiomeric conformations of the H_2O_2 -Ng complexes, the polarization effects are more appreciable in the aggregates formed by the Xe and Rn atoms and that a net charge displacement occurs from the Ng atom to the peroxide of hydrogen. In addition, it was found that the greatest charge transfer occurs for the cis-barrier configuration, suggesting that for this structure the charge displacement is enhanced by the two symmetrical interactions that the two hydrogen atoms of the H_2O_2 do with the Ng atom. Finally, it was observed that, for all considered enantiomeric conformations, the term that most contributes to the interaction of H_2O_2 -Ng adducts was the dispersion, indicating that these complexes are in fact van Waals type.

Keywords: hydrogen sulfide-Noble Gas aducts; metanol-Gas Noble complexes; Peroxide of hydrogen-Noble gas aggregates; Enantiomeric conformations; Charge displacement; Non-covalent interaction.

“Como um infinito conjunto de graus de liberdade chamado felicidade dedico este trabalho à minha filha Camile... Deus seja louvado!”

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao meu bom Deus em quem acredito e confio, tendo me abençoado de maneira inefável em todos os momentos dessa caminhada. A toda a minha família por acreditar que mesmo nos momentos difíceis qualquer sonho poderia ser possível desde que os atos refletissem o foco, a força e a fé necessários para se chegar a um resultado concreto, aos meus pais Antonio José Oliveira e Doralice de Araújo Oliveira por me ensinarem a dar os primeiros passos e seguir por um caminho honesto me tornando quem eu sou hoje. Aos meus irmãos André Lincoln de Araújo Oliveira e Antonio José Oliveira Junior que assumem inteiramente essa função, me proporcionando momentos de alegria, seriedade e sucesso e que por muitas vezes compartilharam comigo lições que serviram de experiência. Aos meus avós paternos Raimundo Nonato Oliveira e Maria Ducarmo Oliveira que por muitas vezes viram em um olhar a dificuldade e da tristeza fizeram um sorriso. Agradeço à minha amada esposa Therlayne Mendes Oliveira por estar sempre ao meu lado em todos os momentos e pelo presente tão belo e precioso de nome Camile que com muita alegria já aguardamos. Agradeço também a todos os meus primos, tios e tias pois, mesmo estando alguns distantes sempre contribuíram de alguma forma torcendo para o meu sucesso.

Agradeço também aos colegas e amigos da UnB que foram minha família aqui em Brasília , todos aqueles com quem tive a honra de estudar e conhecer, passando por bons ou maus momentos, seja nas horas de almoço, em momentos aleatórios durante o dia ou até mesmo no meu casamento, momento de grande felicidade na minha vida. Agradeço em específico aos amigos Alexandre Silva Santos e Gil Marcos Pereira Lima por estarem sempre à disposição compartilhando da mesma dificuldade desde o dia em que nos conhecemos abonados de raça, força e sem desânimo, estando nós unidos até agora por uma só causa.

Agradeço a todos os professores desta instituição que nessa jornada tive o prazer de conhecer e espero um dia lecionar ao lado deles. Agradeço imensamente ao meu coorientador o professor Luiz Guilherme Machado de Macedo que me fez aprender tanto e sempre esteve à disposição mesmo que geograficamente distante nos agraciando com sua inteligência, sabedoria e grande alegria. Por fim, e também muito importante neste processo, agradeço de coração ao professor, orientador e amigo Prof. Ricardo Gargano a quem devo

infinitamente, não apenas por me ensinar tudo o que considero importante hoje na física, mas também por escutar os desabafos, me dar conselhos preciosos e finalmente formar não apenas um mestre ou doutor, mas sim um cidadão, me mostrando àquela que talvez seja para mim a lição mais valiosa que aprendi na UnB que é como ser um professor de verdade. Sempre solícito, presente e muito paciente comigo e com todos os colegas que já passaram por essa instituição apontando o caminho certo. Tenho a certeza de que aprendi muito com ele.

Lista de Figuras

- 1 Modelo utilizado para calcular os ângulos de menor energia para os sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$, através da variação de Φ (ângulo entre o eixo S-Ng e o eixo de simetria C_{2v} do H_2S) e θ , considerando a distância S-Ng θ fixada na posição de equilíbrio experimental (ver texto para mais detalhes). 34
- 2 Energia de interação dos complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ em função do ângulo Φ (ângulo entre o eixo S-Ng e o eixo de simetria C_{2v} do H_2S) para configuração coplanar ($\theta = 0$), considerando a distância S-Ng θ fixada na posição de equilíbrio experimental (ver texto para mais detalhes) 35
- 3 Representação da mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de mínimo absoluto para os complexos a) $\text{H}_2\text{S-He}$, b) $\text{H}_2\text{S-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{S-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{S-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{S-Xe}$ and f) $\text{H}_2\text{S-Rn}$. Os círculos nas curvas $\text{H}_2\text{S-Ng}$ Δq representam as projeções das posições nucleares no eixo internuclear S-Ng. A origem do eixo está na posição do átomo de enxofre S. 36
- 4 Gráficos do gradiente de densidade reduzida (RDG) versus a densidade do elétron multiplicada pelo sinal do segundo autovalor Hessiano para os complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ 37
- 5 Interações não covalentes de mesma superfície (NCI) representadas como discos verdes de mesmo valor para 0,5 u.a. para os complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ 38
- 6 Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$ e mapas de contorno no plano molecular Ng-H₁-S dos complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ determinados no nível de cálculo CCSD(t)/aug-cc-pVTZ. Os pontos críticos de ligação (PCL) são representados pelos pontos verdes. 39

| | | |
|----|---|----|
| 7 | Representação esquemática geométrica usada para analisar vários cortes diferentes na superfície de energia potencial dos complexos CH ₃ OH-Ng. R representa a distância entre o átomo Ng e o centro de massa da molécula CH ₃ OH, θ é o ângulo entre o eixo O-C e o átomo Ng e ϕ é o ângulo de torção da molécula CH ₃ OH em torno do eixo O-C. A origem do sistema de coordenadas é colocada no centro de massa (CM) do metanol CH ₃ OH (veja o texto para discussão). | 42 |
| 8 | Representação da mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para as configurações de mínimos absolutos para os complexos a) CH ₃ OH-He, b) CH ₃ OH-Ne c) CH ₃ OH-Ar, d) CH ₃ OH-Kr, e) CH ₃ OH-Xe f) CH ₃ OH-Rn. Os círculos vermelhos nas curvas de Δq representam as posições nucleares no eixo internuclear C-O-Ng (eixo-z). A origem do eixo está na posição do centro de massa da molécula CH ₃ OH. | 44 |
| 9 | Gráficos dos gradientes de densidade reduzida (RDG) em função da densidade de elétrons multiplicada pelo sinal do segundo autovalor de Hessian para os complexos metanol-Ng. | 47 |
| 10 | Isosuperfícies de interação não covalente dos complexos Metanol-Ng representados por discos verdes de mesmo valor de 0,5 u.a. | 48 |
| 11 | Laplaciano da densidade de elétrons $\nabla^2\rho(r)$, e mapas de contorno dos complexos Metanol-Ng calculados no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. | 49 |
| 12 | Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO para os compostos metanol-Ng. | 50 |
| 13 | Superfícies do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO para os compostos metanol-Ng. | 51 |
| 14 | (A) Parâmetros geométricos (R, α , θ_1 , e θ_2) usados para representar a SEP de cada complexo H ₂ O ₂ -Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, e Xe). (B) perfil de energia em função do ângulo de torção $\theta = \theta_1 - \theta_2$ dos complexos H ₂ O ₂ -Ng. (C) Representação geométrica das estruturas da barreira-cis, poço-cis, barreira-trans e poço-trans. | 53 |

-
- 15 Representação de mudança de densidade de elétrons (figuras superiores) e deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de barreira-cis para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 55
- 16 Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da barreira-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ 56
- 17 Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da barreira-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ 57
- 18 Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação barreira-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ 60
- 19 Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação barreira-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ 61
- 20 Representação de mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração do poço-cis para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 78
- 21 Representação de mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de barreira-trans para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 79

| | | |
|----|--|----|
| 22 | Representação de mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de poço-trans para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 | 80 |
| 23 | Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da configuração poço-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 81 |
| 24 | Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da configuração barreira-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 82 |
| 25 | Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da configuração poço-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 82 |
| 26 | Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da configuração poço-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 83 |
| 27 | Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da configuração barreira-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 84 |
| 28 | Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da configuração poço-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 84 |
| 29 | Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação poço-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 90 |
| 30 | Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação barreira-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 91 |
| 31 | Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 91 |
| 32 | Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação poço-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ | 92 |

| | | |
|----|--|----|
| 33 | Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação barreira-trans dos complexos H ₂ O ₂ -Ng. | 93 |
| 34 | Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação poço-trans dos complexos H ₂ O ₂ -Ng. | 93 |
| 35 | Artigo publicado com os resultados obtidos para os sistemas H ₂ S-Ng. DOI: 10.1002/qua.26266 - International Journal of Quantum Chemistry. | 95 |
| 36 | Artigo publicado com os resultados obtidos para os sistemas CH ₃ OH-Ng. DOI:10.1016/j.saa.2020.119049S - Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. | 96 |
| 37 | Artigo submetido com os resultados obtidos para os sistemas H ₂ O ₂ -Ng. . . | 97 |

Lista de Tabelas

- 1 Energias de dissociação (ε), distâncias de equilíbrio (R_e) e ângulos de menor energia Φ (\circ) para cada sistema molecular envolvendo o sulfeto de hidrogênio os gases nobres. 34
- 2 Dados dos pontos críticos de ligação (PCL) para a densidade de carga $\rho(r)$ (in $\times 10^{-3} e/a_0^3$), o Laplaciano da densidade de carga $\nabla^2\rho(r)$ (in $\times 10^{-2} e/a_0^5$), a densidade de energia eletrônica $H(r)$ (in $\times 10^{-3}$ hartree a_0^{-3}), a energia cinética $G(r)$ (in $\times 10^{-7}a_0^{-3}$), a energia potencial $V(r)$ (in $\times 10^{-3}a_0^{-3}$) e da distância do PCL a partir do Ng, $R(r)$ (em u.a). 40
- 3 Energias de interação (expressas em KJ/mol) calculadas através do método SAPT2+(CCD)- δ MP2 e com as funções de base aug-cc-pVTZ para os complexos H_2S -Ng. E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. Os valores das energias SAPT em meV são mostradas entre parênteses. 40
- 4 Energia de dissociação (D_e) e distância de equilíbrio (R_e) entre o gás nobre Ng e o centro de massa do metanol determinadas experimentalmente, pelas ECF3 e ECF (Empirical Correlation Formulas com 3 e 1 centros, respectivamente) e pelo nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ para os complexos CH_3OH -Ng (veja texto para discussão). 43

-
- 5 Energias de interação (expressas em KJ/mol) calculadas através do método SAPT2+(CCD)- δ MP2 e com as funções de base aug-cc-pVTZ para os complexos CH₃OH-Ng. E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. Os valores das energias SAPT em meV são mostradas entre parênteses. 46
- 6 Valores do HOMO, LUMO, GAP e dureza (η) para os complexos metanol-Ng. 49
- 7 Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pvtz entre CH₃OH e os átomos Ng (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). H3, H4 e H5 representam os átomos de hidrogênio ligado ao átomo de carbono (C1), H6 indica o átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio (O6), e o número 7 é usado para designar os átomos de Ng (ver texto para discussão). 52
- 8 Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na conformação barreira-cis. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E^2) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses. 59
- 9 Energias de interação para a conformação barreira-cis obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ/mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. 60
- 10 Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na conformação poço-cis. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E^2) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses 85
- 11 Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na conformação barreira-trans. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E^2) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses. 86

-
- 12 Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na conformação poço-trans. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E^2) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses. 87
- 13 Energias de interação para a conformação poço-cis obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ/mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. 88
- 14 Energias de interação para a conformação barreira-trans obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ/mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. 88
- 15 Energias de interação para a conformação poço-trans obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ/mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. 89

Sumário

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Introdução | 15 |
| 2 | O Sistema Molecular | 19 |
| 2.1 | Aproximação de Born-Oppenheimer | 20 |
| 2.2 | Deslocamento de Carga | 22 |
| 2.2.1 | Método Coupled Cluster | 23 |
| 2.2.2 | Funções de base | 25 |
| 2.2.3 | Correção para o erro de superposição de funções de base | 27 |
| 2.2.4 | Método NBO | 28 |
| 2.2.5 | Teoria da Pertubação da Simetria Adaptada - SAPT | 29 |
| 2.2.6 | Teoria Quântica de Átomos e moléculas - QTAIM e NCI | 31 |
| 3 | Resultados e discussões | 33 |
| 3.0.1 | Complexos formados pelo sulfeto de hidrogênio e gases nobres - H ₂ S-Ng | 33 |
| 3.0.2 | Complexos formados pelo metanol e gases nobres - CH ₃ OH-Ng | 42 |
| 3.0.3 | Complexos formados pelo peróxido de hidrogênio e gases nobres - H ₂ O ₂ -Ng | 52 |
| 4 | Conclusões e Perspectivas | 62 |

Capítulo 1

Introdução

A compreensão da natureza, alcance e força dos principais componentes determinantes das interações não covalentes é de grande relevância, pois permite racionalizar um grande número de fenômenos químicos, biológicos e físicos [1–10]. Em alguns casos, tais interações podem promover a formação de ligações intermoleculares de halogênio e hidrogênio, também no limite de perturbação, e são amplamente reconhecidas como importantes ingredientes químicos para o controle das propriedades estáticas e dinâmicas da matéria, tanto na fase condensada quanto na fase gasosa, sob uma variedade de condições. Por exemplo, na fase condensada eles afetam muitas áreas da engenharia de materiais, da bioquímica e da química [11, 12]. Na fase gasosa, tais interações também são cruciais para definir a dinâmica dos processos de transferência de energia [13], as propriedades espectroscópicas e a dinâmica interna de adutos fracamente ligados [14–18]

Na estratégia de construir campos de força úteis para simulações de dinâmica molecular em sistemas em complexidade crescente, um ponto de partida básico é representado pela investigação de todas as características de interação relevantes em sistemas homólogo-protótipo, a fim de caracterizar em detalhes a origem de suas semelhanças e as motivações para suas diferenças. Este importante objetivo pode ser perseguido combinando resultados de experimentos de alta resolução com os de cálculos de química quântica de última geração [19] e o presente trabalho representa um passo no avanço desta linha de pesquisa. A caracterização da interação fraca em sistemas envolvendo gases nobres (Ng) e outros átomos ou moléculas vem ganhando atenção [20–25].

e está longe de ser trivial, mesmo nos casos mais simples. Por exemplo, o hélio é capaz de doar e aceitar densidade de elétrons (doação de volta) [26] e formar um aduto de liga-

ção com Be em estado excitado[27]. Além disso, os átomos de Ng podem interagir com uma molécula de forma moderada e altamente direcional devido à presença de regiões com características particulares, localizadas ao longo da extensão das ligações covalentes moleculares (buraco- σ e buraco- π), denominadas Ligações de aerogênio [28–30]

Uma abordagem útil para estudar e caracterizar algumas peculiaridades das interações entre Ng e moléculas neutras pode ser selecionar espécies contendo hidrogênio ligado a átomos de maior afinidade eletrônica, como H₂O ou H₂S [31–37]. Por exemplo, sabe-se que para sistemas H₂O-Ng [38, 39], uma componente de interação, adicional ao de van der Waals, definido por conveniência como repulsão de tamanho combinado com atração de dispersão-indução, emerge para distâncias curtas e intermediárias, e é mais importante para gases nobres mais pesados[40]. Por outro lado, alguns anos atrás um trabalho teórico[31] foi focado apenas na comparação do sistema H₂O-Kr e H₂S-Kr, e enfatizou diferenças pronunciadas na dependência da interação intermolecular na orientação relativa dos fragmentos envolvidos no complexo. Também os efeitos de transferência de carga operaram em ambos os casos, embora com uma força e seletividade estereoscópica diferentes.

Uma caracterização internamente consistente dos sistemas H₂S-Ng (com Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn), ainda ausente na literatura, é importante porque eles foram considerados como casos de protótipo para estudar interações hidrofóbicas[41]. Uma vez que é difícil separar as interações intermoleculares fracas de outros efeitos em fases condensadas, é comum investigar o papel das interações fracas entre os gases nobres e moléculas neutras através da análise de espectros vibracionais em fase gasosa[42] que permitem também importantes estudos experimentais da dinâmica molecular. No entanto, na literatura há um número limitado de estudos experimentais [41–46] e teóricos [47–51] com foco em espectroscopia ou em recursos de interação de complexos H₂S-Ng.

Por outro lado, sistemas como o metanol (CH₃OH) tem sido usado em uma ampla variedade de estudos, como aqueles focados em ligação de hidrogênio[52], análise vibracional[53], influência de efeitos de solvatação nas frequências vibracionais, ligações de hidrogênio, transferência de prótons[54] e propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade e índice de refração[55]. O metanol também é um combustível convencional em processos industriais e aparece em várias outras aplicações de relevância para biotecnologia[56, 57], ciência dos materiais[58] e processos químicos[59]. Em particular, agregados formados por metanol com moléculas insaturadas e na matriz de átomos de Ng,

receberam atenção para isolar a seletividade das interações entre o grupo CH_3 do metanol e π -elétrons[60] e identificar o papel dos complexos de longa duração em aplicações de sensores[61, 62]. Além disso, o estudo das interações metanol-Ng pode ser interessante, principalmente quando comparado com interações que ocorrem em agregados correspondentes envolvendo a molécula de H_2O , para enfatizar semelhanças, periodicidades e possíveis mudanças junto com séries homólogas de compostos. No entanto, as investigações teóricas e experimentais realizadas sobre as interações intermoleculares do metanol com átomos de camada fechada e moléculas simples, são relativamente escassas[61, 62].

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é a molécula mais simples a apresentar rotação interna (torcional) e quiralidade em sua geometria de equilíbrio e desempenha um papel importante em vários campos e aplicações industriais. Esta molécula atua como o principal metabólito na regulação e sinalização redox (ou reação de oxidação-redução)[63, 64] e aparece tanto na atmosfera de Marte[65] quanto na superfície da lua de Júpiter[66]. Do ponto de vista da técnica de feixe molecular cruzados sem fonte de luz[67], a molécula H_2O_2 aparece como um modelo de prototípico natural para a observação da quiralidade, um importante campo de investigação da estereodinâmica[68, 69]. Para verificar os fenômenos de seletividade quiral nestes experimentos, é essencial ter um controle sobre a orientação da molécula no feixe incidente[70]. Com base neste fato, a descrição da interação entre H_2O_2 e átomos, moléculas e íons pode ser muito importante para estudos de estereodinâmica [71–75]. Sobre as interações envolvendo a molécula H_2O_2 , sabe-se da literatura que o H_2O_2 pode formar dímeros[76, 77], clusters[78], agregados com água[76, 79] e moléculas biológicas como adenina[80], DNA[81], glicina[82] ou nitrosaminas[83]. Esses estudos revelaram que H_2O_2 seria um melhor doador de prótons para a ligação de hidrogênio do que a água, mostrando assim a importância de saber em detalhes como a orientação relativa do O-H pode formar um composto fraco ou uma reação química [84–92]. Além disso, outros estudos importantes envolvendo H_2O_2 podem ser encontrados na literatura, como sua constante de taxa térmica quiral em função da temperatura[93], quiralidade isolada[94], estereomutação[95, 96], pacotes de ondas dimensionais de tamanho[97], espectroscopia [98–100] e barreiras de rotação[101]. Apesar de alguns estudos realizados para as conformações enantioméricas do H_2O_2 na presença de gases nobres, pouco foi abordado na literatura sobre o tipo de interação molecular que mantém esses complexos formados.

Neste trabalho é feito uma extensa investigação da força e natureza das interações intermoleculares fracas envolvendo os gases nobres Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) e

as moléculas de sulfeto de hidrogênio (H_2S), metanol(CH_3OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para atingir este objetivo, foram determinadas uma série de propriedades tais como a densidade eletrônica, deslocamento de carga, orbitais HOMO e LUMO, análise do orbital de ligação natural, contribuições de termos energéticos (eletrostática, indução, dispersão e troca) e do laplaciano da densidade de elétrons. Todas estas propriedades foram calculadas considerando as conformações de mínimo absoluto dos agregados $\text{H}_2\text{S-Ng}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ e as estruturas enantioméricas barreira-cis, poço-cis, barreira-trans e poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. Esta Tese está organizada da seguinte forma: o capítulo 2 contém as metodologias empregadas; O capítulo 3 apresenta os resultados e discussões; as conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 4.

Capítulo 2

O Sistema Molecular

Para descrever de forma apropriada um sistema molecular composto por N elétrons e M núcleos, faz-se necessário resolver a equação de Schrödinger independente do tempo dada por:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano, E a energia do sistema e $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ é a autofunção do sistema e depende do conjunto de coordenadas nucleares \mathbf{R} e do conjunto das coordenadas eletrônicas \mathbf{r} do sistema molecular. Para o caso não-relativístico, \hat{H} pode ser expresso da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r},\mathbf{R}) + \hat{V}_e(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

com (em unidades atômicas)

i. $\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$, operador energia cinética dos N elétrons;

ii. $\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$, operador energia cinética dos M núcleos;

iii. $\hat{V}_n(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$, operador energia potencial de interação envolvendo os N núcleos;

iv. $\hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}$, operador energia potencial de interação envolvendo N elétrons e M núcleos;

v. $\hat{V}_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$, operador energia potencial de interação envolvendo N elétrons.

Nas expressões acima, M_A e Z_A representam, respectivamente, a massa e o número atômico do núcleo A, ∇_A^2 é o laplaciano em relação as coordenadas nucleares e ∇_i^2 o laplaciano em relação as coordenadas eletrônicas. Substituindo a Equação (2.2) na Equação (2.1), tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.3)$$

A Equação (2.3) é muito difícil de ser resolvida diretamente (inclusive para os sistemas moleculares mais simples) sem recorrer ao uso de aproximações. Para contornar essa dificuldade utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer[102], a qual será descrito a seguir.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) consiste na separação dos movimentos nuclear e eletrônico de um sistema molecular. Esta aproximação surge devido ao fato dos núcleos serem bem mais massivos que os elétrons e, por consequência, se movem bem mais lentamente que os elétrons. Sendo assim, é razoável pensar que os núcleos estão "momentaneamente" parados enquanto os elétrons executam o seu movimento. Com esta consideração, pode-se usar o teorema adiabático que declara que se a perturbação em um sistema for lenta o suficiente, o sistema é capaz de adaptar-se à nova configuração e seu autoestado é conservado [102]. Matematicamente, esse teorema é traduzido na seguinte expansão adiabática da autofunção do sistema molecular:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

onde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa a autofunção eletrônica, que depende explicitamente das coor-

denadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares, e $\chi(\mathbf{R})$ representa a autofunção nuclear e está relacionada com a descrição do movimento dos núcleos.

Substituindo a expansão (2.4) na equação (2.3), tem-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (2.5)$$

Quando o laplaciano que depende da coordenada nuclear \mathbf{R} (segundo termo da Equação 2.5) atua nas autofunções eletrônica ($\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$) e nuclear ($\chi(\mathbf{R})$), tem-se

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) + 2 \nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_A \chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \quad (2.6)$$

A Equação 2.6 mostra claramente o acoplamento entre as autofunções $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\chi(\mathbf{R})$ do sistema, dificultando assim a solução da Equação 2.5. No entanto, dentro da expansão adiabática, a autofunção $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ varia muito lentamente com relação à coordenada nuclear \mathbf{R} . Desta forma, podemos considerar $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0$ e $\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0$ e aproximar a Equação 2.6 como sendo:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) [\nabla_A^2 \chi(\mathbf{R})]. \quad (2.7)$$

A equação 2.7 representa matematicamente a aproximação de Born-Oppenheimer e ela permite o desacoplamento da equação de Schrödinger original 2.5 em duas outras: uma eletrônica e outra nuclear. Dentro da ABO, a equação da parte eletrônica é dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \epsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

enquanto que a equação da parte nuclear é descrita por:

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + V(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}), \quad (2.9)$$

com

$$V(R) = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(R). \quad (2.10)$$

sendo o potencial efetivo que governa o movimento dos núcleos, ou seja, a dinâmica do sistema. Dentro da ABO, a solução da equação Schrödinger nuclear (que fornece as energias de rotação, vibração e translação dos núcleos) somente pode ser resolvida se a solução da Schrödinger da parte eletrônica for conhecida para um amplo e representativo conjunto de configurações nucleares.

2.2 Deslocamento de Carga

O deslocamento de carga é um procedimento que permite verificar o comportamento dos elétrons em sistemas moleculares e pode ser de fundamental importância para o desenvolvimento de modelos de potenciais confiáveis, tendo em vista uma questão muito debatida e ainda não resolvida que são as ligações compostas por hidrogênio[32]. Em geral, estudos que utilizam algum método de decomposição de carga podem não ser muito precisos em casos que a transferência de carga seja muito pequena[103], como é o caso do presente estudo. Por isso, neste trabalho buscou-se utilizar um modelo baseado na definição do deslocamento de carga ao longo de um eixo específico (o eixo-z por exemplo), como implementado pelo software Multiwfn[104] e descrito pela equação abaixo [31, 32, 103, 105]:

$$\Delta q(z) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^z \Delta \rho(x, y, z') dz', \quad (2.11)$$

onde $\Delta \rho$ é a diferença de densidade entre o complexo e os fragmentos isolados (átomo e molécula) colocados nas suas determinadas posições de equilíbrio global. $\Delta q(z)$ por sua vez determina (em cada ponto z) a carga do elétron que é transferida através de um plano perpendicular ao eixo-z. Portanto, quando o valor de $\Delta q(z)$ for negativo, então o deslocamento de carga ocorre a partir do átomo para a molécula do sistema no plano mencionado. Em caso contrário, significa que a carga do elétron é transferida da molécula para o átomo. Através dessas informações fica claro que a Equação 2.11 fornece uma boa imagem da direção e extensão da transferência de carga ao longo de todo o complexo formado. Neste trabalho o cálculo da densidade de carga, para todos complexos estudados, foram obtidas com o método CC (do inglês coupled cluster). A seguir serão descritos as

principais características desta metodologia.

2.2.1 Método Coupled Cluster

O método CC[106] é um procedimento numérico empregado para resolver a equação de Schrödinger eletrônica de sistemas de muitos corpos e é eficaz para determinar a energia de correlação eletrônica. Coster et al.[107] e Kümmel et al.[108] foram os primeiros a desenvolver este método e o mesmo se tornou muito popular na última década [109–111]. Sintetizando, o método CC consiste em tratar um sistema de muitos elétrons separando-o em inúmeros aglomerados com poucos elétrons, chamados de clusters. Posteriormente, é calculado as interações entre os elétrons de um mesmo aglomerado e em seguida entre diferentes aglomerados. A autofunção CC é dada pela seguinte expressão

$$|\Phi\rangle = e^T|\Phi_0\rangle \quad (2.12)$$

em que $|\Phi\rangle$ é a autofunção HF e T é o operador de cluster dado por:

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_p \quad (2.13)$$

sendo

$$T_1 = \sum_{ar} t_a^r a_r^\dagger a_a, \quad (2.14)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{abrs} t_{ab}^{rs} a_r^\dagger a_s^\dagger a_b a_a \quad (2.15)$$

e

$$T_p = \frac{1}{(p!)^2} \sum_{ab\dots rs\dots} t_{ab\dots}^{rs\dots} a_r^\dagger a_s^\dagger \dots a_b a_a. \quad (2.16)$$

Os índices a, b,... representam os orbitais ocupados e r, s,... os orbitais virtuais no determinante HF. Os operadores a^\dagger e a atuam tal e qual operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Os coeficientes t representam números reais denominados amplitudes de cluster. O operador T_1 gera as configurações com substituições simples, T_2 gera as configurações com substituições duplas e assim por diante.

Levando em consideração a forma da Equação 2.13, o operador exponencial e^T pode ser expandido em série de Taylor

$$e^{T_1+T_2+\dots+T_p} = 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2!}T_1^2 + T_3 + \frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2 + \dots \quad (2.17)$$

onde T_1 , T_2 e T_3, \dots são denominados termos conexos e T_1^2 , T_1T_2 , ... são chamados termos desconexos. Essa série é finita, pois a quantidade de orbitais ocupados é finito, assim como o número de excitações. As amplitudes de cluster devem ser tais que a autofunção $|\Phi\rangle$ satisfaz a equação de Schrödinger.

$$He^T|\Phi_0\rangle = Ee^T|\Phi_0\rangle \quad (2.18)$$

Multiplicando a equação acima por e^{-T} pela esquerda, temos

$$e^{-T}He^T|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle. \quad (2.19)$$

A autofunção $|\Phi\rangle$ irá conter todas as substituições possíveis, na condição que p seja igual a quantidade de spin-orbitais ocupados. A otimização das amplitudes de clusters levará a um resultado extra, sendo o conjunto de funções de base completo, onde não é possível computacionalmente. Desta forma, é necessário separar T , levando em conta apenas alguns operadores de cluster. Considerar as substituições (sobreposições) simples e duplas $T = T_1 + T_2$ é uma das aproximações dentro do método CC. Através do teorema de Brillouin[102], somente as sobreposições duplas interagem com o determinante HF. Desta maneira, a maior contribuição das sobreposições simples para a energia se dá por meio do termo desconexo T_1^2 . Essa aproximação é chamada de CCSD, onde S e D se referem a determinantes com simples e duplas excitações, respectivamente. Para calcular a energia nesta aproximação, é proposto a projeção da equação 2.19 no estado $|\Phi_0\rangle$:

$$E_{CCSD} = \langle \Phi_0 | e^{-T_2} H e^{T_2} | \Phi_0 \rangle = \mathcal{E} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \langle ab || rs \rangle t_{ab}^{rs} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \langle ab || rs \rangle t_a^r t_b^s. \quad (2.20)$$

A energia E_{CCSD} não é restrita somente a aproximação CCSD, visto que operadores de clusters de ordem mais alta não contribuem diretamente para a energia (regras de Condon-Slater[102]). Desta forma, pode-se dizer que

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_{abc\dots}^{rst\dots} \rangle = 0. \quad (2.21)$$

No entanto, os operadores de ordem mais alta contribuem indiretamente para a energia, através das equações utilizadas para encontrar as amplitudes de cluster t_a^r e t_{ab}^{rs} , que são indispensáveis para obter a energia.

Para conseguir encontrar as amplitudes de cluster t_a^r e t_{ab}^{rs} na aproximação CCSD é

projetado 2.19 nos estados $|\Phi_a^r\rangle$ e $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$. Conhecendo que os determinantes excitados são ortonormais entre os mesmos, então tem-se

$$\langle \Phi_a^r | e^{-T} H e^T \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.22)$$

a qual será designada de equação da amplitude T_1 , e

$$\langle \Phi_{ab}^{rs} | e^{-T} H e^T \Phi_0 \rangle = 0 \quad (2.23)$$

de equação da amplitude T_2 .

