



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE COMPOSTOS BR-
GASES NOBRES INCLUINDO EFEITOS DE
TRANSFERÊNCIA DE CARGA**

DIULLIO PEREIRA DOS SANTOS

BRASÍLIA - DF

2020



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE COMPOSTOS BR-GASES
NOBRES INCLUINDO EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA**

DIULLIO PEREIRA DOS SANTOS

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de Mestre pelo Programa de
Pós-graduação em Química da Universidade de
Brasília.

Este trabalho foi totalmente financiado pela CAPES.

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira
Coorientador: Dr. Daniel Francisco Scalabrini Machado

BRASÍLIA - DF
JANEIRO - 2020

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Diullio Pereira dos Santos**, matrícula nº **18/0071891**, intitulada *“Estabilidade termodinâmica de compostos Br- Gases Nobres incluindo efeitos de transferência de carga”*, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 3 de fevereiro de 2020.

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira
Presidente de Banca

Prof. Dr. Ricardo Gargano
Membro Titular

Prof. Dr. Luciano Ribeiro
Membro Titular UnUCET/UEG

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Membro Suplente

Em 3 de fevereiro de 2020.

“A tarefa não é ver o que ninguém ainda viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre o que todos veem”.

Arthur Schopenhauer

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Melhores valores teóricos obtidos para o caso <i>Saddle</i> e comparados aos valores experimentais.....	20
Tabela 5.2 - Melhores valores teóricos obtidos para o caso <i>T-Shaped</i> e comparados aos valores experimentais.....	21
Tabela 5.3 - Melhores valores teóricos obtidos para o caso <i>Collinear</i> e comparados aos valores experimentais.....	21
Tabela 5.4 – Constantes Espectroscópicas <i>em cm⁻¹</i>	26
Tabela A.1 - Valores de <i>Re</i> obtidos nos cálculos SAPT para o caso 1 (<i>Saddle</i>).....	35
Tabela A.2 - Valores de <i>De</i> obtidos nos cálculos SAPT para o caso 1 (<i>Saddle</i>).	36
Tabela A.3 - Valores de <i>Re</i> obtidos nos cálculos SAPT para o caso 2 (<i>Collinear</i>)	37
Tabela A.4 - Valores de <i>De</i> obtidos nos cálculos SAPT para o caso 2 (<i>Collinear</i>).	38
Tabela A.5 - Valores de <i>Re</i> obtidos nos cálculos SAPT para o caso 3 (<i>T-Shaped</i>)	39
Tabela A.6 - Valores de <i>De</i> obtidos nos cálculos SAPT para o caso 3 (<i>T-Shaped</i>)	40
Tabela A.7 – Coeficientes de ajustes de Rydberg	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema sob estudo do complexo de Br ₂ -Ng.....	2
Figura 2.1 - Representação esquemática de um sistema molecular formado por M núcleos (A,B) e N elétrons (i,j) em relação à origem dos eixos cartesianos.....	4
Figura 2.2 - Modelo pictórico de uma curva de energia potencial tradicional para sistemas diatômicos neutros. <i>Re</i> é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e <i>De</i> é a energia de dissociação do sistema.	7
Figura 4.1- Esquema de aproximações interatômicas estudadas teoricamente através da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada. As orientações (a), (b) e (c) foram inspiradas no estudo experimental de Cappelletti e colaboradores.....	18
Figura 5.1 – Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso <i>Saddle</i> do Br ₂ -Ng.....	22
Figura 5.2 – Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso <i>T-Shaped</i> do Br ₂ -Ng.....	23
Figura 5.3 – Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso <i>Collinear</i> do Br ₂ -Ng.....	24
Figura 5.4 – Efeitos de transferência de carga obtidos para todos complexos Br ₂ -Ng.	25
Figura 5.5 – Variações de Gibbs obtidas para o caso <i>Saddle</i> dos complexos Br ₂ -Gn.....	27
Figura 5.6 – Variações de Gibbs obtidas para o caso <i>T-shaped</i> dos complexos Br ₂ -Gn.....	28
Figura 5.7 – Variações de Gibbs obtidas para o caso <i>Collinear</i> dos complexos Br ₂ -Gn.	29
Figura A.1 - Níveis SAPT para o <i>Saddle</i> Br ₂ -He.....	41
Figura A.2 - Níveis SAPT para o <i>Saddle</i> Br ₂ -Ne.....	41
Figura A.3 - Níveis SAPT para o <i>Saddle</i> Br ₂ -Ar.....	42
Figura A.4 - Níveis SAPT para o <i>Saddle</i> Br ₂ -Kr.....	42
Figura A.5 - Níveis SAPT para o <i>Collinear</i> Br ₂ -He.....	43
Figura A.6 - Níveis SAPT para o <i>Collinear</i> Br ₂ -Ne.....	43
Figura A.7 - Níveis SAPT para o <i>Collinear</i> Br ₂ -Ar.....	44
Figura A.8 - Níveis SAPT para o <i>Collinear</i> Br ₂ -Kr.....	44
Figura A.9 - Níveis SAPT para o <i>T-Shaped</i> Br ₂ -He.....	45
Figura A.10 - Níveis SAPT para o <i>T-Shaped</i> Br ₂ -Ne.....	45
Figura A.11 - Níveis SAPT para o <i>T-Shaped</i> Br ₂ -Ar.....	46
Figura A.12 - Níveis SAPT para o <i>T-Shaped</i> Br ₂ -Kr.....	46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA MOLECULAR	4
2.2 CURVA DE ENERGIA POTENCIAL E FUNÇÕES ANALÍTICAS DE AJUSTE 6	6
2.3 TEORIA DA PERTURBAÇÃO DA SIMETRIA ADAPTADA - SAPT	8
2.4 ESPECTRO ROVIBRACIONAL	10
2.5 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E FUNÇÃO DE PARTIÇÃO ROVIBRACIONAL.....	12
3. OBJETIVOS GERAIS	17
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
6. CONCLUSÕES.....	30
REFERÊNCIAS.....	32
APÊNDICE	35