O procedimento de obtenção das equações algébricas que resultam nas amplitudes de cluster T_1 e T_2 encontra-se na Referência [112]. O maior problema que podemos encontrar com o método CC é conseguir a solução das equações para as amplitudes de cluster, porque todos os coeficientes aparecem em todas as equações. Desta forma, essas equações podem ser resolvidas de forma autoconsistente, em que a metodologia de Newton-Raphson multidimensional é a mais usada.

Como já mencionado, adicionar somente T_1 e T_2 no operador de cluster não garante que somente as sobreposições simples e duplas são incluídas na autofunção, pois podem também ser incluídos os termos de terceira, quarta,... ordem.

Para o caso em que se adicione substituições simples, duplas e tripla no operador de cluster[113], chega-se num procedimento mais rebuscado do método CC, denominado CCSDT. Esta aproximação demanda um custo computacional muito grande[113]. Para contornar esse problema, inclui-se as sobreposições triplas conexas propostas por Gauss e Cremer[114] e denominado de CCSD(T), onde o termo que envolve as excitações triplas é incluído através da teoria de perturbação.

2.2.2 Funções de base

Cálculos de primeiros princípios ou ab initio têm como objetivo principal resolver a equação de Schrödinger da parte eletrônica sem o auxílio de informações experimentais. Um caminho para obter este objetivo consiste na expansão das autofunções em termos de um conjunto de funções base conhecidas. Dentro do cálculo de estrutura eletrônica usa-se com muita frequência as funções denominadas Slater Type Orbital (STO) e Gaussian Type Orbital (GTO). Os Orbitais do tipo Slater são geralmente apresentados como $STO - nG$,

onde n representa a quantidade de orbitais gaussianos (ϕ) utilizados na expansão da autofunção de um dado sistema, isto é, gaussianas contraídas [115]. Matematicamente, os $STO - nG$ podem ser escritos na forma:

$$\psi_{STO-3G} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3, \quad (2.24)$$

A partir desta equação, teremos

- $\phi_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)e^{-\alpha_1 r^2};$
- $\phi_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)e^{-\alpha_2 r^2};$
- $\phi_3 = \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)e^{-\alpha_3 r^2};$

onde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, c_1, c_2$ e c_3 são obtidos de forma que as gaussianas contraídas sobreponham o máximo os STO. As funções de Slater reproduzem os orbitais monoelétrônicos de forma exata, no entanto suas integrais são de difícil solução, fazendo com que a sua aplicabilidade se torne restrita somente à sistemas monoatômicos e diatômicos. Mesmo sabendo que é necessário combinar várias GTO para reproduzir uma STO, ainda assim vale a pena usar esse procedimento pois as integrais de dois elétrons e multicêntricas calculadas para sistemas moleculares são calculadas com mais rapidez. Este fato acontece pois o produto de duas gaussianas gera uma terceira gaussiana, o que torna bem mais fácil a resolução das integrais. Na maioria dos conjuntos de funções base costuma-se utilizar uma combinação linear de gaussianas primitivas, uma estratégia conhecida como contração de orbitais ou contração de gaussianas (CGTO-Contracted Gaussian Type Orbital). Aos conjuntos de bases que utilizam somente uma CGTO para orbitais da camada interna e várias CGTOS para retratar os orbitais da camada de valência, chamamos de conjuntos de bases de Split-valence basis set, proposta por People [115]. Em geral ela é representada por $X - YZG$, onde X é o número de gaussianas utilizadas para os elétrons mais internos (que não estão na camada de valência), Y e Z os números de gaussianas utilizados no orbitais de valência. Com essa nomenclatura, quando se utiliza duas CGTOs para descrever a camada de valência dar-se o nome de dupla zeta (DZ). Para o caso de se usar três CGTOs tem-se uma triplo-zeta (TZ) e assim por diante.

Embora as bases Split-valence sejam bastante utilizadas, existem sistemas moleculares tal como os estudados no presente trabalho que precisam de orbitais adicionais que caracterizem bem a dispersão e difusão. Sendo assim, para uma melhor descrição destes sistemas optou-se em usar as funções de base desenvolvidas por Dunning [116]. Em geral, as bases desenvolvidas por Dunning é escrita na forma $cc - pVnZ$, onde cc indica

o termo de correlação consistente, p polarização, V valência e $nZ = DZ, TZ, QZ, 5Z, \dots$ (DZ =double-zeta, TZ =triple-zeta, QZ =quaduple-zeta, ...) a quantidade de excitações estimadas. As funções de base utilizadas neste trabalho foi aug-cc-pVTZ, com *aug* indicando o uso de funções de base difusas.

Quando se utiliza essas funções de base é possível que haja a possibilidade de pequeno de erro, que é chamado de BSSE (do inglês Basis set superposition error), que será explanado com mais detalhes na próxima seção.

2.2.3 Correção para o erro de superposição de funções de base

Usualmente, conjuntos de funções de base finitas são aplicados no cálculo da energia eletrônica. Essas funções de base são normalmente centralizadas sobre os átomos e cada átomo pode ser exibido por um grupo de funções iguais ou distintas umas com as outras. Para ilustrar este procedimento, suponha que a energia de interação de um complexo formado por dois fragmentos A e B seja dado por:

$$\Delta E^{AB} = E^{AB} - (E^A + E^B), \quad (2.25)$$

onde E^{AB} é a energia do complexo, E^A e E^B as energias de cada fragmento calculado separadamente. A Equação (2.25) só é plausível quando se utiliza um conjunto de base grande o suficiente para assegurar que o orbital molecular dos fragmentos seja apresentado da mesma forma, seja no complexo ou separadamente. Quando um grupo incompleto de funções de base é usado pode surgir um erro na energia de interação denominado de BSSE.

Isso acontece devido ao fato das funções de bases serem compartilhadas nos fragmentos A e B. Para o caso em que a distância entre A e B for grande, menor será esse compartilhamento e, ao se dissociarem, cada fragmento será agora retratado somente pelo seu respectivo conjunto de base.

No momento em que A e B estão longe um do outro, eles possuem um número menor de funções de bases, isto faz com que suas energias E^A e E^B sejam menos negativas por causa de uma pobre descrição matemática de seus orbitais moleculares comparados às que possuem no complexo. Portanto, a energia ΔE^{AB} apresentada na Equação (2.25) será menor do que o esperado se o número de funções de bases acessível para cada fragmento for igual durante todo o cálculo. Algumas aproximações podem ser utilizadas para dimi-

nuir o erro BSSE. Uma das aproximações mais usadas é a Counterpoise Correction (CC) desenvolvido por Boys e Bernardi[117].

Para levar em consideração o erro BSSE no cálculo de ΔE^{AB} faz-se o uso do método CC, onde o conjunto de base dos fragmentos A e B é substituído pelo conjunto de base do complexo. Desta forma, no cálculo da energia do fragmento A o fragmento B passa a ser definido na forma de um fragmento fantasma (colocado na mesma geometria do complexo), porém sem elétrons e núcleos. A energia de A passa a ser $E^A(AB)$, onde a notação entre parênteses (AB) significa um conjunto de base do complexo. A energia de interação corrigida dentro da aproximação CC é dada por:

$$\Delta E_{CP}^{AB} = E^{AB} - (E^A(AB) + E^B(AB)). \quad (2.26)$$

2.2.4 Método NBO

Para calcular a distribuição de elétrons em átomos e moléculas, pode-se fazer o uso de métodos para construção de orbitais naturais. Os métodos que utilizam a matriz de densidade de um elétron para construir a forma dos orbitais atômicos em um ambiente molecular são denominados de NAO (do inglês Natural Atomic Orbitals). A matriz de densidade pode ser escrita em termos de blocos de funções básicas pertencentes a um centro específico, como mostrado na equação 2.27 [118]:

$$\begin{bmatrix} D^{AA} & D^{AB} & D^{AC} & \vdots \\ D^{AB} & D^{BB} & D^{BC} & \vdots \\ D^{AC} & D^{BC} & D^{CC} & \vdots \\ \dots & \dots & \dots & \ddots \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

Defini-se os orbitais atômicos naturais para o átomo A como aquele que diagonaliza no ambiente molecular o bloco D^{AA} , o mesmo para o átomo B que diagonaliza o bloco D^{BB} e assim por diante seguindo a mesma lógica. Em geral estes orbitais atômicos naturais não são ortogonais o que resulta em número total de elétrons que não correspondem ao número de orbitais ocupados.

Para se ter uma divisão plena dos elétrons, os orbitais precisam ser ortogonalizados sempre com o objetivo de preservar a forma dos orbitais fortemente ocupados o que é possível utilizando uma matriz ortogonalizante de ocupação ponderada OWSQ (do inglês Occupancy-Weighted Symetric Orthogonalization[119]). Com esse procedimento pode-se

ter a carga atômica como resultado dos elementos da diagonal da matriz densidade que respondem pela análise populacional que somam as contribuições de orbitais pertencentes a um centro especificamente característico. A partir disso, pode-se identificar quem são os doadores e receptores (informação de transferência de carga). Os cálculos para o NBO (do inglês Natural Bonding Orbital) foram realizados utilizando o nível de cálculo CCSD(t).

2.2.5 Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada - SAPT

As interações conhecidas como intermoleculares são também denominadas de interações de van der Waals (ou de longo alcance). Van der Waals foi um dos pioneiros a incluir as forças intermoleculares em sua teoria sobre líquidos dando origem assim à famosa equação de estado[120]. Essas interações são essenciais para descrever as propriedades da matéria nas fases sólida, líquida e gasosa. O que se tem observado é que as forças de van der Waals estão presentes também em diferentes espécies e sistemas químicos, justificando a grande importância de seu estudo. Como exemplos, observa-se que tais forças estão diretamente ligadas à aderência das patas de répteis, confecção de fármacos e no enovelamento do DNA e RNA[121].

Como essas interações intermoleculares são geralmente mais fracas que as ligações covalentes mais comuns, essa natureza relativamente fraca possibilita que a análise dessas forças tanto por parte da mecânica como da quântica seja baseada primordialmente na energia dos monômeros isolados e a descrição dessas interações sejam apresentadas como pequenas perturbações no sistema molecular. Para tratar adequadamente essas interações, faz-se o uso da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada SAPT (do inglês Symmetry Adapted Theory). Esta metodologia foi criada por Eisenschitz e London em 1930[122] e a mesma foi aprimorada para a forma como é conhecida atualmente por Szalewicz e colaboradores[123]. Dentro da concepção do método SAPT, a energia de interação intermolecular é determinada tomando como ponto de partida o cálculo dos monômeros isolados que constituem o complexo (forma não perturbada). A energia de interação e a autofunção correspondente são consideradas como pequenas quantidades que resultam da perturbação mútua (interações do tipo coulombiana) entre os monômeros. No momento em que os monômeros adquirem a conformação de um dímero, o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = F_A + F_B + V + W_A + W_B \quad (2.28)$$

onde F é o operador de Fock de cada monômero, V é o operador que leva em conta a interação entre os monômeros que novamente são de natureza Coulombiana e W representa o potencial de flutuação para cada monômero devido às oscilações da distribuição eletrônica que faz com que o movimento dos elétrons dos dois monômeros tenham uma relação de correspondência. Os autovalores do Hamiltoniano da equação 2.28 podem ser expandidos como uma série perturbativa tal como:

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (E_{pol}^{(nkl)} + E_{exch}^{(nkl)}). \quad (2.29)$$

Na equação acima, n representa a ordem da perturbação existente em V e os índices k e l estão relacionados às ordens de perturbação contidas em W_A e W_B , respectivamente. O termo "*pol*" significa a expansão da polarização decorrente das interações intermoleculares e "*exch*" indica os termos repulsivos, que resulta da antissimetria da autofunção eletrônica dos monômeros (também conhecido de interação de troca ou exchange). Com essas informações percebe-se que no método SAPT a energia de interação pode ser decomposta em partes de fácil entendimento físico, dependendo da ordem de n e de $k + l$, como as interações eletrostáticas, troca, indução e dispersão:

$$\begin{aligned} E_{electrostatic} &= E_{elst}^{(10)} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{elst,resp}^{(13)} \\ E_{exchange} &= E_{exch}^{(10)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} \\ E_{induction} &= E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + E_{exch-ind}^{(30)} + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)} + \delta E_{HF}^{(3)} \\ E_{dispersion} &= E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{exch-disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(30)} \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde o índice "*resp*" representa as contribuições relacionadas ao resultado do relaxamento dos orbitais causado pelas forças de polarização entre os monômeros. Dependendo da dimensão dos complexos em estudo e da acurácia pretendida, existem diversos níveis em que o cálculo SAPT pode ser realizado. A partir da equação 2.29 pode-se destacar algumas ordens[120] tais como:

$$\begin{aligned} E_{SAPT0} &= E_{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-ind}'^{(20)} \\ E_{SAPT2} &= E_{SAPT0} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)} \\ E_{SAPT2+} &= E_{SAPT2} + E_{exch}^{(21)} + E_{disp}^{(12)} + E_{disp}'^{(22)} \\ E_{SAPT2+(3)} &= E_{SAPT2+} + E_{elst,resp}^{(13)} + E_{disp}'^{(30)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$E_{SAPT2+3} = E_{SAPT2+} + E_{elst,resp}^{(13)} + E_{disp}^{(30)} + E_{exch-disp}^{(30)} + E_{ind-disp}^{(30)} + E_{exch-ind-disp}^{(30)}$$

Em geral, o método SAPT pode ter várias formas de tratamento, cada uma em sua ordem adequada através do somatório das energias intermoleculares e ele pode ser utilizado para decompor a energia total de interação do sistema em termos das energias de dispersão, troca, difusão e eletrônica.

2.2.6 Teoria Quântica de Átomos e moléculas - QTAIM e NCI

Uma outra interessante alternativa de se obter as propriedades topológicas contidas na autofunção eletrônica pode ser realizada por meio do método QTAIM (do inglês Quantum Theory of Atoms in Molecules), o qual se fundamenta na densidade eletrônica (ρ) do sistema. Diferentemente do método NBO que se baseia na ortogonalização dos orbitais moleculares para conseguir orbitais localizados, o QTAIM pode ser considerado uma opção fundamental para aplicações em análise conformacional principalmente em complexos que possuem interações intra e/ou intermoleculares não usuais. Além disso, o QTAIM decompõe organizadamente a molécula em pequenos fragmentos atômicos a partir de ρ , um procedimento mais coerente do ponto de vista da mecânica quântica. Este fato permite uma representação topológica através desta função ($\Delta\rho$) [124] do sistema molecular.

A análise QTAIM é de grande interesse, pois além de simples ele tem como critério a análise de átomos e ligações, por isso quando se trata de interações não covalentes (como no nosso caso do presente estudo) este método tem como fase inicial descrever com exatidão os tipos de interações para em seguida iniciar o processo de decomposição para o balanceamento das forças. Esse tratamento se deve à circunstância em que pontos críticos de densidade ($\nabla\rho = 0$) surgem quando átomos estão se correlacionando. Para salientar a importância desse método, ele tem sido utilizado em várias aplicações, tais como análises de raios-X, físico-química orgânica e inorgânica, química de organometálicos e desenvolvimento de novos fármacos[125].

O método NCI (do inglês Non-Covalent Interaction), proposto por Johnson e colaboradores[126], permite a realização de uma análise para estudar interações intermoleculares e intramoleculares não covalentes. Esse método tem por base em sua análise três componentes na distribuição da densidade eletrônica:

- A densidade do próprio sistema em estudo (ρ)
- O Gradiente minimizado de densidade ($s = |\nabla\rho|/[2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}]$)
- O laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho$)

Para este último, o laplaciano é dividido em três autovalores $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$), sendo que a informação de grande importância está em λ_2 , pois irá nos dizer quando a interação é atrativa ($\lambda_2 < 0$) e quando a interação for repulsiva ($\lambda_2 > 0$). Assim, reunindo as informações das três componentes na investigação da densidade eletrônica, é possível relatar três tipos de interações não covalentes: atrativas que podem ser por exemplo ligações de hidrogênio, repulsivas que são dadas pelas chamadas interações estéricas e interações do tipo dispersão fracamente ligadas [126, 127]. O caráter não covalente de alguns sistemas foi confirmado pela análise NCI [128] que é baseada em um gráfico 2D do RDG (do inglês Reduced Density Gradient) e definido como:

$$S(\rho) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}, \quad (2.32)$$

onde $\rho(r)$ representa a densidade do elétron, e $|\nabla\rho(r)|$ é o vetor gradiente de densidade do elétron. O sinal de densidade de elétrons é definido como sinal $(\lambda_2)\rho$ onde λ_2 é o segundo maior autovalor da matriz Hessiana de densidade de elétrons nessas regiões [128, 129].

Capítulo 3

Resultados e discussões

Esta seção apresenta os resultados obtidos para os complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$. Todas as propriedades eletrônicas dos complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ foram determinadas nas suas conformações de mínimo absoluto, enquanto que para os enantiômeros $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ considerou-se quatro conformações denominadas de barreira-cis, poço-cis, barreira-trans e poço-trans.

3.0.1 Complexos formados pelo sulfeto de hidrogênio e gases nobres - $\text{H}_2\text{S-Ng}$

As configurações de mínimo absoluto foram determinadas analisando vários cortes diferentes na superfície de energia potencial $\text{H}_2\text{S-Ng}$ (SEP). Essa estratégia permitiu localizar as configurações nucleares mais estáveis e identificar o mínimo absoluto. Inicialmente para obter tais configurações, a molécula H_2S foi fixada em sua configuração de equilíbrio experimental (ângulo HSH de $92,2^\circ$ [130] e as distâncias da ligação HS iguais a $1,33\text{\AA}$ [130]). Em seguida, foi definida uma distância entre os átomos de enxofre e Ng (distância S-Ng) e dois ângulos (Φ e θ), onde Φ é o ângulo entre o eixo Ng-S e o Eixo de simetria C_{2v} da molécula H_2S , e θ é o ângulo diedro formado pelo plano contendo o eixo C_{2v} e o átomo Ng com o plano da molécula H_2S , como mostrados na Figura 1.

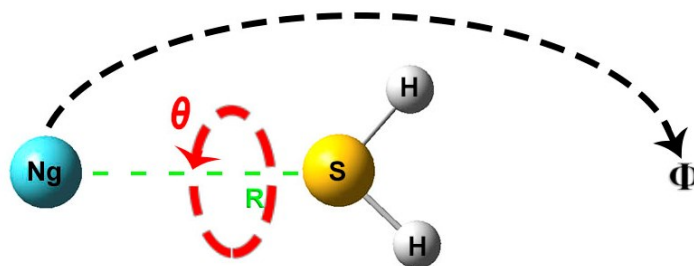


Figura 1 – Modelo utilizado para calcular os ângulos de menor energia para os sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$, através da variação de Φ (ângulo entre o eixo S-Ng e o eixo de simetria C_{2v} do H_2S) e θ , considerando a distância S-Ng θ fixada na posição de equilíbrio experimental (ver texto para mais detalhes).

Para encontrar a geometria de mínimo absoluto, três seções diferentes da SEP do $\text{H}_2\text{S-Ng}$ foram investigadas: $\theta = 90^\circ$ (configuração perpendicular), $\theta = 45^\circ$ (configuração bissecante) e $\theta = 0^\circ$ (configuração coplanar). Para cada valor fixo de θ , a SEP foi investigada variando o ângulo Φ de 0 a 180° com um passo de $0,1^\circ$. Durante esta varredura, a distância S-Ng (R_e) foi fixada de acordo com as determinações experimentais para os complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ encontradas na Tabela 1 [131, 132] e às previsões por fórmulas de correlação empíricas (conforme descrito na Ref.[133]) para o caso do composto $\text{H}_2\text{S-Rn}$ ($R_e=4,320\text{\AA}$). Os cálculos ab initio realizados (CCSD(t)/aug-cc-pVTZ) sugerem que as configurações de mínimo absoluto ocorrem para $\theta = 0^\circ$ (estrutura coplanar) e esta característica concorda com os resultados experimentais de Viswanathan e Dyke [134]. Além disso, adotando o mesmo conjunto de base, as barreiras de energia foram determinadas em função de Φ em $R=R_e$.

| Sistema | ε (meV) | R_e (\AA) | Φ ($^\circ$) |
|-------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| $\text{H}_2\text{S-He}$ | 2,55 | 3,92 | 78° |
| $\text{H}_2\text{S-Ne}$ | 5,40 | 3,91 | 49° |
| $\text{H}_2\text{S-Ar}$ | 15,05 | 3,91 | 70° |
| $\text{H}_2\text{S-Kr}$ | 18,80 | 4,05 | 57° |
| $\text{H}_2\text{S-Xe}$ | 24,14 | 4,29 | 40° |
| $\text{H}_2\text{S-Rn}$ | 31,00 | 4.32 | 45° |

Tabela 1 – Energias de dissociação (ε), distâncias de equilíbrio (R_e) e ângulos de menor energia Φ ($^\circ$) para cada sistema molecular envolvendo o sulfeto de hidrogênio os gases nobres.

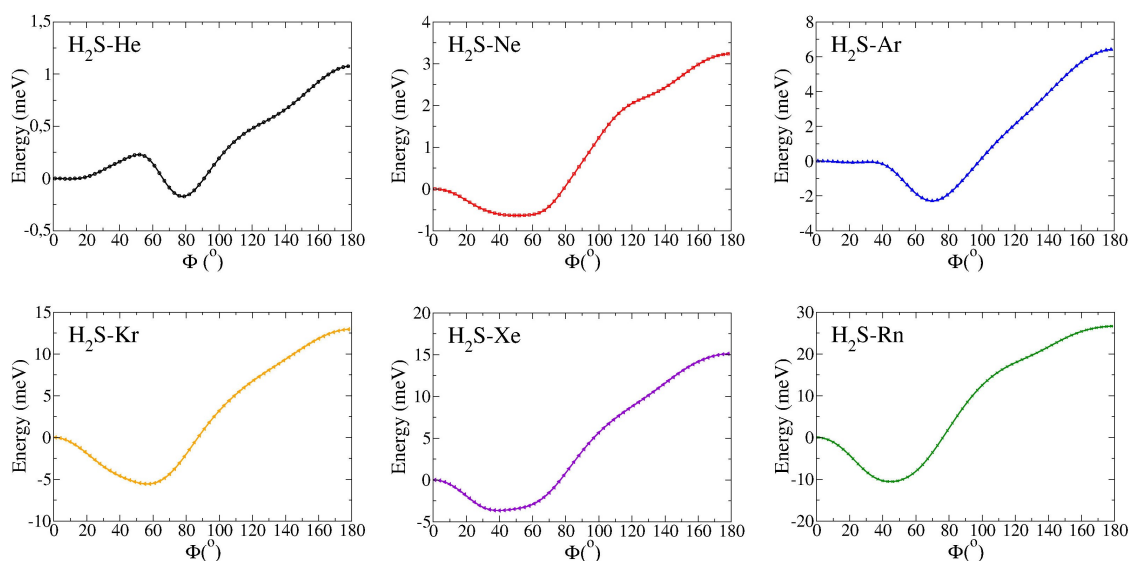


Figura 2 – Energia de interação dos complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ em função do ângulo Φ (ângulo entre o eixo S-Ng e o eixo de simetria C_{2v} do H_2S) para configuração coplanar ($\theta = 0$), considerando a distância S-Ng θ fixada na posição de equilíbrio experimental (ver texto para mais detalhes)

Os valores dos ângulos Φ e respectivas energias eletrônicas ab initio para as conformações de mínimo absoluto (veja Figura 2) para cada complexo $\text{H}_2\text{S-Ng}$ são mostrados na Tabela 1. Os cálculos do presente trabalho concordam também com os resultados teóricos relatados na Ref.[31] para o complexo $\text{H}_2\text{S-Kr}$, onde a variação de energia estimada, que define as barreiras de energia para rotação molecular impedida dentro do complexo, equivale a cerca de 40-50 por cento do valor absoluto do potencial de interação médio. Este resultado confirma que a adoção de um modelo de potencial isotrópico efetivo pode ser adequada para avaliar propriedades espectroscópicas e cinéticas de sistemas interagentes na faixa de energia térmica, definida por uma temperatura T comparável-maior que $T = 200\text{-}300\text{K}$. Especificamente, sob essas condições, o termo kT (k é a constante de Boltzmann) é comparável - maior que 20 meV, e este valor sugere que a maioria das propriedades de interesse são controladas por estados rotovibracionais médio-alto dos complexos que são afetados por uma média estatística ao longo de suas configurações relativamente acessíveis. Uma tendência que pode ser observada nessa figura é que os valores de R_e e energias correspondentes aumentam à medida que a massa atômica do gás nobre também aumenta, exceto para as distâncias de equilíbrio dos complexos $\text{H}_2\text{S-He}$ e $\text{H}_2\text{S-Ne}$, onde o complexo Ne tem um valor menor de R_e . Isso pode ser entendido da seguinte forma: a distância de equilíbrio de um complexo de van der Waals se deve ao equilíbrio entre os termos de troca e de atração, sendo este último frequentemente dominado por efeitos de

dispersão e polarizabilidade. Como a molécula H_2S é maior e mais polarizável do que os átomos He e Ne, os efeitos de troca (repulsão) são quase iguais para ambos os complexos. No entanto, a polarizabilidade para do átomo de Ne é quase duas vezes o valor correspondente ao do átomo de He, então as forças de atração para H_2S -Ne devem ser maiores e isso resulta em uma diminuição na distância de equilíbrio[133].

A diferença de densidade de elétrons e deslocamentos de carga para as configurações de mínimo absoluto para todos os complexos são apresentados na Figura 3. Através desta figura é possível notar que, para todos os complexos, a densidade eletrônica dos gases nobres é fracamente polarizada na presença da molécula H_2S .

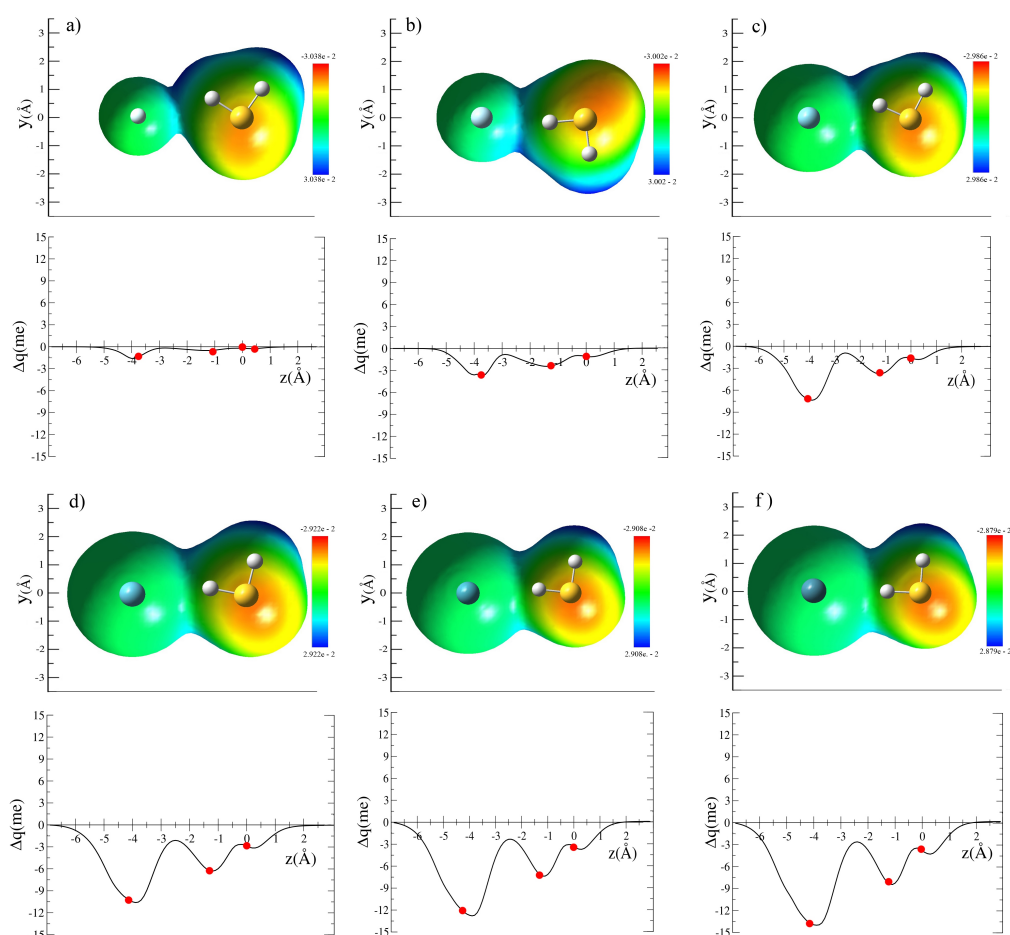


Figura 3 – Representação da mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de mínimo absoluto para os complexos a) H_2S -He, b) H_2S -Ne, c) H_2S -Ar, d) H_2S -Kr, e) H_2S -Xe and f) H_2S -Rn. Os círculos nas curvas H_2S -Ng Δq representam as projeções das posições nucleares no eixo internuclear S-Ng. A origem do eixo está na posição do átomo de enxofre S.

As curvas de deslocamento de carga ($\Delta q(z)$) mostram que a função $\Delta q(z)$ é sempre negativa, indicando assim que há um deslocamento líquido de carga dos átomos de gás nobre em direção à molécula H_2S . As curvas de deslocamento de carga têm forma semelhante, mas indicam que o deslocamento de carga aumenta consideravelmente do átomo de He até Rn. Portanto, espera-se que o deslocamento de carga desempenhe um papel desprezível para os casos envolvendo átomos de gases nobres mais leves e, embora pequeno, torna-se apreciável apenas para os complexos mais pesados. Essa observação indica que os gases nobres atuam como um fraco doador de elétrons.

O caráter não covalente do sistemas H_2S-Ng confirmado pela análise NCI [128] e expressa através dos gráfico em 2D com cores diferentes para representar o valor do sinal da função $(\lambda_2)\rho$ como visto na equação 2.32. Foi adotada a cor verde para $\rho \approx 0$ e $\lambda_2 \approx 0$ (interação de van der Walls), vermelha para $\rho > 0$ e $\lambda_2 > 0$ (forte repulsão) e azul para $\rho > 0$ e $\lambda_2 < 0$ atração forte. O gráfico RDG em função de $(\lambda_2)\rho$ são apresentados na Figura 4 para todos os complexos H_2S-Ng .