RESUMO

No presente trabalho, desenvolveu-se um estudo teórico onde através de cálculos SAPT (Teoria de Perturbação de Simetria Adaptada) investigamos as propriedades eletrônicas, rovibracionais e termodinâmicas de complexos $\text{Br}_2\text{-Ng}$ ($\text{Ng}=\text{He, Ne, Ar, Kr}$). Foi realizado o cálculo de energias, realizando uma varredura de bases e níveis de cálculo, partindo de 3 estruturas iniciais (*Saddle, Collinear e T-Shaped*), onde foi variado o ângulo no qual o gás nobre é transladado. A partir das curvas de energia potencial construídas das energias SAPT, foram comparadas com valores experimentais e obtido o melhor nível de energia e suas respectivas bases para cada caso. Foi utilizado o DVR para obtenção das constantes espectroscópicas, e posteriormente, realizado o cálculo das propriedades termodinâmicas de complexação dos dímeros $\text{Br}_2\text{-Ng}$.

Palavras chaves: *Curva de energia potencial, bromo, gases nobres, SAPT, constantes espectroscópicas.*

ABSTRACT

In the present work, a theoretical study was developed where through SAPT calculations (Symmetry-Adapted Perturbation Theory) we investigated the electronic, rovibrational and thermodynamic properties of Br₂-Ng complexes (Ng = He, Ne, Ar, Kr). The calculation of energies was performed, performing a sweep of bases and calculation levels, starting from 3 initial structures (Saddle, Collinear and T-Shaped), where the angle in which the noble gas is translated was varied. From the potential energy curves constructed from the SAPT energies, they were compared with experimental values and obtained the best energy level and its respective bases for each case. The DVR was used to obtain the spectroscopic constants, and later, the thermodynamic properties of complexation of the Br₂-Ng dimers were performed.

Keywords: *Potential energy curve, bromine, noble gases, SAPT, spectroscopic constants.*

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento da natureza e a caracterização do papel da ligação intermolecular de halogênios é atualmente reconhecido como de grande relevância em muitas áreas da pesquisa fundamental e aplicada, incluindo engenharia de materiais, bioquímica, reconhecimento molecular, design de drogas e supramolecular¹.

Os complexos fracamente ligados Ng – X₂, formados por um gás nobre (Ng) e uma molécula di-halogênio X₂ (X = Cl, Br, I), foram considerados protótipos de particular relevância para a investigação de mecanismos de transferência de energia e para a caracterização do papel fundamental dos componentes da interação intermolecular levando à formação da fraca ligação intermolecular de halogênio².

A interação não-covalente envolvendo uma região eletrofílica de um átomo de halogênio é conhecida por controlar importantes propriedades estáticas e dinâmicas da matéria³.

As interações intermoleculares são geralmente constituídas por dois tipos de contribuições principais: eletrostática (V_{el}) e não-eletrostática (V_{nel})⁴. A primeira contribuição se origina da interação de cargas e dipolos ou multipolos elétricos permanentes presentes nas espécies em interação. V_{el} é frequentemente dominante e dificulta a quantificação da extensão e papel do V_{nel} .

A natureza do termo V_{nel} é difícil de avaliar com precisão, pois resulta do delicado equilíbrio de vários componentes: interação de troca (V_{xch}), dispersão (V_{disp}) e indução (V_{ind}) e transferência de carga (V_{ct}), que todos possuem diferentes propriedades de dependência e escala com a distância e orientação relativa dos parceiros em interação⁵.

O estudo de sistemas simples com alta simetria e onde V_{el} é pequeno ou até desaparece, é especialmente importante para entender e modelar os vários componentes de V_{nel} . Os adutos de gás nobre-halogênio, Ng-X₂ (X = Cl, Br, I), são protótipos ideais para investigar o papel dos componentes do tipo V_{nel} ⁵.

No estudo teórico de interações não-covalentes, um dos métodos mais disseminados baseia-se na utilização da chamada aproximação supramolecular, em que, para uma dada geometria, a energia de interação de duas moléculas *A* e *B*, E_{int} é obtida subtraindo a energia total dos monômeros da energia total do complexo⁶,

$$E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B. \quad (1.1)$$

Dentro da aproximação supramolecular, assume-se que as coordenadas internas dos monômeros são iguais às suas respectivas coordenadas no complexo, presumindo que o complexo é energeticamente mais estável do que seus monômeros infinitamente separados. Uma limitação desta aproximação é que não há ganho na interpretação física do fenômeno de associação intermolecular, o que torna factível a utilização de métodos baseados na teoria da perturbação, permitindo não somente estimar a energia de interação intermolecular, como também desvendando sua natureza física.

Dentro dos métodos baseados em funções de onda, a Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada (*Symmetry Adapted Perturbation Theory – SAPT*), destaca-se por computar as interações intermoleculares diretamente, sem a necessidade de somar ou subtrair certas quantidades⁷. A teoria SAPT trata as interações entre os monômeros como uma perturbação no operador Hamiltoniano “não-interagente”, com a vantagem de se computar várias componentes da energia total de interação: eletrostática, troca-repulsão, indução e dispersão.

Baseado no trabalho de Cappelletti⁸, no qual foi realizado um estudo experimental para a determinação das componentes não-eletrostáticas de um complexo Br₂-Ng (Ng = He, Ne, Ar, Kr), demonstrado na Figura 1.1, no presente trabalho, será realizado o estudo teórico dessas forças.

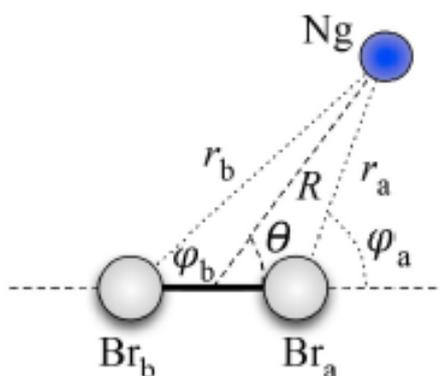


Figura 1 - Sistema sob estudo do complexo de Br₂-Ng.
Adaptado de Cappelletti⁸

Nas próximas seções, serão apresentadas as principais características teóricas que embasaram o estudo realizado. Posteriormente serão apresentados, em sequência, a

metodologia computacional utilizada neste trabalho e os resultados obtidos serão discutidos. Por fim, serão apresentadas as principais conclusões obtidas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Antes de discutir os resultados, é necessária uma abordagem teórica de alguns assuntos relacionados a teoria aplicada. Essa fundamentação engloba a descrição do problema molecular, aproximação de Born-Oppenheimer, curva de energia potencial (CEP) e funções analíticas de ajuste, teoria da perturbação da simetria adaptada (SAPT) e espectro rovibracional.

2.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA MOLECULAR

Com o intuito de se investigar a interação entre os gases nobres e a molécula de Br₂ podemos considerar cada um dos monômeros interagentes são representados através de uma aproximação minimalista de dois corpos, como mostrado sob a perspectiva das coordenadas moleculares na Figura 2.1.

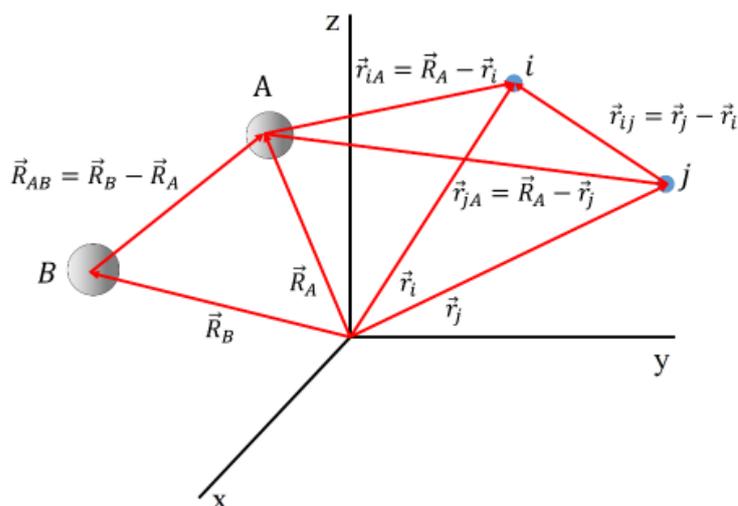


Figura 2.1 - Representação esquemática de um sistema molecular formado por M núcleos (A,B) e N elétrons (i,j) em relação à origem dos eixos cartesianos

Para descrever teoricamente um sistema molecular devemos encontrar a solução da equação de Schrödinger, nesse caso, independente do tempo e sem correção relativísticas,

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

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano e E representa a energia total do sistema.

O Hamiltoniano não-relativístico e independente do tempo, para o sistema composto por N elétrons e M núcleos, pode ser escrito em unidades atômicas ($\hbar = e = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.2)$$

em que as variáveis $Z_A e$ $Z_B e$ são as cargas dos núcleos A e B, respectivamente, R_{AB} é a distância relativa entre os núcleos, r_{ji} é a distância relativa entre os elétrons.⁹

Na Eq. (2.2), cada termo do lado direito do Hamiltoniano molecular representam, respectivamente, o operador energia cinética dos elétrons, operador energia cinética dos núcleos, interação coulombiana entre os núcleos e os elétrons, interação coulombiana entre os núcleos, e interação coulombiana entre os elétrons.⁹ Apropriando-se da notação de Born e Oppenheimer o operador Hamiltoniano, Eq.(2.2), pode ser representado de uma forma mais simplificada:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

A obtenção de soluções analíticas e exatas a partir da equação de Schrödinger só é possível para alguns sistemas físicos ideais como, por exemplo, o oscilador harmônico, rotor rígido, átomo de hidrogênio e o problema de uma partícula confinada em uma caixa.¹⁰ Soluções analíticas para sistemas mais complexos que os supracitados caracterizam-se por serem extremamente onerosos e até impraticáveis. Em virtude da impossibilidade de tratar os movimentos eletrônicos e nucleares de maneira acoplada, torna-se necessário o uso de aproximações que possibilitem contornar este problema, dentre estas a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) tem um maior destaque.