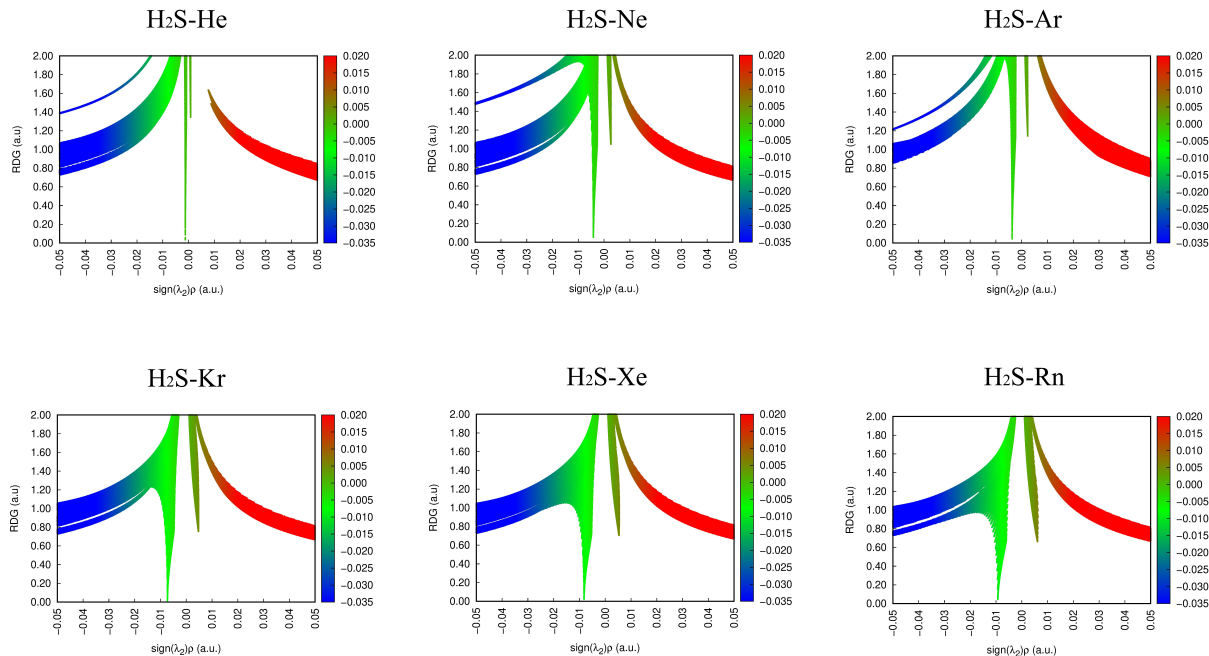


Figura 4 – Gráficos do gradiente de densidade reduzida (RDG) versus a densidade do elétron multiplicada pelo sinal do segundo autovalor Hessiano para os complexos H_2S-Ng .

A partir desta figura, pode-se observar para todos os complexos um pico verde na

região de baixa densidade, indicando que as interações entre Ng e H₂S são do tipo van der Waals. A propósito, cada ponto no gráfico RDG versus sinal (λ) corresponde a um ponto da malha no espaço 3D. Os gráficos 3D da mesma superfície de $S(\rho)$ fixada em 0,5 a.u mostra um volume verde em forma de disco entre Ng e H₂S como mostrado na Figura 5. Esta característica confirma mais uma vez o caráter não covalente da interação que governa os complexos H₂S-Ng.

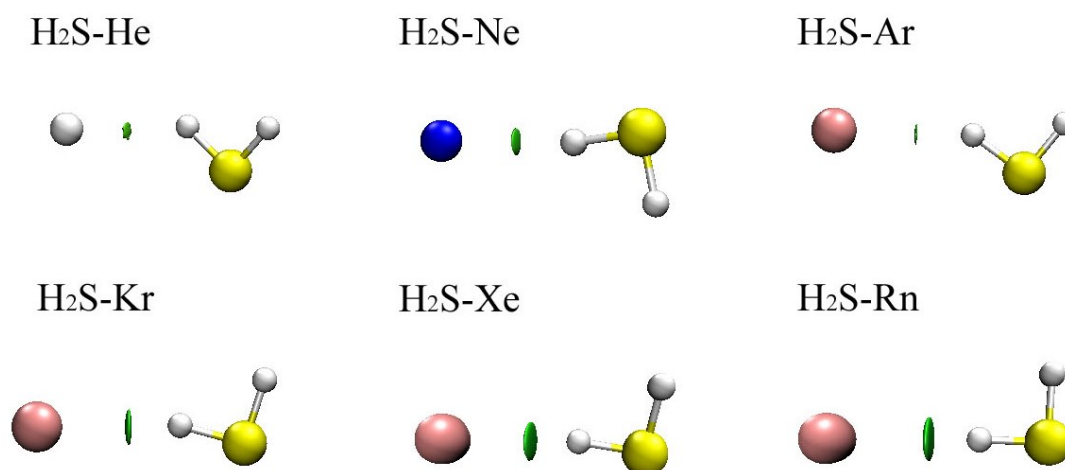


Figura 5 – Interações não covalentes de mesma superfície (NCI) representadas como discos verdes de mesmo valor para 0,5 u.a. para os complexos H₂S-Ng.

Os parâmetros derivados do AIM também podem indicar o tipo de interação envolvidas nos compostos formado pelo sulfeto de hidrogênio H₂S e os gases nobres Ng. Por exemplo, um valor negativo do laplaciano de densidade de elétrons no ponto crítico de ligação (PCL) indica uma interação do tipo covalente, onde o valor positivo diz respeito a uma interação do tipo camada fechada. Os resultados apresentados pela análise AIM na Tabela 2 mostra que o valor de $\rho(r)$ é baixo (menos de 0,01 e / a_0^3), que $\nabla^2\rho(r)$ é positivo e o PCL cai na região $H^+(r)$ (todos $H(r)$ são positivos como mostrado na Figura 6). Todos esses resultados confirmam-se mais uma vez o caráter não covalente dos complexos H₂S-Ng.

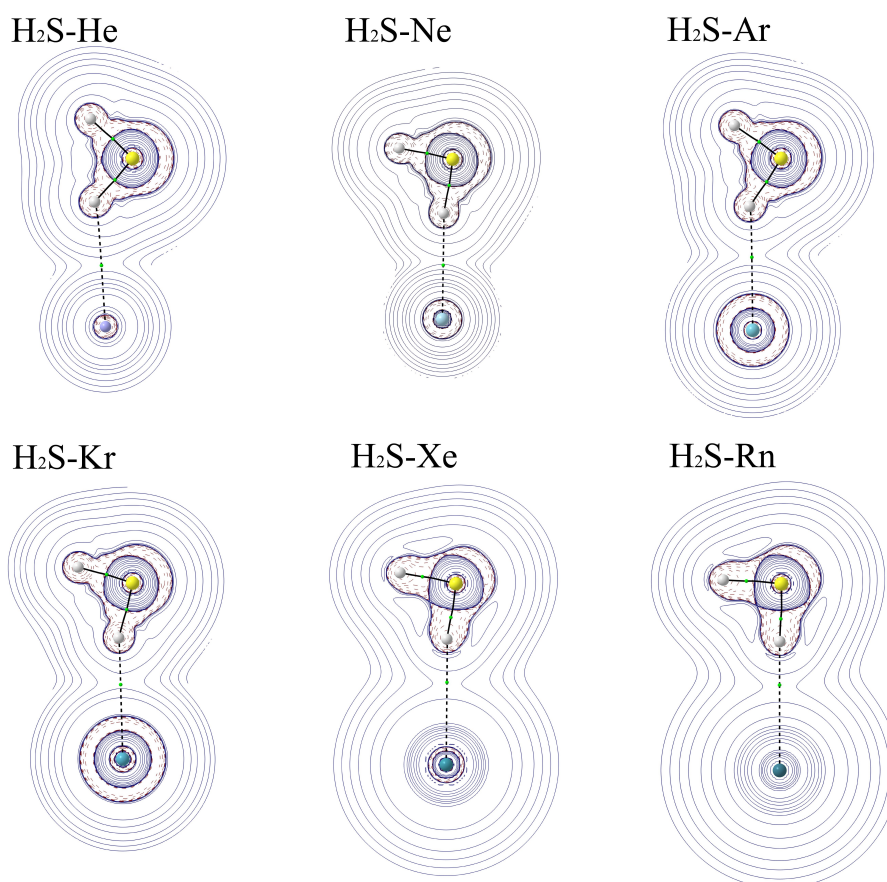


Figura 6 – Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$ e mapas de contorno no plano molecular Ng-H₁-S dos complexos H₂S-Ng determinados no nível de cálculo CCSD(t)/aug-cc-pVTZ. Os pontos críticos de ligação (PCL) são representados pelos pontos verdes.

Pode-se observar também que a polarização é pequena, de acordo com os resultados do deslocamento de carga. Por outro lado, a forma local do teorema virial,

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r), \quad (3.1)$$

onde $G(r)$ e $V(r)$ representam as energias cinética e potencial, respectivamente, também pode sugerir a natureza da interação. Em particular, se a razão $-G(r)/V(r)$ for maior que 1, então a ligação é não covalente, como esperado para todos os complexos conforme mostrado na Tabela 2.

A tabela 3 fornece as energias de interação dos sistemas H₂S-Ng determinadas pelo nível de cálculo SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ, e mostra que as energias de interação desses complexos são ordenadas da seguinte forma: H₂S-Xe > H₂S-Rn > H₂S-Kr > H₂S-Ar > H₂S-Ne > H₂S-He. Além das pequenas diferenças entre as energias de interação

Tabela 2 – Dados dos pontos críticos de ligação (PCL) para a densidade de carga $\rho(r)$ (in $\times 10^{-3} e/a_0^3$), o Laplaciano da densidade de carga $\nabla^2\rho(r)$ (in $\times 10^{-2} e/a_0^5$), a densidade de energia eletrônica $H(r)$ (in $\times 10^{-3}$ hartree a_0^{-3}), a energia cinética $G(r)$ (in $\times 10^{-7} a_0^{-3}$), a energia potencial $V(r)$ (in $\times 10^{-3} a_0^{-3}$) e da distância do PCL a partir do Ng, $R(r)$ (em u.a).

| Complexos | Descrição | $R(r)$ | $\rho(r)$ | $\nabla^2\rho(r)$ | $H(r)$ | $G(r)$ | $V(r)$ | $-G(r)/V(r)$ |
|---------------------|-----------|--------|-----------|-------------------|--------|--------|--------|--------------|
| H ₂ S-He | (+3, -1) | 2.61 | 1.0 | 0.58 | 0.4 | 1.0 | -0.6 | 1.667 |
| H ₂ S-Ne | (+3, -1) | 2.49 | 2.1 | 2.18 | 1.8 | 3.6 | -1.8 | 2.00 |
| H ₂ S-Ar | (+3, -1) | 3.16 | 3.7 | 2.40 | 1.8 | 4.2 | -2.4 | 1.75 |
| H ₂ S-Kr | (+3, -1) | 3.30 | 5.6 | 3.40 | 2.4 | 6.1 | -3.7 | 1.648 |
| H ₂ S-Xe | (+3, -1) | 3.68 | 8.2 | 2.32 | 0.7 | 5.1 | -4.3 | 1.186 |
| H ₂ S-Rn | (+3, -1) | 3.72 | 9.3 | 2.43 | 0.6 | 5.5 | -2.4 | 2.291 |

de H₂S-Xe e H₂S-Rn (apenas 0,04 kJ/mol), é relevante notar que o SAPT2+(CCD)- δ MP2 é essencialmente um cálculo supermolecular de MP2 suplementado com uma correção de dispersão de amplitudes CCD com um erro médio em torno de 2kJ/mol quando o ajuste da densidade é usado conforme implementado em código PSI4. Este erro pode explicar a ordem das energias de interação de H₂S-Xe e H₂S-Rn como também os desvios das energias de interação SAPT2 quando comparadas com os valores experimentais das energias de dissociação D_e , que são 24,14meV (2,31kJ/mol) e 31,00meV (2,99kJ/mol) para H₂S-Xe e H₂S-Rn, respectivamente.

Tabela 3 – Energias de interação (expressas em KJ/mol) calculadas através do método SAPT2+(CCD)- δ MP2 e com as funções de base aug-cc-pVTZ para os complexos H₂S-Ng. E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. Os valores das energias SAPT em meV são mostradas entre parênteses.

| Termos de Energia | H ₂ S-He | H ₂ S-Ne | H ₂ S-Ar | H ₂ S-Kr | H ₂ S-Xe | H ₂ S-Rn |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| E_{elect} | -0.05 | -0.63 | -1.07 | -2.02 | -2.58 | -3.43 |
| E_{exch} | 0.31 | 2.07 | 4.01 | 7.50 | 10.23 | 13.37 |
| E_{ind} | -0.04 | -0.23 | -0.62 | -1.44 | -2.33 | -3.17 |
| E_{disp} | -0.51 | -1.65 | -3.73 | -5.48 | -7.08 | -8.49 |
| % E_{elect} | 9 | 25 | 20 | 23 | 22 | 23 |
| % E_{ind} | 6 | 9 | 11 | 16 | 19 | 21 |
| % E_{disp} | 85 | 66 | 69 | 61 | 59 | 56 |
| Energias SAPT2 | -0.30 (-3.11) | -0.43 (-4.46) | -1.41 (-14.61) | -1.45 (-15.03) | -1.76 (-18.24) | -1.72 (-17.82) |
| Transf. de carga | -0.004 | -0.060 | -0.149 | -0.375 | -0.388 | -0.506 |

Nota-se também dessa tabela que as contribuições da troca repulsiva e a dispersão atrativa são as principais contribuições para a energia de interação dos sistemas H₂S-Ng. Além disso, as contribuições atrativas eletrostática e de indução, embora menores, também são importantes pois elas têm um efeito estabilizador para todos os complexos em estudo. Essas contribuições variam consideravelmente ao passar de um complexo para outro, e tem como tendência um aumento gradativo à medida que se move de He para

Rn. É possível verificar também que a soma da contribuição eletrostática (que pode se apresentar nas interações dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo) e as contribuições de troca são sempre positivas e aumentam monotonicamente do átomo de He até o átomo Rn. Quando a contribuição da dispersão é adicionada a esta soma, o valor torna-se negativo para todos os complexos. Assim, as contribuições eletrostática e de dispersão são mais importantes que a contribuição de indução, como esperado para um complexo de van der Waals. Os termos eletrostáticos, de indução e dispersão têm um efeito estabilizador para todos os complexos neste estudo.

Considerando os resultados SAPT, o termo de dispersão é responsável por cerca de 85% da atração geral para o complexo H₂S-He, e esta porcentagem tende a diminuir à medida que se move para o gás nobre mais pesado: 66% para H₂S-Ne, 69% para H₂S-Ar, 61% para H₂S-Kr, 59% para H₂S-Xe e 56% para H₂S-Rn. Os complexos têm uma contribuição eletrostática que responde a 20 ~ 25% da atração geral, com exceção de H₂S-He cuja distribuição eletrostática é responsável por apenas 9%. O termo de indução, por sua vez, é mais importante para átomos mais pesados, e sua contribuição aumenta de 6% para H₂S-He até 19% para H₂S-Xe e 21% para H₂S-Rn. Finalmente, a energia de transferência de carga (obtida através de SAPT2 + (CCD)/aug-cc-pVTZ) tem um valor quase zero para o complexo H₂S-He e também aumenta monotonicamente conforme se move para átomos mais pesados, até -0,388kJ/mol para H₂S-Xe e -0,506kJ/mol para H₂S-Rn, de acordo com os resultados de transferência de carga.

3.0.2 Complexos formados pelo metanol e gases nobres - $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$

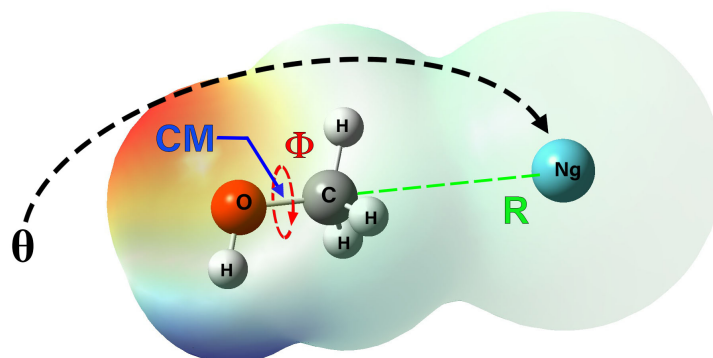


Figura 7 – Representação esquemática geométrica usada para analisar vários cortes diferentes na superfície de energia potencial dos complexos $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$. R representa a distância entre o átomo Ng e o centro de massa da molécula CH_3OH , θ é o ângulo entre o eixo O-C e o átomo Ng e ϕ é o ângulo de torção da molécula CH_3OH em torno do eixo O-C. A origem do sistema de coordenadas é colocada no centro de massa (CM) do metanol CH_3OH (veja o texto para discussão).

Para localizar as configurações nucleares mais estáveis e identificar o mínimo absoluto dos complexos metanol-Ng, foi adotado um esquema que analisa diversos cortes diferentes na SEP dos sistemas $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$, variando os parâmetros R, θ e ϕ (veja a Figura 7). Durante esses cortes, a geometria da molécula de metanol foi mantida em sua configuração de equilíbrio experimental. R representa a distância entre o átomo de Ng e o centro de massa da molécula de CH_3OH (localizada no eixo que conecta os átomos O e C), θ (que varia entre 0 e 180°) é o ângulo entre o eixo que passa pelos átomos O e C (eixo O-C) e Ng, ϕ (que varia entre 0 e 360°) é o ângulo de torção de CH_3OH em torno do eixo O-C. O procedimento de busca da energia mínima dos complexos $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ foi realizado fixando R (em valores diferentes) e variando os valores de θ e ϕ com um passo de 1° . Os cálculos de geometria e energia foram realizados utilizando as metodologias e código computacional descritos na seção de metodologias. Com este procedimento foram encontrados os seguintes valores de θ e ϕ : 175° e -70° para $\text{CH}_3\text{OH-He}$, 175° e -70° para $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$, 55° e -180° para $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, 175° e -60° para $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$, 175° e -65° para $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$ e 95° e -175° para $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$, respectivamente. Cálculos ab initio encontrados para o sistema

CH₃OH-Kr[62] sugeriram que mais mínimos de estabilidade comparável estão presentes na SEP completa, dando mais suporte para a ideia de planicidade da superfície. Portanto, as diferentes estruturas, enfatizadas pelos cálculos ab initio na verdade correspondem a configurações selecionadas entre aquelas associadas a vários mínimos de energia comparáveis na SEP multidimensional, determinado por um equilíbrio diferente dos componentes de interação envolvidos. Os valores calculados de R_e e D_e relacionados à configuração mais estável de todos os complexos são mostrados na Tabela 4 para uma comparação com os resultados experimentais e ECF (do inglês Empirical Correlation Formulas)[135].

Tabela 4 – Energia de dissociação (D_e) e distância de equilíbrio (R_e) entre o gás nobre Ng e o centro de massa do metanol determinadas experimentalmente, pelas ECF3 e ECF (Empirical Correlation Formulas com 3 e 1 centros, respectivamente) e pelo nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ para os complexos CH₃OH-Ng (veja texto para discussão).

| Complexos | Exp.[61, 136] | | ECF3[61] | | ECF | | CCSD(T) | |
|-----------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| | $R_e(\text{Å})$ | $D_e(\text{meV})$ | $R_e(\text{Å})$ | $D_e(\text{meV})$ | $R_e(\text{Å})$ | $D_e(\text{meV})$ | $R_e(\text{Å})$ | $D_e(\text{meV})$ |
| CH ₃ OH-He | - | - | 3.77 | 3.37 | 3.79 | 3.12 | 3.79 | 4.52 |
| CH ₃ OH-Ne | 3.84 | 6.70 | 3.82 | 6.81 | 3.81 | 6.65 | 3.95 | 8.22 |
| CH ₃ OH-Ar | 4.04 | 15.30 | 4.08 | 14.63 | 3.99 | 16.20 | 4.06 | 18.44 |
| CH ₃ OH-Kr | 4.22 | 17.10 | 4.20 | 18.05 | 4.09 | 20.67 | 4.30 | 19.66 |
| CH ₃ OH-Xe | 4.41 | 20.00 | 4.37 | 20.90 | 4.23 | 24.92 | 4.52 | 23.34 |
| CH ₃ OH-Rn | - | - | - | - | 4.32 | 29.47 | 3.87 | 36.66 |

A Figura 8 mostra a diferença de densidade de elétrons e o deslocamento de carga para a conformação de mínimo absoluto para a interação entre a molécula de metanol e os átomos de gases nobres. As maiores e menores diferenças de densidade de elétrons estão representadas pelas cores vermelha e azul, respectivamente, e a densidade eletrônica dos gases nobres de todos os complexos é fracamente polarizada na presença da molécula de metanol. Para os complexos CH₃OH-He, CH₃OH-Ne e CH₃OH-Ar, as curvas de deslocamento de carga (Δq) são sempre negativas, indicando que há um deslocamento líquido (embora muito pequeno) de carga do Ng (He, Ne e Ar) para a molécula de metanol. A forma das curvas de Δq para os sistemas CH₃OH-Kr, CH₃OH-Xe e CH₃OH-Rn são ligeiramente diferentes das obtidas para os três primeiros complexos, ou seja, durante o processo o deslocamento de carga assume além de negativos, também valores positivos (deslocamento de carga da molécula de metanol para os gases nobres). Apesar dessa oscilação, o deslocamento é finalmente completado passando do átomo de gás nobre à molécula de metanol.

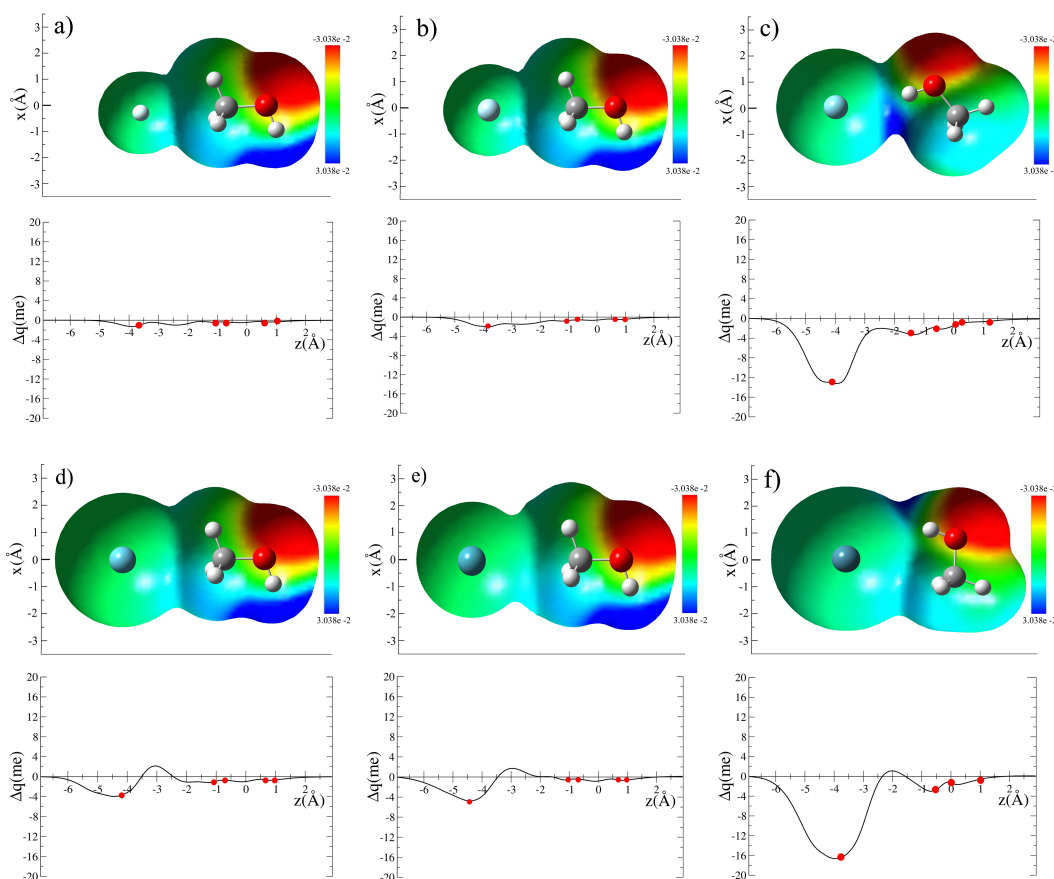


Figura 8 – Representação da mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para as configurações de mínimos absolutos para os complexos a) $\text{CH}_3\text{OH-He}$, b) $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$ c) $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, d) $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$, e) $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$ f) $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas de Δq representam as posições nucleares no eixo internuclear C-O-Ng (eixo-z). A origem do eixo está na posição do centro de massa da molécula CH_3OH .

Os valores de Δq transmitidos da posição do átomo de gás nobre em direção à estrutura da molécula de metanol foram 1.32, 2.00, 13.24, 3.95, 4.80 e 16.63 milielétrons para $\text{CH}_3\text{OH-He}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ne}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$, $\text{CH}_3\text{OH-Kr}$, $\text{CH}_3\text{OH-Xe}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$, respectivamente. Esses valores indicam que os átomos de gases nobres, para todos os sistemas, são fracamente polarizados. Os efeitos de polarização são mais apreciáveis nos complexos envolvendo os átomos de Ar e Rn. Este comportamento pode ser atribuído à posição do átomo de gás nobre pelo lado de OH do CH_3OH , onde os efeitos de polarização/indução devido à distribuição anisotrópica de carga molecular são mais enfatizadas. Para os demais complexos, exibindo uma geometria diferente, a blindagem do grupo CH_3 torna-se mais eficaz. No entanto, para uma avaliação adequada dos efeitos de estabilização do deslocamento de carga[137, 138], é conveniente considerar a carga transferida de Ng para CH_3OH

no limite de mesma densidade entre suas partes separadas. Para tais sistemas, isso ocorre a uma distância de cerca de 2 Å do centro de massa de CH₃OH. Os resultados plotados na Figura 8 sugerem que a transferência de carga desempenha um papel menor, uma vez que, em alguns sistemas, Δq muda de sinal na proximidade da distância de referência z do limite de mesma densidade e no caso mais favorável do Ar ele assume valores de cerca de 2 milielétrons.

Uma combinação de fatores pode justificar os valores de deslocamento de carga obtidos para metanol-Ng[139]. Primeiro, os átomos de hidrogênio da molécula de metanol não distribuem a carga elétrica adquirida pelo gás nobre mais pesado por todo o composto (ao contrário do que acontece com os átomos de hidrogênio na molécula de água[137, 140]). Em segundo lugar, apenas uma ligação O-H atua no metanol e, portanto, o cone angular onde o deslocamento de carga poderia ser eficaz é significativamente reduzido. Terceiro, na molécula de metanol também é decisiva a presença do grupo doador de elétrons CH₃, que atenua a capacidade de aquisição de carga eletrônica da ligação O-H. Finalmente, o tamanho de CH₃ dificulta a abordagem do átomo de gás nobre para distâncias intermoleculares suficientemente curtas, onde a integral de sobreposição entre os orbitais mais externos de O-H e Ng pode se tornar efetiva para promover o deslocamento de carga apreciável.

A tabela 5 mostra as componentes da energia de interação do composto metanol-Ng calculadas pelo método SAPT2+(CCD) - δ MP2 e o conjunto de bases aug-cc-pVTZ. Pode-se ver nesta tabela que o termo de troca repulsivo (E_{exch}) e os termos de dispersão atrativa (E_{disp}) são os que mais contribuem para a energia de interação. Embora menores, as contribuições eletrostáticas atrativas (E_{elect}) e de indução (E_{ind}) também são importantes porque contribuem para a estabilização de complexos. A contribuição de E_{elect} é maior do que E_{ind} para todos os compostos, exceto para o sistema metanol-Ar. A soma de E_{elect} (interações dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo) e E_{exch} é sempre positiva e aumenta dos átomos de He até Rn. No entanto, essa soma torna-se negativa para todos os sistemas quando a contribuição de dispersão é adicionada.

Este fato indica que E_{elect} e E_{disp} são mais importantes do que E_{ind} (que depende de efeitos dipolares induzidos por dipolos permanentes), como acontece para um complexo do tipo van der Waals. Além disso, os cálculos SAPT2 sugerem que as contribuições E_{elect} , E_{ind} e E_{disp} têm um efeito estabilizador para todos os compostos de metanol-Ng. Observe

Tabela 5 – Energias de interação (expressas em KJ/mol) calculadas através do método SAPT2+(CCD)- δ MP2 e com as funções de base aug-cc-pVTZ para os complexos CH₃OH-Ng. E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente. Os valores das energias SAPT em meV são mostradas entre parênteses.

| Termo de energia | CH ₃ OH-He | CH ₃ OH-Ne | CH ₃ OH-Ar | CH ₃ OH-Kr | CH ₃ OH-Xe | CH ₃ OH-Rn |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| E_{elect} | -0.203 | -0.394 | -0.744 | -1.570 | -1.784 | -2.680 |
| E_{exch} | 0.999 | 1.493 | 3.427 | 5.367 | 5.794 | 9.133 |
| E_{ind} | -0.026 | -0.007 | -0.960 | -0.203 | -0.258 | -1.318 |
| E_{disp} | -1.213 | -1.877 | -3.569 | -5.597 | -6.159 | -8.991 |
| % E_{elect} | 14.1 | 17.3 | 14.1 | 21.3 | 21.8 | 20.6 |
| % E_{ind} | 1.8 | 0.3 | 18.2 | 2.8 | 3.1 | 10.2 |
| % E_{disp} | 84.1 | 82.4 | 67.7 | 75.9 | 75.1 | 69.2 |
| Energias SAPT2 | -0.443 (-4.591) | -0.785 (-8.136) | -1.846 (-19.132) | -2.003 (-20.759) | -2.407 (-24.946) | -3.856 (-39.96) |

que os valores de E_{ind} obtidos estão globalmente na mesma escala daqueles avaliados semi-empiricamente de acordo com a Eq.2.32 da Ref.[139]. A contribuição de E_{disp} para a atração total é próxima de 84% para metanol-He, 82% para metanol-Ne, 68% para metanol-Ar, 76% para metanol-Kr, 75% para metanol-Xe e 68% para metanol-Rn. A contribuição de E_{elect} é em torno de 20% para todos os complexos, exceto o complexo metanol-Ar, que está próximo de 14%. O termo de indução é mais importante para os complexos metanol-Ar (cerca de 18%) e metanol-Rn (aproximadamente 12%) e sua contribuição diminui significativamente para o metanol-Xe (cerca de 3%), metanol-Kr (cerca de 3%), metanol-He (quase 2%) e quase zero para o sistema metanol-Ne.

A característica não covalente dos complexos metanol-Ng também foi verificada por análise NCI, que é baseada em um gráfico 2D do gradiente de densidade reduzida (RGD) $S(\rho)$ dado pela equação 2.32 em que cores diferentes são empregadas para descrever o valor da função do sinal $(\lambda_2)\rho$, como já discutido acima. A figura 9 mostra o RDG em função do sinal $(\lambda_2)\rho$ para os sistemas metanol-Ng.