A partir da ABO obtém-se duas equações: uma que governa as propriedades nucleares,

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E \right] \chi(\mathbf{R}) = -\varepsilon(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

e outra que determina as propriedades eletrônicas do sistema molecular,

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

Denomina-se como Equação de Schrödinger Nuclear a expressão formalizada na Eq.(2.4), a qual possibilita descrever aspectos da dinâmica do sistema em estudo, tais como: movimento rotacional, translacional e vibracional. Outra característica importante do potencial efetivo é sua dependência explícita dos autovalores do Hamiltoniano eletrônico (Eq. (2.5)) associado ao potencial de repulsão internuclear constante (se a ABO for considerada).

Considerando que a geometria molecular não se modifica a Eq.(2.5) é denominada de Equação de Schrödinger Eletrônica, onde $\varepsilon(\mathbf{R})$ representa a energia eletrônica (para uma determinada geometria fixa) e $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é autofunção eletrônica para um sistema molecular fixo em \mathbf{R} .¹¹

Para os núcleos, as energias eletrônicas em diferentes configurações nucleares na Eq. (2.4), constituem um potencial sob o qual os núcleos se movem, ou seja, em que cada configuração nuclear fornece diferentes valores para o termo

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \varepsilon(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

(denominado de Potencial Efetivo o qual os núcleos estão sujeitos) resultando em uma curva de energia potencial para o movimento do núcleo.¹¹ Resumidamente, a ABO possibilita o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, resultando em uma equação de Schrödinger eletrônica e outra nuclear.

2.2 CURVA DE ENERGIA POTENCIAL E FUNÇÕES ANALÍTICAS DE AJUSTE

O potencial efetivo para o movimento vibracional ou colisões moleculares dependentes das coordenadas intermoleculares, frequentemente são representados por funções denominadas Curva de Energia Potencial (CEP) – para sistemas diatômicos,¹² como ilustrado na Figura 2.2.

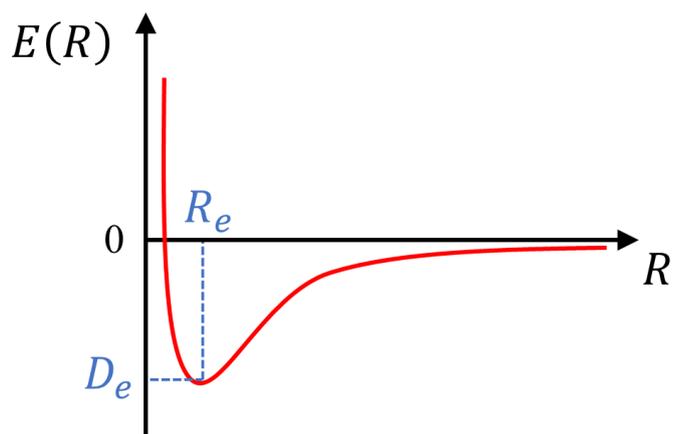


Figura 2.2 - Modelo pictórico de uma curva de energia potencial tradicional para sistemas diatômicos neutros. R_e é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e D_e é a energia de dissociação do sistema.

Como discutido na seção anterior, a equação de Schrödinger nuclear possui um potencial que depende das energias eletrônicas. Entretanto, calcular, através da equação de Schrödinger eletrônica todas as configurações possíveis do sistema, é quase impraticável, o que se empreende habitualmente é determinar as energias eletrônicas para um conjunto delimitado de configurações nucleares e estabelecer um ajuste analítico sobre os valores encontrados.

Funções analíticas devem ser flexíveis para cobrir o comportamento heterogêneo que a curva de energia potencial apresenta em diferentes regiões e, também, devem ser capazes de extrapolar o potencial, tanto no limite assintótico, quanto em regiões de curto alcance. A flexibilidade da função está diretamente relacionada com o número de parâmetros ajustáveis que ela apresenta, e assim ser capaz de reproduzir com exatidão os estados rovibracionais, tanto da região de contato quanto da dissociação, do sistema diatômico.¹² CEPs detalhadas e precisas são características fundamentais, por exemplo, para o entendimento, elaboração e simulação de experimentos fotodissociativos. Funções de onda rovibracionais, são importantes na decisão de qual laser se deve empregar em experimentos de fotodissociação, e podem ser obtidas a partir de CEPs acuradas.¹³

Existe um vasto repertório de funções analíticas empregadas no ajuste de curvas de energia potencial referenciadas na literatura, tais como: polinômios em coordenadas de ordem de ligação (Bond Order),¹⁴ Rydberg,¹⁵ função de Rui Hua Xie e Jiangbin Gong,¹⁶ entre outras.

O presente trabalho utilizará apenas a função Rydberg de grau 6 por apresentar resultados já consolidados em problemas diatômicos. Este potencial pode ser representado da seguinte forma:

$$V_{Ryd}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^6 c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_1(R - R_e)}, \quad (2.7)$$

na qual D_e , R_e , c_i e R , representam, respectivamente, a energia de dissociação do sistema diatômico, a separação de equilíbrio, os coeficientes ajustáveis e a separação internuclear.

A função Rydberg de grau 6 possibilita ajustes de curvas *ab initio* com erros globais (χ^2) e erros ponto a ponto na CEP consideravelmente pequenos quando comparados aos valores de outras funções analíticas.¹⁵ Outra forma de constatar a sua qualidade, reside em verificar a precisão de suas propriedades físico-químicas, através da resolução da equação de Schrödinger nuclear, como será demonstrado na seção de resultados e discussão.