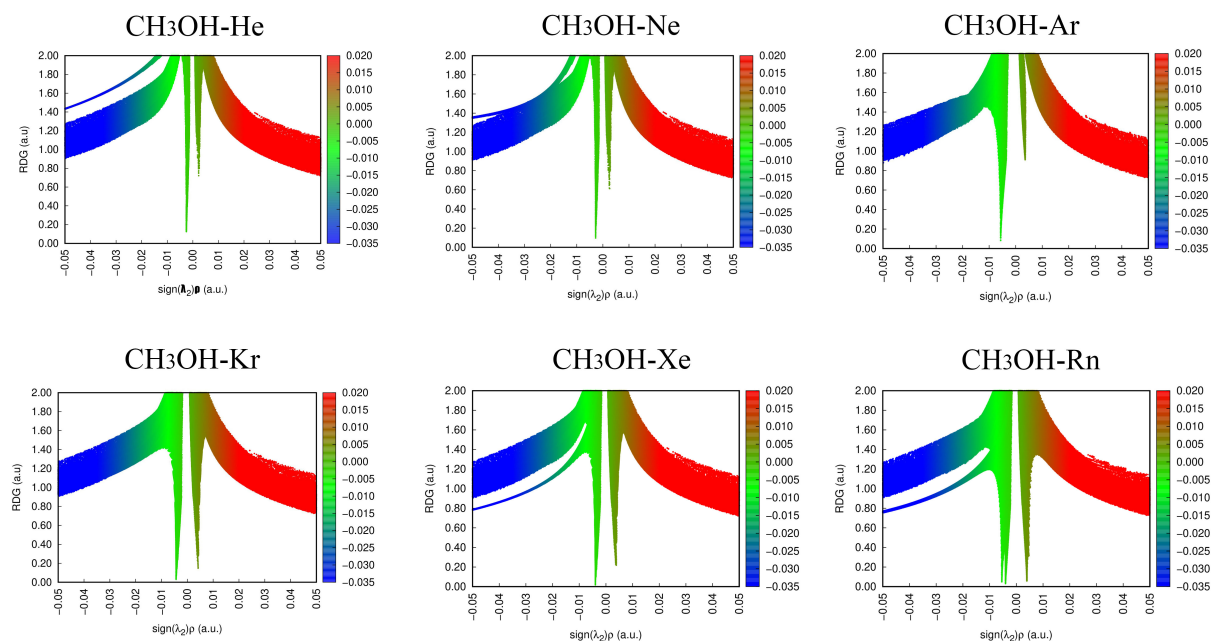


Figura 9 – Gráficos dos gradientes de densidade reduzida (RDG) em função da densidade de elétrons multiplicada pelo sinal do segundo autovalor de Hessian para os complexos metanol-Ng.

A partir dessa figura é possível observar que, para todos os compostos, existe um pico verde na região $\rho \approx 0$, sugerindo que as interações metanol-Ng são do tipo van der Waals. A figura 10 mostra os gráficos 3D da isosuperfície de $S(\rho)$ fixada em 0,5 a.u. para todos os complexos. Pode-se ver nesta figura um volume verde em forma de disco entre CH_3OH e Ng indicando novamente a interação do complexo $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ é de van der Waals.

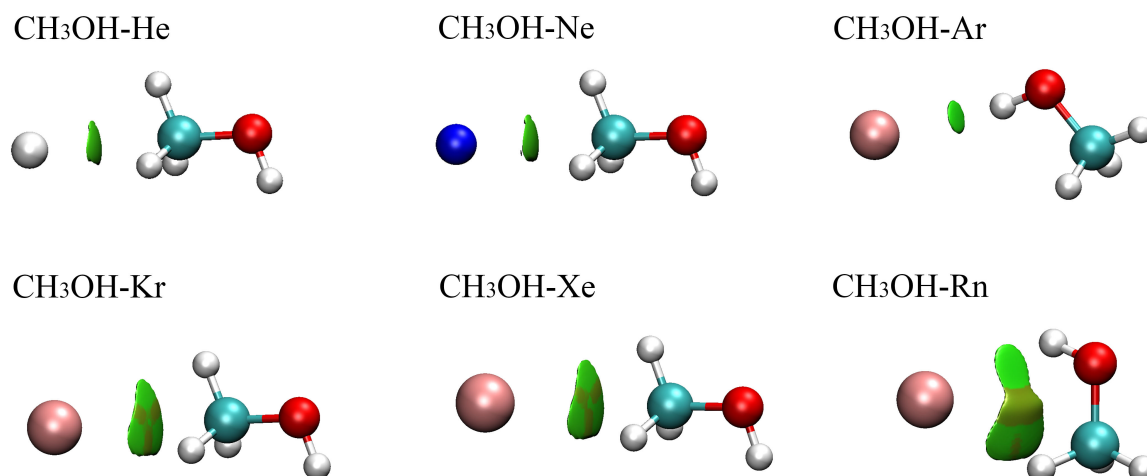


Figura 10 – Isosuperfícies de interação não covalente dos complexos Metanol-Ng representados por discos verdes de mesmo valor de 0,5 u.a.

Além disso, a partir de uma análise dos parâmetros derivados do AIM, verificou-se que o $\rho(r)$ é pequeno, a razão $-K/V$ (energia cinética)/ V (energia potencial) é maior que 1, o laplaciano da densidade do elétron ($\nabla^2\rho(r)$) é positivo, e o ponto crítico da ligação localiza dentro de uma região de densidade de energia eletrônica positiva como mostrado na Figura 11). Todas essas características sugerem um caráter não covalente para todos os complexos metanol-Ng, concordando com os resultados obtidos com o método SAPT.

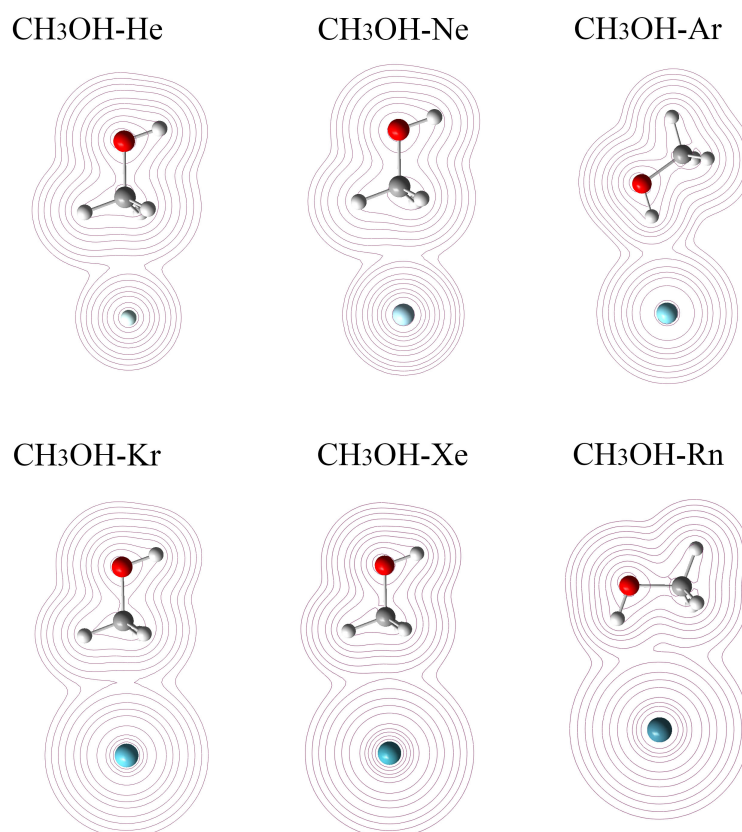


Figura 11 – Laplaciano da densidade de elétrons $\nabla^2\rho(r)$, e mapas de contorno dos complexos Metanol-Ng calculados no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Os orbitais de fronteira HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) e LUMO (mais baixo orbital molecular desocupado) são os principais orbitais que participam da reatividade química. Os compostos que possuem facilidade para transferir seus elétrons mais reativos são consistentes com valores baixos de GAP (HOMO-LUMO), enquanto moléculas menos reativas têm valores de gap mais altos. A tabela 6 apresenta os valores HOMO, LUMO, GAP e dureza ($\eta=(E_{LUMO}-E_{HOMO})/2$), os quais estão relacionados com a estabilidade do sistema molecular[141].

Tabela 6 – Valores do HOMO, LUMO, GAP e dureza (η) para os complexos metanol-Ng.

| CH ₃ OH-Ng | Ng=He | Ng=Ne | Ng=Ar | Ng=Kr | Ng=Xe | Ng=Rn |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| HOMO (eV) | -0.45449 | -0.45439 | -0.45322 | -0.45421 | -0.45352 | -0.43806 |
| LUMO (eV) | 0.02993 | 0.02977 | 0.03113 | 0.02954 | 0.02965 | 0.03223 |
| GAP (eV) | 0.48442 | 0.48416 | 0.48435 | 0.48375 | 0.48317 | 0.47029 |
| η (eV) | 0.24221 | 0.24208 | 0.24218 | 0.24188 | 0.24158 | 0.23514 |

Desta tabela, pode-se ver que o complexo $\text{CH}_3\text{OH-He}$ possui o maior GAP e η , enquanto o sistema $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$ possui o menor GAP e η . As figuras 12 e 13 abaixo, mostram o HOMO e LUMO, respectivamente, para todos os complexos metanol-Ng.

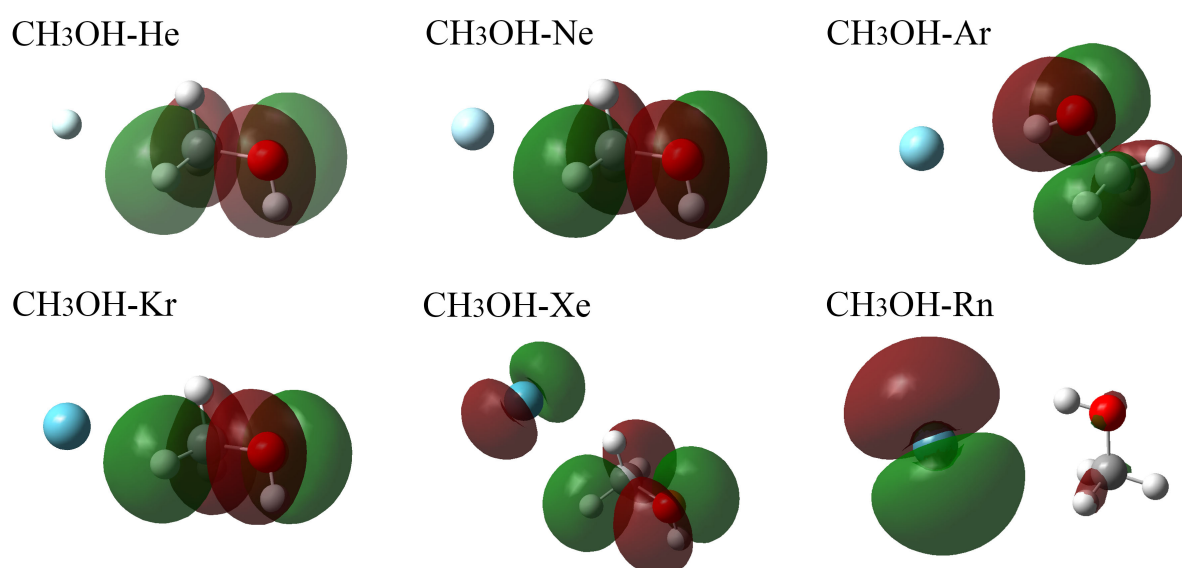


Figura 12 – Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO para os compostos metanol-Ng.

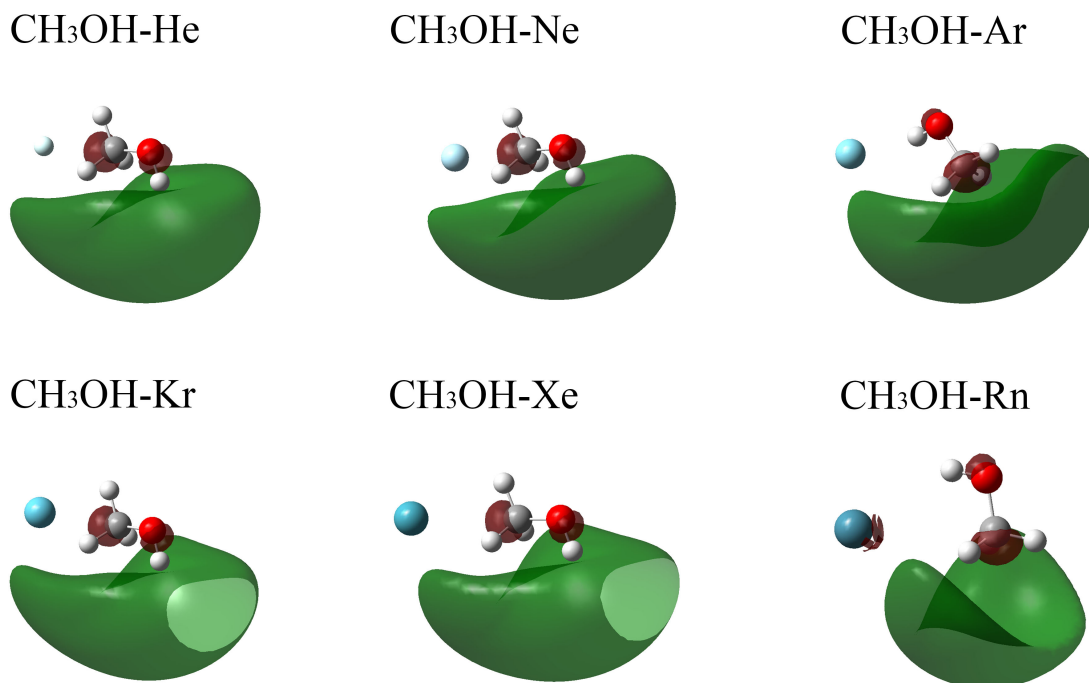


Figura 13 – Superfícies do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO para os compostos metanol-Ng.

A partir dessas figuras, verifica-se que há uma doação de cargas no sentido dos átomos de gases nobres para a molécula de metanol, mas também há uma pequena retrodoação de metanol para Ng. Para os complexos $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ (com $\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar e Kr}$), o orbital HOMO está localizado na molécula de metanol. Este fato sugere que a doação de carga já ocorreu do átomo de Ng para o metanol. No entanto, conforme o número atômico Ng aumenta (para $\text{Ng} = \text{Xe e Rn}$), a doação que acontece de volta (retrodoação) do Ng aumenta e uma parte do HOMO também é concentrada sobre o átomo Ng.

Por fim, foi realizado também a análise NBO para auxiliar na compreensão da origem do processo de transferência de carga intermolecular[142] entre o metanol e os átomos de gases nobres. As energias de perturbação de segunda ordem (E^2) para compostos de metanol-Ng estão resumidas na Tabela 15.

A partir desta tabela é possível observar que os sistemas metanol-Ng ($\text{Ng} = \text{He, Ne, Kr e Xe}$) possuem o mesmo tipo de interação, ou seja, uma doação eletrônica dos gases nobres dos pares de orbitais isolados (LP) para o orbital antiligante (BD^*) localizado sobre a ligação C-O do metanol. Já para os complexos $\text{CH}_3\text{OH-Ar}$ e $\text{CH}_3\text{OH-Rn}$, a doação

Tabela 7 – Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pvtz entre CH₃OH e os átomos Ng (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). H3, H4 e H5 representam os átomos de hidrogênio ligado ao átomo de carbono (C1), H6 indica o átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio (O6), e o número 7 é usado para designar os átomos de Ng (ver texto para discussão).

| Complexos | Doador | Aceitador | E ² (kcal/mol) |
|-----------------------|----------------|----------------|---------------------------|
| CH ₃ OH-He | BD (1) C1 - H5 | RY*(1)He7 | 0.09 |
| | LP (1)He7 | BD*(1) C1 - O2 | 0.15 |
| CH ₃ OH-Ne | BD (1) C1 - H3 | RY*(2) Ne7 | 0.05 |
| | BD (1) C1 - H5 | RY*(1) Ne7 | 0.08 |
| | LP (4)Ne7 | BD*(1) C1 - O2 | 0.19 |
| CH ₃ OH-Ar | BD (1) O2 - H6 | RY*(1)Ar 7 | 0.06 |
| | LP (4) Ar7 | BD*(1) O2 - H6 | 1.04 |
| CH ₃ OH-Kr | BD (1) C1 - H5 | RY*(1)Kr7 | 0.12 |
| | LP (4) Kr7 | BD*(1) C1 - O2 | 0.55 |
| CH ₃ OH-Xe | BD (1) C1 - H5 | RY*(1)Xe7 | 0.10 |
| | LP (4)Xe7 | BD*(1) C1 - O2 | 0.58 |
| CH ₃ OH-Rn | BD (1) C1 - H5 | RY*(2)Rn7 | 0.12 |
| | LP (4)Rn7 | BD*(1) C1 - H3 | 0.12 |
| | LP (4)Rn7 | BD*(1) O2 - H6 | 0.85 |

eletrônica ocorre do LP do Ng para o BD* localizado sobre a ligação O-H do metanol. Há também uma doação eletrônica do orbital de ligação (BD) localizada sobre a ligação C-H do metanol para átomos de Ng (Ng = He, Ne, Kr, Xe e Rn) e outro de BD colocado sobre a ligação O-H do metanol para o orbital de Rydberg de 1-centro (RY*) do átomo de Ar. No entanto, essas doações eletrônicas (retrodoações) são muito pequenas quando comparadas às doações eletrônicas de Ng para metanol. Além disso, os cálculos NBO sugerem que os complexos CH₃OH-Ar e CH₃OH-He têm o maior e o menor E², respectivamente. Esses resultados concordam com os resultados de deslocamento de carga da Figura 8.

3.0.3 Complexos formados pelo peróxido de hidrogênio e gases nobres - H₂O₂-Ng

Na literatura encontra-se disponível uma SEP acurada envolvendo o peróxido de hidrogênio H₂O₂ e os gases nobres Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr e Xe)[72]. A Figura 14(A) mostra os parâmetros geométricos que foram usados para construir tal SEP, onde R representa a distância do átomo Ng em relação ao centro da ligação O–O, α o ângulo polar

em relação ao eixo y , θ_1 e θ_2 representam as posições angulares relativas às duas ligações O-H da molécula de peróxido de hidrogênio. As energias eletrônicas ab initio foram calculadas, via nível MP2/aug-cc-pVTZ, para um conjunto de configurações geométricas determinadas variando R de 2 a 8 Å (com um passo de 0,1 Å), α de 0° a 90° (com um passo de 45°), e θ_1 e θ_2 de 0 a 360° (com um passo de 10°). Em seguida, as energias obtidas foram ajustadas considerando uma função analítica que contempla a dependência radial e angular da posição relativa do átomo de Ng. Para levar em consideração simetrias e barreiras, uma forma analítica de torção (uma função periódica do ângulo diédrico entre os planos O–O–H) também foi adicionada. Por último, a representação analítica ILJ (do inglês Improved Lennard Jones[143] foi incluída para descrever cada interação da ligação molecular átomo-ligação.

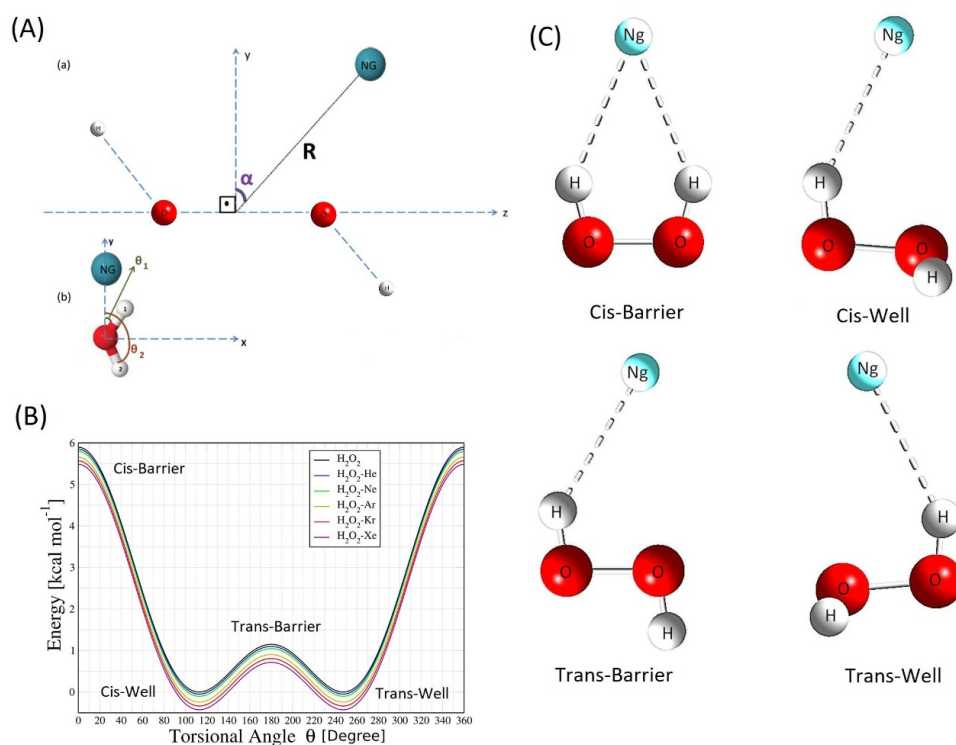


Figura 14 – (A) Parâmetros geométricos (R , α , θ_1 , e θ_2) usados para representar a SEP de cada complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ ($\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, e Xe}$). (B) perfil de energia em função do ângulo de torção $\theta = \theta_1 - \theta_2$ dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$. (C) Representação geométrica das estruturas da barreira-cis, poço-cis, barreira-trans e poço-trans.

O perfil de energia H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (energia em função de $\theta = \theta_1 - \theta_2$) e as configurações geométricas correspondentes são mostradas nas Figuras 14(B) e Figura 14(C), respectivamente. Da Figura 14(C) pode-se ver que os sistemas H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ têm duas configurações de mínimo global (poço-cis e poço-trans) separadas por duas barreiras de po-

tenciais (barreira-cis e barreira-trans). Observa-se também que o perfil de energia para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ são semelhantes em forma e profundidade e que as barreiras-cis para os compostos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ são menores que o respectivo valor para o H_2O_2 isolado. Todos os detalhes a respeito dessas SEP podem ser vistos nas Referências[72, 93]. As conformações enantioméricas de barreira-cis, barreira-trans, poço-cis e poço-trans do composto $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ também foram determinadas no nível de MP2 (completo)/aug-cc-pVTZ-PP e com uma correção de erro de superposição de conjunto de base (BSSE) como mostrado na Tabela 1 da Ref.[93]. Com o conhecimento das conformações barreira-cis, barreira-trans, poço-cis e poço-trans dos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, passou-se para os cálculos das propriedades eletrônicas para caracterizar a natureza das forças e interações desses complexos, como descritos a seguir.

Inicialmente, mostra-se na Figura 15 as diferenças de densidade eletrônica e o deslocamento de carga ($\Delta q(z)$) dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ para a configuração da barreira-cis. Esta configuração foi a que apresentou a maior transferência de carga para todos os compostos envolvendo metanol e gases nobres. Os $\Delta q(z)$ para as configurações poço-cis, barreira-trans e poço-trans são mostradas no Apêndice B.

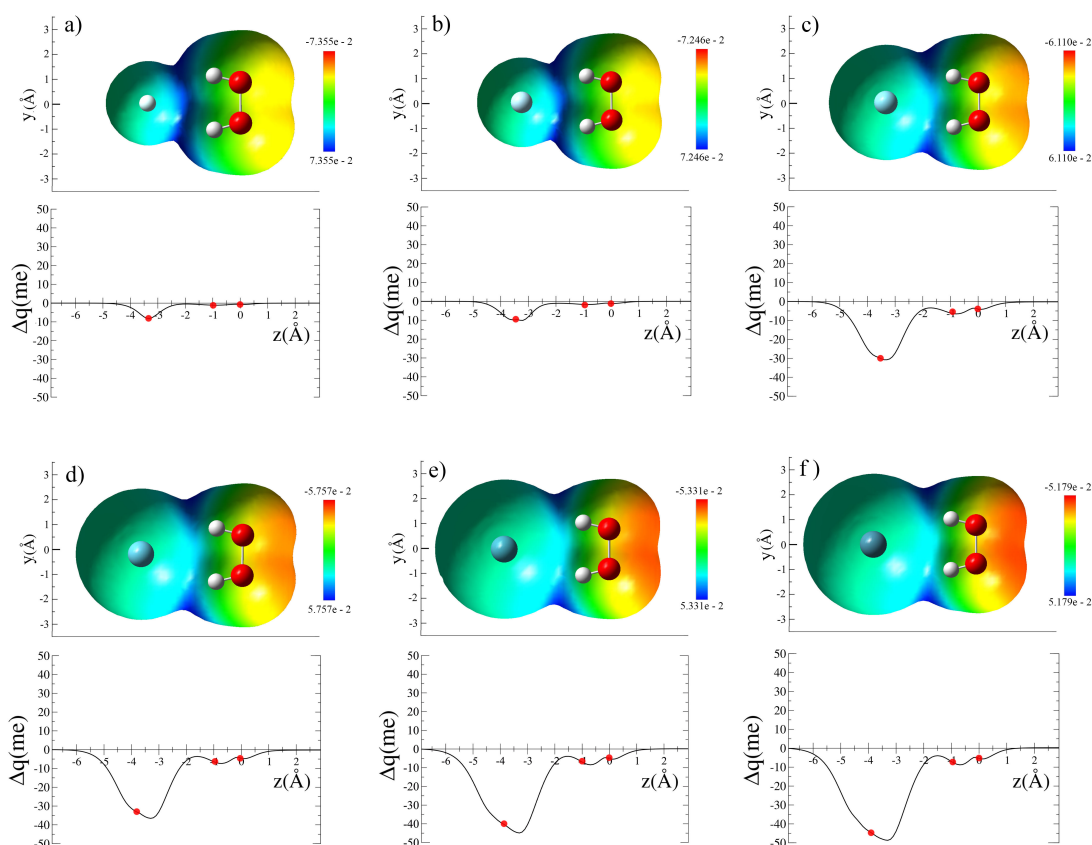


Figura 15 – Representação de mudança de densidade de elétrons (figuras superiores) e deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de barreira-cis para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 .

A partir dessas figuras, pode-se verificar que, para todos os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, os átomos de Ng são fracamente polarizados na presença do Peróxido de Hidrogênio (efeitos de polarização são mais apreciáveis nos complexos envolvendo os átomos Xe e Rn) e as curvas $\Delta q(z)$ são negativas, sugerindo que há um deslocamento líquido de carga do átomo de gás nobre para a molécula H_2O_2 . Além disso, como já mencionado, verifica-se que os maiores Δq ocorrem para a configuração da barreira-cis. Esta característica sugere que, na configuração da barreira-cis (Figura 15 (C)), o $\Delta q(z)$ é provavelmente ampliado pelas duas interações simétricas que os átomos de hidrogênio da molécula H_2O_2 fazem com o gás nobre. É possível ainda ver a partir dessas figuras que Δq é desprezível no caso de complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ mais leves ($\text{Ng} = \text{He}$ e Ne) para todas as conformações (barreira-cis, poço-cis, barreira-trans e poço-trans) consideradas.

Para complementar a análise dos resultados obtidos para o deslocamento de carga, será apresentado a seguir dados dos cálculos realizados para os orbitais de fronteira HOMO (mais alto ocupa o orbital molecular) e LUMO (orbital molecular desocupado mais baixo) (os principais orbitais que participam da reatividade química) e a análise NBO. As figuras 16 e 17 mostram o HOMO e LUMO, respectivamente, para a configuração da barreira-cis dos compostos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

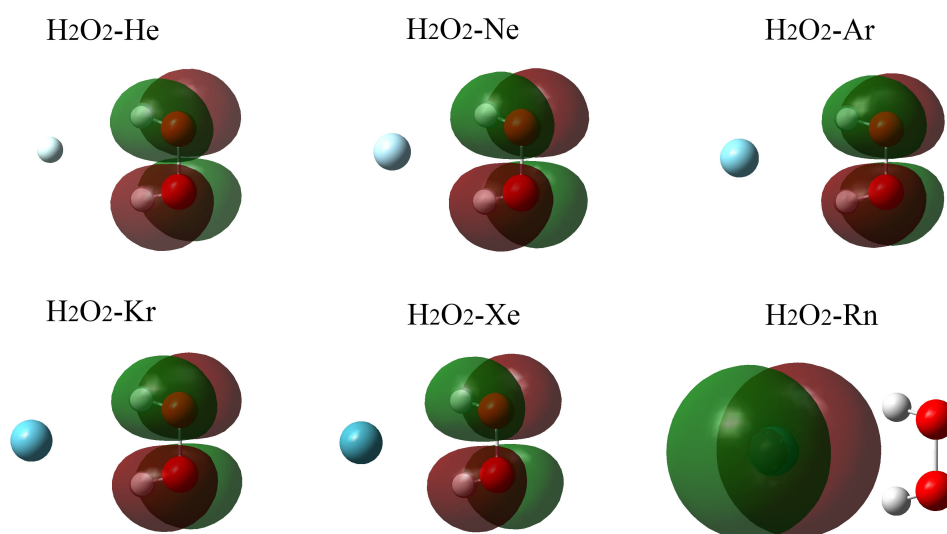


Figura 16 – Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da barreira-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

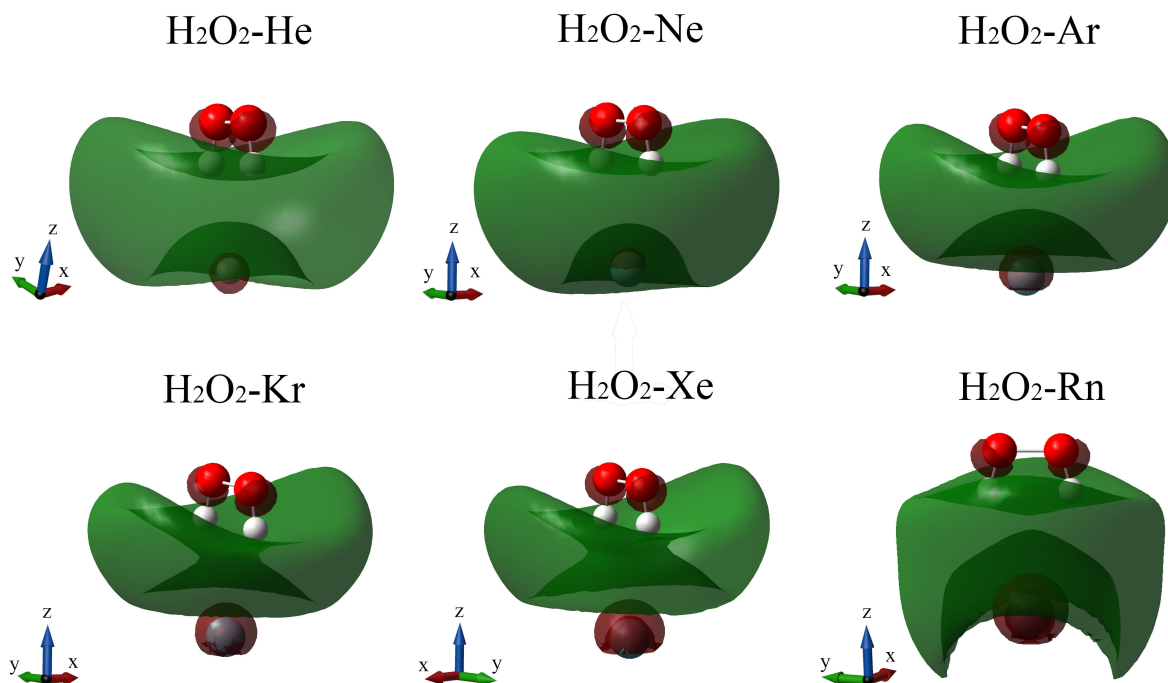


Figura 17 – Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da barreira-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

Os orbitais de fronteira HOMO e LUMO para as estruturas poço-cis, poço-trans e barreira-trans são apresentados nos apêndices C e D, respectivamente. Em geral, esses resultados indicam que há para todas as configurações (barreira-cis, poço-cis, poço-trans e barreira-trans) uma doação de carga do sistema Ng para H_2O_2 . No entanto, para as configurações poço-cis, poço-trans e barreira-trans, há também uma pequena doação retroativa do H_2O_2 para átomos de Xe e Rn, enquanto para as estruturas da barreira-cis esta pequena doação de volta ocorre a partir de H_2O_2 molécula para Rn. Os casos em que os orbitais HOMO estão concentrados no H_2O_2 sugerem que a doação de carga já ocorreu do átomo de gás nobre para a molécula de peróxido de hidrogênio. O valor da dureza $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ obtido para a configuração barreira-cis do sistema H_2O_2 foi 13,3eV, situa-se na mesma faixa do valor de η do Rn (13,4eV). Os valores de η dos átomos He, Ne e Ar estão acima de 19,6eV, enquanto o Kr e Xe têm valores iguais a 17,1eV e 14,7eV, respectivamente. A Figura 16 mostra que somente para o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ o HOMO se localiza sobre o gás nobre. Este fato está de acordo com o η do Rn ser mais próximo do valor da barreira-cis, confirmando assim a pequena retrodoação de carga da molécula H_2O_2 para o gás nobre Rn.

As energias de perturbação de segunda ordem para $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (E^2), obtidas via análise NBO, são mostradas na Tabela 8 para as estruturas de barreira-cis. As Tabelas (expostas no apêndice E) mostram os resultados para as configurações poço-cis, barreira-trans e poço-trans. Uma primeira observação que pode ser feita a partir dessas tabelas é que a doação eletrônica do He para H_2O_2 (e vice-versa) e Ne para H_2O_2 (e vice-versa) pode ser considerada desprezível para todas as configurações enantioméricas (todas com valores inferiores a 0,07kcal/mol). Para a configuração da barreira-cis (Tabela 8) dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ ($\text{Ng} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$ e Rn) existem duas doações eletrônicas significativas e com a mesma intensidade que vão do orbital de valência LP do gás nobre para os dois orbitais antiligantes (BD^*) da ligação O-H da molécula H_2O_2 . Esta característica está de acordo com a estrutura molecular barreira-cis e justifica o fato de que $\Delta q(z)$ é maior para a configuração da barreira-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (Figura 10).

Verifica-se se também que há também uma doação eletrônica do orbital BD localizado sobre a ligação O-H do complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ para o orbital antiligante de Rydberg (RY^*) do gás nobre Rn. Esta doação eletrônica (doação de volta ou retroativa) é muito pequena quando comparada com as doações eletrônicas do Rn para a molécula H_2O_2 . Esta retrodoação é compatível com os resultados HOMO e LUMO obtidos para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ mostrados nas Figuras 11 e 12. Para as configurações poço-cis, barreira-trans e poço-trans, as principais doações eletrônicas ocorrem do orbital LP do gás nobre para um único orbital O-H antiligante (BD^*) da molécula H_2O_2 . Essas características concordam com os resultados da análise de deslocamento de carga (Figura 15) de como os gases nobres interagem com a molécula de H_2O_2 .

A Tabela 9 apresenta as contribuições de energia de interação $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ (eletrostática atrativa, troca repulsiva, indução e dispersão atrativa) determinadas pela abordagem SAPT para a estrutura de barreira-cis, enquanto as Tabelas do Apêndice F mostram as contribuições para as configurações poço-cis, barreira-trans e poço-trans.

A partir dessas tabelas é possível observar que o termo que mais contribui para a interação atrativa (para todos os compostos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$) foi o de dispersão, com o complexo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ para conformação da barreira-trans tendo a porcentagem mais alta (80,51%). Esta característica indica que esses adutos são na verdade do tipo van der Waals.

Para complementar o estudo a respeito do tipo de interação que domina os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, o comportamento do RDG em função do sinal $(\lambda_2)\rho$ é apresentado na Figura

Tabela 8 – Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na conformação barreira-cis. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E²) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses.

| Complexos | Doador | Aceitador | E ² (kcal/mol) |
|-----------------------------------|------------|------------|---------------------------|
| H ₂ O ₂ -He | - | - | - |
| H ₂ O ₂ -Ne | - | - | - |
| H ₂ O ₂ -Ar | LP (3) Ar | BD*(1) O-H | 0.07 |
| | LP (3) Ar | BD*(1) O-H | 0.07 |
| | LP (4) Ar | BD*(1) O-H | 0.39 |
| | LP (4) Ar | BD*(1) O-H | 0.39 |
| H ₂ O ₂ -Kr | BD (1) O-H | RY*(2)Kr | 0.07 |
| | BD (1) O-H | RY*(2)Kr | 0.07 |
| | LP (3) Kr | BD*(1)O-H | 0.08 |
| | LP (3) Kr | BD*(1)O-H | 0.08 |
| | LP (4) Kr | RY*(5) H | 0.07 |
| | LP (4) Kr | RY*(5) H | 0.07 |
| | LP (4) Kr | BD*(1) O-H | 0.48 |
| | LP (4) Kr | BD*(1) O-H | 0.48 |
| H ₂ O ₂ -Xe | BD (1) O-H | RY*(2)Xe | 0.09 |
| | BD (1) O-H | RY*(2)Xe | 0.09 |
| | LP (3)Xe | BD*(1) O-H | 0.11 |
| | LP (3)Xe | BD*(1) O-H | 0.11 |
| | LP (4)Xe | RY*(5) H | 0.06 |
| | LP (4)Xe | RY*(5) H | 0.06 |
| | LP (4)Xe | BD*(1) O-H | 0.74 |
| | LP (4)Xe | BD*(1) O-H | 0.74 |
| H ₂ O ₂ -Rn | BD (1) O-H | RY*(1)Rn | 0.10 |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Rn | 0.10 |
| | LP (3)Rn | BD*(1) O-H | 0.13 |
| | LP (3)Rn | BD*(1) O-H | 0.13 |
| | LP (4)Rn | RY*(4) H | 0.09 |
| | LP (4)Rn | RY*(4) H | 0.09 |
| | LP (4)Rn | BD*(1) O-H | 0.85 |
| | LP (4)Rn | BD*(1) O-H | 0.85 |

Tabela 9 – Energias de interação para a conformação barreira-cis obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe}$) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ ($\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$) (todos os valores estão em kJ/mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente.

| Termos de energia | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ | $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| E_{elect} | -0.13 | -0.34 | -1.45 | -1.91 | -2.38 | -2.66 |
| E_{exch} | 0.80 | 1.40 | 6.51 | 8.00 | 10.33 | 11.58 |
| E_{ind} | -0.34 | -0.56 | -2.73 | -3.42 | -4.78 | -5.71 |
| E_{disp} | -1.10 | -1.88 | -6.21 | -7.42 | -9.11 | -10.15 |
| % E_{elect} | 8.28 | 12.23 | 13.96 | 14.98 | 14.63 | 14.00 |
| % E_{ind} | 21.66 | 20.14 | 26.27 | 26.82 | 29.38 | 31.00 |
| % E_{disp} | 70.06 | 67.63 | 59.77 | 58.20 | 55.99 | 55.00 |
| Energias SAPT2 | -0.77 | -1.38 | -3.88 | -4.75 | -5.94 | -6.94 |

18 para a estrutura de barreira-cis. Os resultados RDG obtidos para as configurações poço-cis, barreira-trans e poço-trans estão dispostos no Apêndice G.

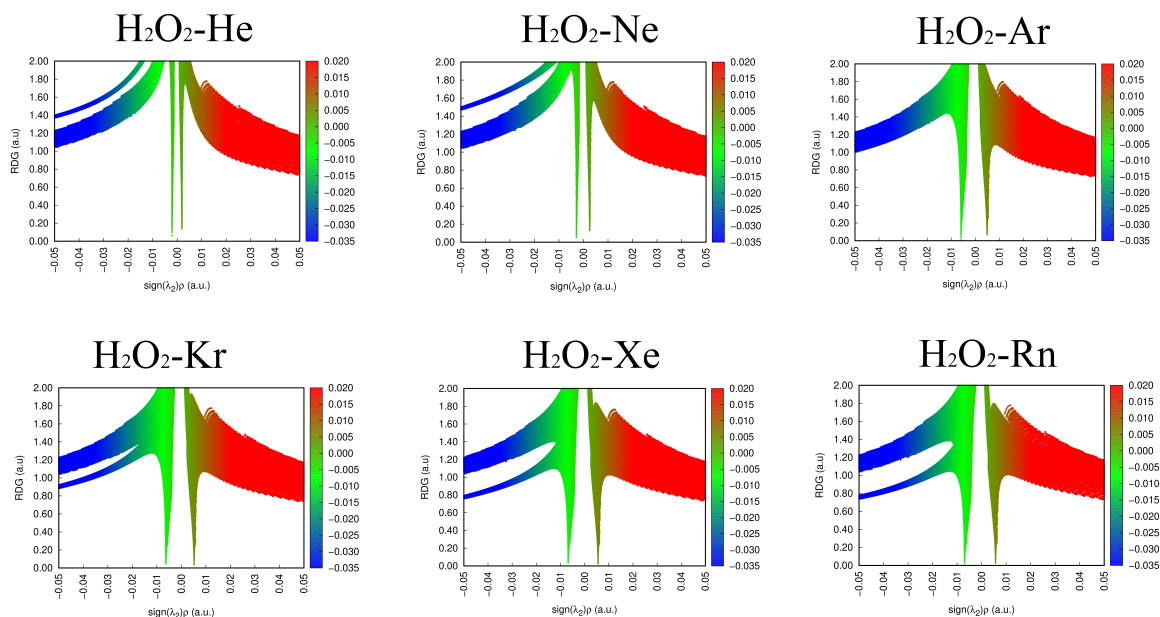


Figura 18 – Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação barreira-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

Para auxiliar na interpretação dessas figuras, usa-se como já mencionado três cores para representar o valor da função de sinal $(\lambda_2)\rho$. Portanto, a cor vermelha indica a região de forte repulsão ($\rho > 0$ e $\lambda_2 > 0$), a cor azul a região de forte atração ($\rho > 0$ e

$\lambda_2 < 0$), e interação de van der Waals com cor verde ($\rho \approx 0$ e $\lambda_2 \approx 0$). Todas as figuras RDG apresentam um pico verde na região $\rho \approx 0$, indicando que as interações $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ são do tipo van der Waals. Além disso, as imagens 3D das isosuperfícies de $S(\rho)$ para configuração de barreira-cis (Figura 19) mostram a existência de uma região esverdeada entre a molécula H_2O_2 e Ng átomos.

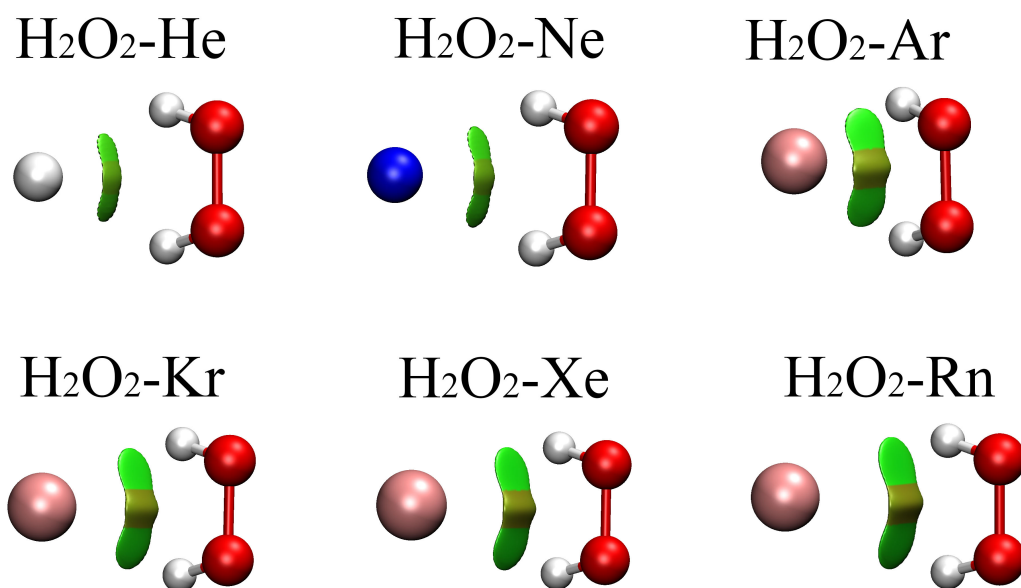


Figura 19 – Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação barreira-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

Estes fatos também indicam que a interação entre H_2O_2 e Ng é do tipo van der Waals ou de longo alcance (não covalente). Esses resultados que sugerem uma interação não covalente entre peróxido de hidrogênio e gás nobre concordam com os resultados obtidos pelo método SAPT. As isosuperfícies 3D de $S(\rho)$ para as configurações do poço-cis, barreira-trans e poço-trans são apresentadas no Apêndice H.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi realizado um estudo abrangente e detalhado sobre o papel e a natureza das interações envolvidas nos complexos $\text{H}_2\text{S-Ng}$, $\text{CH}_3\text{OH-Ng}$ e $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$, com $\text{Ng} = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn}$. Para atingir este objetivo, foram determinados o deslocamento de carga, a análise NBO, a decomposição da interação intermolecular e as análises NCI e AIM.

As análises AIM e NCI revelaram que os adutos $\text{H}_2\text{S-Ng}$ se mantêm formados por interações do tipo van der Waals, ou seja, pelo equilíbrio favorável entre forças de dispersão de longo alcance, repulsão de Pauli de curto alcance e por deslocamentos de carga estabilizadores. Por sua vez, as curvas de deslocamento de carga Δq revelaram que os átomos de Ng (para todos os sistemas $\text{H}_2\text{S-Ng}$) são fracamente polarizados com a densidade de elétrons fluindo do átomo Ng para o enxofre. As curvas Δq também mostram que 1,60, 3,72, 7,37, 10,61, 12,79 e 14,00 milielétrons deslocaram do átomo Ng para a molécula de enxofre para os adutos $\text{H}_2\text{S-He}$, $\text{H}_2\text{S-Ne}$, $\text{H}_2\text{S-Ar}$, $\text{H}_2\text{S-Kr}$, $\text{H}_2\text{S-Xe}$ e $\text{H}_2\text{S-Rn}$, respectivamente. Esses resultados sugerem que Δq deve ser mais importante na descrição das interações para os complexos mais pesados como $\text{H}_2\text{S-Rn}$ e $\text{H}_2\text{S-Xe}$ do que para os mais leves quando as forças de van der Waals dominam. Para uma avaliação adequada dos efeitos de estabilização da transferência de carga, é conveniente considerar a carga transferida de Ng para H_2S no limite de isodensidade entre fragmentos, que para tais sistemas ocorre a uma distância de cerca de 2,5 Å da molécula H_2S . A presente análise fornece um valor de cerca de 3 me para o Ng mais pesado, cerca da metade desse valor para Ar e valores menores para o Ng mais leve. Se for realizado uma média de todas as orientações relativas possíveis para H_2S , espera-se que tais valores reduzam para cerca

de um terço. Além disso os valores médios obtidos através da multiplicação da energia pela constante eletrônica transferida ($K=2,5$ eV/elétron) nos fornece uma contribuição de energia associada à transferência de carga (V_{ct}) em boa concordância com os resultados na referência [31]. Além disso, análises AIM e NCI confirmam a importância da dispersão para a estabilização da interação entre H_2S e os gases nobres como esperado para um complexo do tipo van der Waals. Por fim, a energia de transferência de carga obtida por SAPT2 também mostra que a transferência de carga aumenta à medida que se move de He até Rn, o que está de acordo com os resultados da transferência de carga calculados.

Para os agregados formados pela molécula de metanol e os gases nobres verificou-se, através da análise de deslocamento de carga e a decomposição da interação intermolecular, que a estabilização da transferência de carga desempenha um papel menor. Além disso, a decomposição da interação intermolecular mostra que para complexos de metanol-Ng os termos de troca (repulsivo) e dispersão (atrativo) são os que mais contribuem para a energia de interação do complexo. A contribuição do termo eletrônico é mais significativa do que o de indução um para todos os complexos CH_3OH-Ng , exceto para o sistema metanol-Ar. A soma dos termos eletrônico, troca e de dispersão é sempre negativa para todos os compostos, indicando que os termos eletrônico e de dispersão desempenham um papel mais importante do que o termo de indução, como esperado para agregados vinculados por meio de forças de van der Waals. Essas evidências estão totalmente de acordo com as análises NCI e NBO.

Para conformações enantioméricas barreira-cis, poço-cis, barreira-trans e poço-trans dos complexos H_2O_2-Ng , as diferenças de densidade eletrônica e os cálculos de deslocamento de carga revelam que os efeitos de polarização são mais apreciáveis nos complexos formados pelos átomos Xe e Rn (um fato comum para todos os sistemas estudados nesta Tese) e que um deslocamento líquido de carga ocorre do átomo de Ng para a molécula de peróxido de hidrogênio. Outro achado importante que merece ser mencionado foi o fato de que a maior transferência de carga ocorre para a configuração da barreira-cis. Esta característica sugere que nesta conformação (ver figura 14(C)) o deslocamento de carga é intensificado pelas duas interações simétricas que os dois átomos de hidrogênio da molécula H_2O_2 fazem com o átomo Ng. Este atributo também é apoiado pela análise NBO e pelos cálculos dos orbitais HOMO e LUMO. De fato, a análise NBO indicou (para os complexos H_2O_2-Ng , com $Ng = Ar, Kr, Xe$ e Rn) que as duas maiores doações eletrônicas, de mesma intensidade, acontecem do orbital LP de Ng para os dois orbitais anti-ligante

BD* da ligação O-H do sistema H_2O_2 . Finalmente, a partir das contribuições de energia de interação SAPT, resultados de RGD e isosuperfícies 3D foi possível verificar que (para todas as conformações enantioméricas consideradas) o termo que mais contribui para a interação do aduto H_2O_2 -Ng foi o da dispersão, com H_2O_2 -He (para a estrutura barreira-trans) tendo a porcentagem mais alta (80,51%). Esta característica indica que todos os adutos H_2O_2 -Ng são de fato do tipo van der Waals.

Como perspectivas futuras, pretende-se estender o presente estudo para os complexos NH_3 -Ng para completar a série envolvendo moléculas neutras e gases nobres. Além disso, pretende-se verificar a força e a natureza das interações fracas ou do tipo de van der Waals em agregados envolvendo moléculas com camadas abertas, além de moléculas catiônicas e aniônicas. Estes estudos podem ser fundamentais para desvendar uma série de fenômenos de interesses físicos e químicos.

Referências Bibliográficas

- [1] E. Pasturczak, C. Corminboeuf, *J. Chem. Phys.* 2017, 146, 120901.
- [2] Q. Cui, *J. Chem. Phys.* 2016, 145, 140901.
- [3] A. N. D. Buckingham, P. W. Fowler, J. M. Hutson, *Chem. Rev.* 1988, 88, 893.
- [4] K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang, *Advanced Materials* 2013, 25, 5530.
- [5] J. Rezac, P. Hobza, *Chem. Rev.* 2016, 116, 5038.
- [6] E. A. Orabi, A. M. English, *Isr. J. Chem.* 2016, 56, 872.
- [7] J. Hermann, R. A. DiStasio, A. Tkatchenko, *Chem. Rev.* 2017, 117, 4714.
- [8] C. R. Forbes, S. K. Sinha, H. K. Ganguly, S. Bai, G. P. A. Yap, S. Patel, N. J. Zondlo, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 1842.
- [9] L. C. Carvalho, M. A. Bueno, B. G. de Oliveira, *Spectrochim. Acta Part A* 2019, 213, 438.
- [10] C. Tantardini, *J. Comput. Chem.* 2019, 40, 937.
- [11] Z. M. Han, G. Czap, C. L. Chiang, C. Xu, P. J. Wagner, X. Y. Wei, Y. X. Zhang, R. Q. Wu, W. Ho, *Science* 2017, 358, 206.
- [12] L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P. D. Beer, *Chem. Rev.* 2015, 115, 7118.
- [13] A. Lombardi, F. Pirani, M. Bartolomei, C. Coletti, A. Laganà, *Frontiers* 2019, 7, 309.
- [14] L. Evangelisti, G. Feng, P. Eciija, E. J. Cocinero, F. Castano, W. Caminati, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, 50, 7807.

- [15] Q. Gou, L. Spada, E. J. Cocinero and W. Caminati, *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1591.
- [16] W. Caminati, L. Evangelisti, G. Feng, B. M. Giuliano, Q. Gou, S. Melandri and J. U. Grabow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016, 18, 17851.
- [17] L. Evangelisti, Q. Gou, G. Feng and W. Caminati, *Chem. Phys. Lett.* 2016, 653, 1.
- [18] M. De Santis, F. Nunzi, D. Cesario, L. Belpassi, F. Tarantelli, D. Cappelletti, F. Pirani, *N. J. Chem.* 2018, 42, 10603.
- [19] F. Pirani, D. Cappelletti, S. Falcinelli, D. Cesario, F. Nunzi, L. Belpassi, F. Tarantelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 4195.
- [20] F. Grandinetti, *Noble gas chemistry. Structure, bonding, and gas-phase chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2018.
- [21] O. K. Christe, *Angewandte Chemie Int.* 2001, 40, 1419.
- [22] W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1632.
- [23] F. Grandinetti, *Eur. J. Mass Spectr.* 2011, 17, 423.
- [24] R. Saha, G. Jana, S. Pan, G. Merino, P. K. Chattaraj. *Molecules* 2019, 24, 2933.
- [25] D. S. Brock, G. J. Schrobilgen. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* 2013, 109, 101.
- [26] N. Francesca, C. Diego, F. Pirani, L. Belpassi, G. Franking, F. Grandinetti, F. Tarantelli, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 3334.
- [27] D. Cesario, F. Nunzi, L. Belpassi, F. Pirani, E. Ronca, F. Tarantelli, *J. Phys. Chem. A*, 2019, 123, 6572.
- [28] A. Bauzá, A. Frontera, *Chem. Phys. Chem.* 2015, 6, 3625.
- [29] A. Bauzá, A. Frontera. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015 17, 24748.
- [30] A. Bauzá, A. Frontera, *Angew. Chem. Int. ed.* 2005 54, 7340.
- [31] F. Pirani, P. Candori, M. Pedrosa, S. Mundim, L. Belpassi, F. Tarantelli, D. Cappelletti, *Chem. Phys.* 2012, 398, 176.
- [32] L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani, P. Candori, D. Cappelletti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11, 9970.

- [33] L. Roncaratti, L. Belpassi, D. Cappelletti, F. Pirani, F. Tarantelli, *J. Phys. Chem. A* 2009, 11, 9970.
- [34] J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 184310.
- [35] X. Sun, Y. Hu, H. Zhu, *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 204312.
- [36] S. Wang, S. He, L. Dai, E. Feng, W. Huang, *J. Chem. Phys.* 2015, 142, 224307.
- [37] T. Jiang, C. Han, H. Zhu, *Mol. Phys.* 2020, 118, 1.
- [38] V. Aquilanti, E. Cormicchi, M. M. Teixidor, N. Saendig, F. Pirani, D. Cappelletti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2356.
- [39] D. Cappelletti, V. Aquilanti, E. Cormicchi, M. M. Teixidor, F. Pirani, *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 024302.
- [40] D. Cappelletti, L. F. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani, *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 1571.
- [41] R. C. Cohen, K. L. Busonv, Y. T. Lee, R. J. Saykelly, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 169.
- [42] R. M. de Oliveira, L. F. Roncaratti, L. G. M. de Macedo, R. Gargano. *J. Mol. Model.* 2017, 23, 87.
- [43] R. Viswanathan, T. Dyke, *J. Chem. Phys.* 1985, 85, 1674.
- [44] H. Gutowsky, Emilson, T. E. Aruman, *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 5309.
- [45] Y. Q. Liu, W. Jäger, *Mol. Phys.* 2002, 100, 611.
- [46] D. Cappelletti, A. F. A. Vilela, P. R. P. Barreto, R. Gargano, F. Pirani, V. Aquilanti, *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 133111.
- [47] G. Oliveira, C. E. Dystra, *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 5316.
- [48] P. R. P. Barreto, F. Palazzetti, G. Grossi, A. Lombardi, G. S. Maciel, A. F. A. Vilela, *Int. J. Quant. Chem.* 2010, 110, 777.
- [49] P. Candori, D. Cappelletti, S. Falcinelli, F. Pirani, L. F. Roncaratti, F. Tarantelli, F. Vecchiocativi, *Phys. Scr.* 2008, 78, 038102.
- [50] J. Lei, M. Xiao, Y. Zhou, D. Xie, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 214307.

- [51] J. Lei, Y. Zhou, D. Xie, *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 084310.
- [52] K. Nilavarasi, T. R. Kartha, V. Madhurima. Evidence of anomalous behavior of intermolecular interactions at low concentration of methanol in ethanol-methanol binary system. *Spectrochim. Acta A.* 188 (2018) 301–310. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.015>.
- [53] D. P. Mukhopadhyay, S. Biswas, T. Chakraborty. Intermolecular vibrations and vibrational dynamics of a phenolmethanol binary complex studied by LIF spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 674 (2017) 71–76. Doi: [10.1016/j.cplett.2017.02.059](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.02.059).
- [54] I. T. Rakipov, A. A. Petrov, A. A. Akhmadiyarov, A. A. Khachatryan, A. E. Klimovitskii, M. A. Varfolomeev, B. N. Solomonov. FTIR – spectroscopy of intermolecular interactions of pyrrole in solutions: The influence of media and cooperativity of hydrogen bonds. *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 200–206. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.117>.
- [55] A. P. Maharolkar, P. W. Khirade, A. G. Murugkar. Study of intermolecular interactions in binary mixtures of ethanol in methanol. *AIP Conf. Proc.* 1728 (2016) 020038. Doi: [10.1063/1.4946088](https://doi.org/10.1063/1.4946088).
- [56] C. A. Cotton, N. J. Claassens, S. Benito-Vaquerizo, A. Bar-Even. Renewable methanol and formate as microbial feedstocks. *Curr. Opin. Biotech.* 62 (2020) 168–180. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.10.002>.
- [57] W. Zhang, M. Song, Q. Yang, Z. Dai, S. Zhang, F. Xin, W. Dong, J. Ma, M. Jiang. Current advance in bioconversion of methanol to chemicals. *Biotechnol. Biofuels.* 11 (2018) 260. Doi: <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1265-y>.
- [58] C. H. Schwarz, A. Agapova, H. Junge, M. Haumann. Immobilization of a selective Ru-pincer complex for low temperature methanol reforming–material and process improvements. *Cat. Today.* 342 (2020) 178–186. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.005>.
- [59] A. Alvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn. Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO₂ hydrogenation processes. *Chem. Rev.* 117 (2017) 9804–9838. Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>.

- [60] F. Ito. Infrared and quantum chemical studies of isoprene-methanol complexes in noble gas matrices. *J. Mol. Spectr.* 362 (2019) 90–95, 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.06.006>.
- [61] D. Cappelletti, P. Candori, S. Falcinelli, M. Alberti, F. Pirani. A molecular beam scattering investigation of methanol–noble gas complexes: Characterization of the isotropic potential and insights into the nature of the interaction. *Chem. Phys. Lett.* 545 (2012) 14–20. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.020>.
- [62] A. B. M. Aquino, L. A. Leal, V. H. C. Silva, R. Gargano, L. A. R. Junior, W. F. Cunha. Krypton-methanol spectroscopic study: Assessment of the complexation dynamics and the role of the vander waals interaction. *Spectrochim. Acta A.* 205 (2018) 179–185. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.110>.
- [63] Sies, Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: oxidative eustress, *Redox Biology* 11 (2017) 613–619
- [64] F. Antunes, P. M. Brito, Quantitative biology of hydrogen peroxide signaling, *RedoxBiology* 13 (2017) 1–7.
- [65] T. Encrenaz, B. Bezard, T. Greathouse, M. Richter, J. Lacy, S. Atreya, A. Wong, S. Lebonnois, F. Lef‘evre, F. Forget, Hydrogen peroxide on mars: evidence for spatial and seasonal variations, *Icarus* 170 (2004) 424–429.
- [66] R. Carlson, M. Anderson, R. Johnson, W. Smythe, A. Hendrix, C. Barth, L. Soderblom, G. Hansen, T. McCord, J. Dalton, Hydrogen peroxide on the surface of europa, *Science* 283 (1999) 2062–2064.
- [67] F. Palazzetti, P.-Y. Tsai, A. Lombardi, M. Nakamura, D.-C. Che, T. Kasai, K.-C. Lin, V. Aquilanti, Aligned molecules: chirality discrimination in photodissociation and in molecular dynamics, *Rendiconti Lincei* 24 (2013) 299–308.
- [68] T.-M. Su, F. Palazzetti, A. Lombardi, G. Grossi, V. Aquilanti, Molecular alignment and chirality in gaseous streams and vortices, *Rendiconti Lincei* 24 (2013) 291–297.
- [69] A. Lombardi, F. Palazzetti, Chirality in molecular collision dynamics, *Journal of Physics: Condensed Matter* 30 (2018) 063003.

- [70] V. Aquilanti, M. Bartolomei, F. Pirani, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, Y. Shimizu, T. Kasai, Orienting and aligning molecules for stereochemistry and photodynamics, *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005) 291–300.
- [71] L. A. Leal, W. F. da Cunha, L. F. Roncaratti, G. M. e. Silva, R. Gargano, H₂O₂-ngdynamics predictions using an accurate potential energy surface, *Molecular Physics* 114 (2016) 440–445.
- [72] L. Roncaratti, L. Leal, F. Pirani, V. Aquilanti, G. e Silva, R. Gargano, Chirality of weakly bound complexes: The potential energy surfaces for the hydrogen-peroxide-noble-gas interactions, *The Journal of Chemical Physics* 141 (2014) 134309.
- [73] P. R. Barreto, F. Palazzetti, G. Grossi, A. Lombardi, G. Maciel, A. Vilela, Range and strength of intermolecular forces for van der Waals complexes of the type h₂xn-rg, with x = o, s and n = 1, 2, *International Journal of Quantum Chemistry* 110 (2010) 777–786.
- [74] A. Lombardi, F. Palazzetti, G. Maciel, V. Aquilanti, M. Sevryuk, Simulation of oriented collision dynamics of simple chiral molecules, *International Journal of Quantum Chemistry* 111 (2011) 1651–1658.
- [75] P. R. Barreto, A. F. Vilela, A. Lombardi, G. S. Maciel, F. Palazzetti, V. Aquilanti, The hydrogen peroxide-rare gas systems: Quantum chemical calculations and hyper-spherical harmonic representation of the potential energy surface for atom-floppy molecule interactions, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 12754–12762.
- [76] L. Gonzalez, O. M. o, M. Y. a nez, High-level ab initio versus dft calculations on (h₂o)₂ and h₂o₂-h₂o complexes as prototypes of multiple hydrogen bond systems, *Journal of Computational Chemistry* 18 (1997) 1124–1135.
- [77] J. Dobado, J. M. Molina, Ab initio molecular orbital calculation of the hydrogen peroxide dimer: study of basis set superposition error, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 7499–7504.
- [78] C.-Y. Yu, Z.-Z. Yang, A systemic investigation of hydrogen peroxide clusters (h₂o)_n (n = 1–6) and liquid-state hydrogen peroxide: Based on atom-bond electronegativity equalization method fused into molecular mechanics and molecular dynamics, *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 2615–2626.