2.3 TEORIA DA PERTURBAÇÃO DA SIMETRIA ADAPTADA - SAPT

As forças intermoleculares são responsáveis pelo arranjo estrutural de agregados macromoleculares, nanoestruturas e também fases condensadas (Johannes van der Waals foi um dos primeiros a incluir as forças intermoleculares em sua teoria sobre líquidos dando origem ao seu trabalho seminal que resultou na famosa equação de estado).¹⁷ Estas forças são geralmente mais de uma ordem de magnitude mais fracas do que ligações covalentes mais comuns e muitas ordens de grandeza mais fracas do que as forças que prender os elétrons aos núcleos dentro dos átomos.¹⁸ A natureza relativamente fraca das interações intermoleculares permite que o tratamento quanto-mecânico destas forças seja baseado primeiramente na energia dos monômeros isolados e as interações propriamente ditas sejam descritas como pequenas perturbações no sistema molecular. Esta abordagem é tratada pela Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada, do inglês *Symmetry-Adapted Perturbation Theory-SAPT*, que foi desenvolvida inicialmente por Eisenschitz e London em 1930,¹⁹ e foi posteriormente desenvolvida nas bases atuais por Szalewicz e colaboradores.^{18,20} A premissa central do método SAPT é que devido as diferenças na escala energética descrita anteriormente, o cálculo da energia de interação intermolecular tem como ponto de partida o cálculo dos monômeros constituintes do aduto de maneira isolada (não perturbada). A energia de interação e a função de onda interagente, por sua vez, são tratadas como pequenas quantidades resultantes da perturbação mutua entre os monômeros por interações de natureza Coulombiana.²¹ Quando os monômeros assumem a configuração de dímero o Hamiltoniano é particionado da seguinte maneira:

$$H = F_A + F_B + V + W_A + W_B, \quad (2.8)$$

em que F representa o operador de Fock de cada monômero, V é operador que contabiliza a interação entre os monômeros (natureza Coulombiana) e W é o potencial de flutuação de cada monômero, resultante das oscilações da distribuição eletrônica que torna o movimento dos elétrons dos dois monômeros correlacionados.²² Os autovalores do Hamiltoniano na Eq. (2.8) podem ser expandidos como uma série perturbativa,

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (E_{pol}^{(nkl)} + E_{exch}^{(nkl)}), \quad (2.9)$$

em que n é ordem da perturbação em V , k e l são as ordens da perturbação em W_A e W_B , respectivamente. O índice pol na Eq. (2.9) indica a expansão da polarização decorrente das interações intermoleculares e E_{exch} são termos repulsivos que resultam da antissimetria da função de onda eletrônica dos monômeros, conhecida como interação de troca (do inglês *Exchange interaction*).

Sabendo que o número n representa o valor da ordem de perturbação de V e k a ordem do monômero A, e E_{exch} a energia atrelada ao sistema que envolve os spins paralelo aos orbitais. Um resultado imediato muito interessante dentro do método SAPT, é que a energia de interação pode ser desmembrada em componentes de fácil interpretação física a depender da ordem de n e de $k + l$, sendo elas as interações eletrostáticas, de troca, indução e de dispersão:²²

$$\begin{aligned} E_{electrostatic} &= E_{elst}^{(10)} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{elst,resp}^{(13)} \\ E_{exchange} &= E_{exch}^{(10)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} \\ E_{induction} &= E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + E_{exch-ind}^{(30)} + E_{ind}^{(22)} \\ &\quad + E_{exch-ind}^{(22)} + \delta E_{HF}^{(3)} \\ E_{dispersion} &= E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{exch-disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(30)} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Os índices “*resp*” nas componentes energéticas da Eq. (2.10) indicam contribuições devido à resposta do relaxamento dos orbitais devido às forças polarizadoras entre os monômeros. Cálculos SAPT podem ser realizados em vários níveis de aproximação a depender

do tamanho do sistema molecular estudado e a precisão demandada. Ao longo da história várias ordens no truncamento do somatório na Eq. (2.9) foram definidas:

$$\begin{aligned}
 E_{SAPT0} &= E_{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)}, \\
 E_{SAPT2} &= E_{SAPT0} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)}, \\
 E_{SAPT2+} &= E_{SAPT2} + E_{exch}^{(21)} + E_{disp}^{(12)} + E_{disp}^{(22)}, \\
 E_{SAPT2+(3)} &= E_{SAPT2+} + E_{elst,resp}^{(13)} + E_{disp}^{(30)}, \\
 E_{SAPT2+3} &= E_{SAPT2+} + E_{elst,resp}^{(13)} + E_{disp}^{(30)} + E_{exch-disp}^{(30)} + E_{ind-disp}^{(30)} \\
 &\quad + E_{exch-ind-disp}^{(30)}.
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Neste trabalho realizamos o estudo das forças intermoleculares entre os gases nobres e Br₂ utilizando a perturbação da ordem SAPT0, SAPT2, SAPT 2+, SAPT2+(3) e SAPT2+3 para todas as distâncias intermoleculares consideradas (ver seção de Metodologia).