- [79] O. Mo, M. Yanez, I. Rozas, J. Elguero, Structure, vibrational frequencies, and thermodynamic properties of hydrogen peroxide dimers: An ab initio molecular orbital study, *The Journal of Chemical Physics* 100 (1994) 2871–2877.
- [80] J. Dobado, J. Molina, Adenine- hydrogen peroxide system: Dft and mp2 investigation, *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999) 4755–4761.
- [81] D. Piatnytskyi, O. Zdorevsky, S. Perepelytsya, S. Volkov, Formation of complexes of hydrogen peroxide molecules with dna, *Ukrainian Journal of Physics* (2016) 219–225.
- [82] Y. Shi, Z.-y. Zhou, Density functional theory study of the hydrogen bonding interaction complexes of hydrogen peroxide with glycine, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 674 (2004) 113–119.
- [83] H. Roohi, A. Nowroozi, S. Bavafa, F. Akbary, F. Eshghi, Interaction between NH_2NO and H_2O_2 : A quantum chemistry study, *International Journal of Quantum Chemistry* 110 (2010) 1972–1981.
- [84] J. Lundell, S. Pehkonen, M. Pettersson, M. R. as anen, Interaction between hydrogen peroxide and molecular nitrogen, *Chemical Physics Letters* 286 (1998) 382–388.
- [85] K. Grzechnik, K. Mierzwicki, Z. Mielke, Matrix-isolated hydrogen-bonded and vander waals complexes of hydrogen peroxide with OCS and CS_2 , *ChemPhysChem* 14(2013) 777–787.
- [86] S. Pehkonen, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Pettersson, M. R. as anen, Matrix isolation and quantum chemical studies on the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-SO}_2$ complex, *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004) 4607–4613.
- [87] J. R. Goebel, B. S. Ault, J. E. Del Bene, Matrix isolation and ab initio study of 1:1 hydrogen-bonded complexes of H_2O_2 with phosphorus and sulfur bases, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 11365–11370.
- [88] J. Lundell, S. Jolkkonen, L. Khriachtchev, M. Pettersson, M. R. as anen, Matrix isolation and ab initio study of the hydrogen-bonded $\text{H}_2\text{O}_2\text{-CO}$ complex, *Chemistry - A European Journal: A European Journal* 7 (2001) 1670–1678.
- [89] J. M. Molina, J. A. Dobado, M. C. Daza, J. L. Villaveces, Structure and bonding of weak hydrogen peroxide complexes, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 580 (2002) 117–126.

- [90] M. C. Daza, J. Dobado, J. M. Molina, J. L. Villaveces, Structure and bonding of $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{X}$ complexes with ($\text{X} = \text{NO}^+, \text{CN}^-, \text{HCN}, \text{HNC}, \text{CO}$), *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 4089–4094.
- [91] M. Mucha, Z. Mielke, Photochemistry of the glyoxal–hydrogen peroxide complex in solid argon: Formation of 2-hydroxy-2-hydroperoxyethanal, *Chemical Physics Letters* 482 (2009) 87–92.
- [92] J. R. Goebel, B. S. Ault, J. E. Del Bene, Matrix isolation and ab initio study of 1:1 hydrogen-bonded complexes of H_2O_2 with NH_3 and $\text{n}(\text{CH}_3)_3$, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 6430–6435.
- [93] Y. A. d. O. S. O., P. H. d. O. Neto, L. G. M. de Macedo, R. Gargano, Theoretical investigation on H_2O_2 -ng ($\text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{and Rn}$) complexes suitable for stereodynamics: Interactions and thermal chiral rate consequences, *Frontiers in Chemistry* 6 (2019) 671.
- [94] L. F. Roncaratti, V. Aquilanti, Whittaker–hill equation, in ce polynomials, and molecular torsional modes, *International Journal of Quantum Chemistry* 110 (2010) 716–730.
- [95] A. C. Bitencourt, M. Ragni, G. S. Maciel, V. Aquilanti, F. V. Prudente, Level distributions, partition functions, and rates of chirality changing processes for the torsional mode around O–O bonds, *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008) 154316.
- [96] B. Fehrens, D. Luckhaus, M. Quack, Stereomutation dynamics in hydrogen peroxide, *Chemical Physics* 338 (2007) 90–105.
- [97] C. Wang, D. H. Zhang, R. T. Skodje, A six-dimensional wave packet study of the vibrational overtone induced decomposition of hydrogen peroxide, *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012) 164314.
- [98] P. Ma lyszek, J. Koput, Accurate ab initio potential energy surface and vibration-rotation energy levels of hydrogen peroxide, *Journal of Computational Chemistry* 34 (2013) 337–345.
- [99] A. F. Al-Refaie, R. I. Ovsyannikov, O. L. Polyansky, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A variationally calculated room temperature line-list for H_2O_2 , *Journal of Molecular Spectroscopy* 318 (2015) 84–90.

- [100] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Hecht, Internal-rotation in hydrogenperoxide: The far-infrared spectrum and the determination of the hindering potential, *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 1931–1946.
- [101] L. Song, M. Liu, W. Wu, Q. Zhang, Y. Mo, Origins of rotational barriers in hydrogenperoxide and hydrazine, *Journal of Chemical Theory and Computation* 1 (2005) 394–402.
- [102] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc.: New York, 1989.
- [103] L. Belpassi, M. L. Reca, F. Tarantelli, L. F. Roncaratti, F. Pirani, D. Cappelletti, A. Faure, J. Scribano, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13046.
- [104] T. Lu, F. W. Chen, *J. Comput. Chem.* 2012, 33, 580.
- [105] L. Belpassi, I. Infante, F. Tarantelli, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 3, 1048.
- [106] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [107] COSTER, F.; *Nuclear Physics*, [S.I.] v. 7, p. 421, 1958.
- [108] KÜMMEL, H.; LÜHRMANN, K. H.; ZABOLITZKY, J. G. Many-fermion theory in expS-(or coupled cluster) form. *Physics Reports*, [S.I.] v. 36, n. 1, p. 1-63, 1978.
- [109] KOVÁCS, A; DOBROWOLSKI, J.C; OSTROWSKI, S; RODE, J.E. Benchmarking density functionals in conjunction with Grimme’s dispersion correction for noble gas dimers (Ne₂, Ar₂, Kr₂, Xe₂, Rn₂). *International Journal of Quantum Chemistry*, [S.I.] v. 117, n. 9, p. e25358, 2017.
- [110] JÄRGER, B; HELLMANN, R; BICH, E; VOGEL, E. State-of-the-art ab initio potential energy curve for the krypton atom pair and thermophysical properties of dilute krypton gas. *The Journal of Chemical Physics*, [S.I.] v. 144, n. 11, p. 114304, 2016.
- [111] TU, ZHE-YAN et al. Coupled cluster study of spectroscopic constants of ground states of heavy rare gas dimers with spin-orbit interaction. *Chemical Physics Letters*, [S.I.] v. 655, p. 55-58, 2016.

- [112] CRAWFORD, T. D.; SCHAEFER, H. F. An introduction to coupled cluster theory for computational chemists. *Reviews in Computational Chemistry*, [S.I.] v. 14, p. 33-136, 2000.
- [113] NOGA, J.; BARTLETT, R. J. The full CCSDT model for molecular electronic structure. *The Journal of Chemical Physics*, [S.I.] v. 86, n. 12, p. 7041-7050, 1987.
- [114] GAUSS, J; CREMER, D. Analytical evaluation of energy gradients in quadratic configuration interaction theory. *Chemical Physics Letters*, [S.I.] v. 150, n. 3-4, p. 280-286, 1988.
- [115] HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. self-consistent molecular-orbital methods. i. use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, [S.I.] v. 51, n. 6, p. 2657-2664, 1969.
- [116] DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, [S.I.] v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- [117] BOYS, S. F; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, [S.I.] v. 19, n. 4, p. 553-566, 1970.
- [118] JENSEN, F. introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons Ltd 2007;
- [119] Dissertação de mestrado, Ezequiel F. V. Leitão, Estudo Químico Quântico dos estados de Spin do Cátion Meso-Tetra-Fenil-Ferro III Porfirato Complexado com a Dimetilnitrosamina;
- [120] Dissertação de mestrado, Lúcio R. Vieira, Impacto das interações não-covalentes na Termodinâmica de Complexação de Gases Nobres com Metanol
- [121] Dissertação de mestrado, Ueslei M. Vasconcelos, Viabilidade Termodinâmica da modificação do Band Gap de folhas de Grafeno por intermédio de Cátions alcalinos: Uma abordagem minimalista baseada em propriedades rovibracionais;
- [122] Eisenschitz, R; London, F; *Zeitschrift für Phys.* 1930, 60,491;
- [123] Szalewicz, K ; *Wiley interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2011, 2, 254;

- [124] Dissertação de mestrado, Thaís M. Barbosa, Interações Estereoeletrônicas na preferência conformacional de 3-HALO-2-Hidroxitetraidropiranos (HALO = F, Cl, Br e I) por cálculos teóricos e espectroscopia de RMN.
- [125] Matta, C. F., Boyd, R. J., *The Quantum Theory of Atoms in Molecules, From Solid State to DNA and Drug Design*, WILEY-VCH, Weinheim, 2007.
- [126] Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sanchez, P., Contreras-Garcia, J., Cohen, A. J., Yang, W., *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132, 6498.
- [127] Johansson, M. P., Swart, M., *Phys. Chem. Chem Phys.* (2013), 15, 11543.
- [128] E. R Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, W. Yang. *J. Am. Chem. Soc.* 2010 132, 6498.
- [129] D. Günther, R. A. Boto, J. Contreras-Garcia, J. P. Piquemal, J. Tierny. *IEEE Transactions on visualization and computer graphics* 2014, 20, 2476.
- [130] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1966.
- [131] L. F. Roncaratti, Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes. PhD Thesis, Università Degli Studi di Perugia, Italy, 2009.
- [132] V. Aquilanti, D. Cappelletti, F. Pirani, L. F. Roncaratti, *Int. J. Mass. Spectr.* 2009, 280, 72.
- [133] R. Cambi, D. J. Cappelletti, G. Liuti, F. Pirani, *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 1852.
- [134] R. Viswanathan, T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 1674.
- [135] R. Cambi, D. Cappelletti, G. Liuti, F. Pirani. Generalized correlations in terms of polarizability for van der Waals interaction potential parameter calculations. *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1852–1861. Doi: <https://doi.org/10.1063/1.461035>.
- [136] L. F. Roncaratti. Quantum effects in molecular beam scattering experiments: characterization of the interaction in weakly bound complexes. PhD thesis, Doctorate Thesis, University of Perugia, 2009.
- [137] D. Cappelletti, E. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani. Revealing charge-transfer effects in gas-phase water chemistry. *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1571–1580. Doi:10.1021/ar3000635.

- [138] A. B. M. Aquino, L. A. Leal, V. H. C. Silva, R. Gargano, L. A. R. Junior, W. F. Cunha. Krypton-methanol spectroscopic study: Assessment of the complexation dynamics and the role of the vander waals interaction. *Spectrochim. Acta A.* 205 (2018) 179–185. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.110>.
- [139] D. Cappelletti, P. Candori, S. Falcinelli, M. Alberti, F. Pirani. A molecular beam scattering investigation of methanol–noble gas complexes: Characterization of the isotropic potential and insights into the nature of the interaction. *Chem. Phys. Lett.* 545 (2012) 14–20. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.020>.
- [140] L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani, P. Candori, D. Cappelletti. Experimental and theoretical evidence of charge transfer in weakly bound complexes of water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9970–9975. Doi: 10.1039/B914792F.
- [141] R. G. Parr, R. G. Pearson. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512–7516. Doi:10.1021/ja00364a005.
- [142] E. L. Graef, J. B. L. Martins. Analysis of lowest energy transitions at TD-DFT of pyrene in vacuum and solvent. *J. Mol. Model.* 25 (2019) 183. Doi:10.1007/s00894-019-4065-9.
- [143] F. Pirani, S. Brizi, L. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, F. Vecchiocattivi, Beyond the lennard-jones model: A simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 10 (2008) 5489–503.

Apêndice A - Fatores de Conversão

Massa

| Unidade de medida | u.a | u.m.a | Kg |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| u.a | 1 | $5,485804 \times 10^{-4}$ | $9,109397 \times 10^{-31}$ |
| u.m.a | 1822,887 | 1 | $1.6605402 \times 10^{-27}$ |
| Kg | $1,09776746 \times 10^{30}$ | $6,0221367 \times 10^{26}$ | 1 |

u.a = unidade atômica, u.m.a = unidade de massa atômica e Kg = quilograma

Comprimento

| Unidade de medida | a_0 | Å | M |
|-------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|
| a_0 | 1 | 0,529172249 | $5,2917097 \times 10^{-11}$ |
| Å | 1,88974384 | 1 | 10^{-10} |
| M | $1,88974384 \times 10^{10}$ | 10^{10} | 1 |

a_0 = raio de Bohr, Å = angstrom e M = metro

Energia

| Unidade de medida | eV | J | cm^{-1} |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| eV | 1 | $1,6022 \times 10^{-19}$ | 8065,48 |
| J | $6,2415 \times 10^{18}$ | 1 | $5,0340 \times 10^{22}$ |
| cm^{-1} | $1,23985 \times 10^{-4}$ | $1,9865 \times 10^{-23}$ | 1 |

eV = elétron-volt, J = Joule e cm^{-1} = centímetro recíproco

Apêndice B - Densidade e transferência de carga para as configurações poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Figura 20 – Representação de mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração do poço-cis para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 .

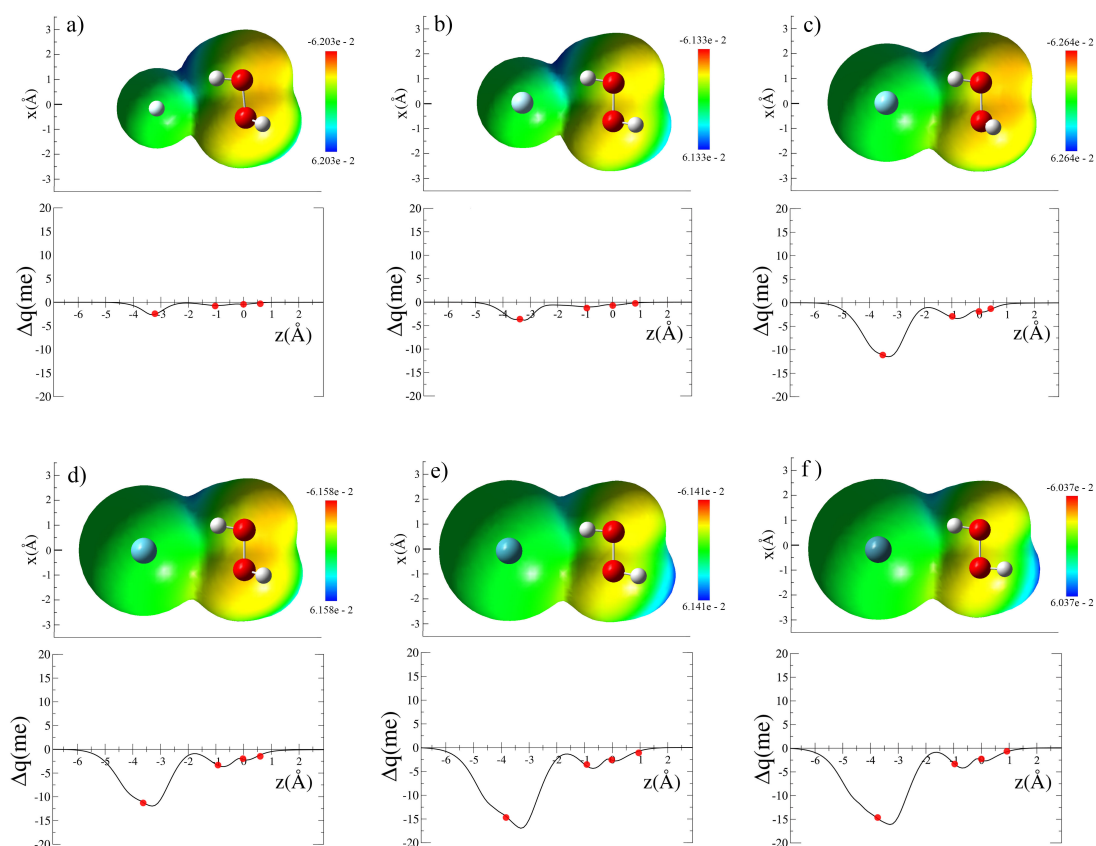


Figura 21 – Representação de mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de barreira-trans para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 .

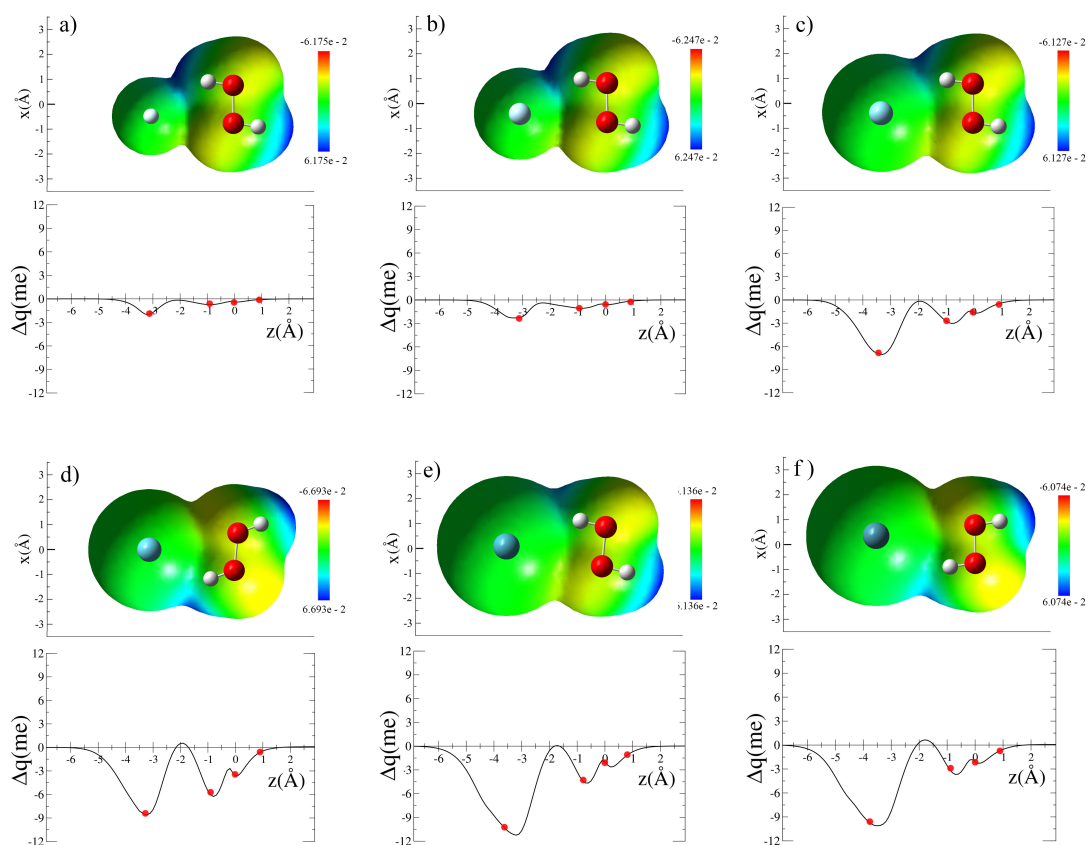
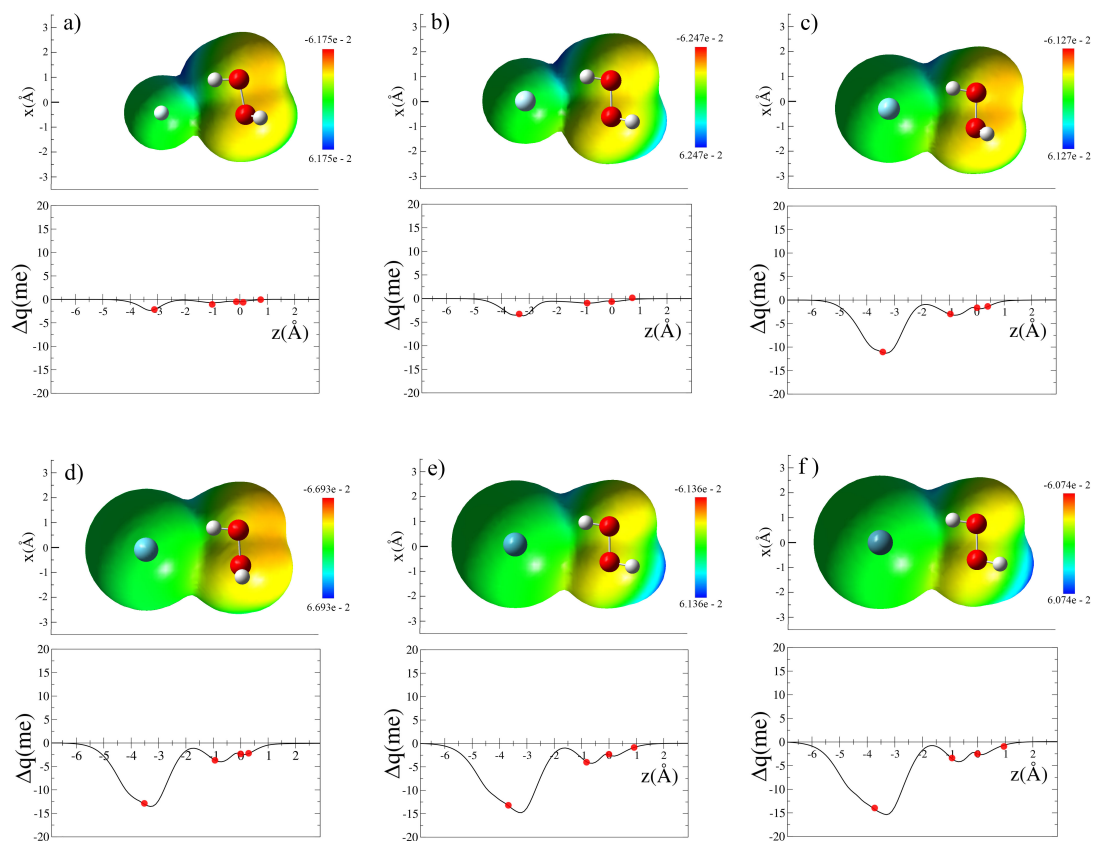


Figura 22 – Representação de mudança de densidade eletrônica (figuras superiores) e do deslocamento de carga (curvas Δq) para configuração de poço-trans para os sistemas a) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$, b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$, c) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$, d) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$, e) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ e f) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$. Os círculos vermelhos nas curvas Δq representam a projeção da posição nuclear dos átomos O, H e Ng no eixo z. A origem do eixo foi definida no centro de massa da molécula H_2O_2 .



Apêndice C - Orbitais de fronteira HOMO para as conformações poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Figura 23 – Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da configuração poço-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

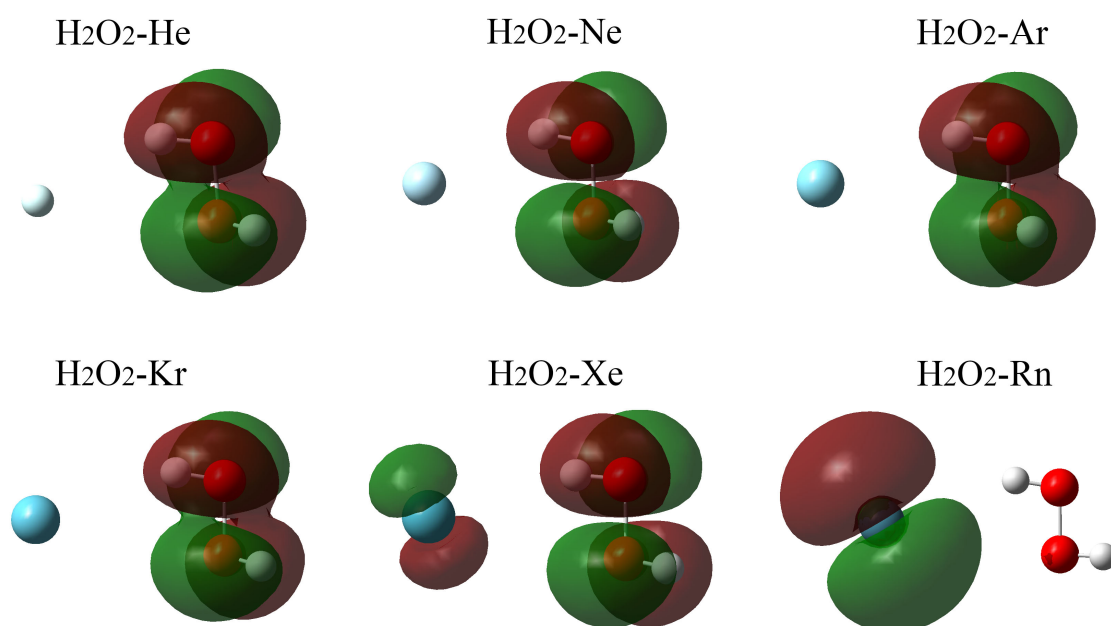


Figura 24 – Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da configuração barreira-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

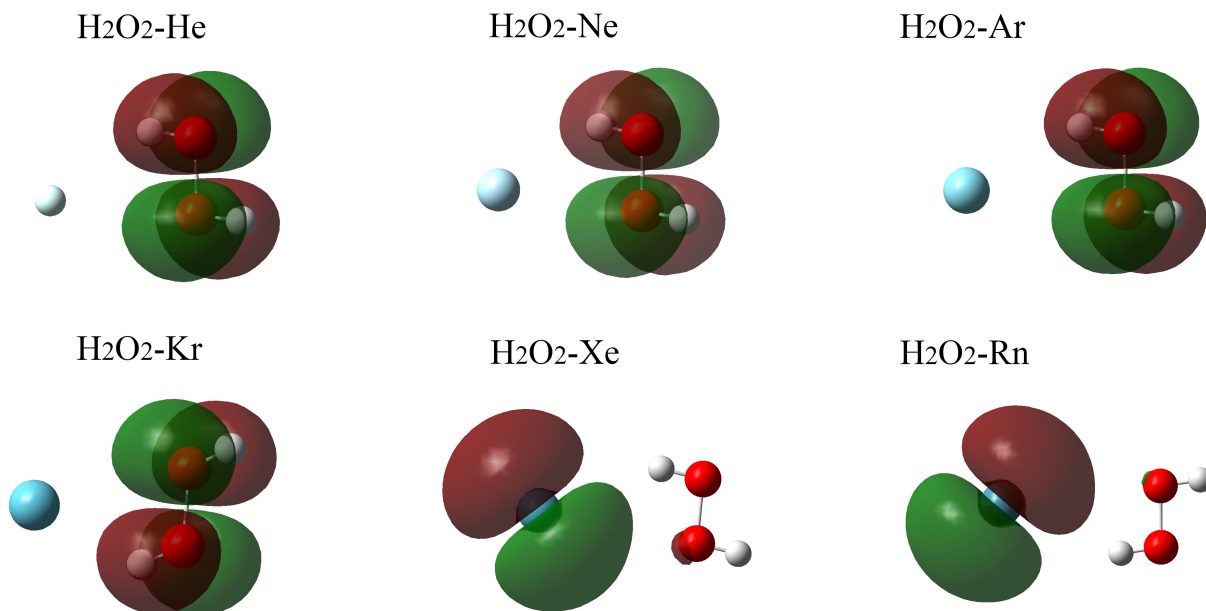
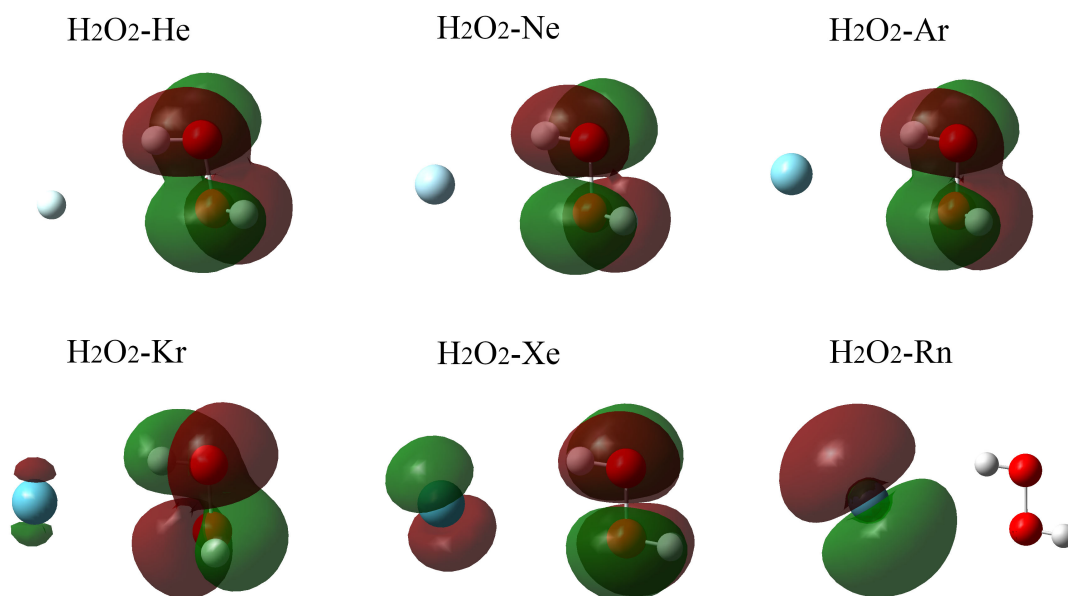


Figura 25 – Superfície do orbital de fronteira mais alto ocupado HOMO da configuração poço-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.