2.4 ESPECTRO ROVIBRACIONAL

Como descrito em seções anteriores, a equação Schrödinger através da aproximação de Born-Oppenheimer pode ser separada em uma parte eletrônica e outra nuclear. Possibilitando o desacoplamento do movimento translacional do rovibracional e, consequentemente, o particionamento da energia interna em:

$$E_{interna} = E_{eletrônica} + E_{rotacional} + E_{vibracional}. \tag{2.12}$$

Uma maneira aproximada para tratar o movimento de vibração é utilizando o modelo de um oscilador harmônico quântico e de um rotor rígido para o movimento de rotação. Estas aproximações são embasadas, experimentalmente, ao se observar o espectro vibracional localiza-se predominantemente na região do infravermelho e o espectro rotacional na região das microondas.²⁴ Como o Hamiltoniano é separável, os autovalores do sistema é a soma dos autovalores oriundos de cada Hamiltoniano que descreve os movimentos separadamente:

$$E_{rov}(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1); \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2Ihc}; \quad v, J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.13)$$

em que ω_e é denominado de frequência vibracional fundamental e B_e é a constante rotacional de equilíbrio.^{24,25} Dizemos que há um acoplamento rovibracional quando a estrutura molecular realiza o movimento de rotação, enquanto ocorrem oscilações na distância internuclear dos dois corpos $R - R_e$ – em que R_e é denominado de distância de equilíbrio entre os núcleos. Essas oscilações dependem da função de onda vibracional e do número quântico v .

Como a constante rotacional de equilíbrio deve considerar as oscilações na distância internuclear ao se descrever o momento de inércia, dizemos que o termo B_e apresenta uma dependência com a relação v .²⁴ Essa relação de dependência pode ser caracterizada como uma perturbação expandida em torno de $(v + 1/2)$ de maneira análoga à uma série de Taylor:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.14)$$

Os termos α_e e γ_e na Eq.(2.15) são as constantes de acoplamento rovibracionais e B_v é constante rotacional com correção centrífuga.²⁴ Desta forma, para cada nível (v, J) , a sua energia deve ser obtida considerando toda a dinâmica rovibracional: vibrações harmônicas, vibrações anarmônicas, rotações rígidas e não-rígidas. Logo, a energia rovibracional, $E_{rov}(v, J)$, deve ser definido como:

$$\begin{aligned} E_{rov}(v, J) &= \varepsilon_{v, J} \\ &= \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e \alpha_e + \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots \\ &+ \\ &+ \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots \end{aligned} \quad (2.15)$$

As constantes espectroscópicas são computadas através da combinação entre a Eq. (2.15) e os autovalores da equação de Schrödinger nuclear radial. Conforme discorrido anteriormente, a resolução desta equação exige o uso aproximações e técnicas numéricas. Portanto, chega-se a um sistema de equações lineares fechadas para as constantes espectroscópicas,

$$\begin{aligned}
\alpha_e &= \frac{1}{8}[-12(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4(\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e\gamma_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{4}[-2(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) + (\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 2\omega_e\chi_e - 9\omega_e\gamma_e] \\
\omega_e &= \frac{1}{24}[141(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 93(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + 23(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})] \\
\omega_e\chi_e &= \frac{1}{4}[13(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 11(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + 3(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})] \\
\omega_e\gamma_e &= \frac{1}{6}[3(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 3(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + (\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})]
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Os autovalores $\varepsilon_{v,J}$ da Eq. (2.17) foram determinados através do método da Representação da Variável Discreta (DVR) e os detalhes envolvidos podem ser apreciados nas referências.^{26,27,28}

A obtenção do espectro rovibracional será fundamental, como será mostrado mais adiante, para desenvolver a termodinâmica de complexação dos adutos Ng-Br₂ (Ng = He, Ne, Ar e Kr) a partir das ferramentas conceituais da mecânica estatística.

2.5 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E FUNÇÃO DE PARTIÇÃO ROVIBRACIONAL

De acordo com a estatística de Boltzmann, a probabilidade de ocorrência de um estado j em uma dada temperatura é dado pela distribuição,

$$p_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}. \tag{2.17}$$

O denominador da Eq. (2.17) representa a maneira como um sistema quantizado distribui sua energia em seus diferentes estados em uma determinada temperatura T e é uma quantidade central para toda a físico-química, em especial para a termodinâmica estatística, sendo denominada de função de partição:²⁵

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/k_B T}. \quad (2.18)$$

A energia e a pressão do sistema que se mede macroscopicamente é a energia e a pressão média do sistema,

$$\langle E \rangle = U = \sum_j \frac{e^{-E_j(N, V)/k_B T}}{Q(N, V, T)} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad (2.19)$$

$$\langle P \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}.$$

A entropia também pode ser determinada a partir da função de partição,

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q. \quad (2.20)$$

Desta forma, toda a termodinâmica (entalpia, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs, constante de equilíbrio, ...) de um sistema molecular macroscópico pode ser determinada a partir da função que retrata microscopicamente a distribuição energética média em cada partícula constituinte do sistema macro.

Quando o número de estados quânticos disponíveis é muito maior do que o número de partículas do sistema (*ensemble*), a função de partição do sistema total pode ser escrita em termos das funções de partição atômica ou molecular individuais.²⁵

$$Q(N, T, V) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}, \quad (2.21)$$

em que $q(V, T)$ é a função de partição para cada grau de liberdade de um átomo ou molécula individual, isto é, contribuição eletrônica, translacional, vibracional, rotacional e etc.

$$q(V, T) = q_{trans}(V, T)q_{vib}(T)q_{rot}(T)q_{ele}(T). \quad (2.22)$$

Neste trabalho, para calcular as funções termodinâmicas, modelamos a função de partição para as espécies Ng e Br₂ separadas como sendo $Q_{Ng} = Q_{Br_2} = q_{trans}q_{ele}$, pois ambos os sistemas isolados foram tratados como espécies monoatômicas. A pressão padrão utilizada foi de 7 mbar (pressão experimental) e as espécies foram tratadas como gases ideais na parte translacional q_{trans} . Para o complexo de van der Waals Ng-Br₂ a função de partição foi modelada como $Q_{comp} = q_{trans}q_{vib}q_{rot}q_{ele}$, a qual será descrito nos próximos parágrafos.