Apêndice D - Orbitais de fronteira LUMO para as conformações poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Figura 26 – Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da configuração poço-cis para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

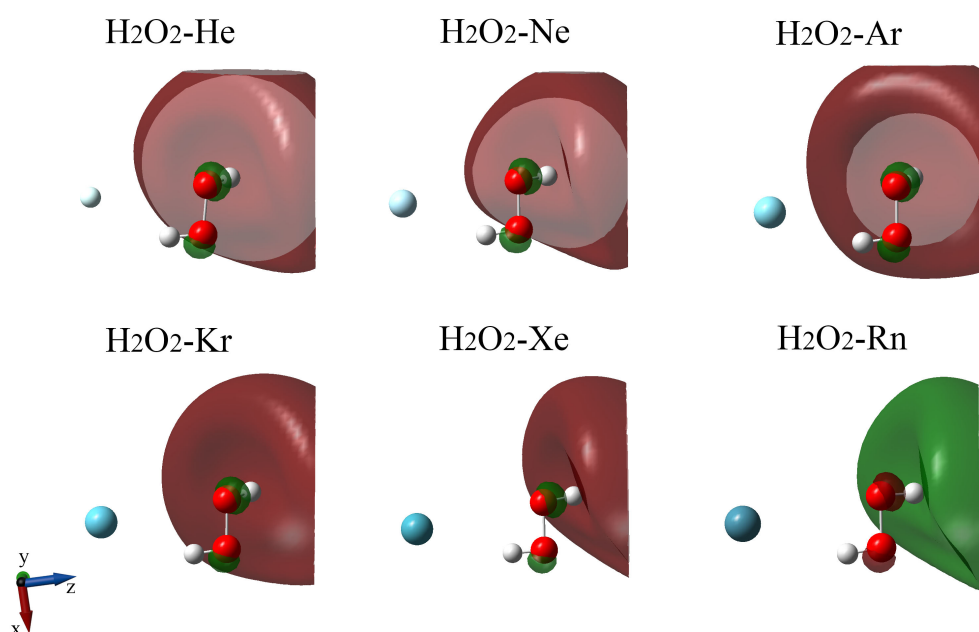


Figura 27 – Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da configuração barreira-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

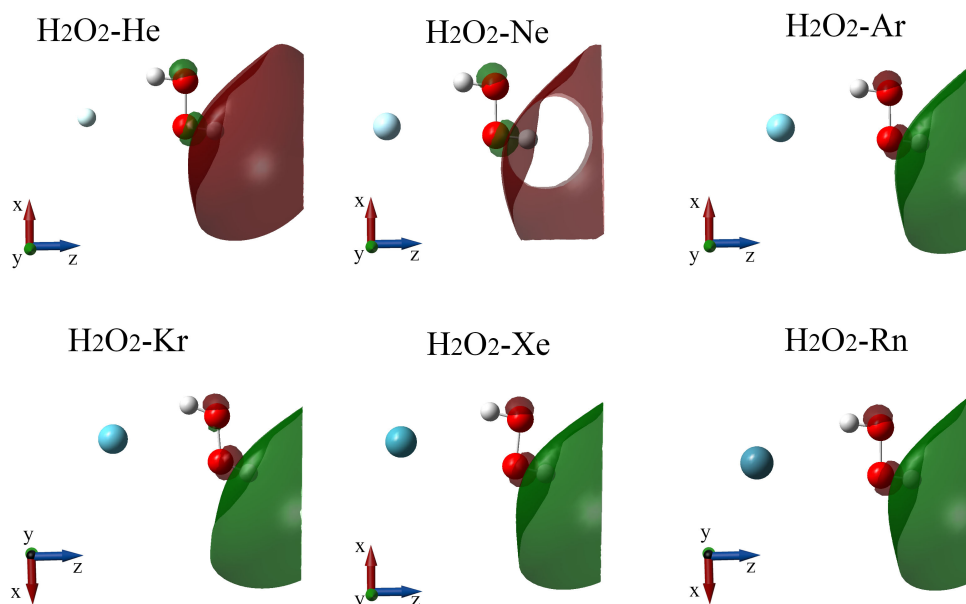
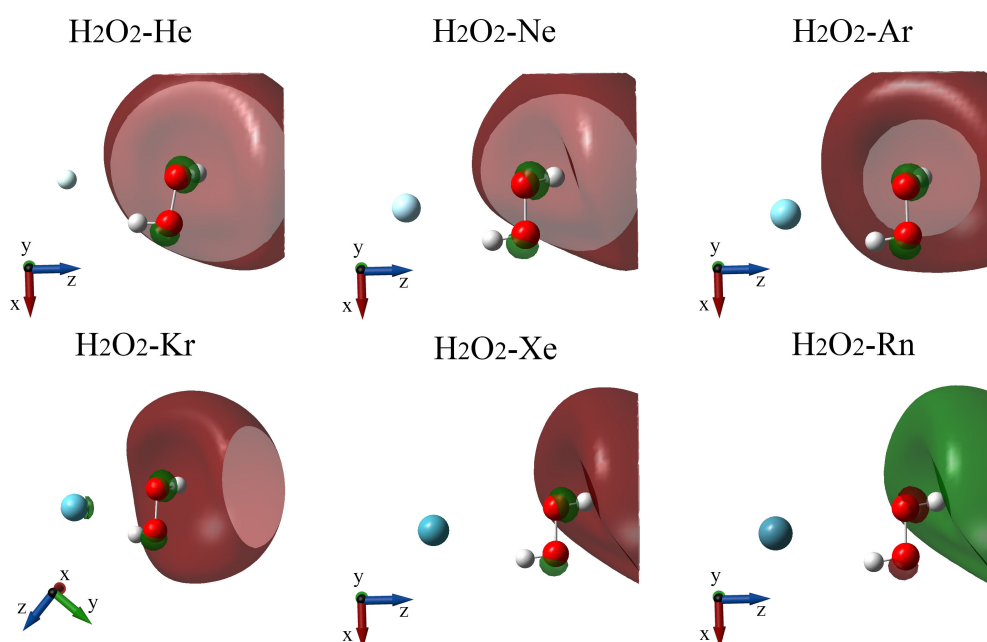


Figura 28 – Superfície do orbital de fronteira mais baixo desocupado LUMO da configuração poço-trans para os complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.



Apêndice E - Principais doações da população NBO para as configurações poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Tabela 10 – Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H_2O_2 na cofomação poço-cis. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E^2) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses

| Complexos | Doador | Aceitador | E^2 (kcal/mol) |
|----------------------------------|------------|-------------|------------------|
| $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ | - | - | - |
| $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ne}$ | LP (4)Ne | BD*(1) O- H | 0.06 (0.25) |
| $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ar}$ | BD (1) O-H | RY*(1)Ar | 0.05 (0.21) |
| | LP (2) O | RY*(1)Ar | 0.06 (0.25) |
| | LP (4)Ar | BD*(1) O-H | 0.51 (2.13) |
| $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Kr}$ | BD (1) O-O | RY*(1)Kr | 0.06 (0.25) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Kr | 0.07 (0.29) |
| | LP (4)Kr | BD*(1) O-H | 0.66 (2.76) |
| $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Xe}$ | BD (1) O-O | RY*(1)Xe | 0.07 (0.29) |
| | BD (1) O-O | RY*(2)Xe | 0.06 (0.25) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Xe | 0.09 (0.38) |
| | LP (4)Xe | BD*(1) O-H | 1.15 (4.81) |
| $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Rn}$ | BD (1) O-O | RY*(1)Rn | 0.08 (0.33) |
| | BD (1) O-O | RY*(2)Rn | 0.06 (0.25) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Rn | 0.09 (0.38) |
| | LP (4)Rn | BD*(1) O-H | 1.20 (5.02) |

Tabela 11 – Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na cofromação barreira-trans. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E²) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses.

| Complexos | Doador | Aceitador | E ² (kcal/mol) |
|-----------------------------------|------------|------------|---------------------------|
| H ₂ O ₂ -He | - | - | - |
| H ₂ O ₂ -Ne | BD (1) O-O | RY*(1)Ne | 0.06 (0.25) |
| H ₂ O ₂ -Ar | BD (1) O-O | RY*(1)Ar | 0.07 (0.29) |
| | LP (4)Ar | BD*(1) O-H | 0.41 (1.72) |
| H ₂ O ₂ -Kr | BD (1) O-H | RY*(1)Kr | 0.08 (0.33) |
| | LP (1) O | RY*(1)Kr | 0.08 (0.33) |
| | LP (1) O | RY*(1)Kr | 0.07 (0.29) |
| | LP (4)Kr | RY*(3) H | 0.12 (0.50) |
| | LP (4)Kr | BD*(1) O-H | 1.31 (5.48) |
| H ₂ O ₂ -Xe | BD (1) O-O | RY*(1)Xe | 0.11 (0.46) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Xe | 0.09 (0.38) |
| | LP (4)Xe | RY*(5) H | 0.06 (0.25) |
| | LP (4)Xe | BD*(1) O-H | 1.40 (5.86) |
| | LP (4)Xe | BD*(1) O-H | 0.10 (0.42) |
| H ₂ O ₂ -Rn | BD (1) O-O | RY*(1)Rn | 0.09 (0.38) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Rn | 0.08 (0.33) |
| | LP (4)Rn | BD*(1) O-H | 1.02 (4.27) |
| | LP (4)Rn | BD*(1) O-H | 0.07 (0.29) |

Tabela 12 – Principais doações da população NBO no nível CCSD(t)/aug-cc-pVTZ entre os átomos Ng e a molécula H₂O₂ na cofromação poço-trans. Os valores das energias de perturbação de segunda ordem (E²) expressos em kJ/mol são mostrados entre parênteses.

| Complexos | Doador | Aceitador | E ² (kcal/mol) |
|-----------------------------------|------------|------------|---------------------------|
| H ₂ O ₂ -He | - | - | - |
| H ₂ O ₂ -Ne | LP (4)Ne | BD*(1) O-H | 0.05 (0.21) |
| H ₂ O ₂ -Ar | BD (1) O-H | RY*(1)Ar | 0.05 (0.21) |
| | LP (2) O | RY*(1)Ar | 0.06 (0.25) |
| | LP (4)Ar | BD*(1) O-H | 0.49 (2.05) |
| H ₂ O ₂ -Kr | BD (1) O-O | RY*(1)Kr | 0.05 (0.21) |
| | BD (1) O-O | RY*(2)Kr | 0.07 (0.29) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Kr | 0.07 (0.29) |
| | BD (1) O-H | RY*(3)Kr | 0.05 (0.21) |
| | LP (2) O | RY*(1)Kr | 0.08 (0.33) |
| | LP (4)Kr | BD*(1) O-H | 0.71 (2.97) |
| H ₂ O ₂ -Xe | BD (1) O-O | RY*(1)Xe | 0.07 (0.29) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Xe | 0.09 (0.38) |
| | LP (4)Xe | BD*(1) O-H | 1.06 (4.44) |
| H ₂ O ₂ -Rn | BD (1) O-O | RY*(1)Rn | 0.07 (0.29) |
| | BD (1) O-H | RY*(1)Rn | 0.10 (0.42) |
| | LP (4)Rn | BD*(1) O-H | 1.18 (4.94) |

Apêndice F - Energias de interação SAPT2 para as conformações poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos H₂O₂-Ng

Tabela 13 – Energias de interação para a conformação poço-cis obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ/mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente.

| Termos de Energia | H ₂ O ₂ -He | H ₂ O ₂ -Ne | H ₂ O ₂ -Ar | H ₂ O ₂ -Kr | H ₂ O ₂ -Xe | H ₂ O ₂ -Rn |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| E_{elect} | -0.08 | -0.22 | -1.02 | -1.36 | -1.54 | -1.93 |
| E_{exch} | 0.55 | 0.97 | 4.34 | 5.35 | 6.74 | 7.97 |
| E_{ind} | -0.14 | -0.23 | -1.17 | -1.50 | -2.31 | -2.75 |
| E_{disp} | -0.85 | -1.47 | -4.62 | -5.50 | -6.53 | -7.51 |
| % E_{elect} | 7.48 | 11.46 | 14.98 | 16.27 | 14.84 | 15.83 |
| % E_{ind} | 13.08 | 11.98 | 17.18 | 17.94 | 22.25 | 22.56 |
| % E_{disp} | 79.44 | 76.57 | 67.84 | 65.79 | 69.91 | 61.61 |
| Energias SAPT2 | -0.52 | -0.95 | -2.47 | -3.01 | -3.64 | -4.22 |

Tabela 14 – Energias de interação para a conformação barreira-trans obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ / mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente.

| Termos de Energia | H ₂ O ₂ -He | H ₂ O ₂ -Ne | H ₂ O ₂ -Ar | H ₂ O ₂ -Kr | H ₂ O ₂ -Xe | H ₂ O ₂ -Rn |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| E_{elect} | -0.10 | -0.27 | -1.09 | -3.70 | -3.07 | -2.32 |
| E_{exch} | 0.61 | 1.17 | 4.52 | 13.85 | 11.52 | 8.69 |
| E_{ind} | -0.13 | -0.23 | -1.12 | -2.73 | -2.97 | -2.66 |
| E_{disp} | -0.95 | -1.70 | -4.84 | -8.83 | -8.89 | -7.97 |
| % E_{elect} | 8.47 | 12.27 | 15.46 | 24.25 | 20.56 | 17.91 |
| % E_{ind} | 11.02 | 10.45 | 15.89 | 17.89 | 19.89 | 20.54 |
| % E_{disp} | 80.51 | 77.27 | 68.65 | 57.86 | 59.54 | 61.54 |
| Energias SAPT2 | -0.57 | -1.03 | -2.53 | -1.41 | -3.41 | -4.26 |

Tabela 15 – Energias de interação para a conformação poço-trans obtidas pelos níveis SAPT2+(CCD)- δ MP2/aug-cc-pVTZ (para H₂O₂-Ng=He, Ne, Ar, Kr e Xe) e SAPT2+3/aug-cc-pVTZ (H₂O₂-Rn) (todos os valores estão em kJ / mol). E_{elect} , E_{exch} , E_{ind} e E_{disp} referem-se a termos eletrônicos atrativos, troca repulsivo, indução e dispersão atrativo que compõem a energia total de interação, respectivamente.

| Termos de Energia | H ₂ O ₂ -He | H ₂ O ₂ -Ne | H ₂ O ₂ -Ar | H ₂ O ₂ -Kr | H ₂ O ₂ -Xe | H ₂ O ₂ -Rn |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| E_{elect} | -0.08 | -0.21 | -1.01 | -1.54 | -1.69 | -1.93 |
| E_{exch} | 0.56 | 0.92 | 4.29 | 5.89 | 7.08 | 8.00 |
| E_{ind} | -0.14 | -0.22 | -1.14 | -1.62 | -2.29 | -2.73 |
| E_{disp} | -0.86 | -1.44 | -4.59 | -5.82 | -6.71 | -7.50 |
| % E_{elect} | 7.41 | 11.23 | 14.98 | 17.15 | 15.81 | 15.87 |
| % E_{ind} | 12.96 | 11.76 | 16.91 | 18.04 | 21.42 | 22.45 |
| % E_{disp} | 79.63 | 77.00 | 68.10 | 64.81 | 62.77 | 61.68 |
| Energias SAPT2 | -0.52 | -0.95 | -2.45 | -3.09 | -3.61 | -4.16 |

Apêndice G - Gradiente da densidade reduzida para as conformações poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Figura 29 – Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação poço-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

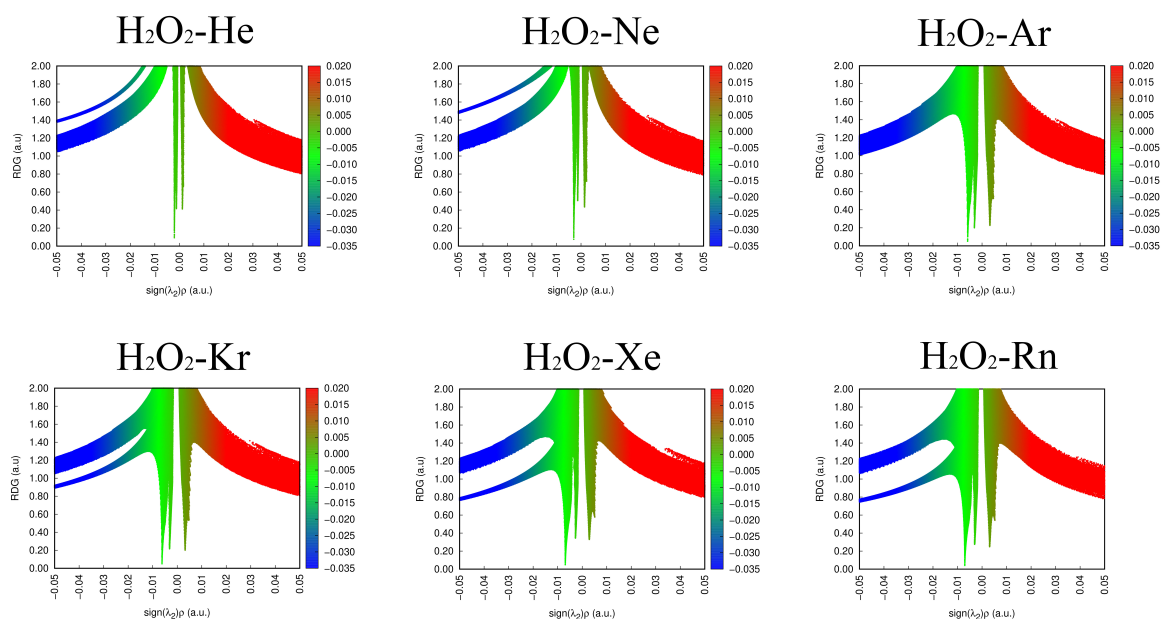


Figura 30 – Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação barreira-trans dos complexos H_2O_2-Ng

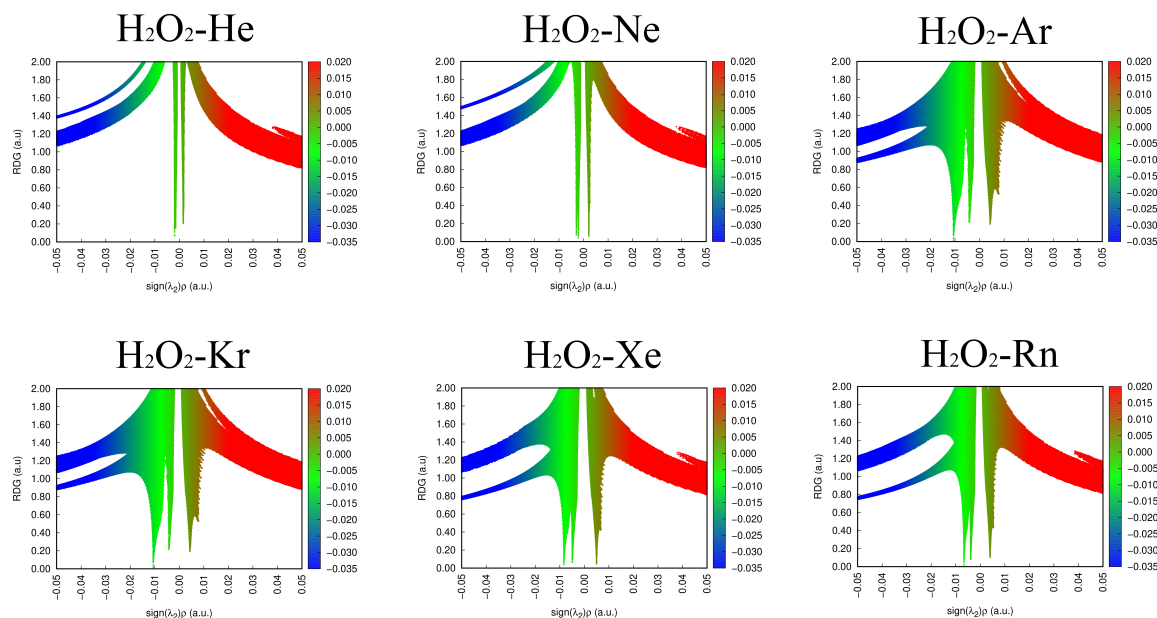
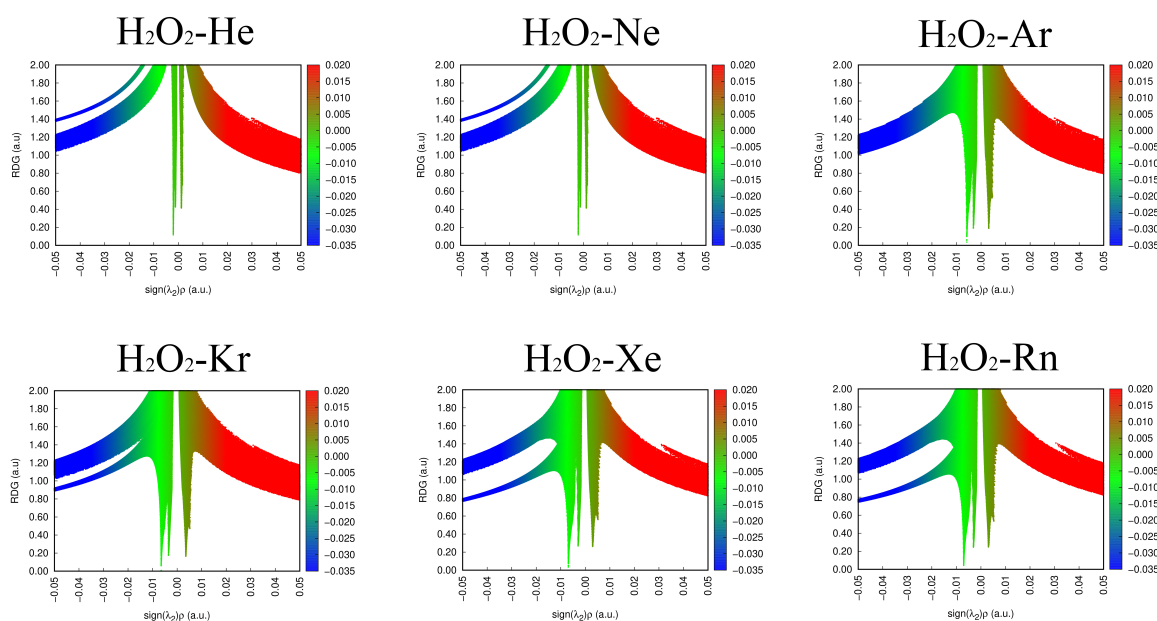


Figura 31 – Gradiente da densidade reduzida (S) em função da densidade eletrônica multiplicada pelo sinal do segundo autovalor da matriz hessiana para a conformação poço-trans dos complexos H_2O_2-Ng



Apêndice H - Isosuperfícies de interação não covalente para os complexos poço-cis, barreira-trans, poço-trans dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$

Figura 32 – Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a., para a conformação poço-cis dos complexos $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

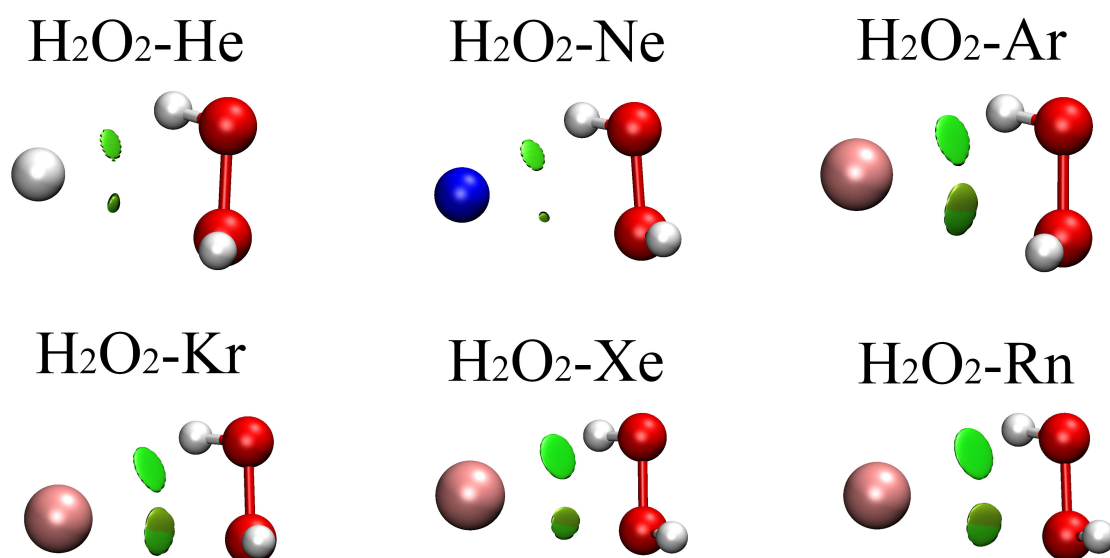


Figura 33 – Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação barreira-trans dos complexos H_2O_2 -Ng.

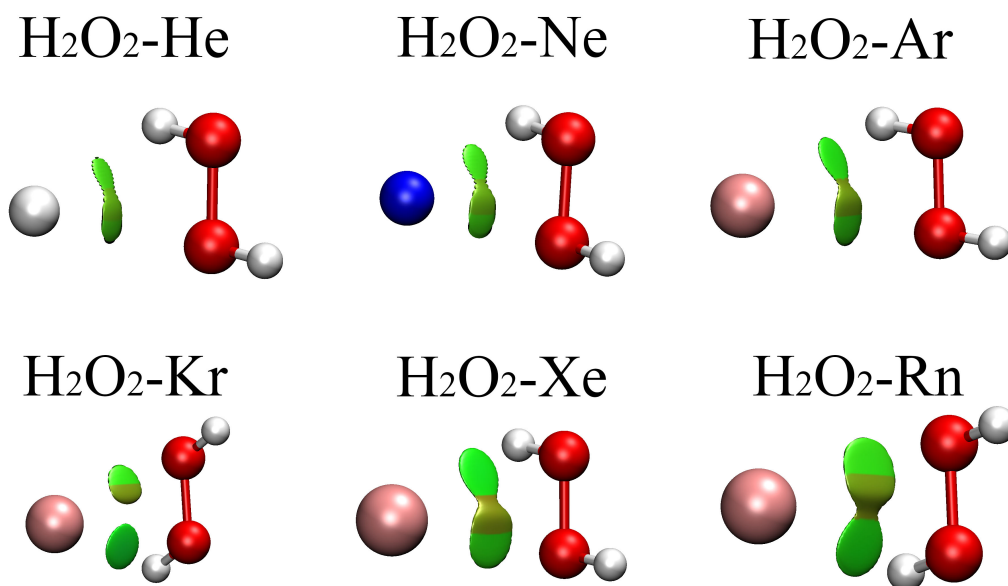
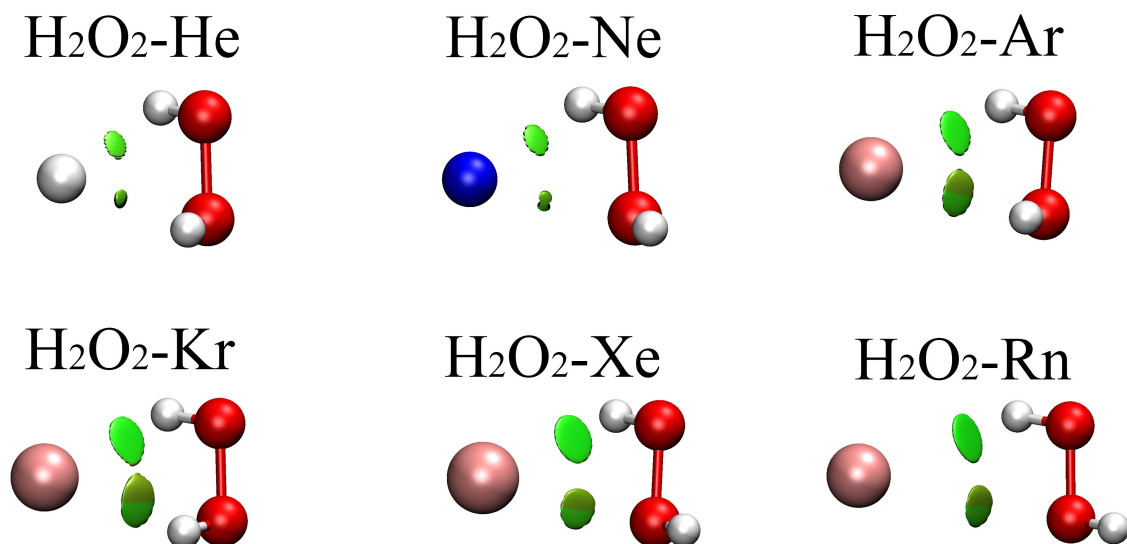


Figura 34 – Isosuperfícies de interação não covalente, representados por discos verdes com isovalores de 0,5 u.a, para a conformação poço-trans dos complexos H_2O_2 -Ng.



Apêndice I - Publicações referentes a esta tese

Figura 35 – Artigo publicado com os resultados obtidos para os sistemas H₂S-Ng. DOI: 10.1002/qua.26266 - International Journal of Quantum Chemistry.

ORIGINAL ARTICLE

Hydrogen Sulphide H₂S and Noble gases Ng (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) Complexes: a theoretical study of their dynamics, spectroscopy and interactions

Alan Leone de Araujo Oliveira^{1*} | Mônica de Abreu Silva^{1*}
| Fernando Pirani^{3*} | Luiz Guilherme Machado de
Macedo^{2*} | Ricardo Gargano^{1*}

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, CP04455, Brazil

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, CP04455, Brazil

³Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, Perugia, Italy. Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Chimiche (CNR-SCITEC), via Elce di Sotto 8, Perugia, Italy.

²Universidade Federal de São João del Rei, de São João del Rei (CCO/UFSJ) Divinópolis, MG, CEP 35501-296, Brazil

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, CP04455, Brazil

Correspondence

Ricardo Gargano, Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, DF, CP04455, Brazil
Email: gargano@unb.br

Funding information

In this work, some basic features of the intermolecular bond in gas phase H₂S-Ng complexes (Ng=He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn) have been investigated in detail coupling information from scattering experiments with results of quantum chemical calculations at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level. Spectroscopic constants, rovibrational energies, and lifetime as a function of temperature have been evaluated for the complete family of H₂S-Ng systems, as well as an extensive study of involved intermolecular interactions has been performed. In particular, their nature has been characterized exploiting Atoms-In-Molecules (AIM), Non-Covalent Interactions (NCI), Symmetry-Adapted Perturbation Theory (SAPT) and Charge-Displacement (CD) methods and it is found that all complexes are bound essentially by near isotropic van der Waals forces, perturbed by weak-stabilizing charge (electron) transfer contributions. Obtained results also show that these additional contributions increase from He up to Rn, providing an appreciable chemical-stabilizing effect of the non-covalent intermolecular bond for H₂S- heavier Ng

* Equally contributing authors.

Figura 36 – Artigo publicado com os resultados obtidos para os sistemas CH₃OH-Ng. DOI:10.1016/j.saa.2020.119049S - Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

Spectroscopy, lifetime, and charge-displacement of the methanol-noble gas complexes: an integrated experimental-theoretical investigation

Fernando M. Carvalho^a, Alessandra Sofia Kiametis^a, Alan Leone de Araújo Oliveira^a,
Fernando Pirani^b and Ricardo Gargano^{a,*}

^aInstitute of Physics, University of Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brazil

^bDipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, Perugia, Italy. Istituto CNR di Scienze e Tecnologia Chimiche (CNR-SCITEC), via Elce di Sotto 8, Perugia, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:

Methanol-gases
nobles complexes
spectroscopic constants
lifetime
charge-displacement
non-covalent interaction

ABSTRACT

An integrated experimental-theoretical investigation was employed to determine rovibrational energies, spectroscopic constants, lifetime as a function of temperature in gas phase complexes of methanol with noble gas (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe, and Rn). Beside that, a parallel effort has been addressed to theoretically characterize the nature of intermolecular interactions determining the dissociation energy and equilibrium distance of the formed adducts. Dynamics and lifetime results reveal that, except for the CH₃OH-He aggregate, all other methanol-Ng compounds are sufficiently stable under thermal conditions. Their lifetimes are larger than 1 ps for the temperature of the bulk in the range between 200 and 500 K. In addition, the current lifetime results suggest that the aggregates formed by methanol and Ng are globally more stable than corresponding complexes formed by water with Ng. From the point of view of the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level calculation, in all compounds, the electron densities of Ng partners are weakly polarized in the presence of CH₃OH molecule. The charge-displacement curves and NBO analysis indicate that the charge transfer from Ng to methanol molecule, in general, plays a minor role, being appreciable only in the aggregate involving Ar. Finally, it was verified from the SAPT2+(CCD)-δMP2/aug-cc-pVTZ calculations and NCI analysis that the dispersion is the essential long-range attractive contribution to the interaction energy for all studied complexes. This feature strongly suggests that these compounds are held bonded substantially by van der Waals forces. Then non-covalent intermolecular bonds are effectively formed in the gas phase, which is disturbed by small stabilizing charge-transfer contributions.

1. Introduction

Unlike what happens in the molecular structures, stabilized by conventional intermolecular forces that promote hydrogen bond or π -stacking effects with a lifetime increasing of intermediate complexes, noble gases (Ng) tend to form molecular aggregates with closed-shell partners governed by weak long-range non-covalent or van der Waals (vdW) components. When this type of intermolecular interaction occurs, it is necessary to assess the basic features of the weakly bound aggregates so formed [1]. Some studies have emphasized the connection of the interactions in long-lived molecular aggregates involving Ng with essential features of both partners creating the adducts [1–3].

The characterization of the vdW interaction in prototype non-covalent complexes, formed by a molecule and an Ng atom, is fundamental for identifying and modeling the principal interaction components involved. In particular, at short-range, stabilizing charge-transfer and size (exchange or Pauli) repulsion contributions are dominant, while at long-range electrostatic effects, induction and dispersion attraction terms become important [1, 2]. The detailed characterization of such components' critical balance is an important target to build up the force fields associated with weak interactions in systems at increasing complexity.

Nevertheless, evaluating and describing the balance of the principal interaction components is not an easy task and often requires an integrated experimental and theoretical investigation [2, 4]. Understanding nature, range and strength of the interactions determining the formation of sufficiently long-lived complexes could help in comprehension of the several important phenomena, as for example transport properties, temperature dependence of diffusion and viscosity coefficients [5, 6], liquid and solid properties [7], thermal rate constant in gas-phase chemical reactions [8], and laser action [9, 10].

Furthermore, the detailed characterization of vdW interactions in systems at increasing complexity can be considered as one of the main tools in chemical and biological processes such as surface tension, adhesion, physical adsorption, the formation of tertiary structures, biopolymers, electron tunneling in proteins [11–13] control or organizational structure of complexes, DNA, and packing of molecular crystals [14, 15]. From a spectroscopic point of view, vdW complexes involving Ng have attracted a lot of attention from the scientific community since providing useful information on the intermolecular dynamics [16, 17].

Among the complexes that are governed by weak non-covalent interactions, compounds formed by methanol have been used in a wide variety of studies such as those focused on hydrogen bond [18], vibrational analysis [19],

*Corresponding author

✉ gargano@unb.br (R. Gargano)
ORCID(s):

Figura 37 – Artigo submetido com os resultados obtidos para os sistemas $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$.

Nature and role of the weak intermolecular bond in enantiomeric conformations of $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Noble gas}$ adducts: a chiral prototypical model

Alan Leone de Araujo Oliveira

Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brazil

Luiz Guilherme Machado de Macedo

Universidade Federal de São João del Rei, Divinópolis, MG, Brazil

Yuri Alves de Oliveira Só

Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brazil

João Batista Lopes Martins

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brazil

Fernando Pirani

Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli studi di Perugia, via Elce di Sotto 8, Perugia, Italy. Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Chimiche (CNR-SCITEC), via Elce di Sotto 8, Perugia, Italy

Ricardo Gargano

Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brazil

Abstract

With the aim of investigating the nature and role of the weak intermolecular bond in enantiomeric conformations of hydrogen peroxide (H_2O_2) - noble gas (Ng) adducts, we determined the lifetime as a function of temperature, electronic density, charge displacement (CD), HOMO and LUMO orbitals, natural bonding orbital, energy term contributions (electrostatic, induction, dispersion, and exchange), and non-covalent interaction for the cis-barrier, cis-well, trans-barrier, and trans-well enantiomeric conformations of that complexes. From the lifetime calculation, the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-He}$ compound is the only one that can not be considered stable for the investigated temperature range between 200K and 500K. For the considered chiral conformations, the polarization effects are significant in the complexes formed by the Xe and Rn atoms and that a net CD happens from Ng atom to H_2O_2 system, with the greatest CD values occurring for the cis-barrier configuration. This feature suggests that in this structure the CD is enhanced by the two symmetrical interactions that both hydrogen atoms of the H_2O_2 molecule make with the Ng atom. Indeed, the NBO analysis indicates that the two largest electronic donation (with the same intensity) occur from 1-center valence lone pair orbital of Ng to the two O-H antibond orbitals of H_2O_2 system. Furthermore, through the SAPT and NCI results, it was verified that the dispersion term is the main component of $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Ng}$ complexes, indicating that these adducts are of the van der Waals type.

Email address: gargano@unb.br (Ricardo Gargano)

Preprint submitted to xxxxxx

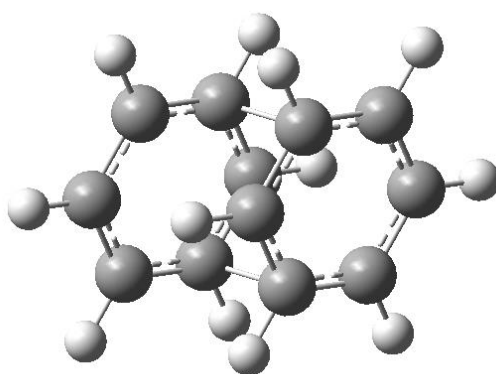
November 24, 2020

Procedimentos computacionais utilizados para o cálculo das Interações não Covalentes RDG e Isosuperfícies

Gráfico 2D e 3D

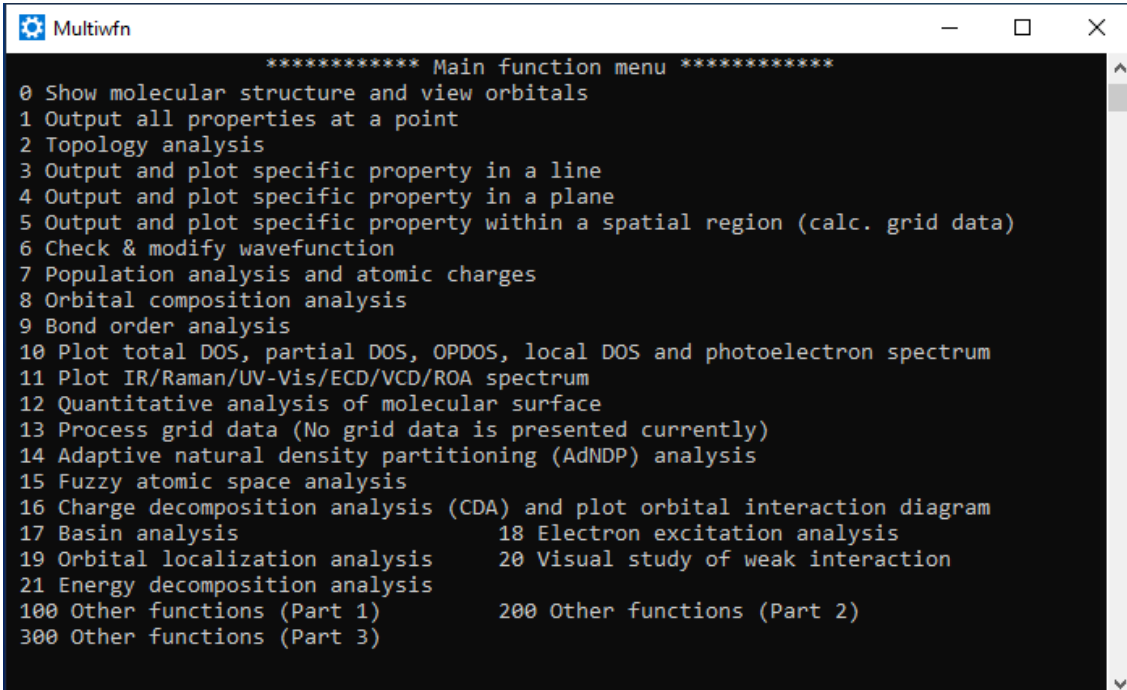
- 1) Criar um input do gaussian (por exemplo: molecula.gjf ou molécula.com), na geometria de equilíbrio da molécula e com a chave NCI, como por exemplo:

```
*****  
  
%nprocshared=10  
  
%mem=10GB  
  
%chk=molecula.chk  
  
# b3lyp geom=connectivity density int=ultrafine output=wfx 6-311+G** scf=(xqc,maxcyc=1024)  
  
teste para o NCI  
  
*****
```



- 2) Rodar o input do gaussian. Ao rodar ele vai gerar os arquivos com as extensões: molecula.log (output padrão do gaussian), molécula.chk e molécula.wfx.

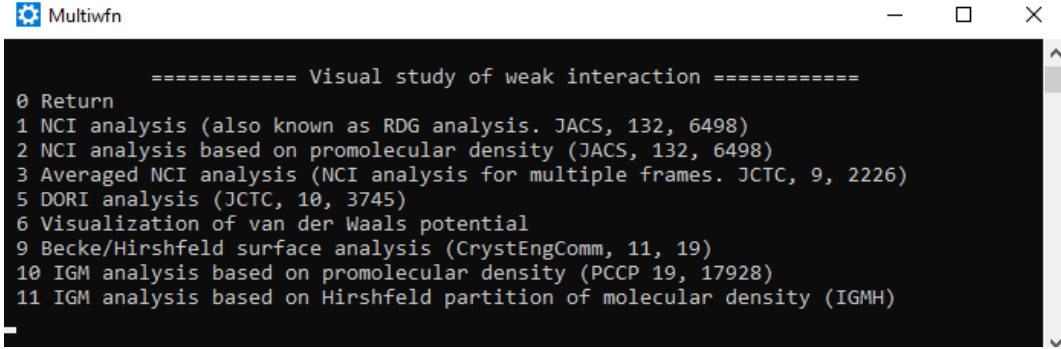
- 3) Transformar o arquivo “molécula.chk” em “molécula.fchk” com o comando: fchk molécula.chk.
- 4) Instalar os programas Multiwfn e VMD.
- 5) Rodar o programa Multiwfn com o arquivo molécula.fchk. Escolher as seguintes opções:
 - primeiro 20 (*Visual study of weak interaction*),



```

Multiwfn
***** Main function menu *****
0 Show molecular structure and view orbitals
1 Output all properties at a point
2 Topology analysis
3 Output and plot specific property in a line
4 Output and plot specific property in a plane
5 Output and plot specific property within a spatial region (calc. grid data)
6 Check & modify wavefunction
7 Population analysis and atomic charges
8 Orbital composition analysis
9 Bond order analysis
10 Plot total DOS, partial DOS, OPDOS, local DOS and photoelectron spectrum
11 Plot IR/Raman/UV-Vis/ECD/VCD/ROA spectrum
12 Quantitative analysis of molecular surface
13 Process grid data (No grid data is presented currently)
14 Adaptive natural density partitioning (AdNDP) analysis
15 Fuzzy atomic space analysis
16 Charge decomposition analysis (CDA) and plot orbital interaction diagram
17 Basin analysis
18 Electron excitation analysis
19 Orbital localization analysis
20 Visual study of weak interaction
21 Energy decomposition analysis
100 Other functions (Part 1)
200 Other functions (Part 2)
300 Other functions (Part 3)
  
```

- depois 1 (NCI analysis...)



```

Multiwfn
===== Visual study of weak interaction =====
0 Return
1 NCI analysis (also known as RDG analysis. JACS, 132, 6498)
2 NCI analysis based on promolecular density (JACS, 132, 6498)
3 Averaged NCI analysis (NCI analysis for multiple frames. JCTC, 9, 2226)
5 DORI analysis (JCTC, 10, 3745)
6 Visualization of van der Waals potential
9 Becke/Hirshfeld surface analysis (CrystEngComm, 11, 19)
10 IGM analysis based on promolecular density (PCCP 19, 17928)
11 IGM analysis based on Hirshfeld partition of molecular density (IGMH)
  
```

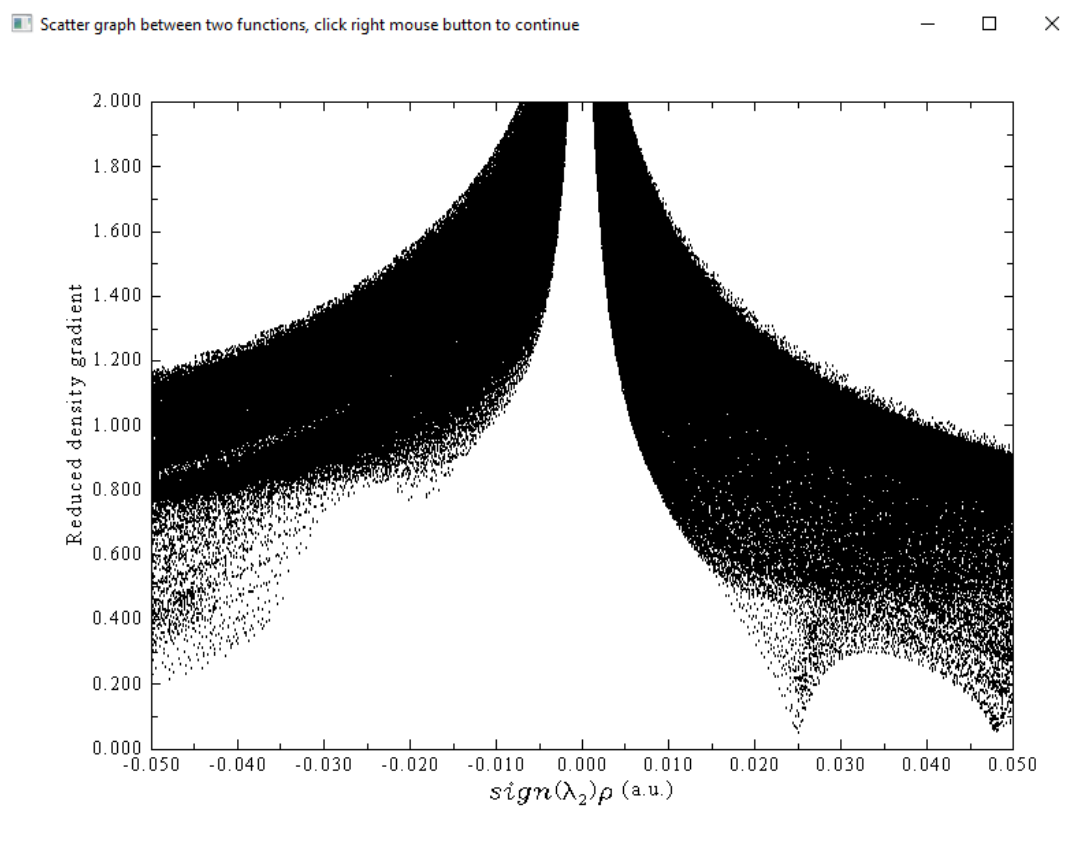
- e, em seguida 3 (High quality grid...) e aguarde o processo finalizar.

```
Multiwfn
Please select a method to set up grid
-10 Set extension distance of grid range for mode 1~4, current: 1.500 Bohr
1 Low quality grid , covering whole system, about 125000 points in total
2 Medium quality grid, covering whole system, about 512000 points in total
3 High quality grid , covering whole system, about 1728000 points in total
4 Input the number of points or grid spacing in X,Y,Z, covering whole system
5 Input original point, translation vector and the number of points
6 Input center coordinate, number of points and extension distance
7 The same as 6, but input two atoms, the midpoint will be defined as center
8 Use grid setting of another cube file
10 Set box of grid data visually using a GUI window
```

```
Multiwfn
8 Use grid setting of another cube file
10 Set box of grid data visually using a GUI window
3
Coordinate of origin in X,Y,Z is      -7.988950   -5.695103   -3.846076 Bohr
Coordinate of end point in X,Y,Z is   7.952599    5.678400    3.891635 Bohr
Grid spacing in X,Y,Z is             0.093225    0.093225    0.093225 Bohr
The number of points in X,Y,Z is      172   123   84   Total:   1777104
Note: Virtual orbitals higher than LUMO+10 have been discarded for saving computational time

Note: All exponential functions exp(x) with x < -40.000 will be ignored
Progress: [####-----] 9.52 % /
```

6) Depois opção -1 caso queira visualizar o gráfico gerado:



e a opção 1 para salvar o gráfico, gerado no formato padrão, da RDG (Reduced Density Gradients) em função da densidade eletrônica (electron density ρ) multiplicada pelo sinal (λ_2) do segundo autovalor da matriz Hessiana (sign of the second Hessian eigenvalue). O gráfico RDG x $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ gerado pelo multiwfn vai sair em preto e branco.

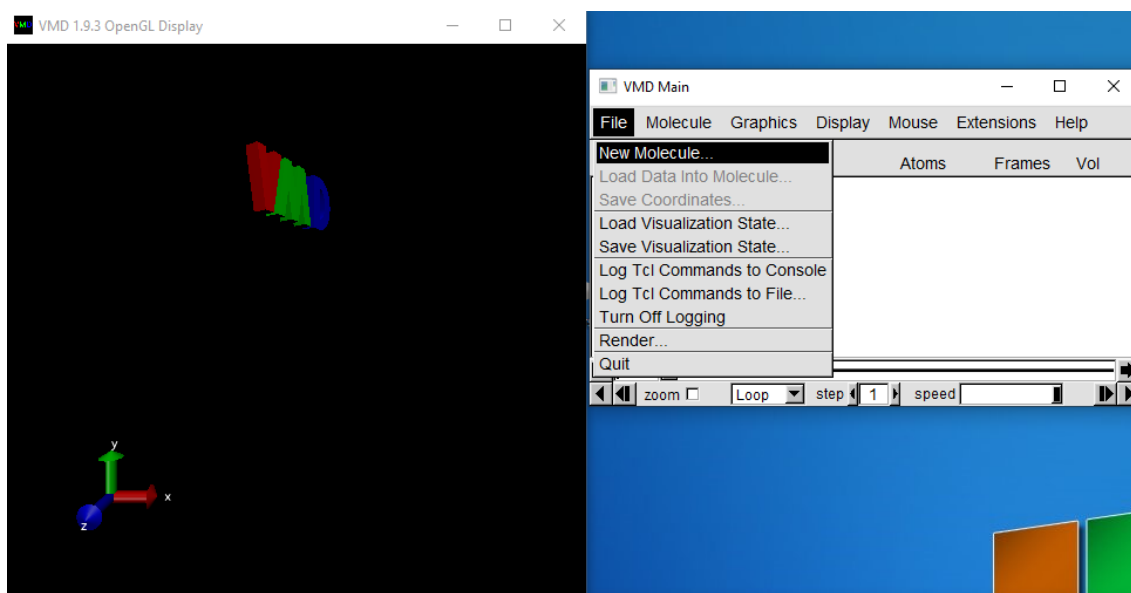
7) Em seguida usar o comando 2 para gerar o arquivo “output.txt”.

8) Na sequência usar o comando 3 para gerar os arquivos func1.cub e func2.cub.

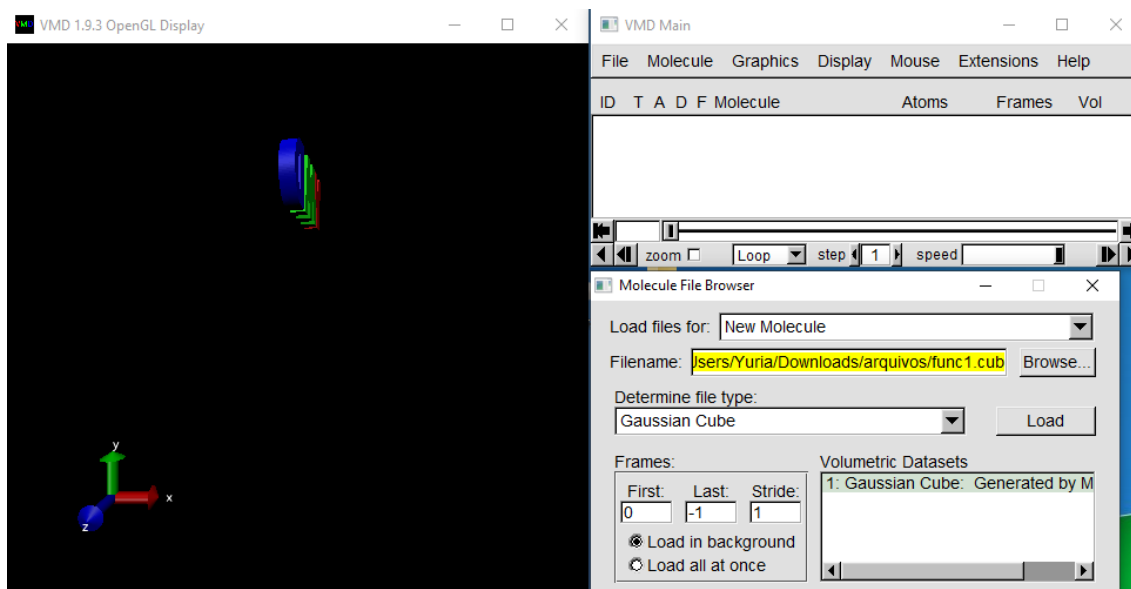
9) Com esses arquivos podemos gerar as figuras do NCI (Noncovalent Interaction) isosurfaces em 3D através do programa VMD.

- No Linux: Para tanto, devemos utilizar RDGfill.VMD. Para isso, devemos dar o comando “source RDGfill.VMD” dentro do prompt do programa VMD. Em seguida, será gerada a figura em 3D do NCI isosurface.

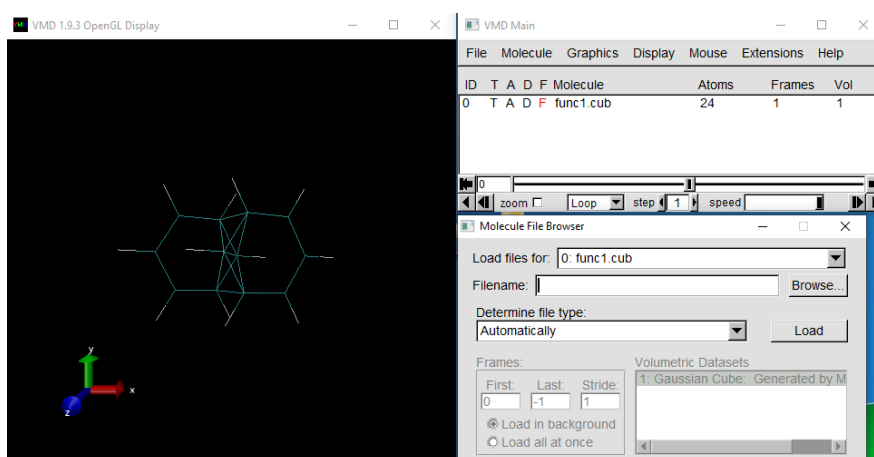
- No Windows: abra o programa do VMD e utilize a opção New molecule:



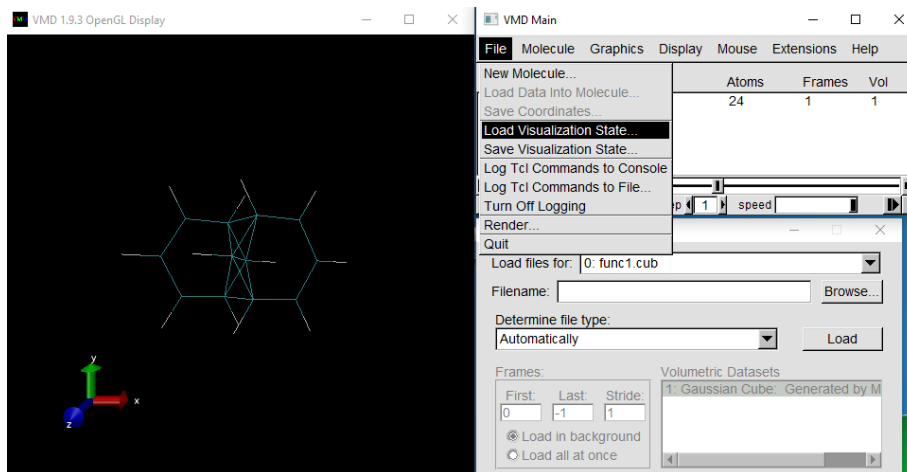
e carregue o arquivo func1.cub na opção Browse...



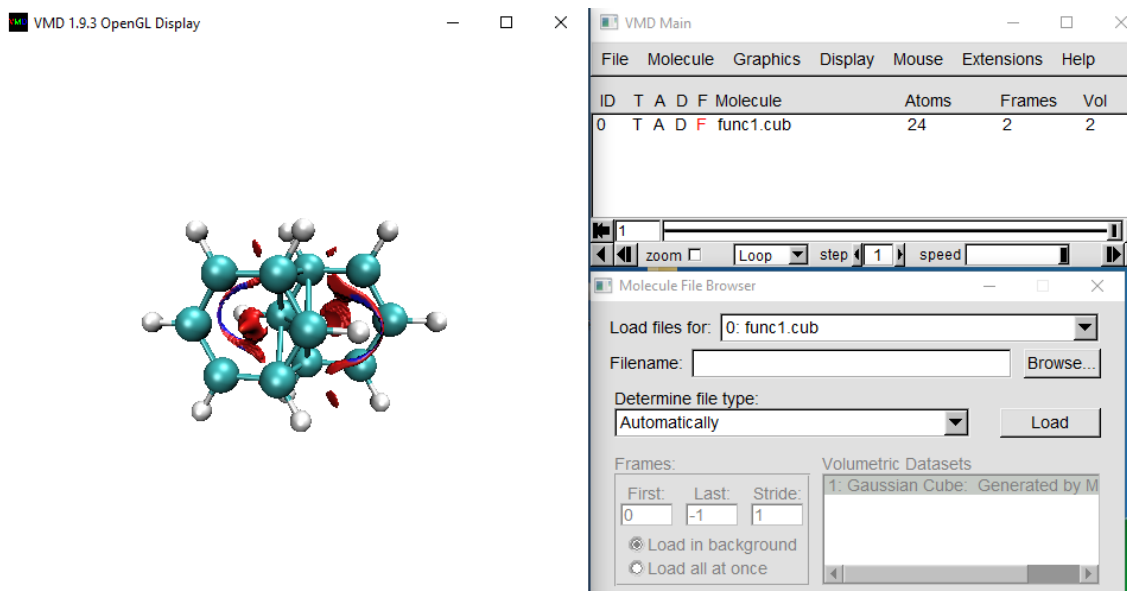
clicando load na sequência, faça o mesmo e carregue agora o func2.cub também, gerando ao final:



em seguida utilize o comando Load Visualization State... e abra o arquivo RDGfill.vmd.



e obtenha ao final o gráfico:



Procedimentos computacionais utilizados para o cálculo da Transferência de Carga

De posse das geometrias dos ângulos de menor energia, deve-se:

1- Colocar as geometrias variando apenas ao longo do eixo “Z”.

2- A partir de agora iremos criar 4 pastas dentro do diretório onde se encontra esse arquivo e então a partir do original criaremos 3 novos arquivos que ficarão 3 dessas pastas:

PASTA 1

- Nesta pasta deve ser colocado o arquivo com todo o complexo.

PASTA 2

- Apenas a molécula separada, ou seja, sem o gás nobre.

PASTA 3:

- Apenas o gás nobre, sem a molécula

PASTA 4: Pasta chamada Cubes. Ficará vazia por enquanto contudo, a utilizaremos mais a frente.

OBS.: todos os arquivos devem possuir o cabeçalho respectivo.

Com cada arquivo em sua pasta com uma extensão no formato “.com” iremos colocar pra rodar no Gaussian, agora com o objetivo de obter o “.chk”.

Após obter os resultados dos 3 arquivos, iremos nos certificar que o arquivo “.chk” foi gerado, iremos formatá-lo a partir do seguinte comando:

```
formchk arquivo.chk
```

Depois de realizar esse processo em todas as três pastas, para o próximo passo teremos que ter o arquivo “grid.data” em cada uma das três pastas.

Com o arquivo “grid.data” em cada pasta iremos abrir o terminal em uma delas e digitar o comando:

```
cubegen 1 density arquivo.fchk arquivo.cube -1 h < grid.data
```

obs.: o “arquivo” refere-se a cada arquivo formatado e que agora será transformado em “.cube”.

Com isso, em cada pasta teremos a mesma quantidade de arquivos:

1. Arquivo com extensão “.com”
2. Arquivo com extensão “.log”
3. Arquivo com extensão “.chk”
4. Arquivo com extensão “.fchk”
5. Arquivo com extensão “.cube”
6. Arquivo grid.data

Após realizar esse processo em todas as três pastas, teremos três arquivos “.cube” em cada uma delas.

O que faremos agora é copiar esses arquivos para a quarta pasta chamada “Cubes” que deverá conter também outro arquivo escrito em Python (.py). O que faremos agora é abrir o terminal nesse diretório e digitar o comando:

```
python cubeprog.py '1.*($1)-1.*($2)-1.*($3)' Complexo.cube  
gás_nobre.cube molécula_isolada.cube > diff.cube
```

Note que aqui há uma ordem sobre qual arquivo deve vir primeiro. Em outros casos o programa aceitou apenas esta ordem. Observe também a nomenclatura para os respectivos arquivos “.cubes” respeitando sempre os espaços.

Como podemos ver no comando acima, teremos agora o arquivo “diff.cube”. Como sugestão, sugiro que seja criada uma outra pasta de nome “Trans_carga” para o próximo passo. Nesta pasta é indispensável que tenha o programa executável Multiwfn e o último arquivo gerado diff.cube.

Agora, iremos abrir o terminal nesse diretório (Trans_carga) e digitaremos o comando “pwd” para exibir o caminho da pasta. Logo a seguir digitaremos o comando “ls” para mostrar o arquivo diff.cube.

De posse disto, iremos executar o Multiwfn com o comando:

```
./Multiwfn
```

ao pressionar enter você deverá colocar o caminho onde o arquivo diff.cube está (por isso o comando pwd), ou seja, apenas irá adicionar ao caminho o “/diff.cube” pressionando enter aparecerão as opções cujo iremos navegar escolhendo as opções:

- 13 Process grid data
- 18 Calculate and plot integral curve in X/Y/Z direction
- digitaremos: z
- digitaremos: -7 3
- 5 Export data

com isso digitamos exit para sair. Notemos que agora ele criou um arquivo chamado “intcurve.txt” em que nesse arquivo existem três colunas. Para ver o gráfico em Angstroms devemos excluir a primeira coluna. Feito isso, podemos abrir o arquivo em um programa Grace para ver o resultado.