Desta maneira, a função de partição vibracional inclui efeitos anarmônicos e rotor não-rígido no modo normal da interação Ng-Br₂ utilizando a expansão para os autovalores rovibracionais da Eq. (2.15).

A forma do funcional de cada contribuição foi retirada da ref.²⁹ considerando este modelo minimalista para a interação Ng-Br₂. Além disso, a função de partição incluindo as energias rotacionais, vibracionais – englobando também os efeitos anarmônicos e de rotor não rígido – é definida por

$$q_{rov}(T) = \sum_{v=0}^{v_{m\acute{a}x}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\varepsilon_{v,J}/k_B T}, \quad (2.23)$$

com $\varepsilon_{v,J}$ são as energias rovibracionais apresentadas. Para definir $v_{m\acute{a}x}$ fazemos $J = 0$ na Eq. (2.23) de modo que

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v,0} = & \left(\omega_e - \omega_e \chi_e + \frac{3}{4} \omega_e \gamma_e \right) v - \omega_e \chi_e v^2 + \omega_e \gamma_e v^3 \\ & + \left(\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e \chi_e + \frac{1}{8} \omega_e \gamma_e \right), \end{aligned} \quad (2.24)$$

tenha um significado físico, $\varepsilon_{v,0} < D_e$, isto é, $v_{m\acute{a}x}$ é o maior inteiro que satisfaz esta desigualdade. Como a função de partição q_{rov} não é muito sensível a este limite superior do somatório, devido ao sinal negativo no argumento da função exponencial, podemos, por conseguinte, aproximar o valor de $v_{m\acute{a}x}$.

A definição do valor máximo do número quântico rotacional $J(v)_{m\acute{a}x}$, para um determinado $v \leq v_{m\acute{a}x}$, o procedimento é bastante similar: $J(v)_{m\acute{a}x}$ é o maior inteiro em que $\varepsilon_{v,J} < D_e$. Portanto, cada nível vibracional terá um valor particular para $J(v)_{m\acute{a}x}$. Com o intuito de contornar a trabalhosa tarefa de se contar $J(v)_{m\acute{a}x}$ para cada nível, é possível aproximar a contribuição rotacional para a função de partição aproveitando-se da massa relativamente grande do complexo “diatômico”. Quando as massas são elevadas, os níveis de energia rotacional aproximam-se uns aos outros. De maneira *ad hoc*, seguiu-se a sugestão de Allison,³⁰ assumindo que $J(v)_{m\acute{a}x} = \infty$, é possível transformar $q_{rov}(T)$ em

$$q_{rov}(T) = e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e \chi_e + \frac{1}{8}\omega_e \gamma_e\right)/k_B T} \times \quad (2.25)$$

$$\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-[(\omega_e - \omega_e \chi_e + \frac{3}{4} \omega_e \gamma_e)v - \omega_e \chi_e v^2 + \omega_e \gamma_e v^3]/k_B T} \times$$

$$\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2]/k_B T}.$$

Adotando a fórmula para somatórios de Euler–Maclaurin para a função (aproximadamente) contínua $f(J)$,

$$\sum_{J=0}^{\infty} f(J) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2]/k_B T}$$

$$= \int_0^{\infty} f(J) dJ + \frac{1}{2} \{f(\infty) + f(0)\} +$$

$$- \frac{1}{12} \left[\frac{df}{dJ} \Big|_{J=0} - \frac{df}{dJ} \Big|_{J=\infty} \right] + \frac{1}{720} \left[\frac{d^3 f}{dJ^3} \Big|_{J=0} - \frac{d^3 f}{dJ^3} \Big|_{J=\infty} \right] + \dots \quad (2.26)$$

Desta forma obtém-se uma função de partição aproximada para o modelo de um rotor vibrante.³¹

$$q_{rov}(T) = e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e \chi_e + \frac{1}{8}\omega_e \gamma_e\right)/k_B T} \times$$

$$\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-[(\omega_e - \omega_e \chi_e + \frac{3}{4} \omega_e \gamma_e)v + (-\omega_e \chi_e + \frac{3}{2} \omega_e \gamma_e)v^2 + \omega_e \gamma_e v^3]/k_B T} \times$$

$$\left\{ \frac{1}{3} + \frac{k_B T}{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{15} \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)}{k_B T} + \dots \right\} \quad (2.27)$$

$$+ \frac{1}{720} \left[12 \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right)^2}{(k_B T)^2} - \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v \right)^3}{(k_B T)^3} \right]$$

A aplicação da Eq. (2.27) será válida somente para valores de v que satisfaçam a seguinte desigualdade

$$\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2 \right) > 0, \quad (2.28)$$

caso contrário, a integral da fórmula de Euler–Maclaurin seria infinita. Precisamos, portanto, ajustar os limites do somatório para adequar a validade da Eq. (2.27).

3. OBJETIVOS GERAIS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos deste trabalho são a caracterização teórica da natureza das forças intermoleculares entre gases nobres e Br₂, o estudo da estabilidade quanto-mecânica dos níveis rovibracionais dos complexos Ng-Br₂ (Ng=He, Ne, Ar e Kr) e análise da termodinâmica de complexação incluindo efeitos rovibracionais.

Optou-se por uma abordagem minimalista na descrição do potencial de interação intermolecular para os complexos de van der Waals que trata os monômeros isolados como um sistema pseudo-diatômico em que a molécula de Br₂ é tratada como um segundo “grande átomo” do sistema.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Utilizar o método da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT, ver Fundamentação Teórica, seção 2.3) para descrever as forças intermoleculares nos sistemas de interesse em diferentes distâncias interatômicas a fim de se obter todo o potencial intermolecular, isto é, determinar as curvas de energia potencial;
2. Análise dos resultados obtidos através do SAPT e adição do potencial de 3 corpos quando necessário, e comparação com os valores experimentais para escolha do melhor nível de cálculo de perturbação e melhor base a ser utilizada;
3. Resolver a Equação de Schrödinger Nuclear para cada par Ng-Br₂ utilizando as curvas de energia potencial SAPT para obter os autovalores rovibracionais e, conseqüentemente, as constantes espectroscópicas;
4. Determinar as propriedades termodinâmicas dos complexos Ng-Br₂ utilizando uma versão de função de partição que incorpore os efeitos de acoplamento rotação-vibração para avaliar a estabilidade termodinâmica dos complexos em diferentes temperaturas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Admitindo que a molécula de Br₂ seja um corpo “monoatômico” o qual interage com um gás nobre – o segundo corpo monoatômico do sistema –, e seguindo o procedimento usual do modelo de dois corpos, podemos reduzir o número de coordenadas utilizando a massa reduzida do complexo Ng-Br₂ como:

$$\mu_{\text{complexo}} = \frac{m_{\text{Br}_2} m_{\text{Ng}}}{m_{\text{Br}_2} + m_{\text{Ng}}} \quad (4.1)$$

As curvas de energia potencial foram obtidas realizando uma varredura rígida (geometrias fixas), na distância entre a molécula Br₂ e o gás nobre em estudo de 2.5 Å até 9 Å, com incrementos de 0,1 Å, utilizando níveis de cálculo SAPT0, SAPT2, SAPT2+, SAPT2+(3) e SAPT2+3, adicionando cálculos de transferência de carga, associados ao conjunto de bases aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, jun-cc-pVDZ e jun-cc-pVTZ, visto que estes métodos têm seu melhor desempenho atrelados à natureza da interação, isto é, se são sistemas dominados por dispersão (típico nos gases nobres), interações eletrostáticas e indutivas.

Foram realizados cálculos de 3 sítios de aproximação do gás nobre na molécula de Br₂. No caso 1 (*saddle*), como demonstrado na Figura 4.1a o gás nobre se aproxima da molécula de Br₂ com o gás nobre transladando em relação ao centro da ligação Br-Br com ângulos pré-fixados⁸ para cada gás nobre (He=59°, Ne=57°, Ar= 54° e Kr=54°). No caso 2 (*collinear*), o gás nobre foi transladado com ângulo de 0° em relação a molécula de Br₂ e caso 3 (*T-shaped*), com ângulo de 90° em relação ao centro da ligação Br-Br, como representado, respectivamente, na Figura 4.1 (b) e 4.1 (c).

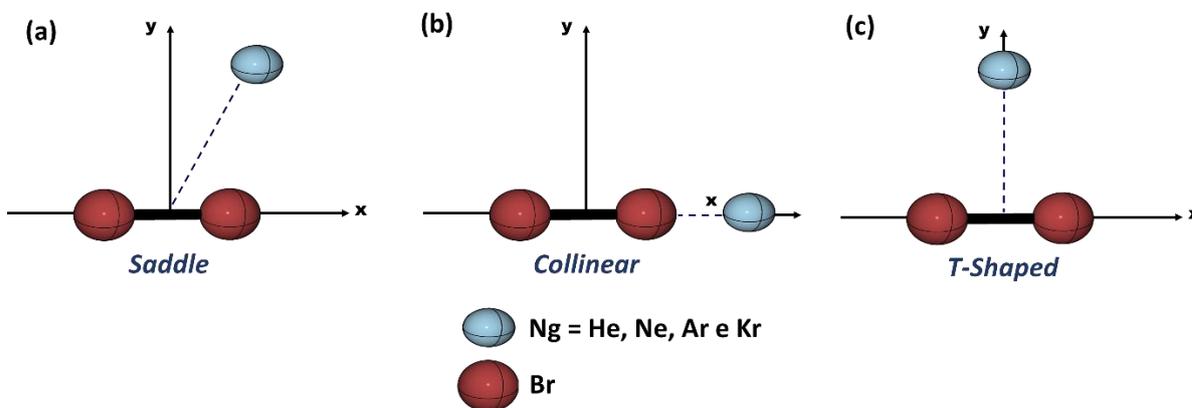


Figura 4.1- Esquema de aproximações interatômicas estudadas teoricamente através da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada. As orientações (a), (b) e (c) foram inspiradas no estudo experimental de Cappelletti e colaboradores.

A escolha dos três casos selecionados foi inspirado pelo trabalho experimental de Cappelletti *et al.*⁸ que construiu o potencial de interação em uma abordagem semi-empírica, onde assumiu-se que a interação nos complexos Ng-Br₂ podem ser modelados como $V_{total} = V_{vdw} + V_{CT} + V_{3B}$, onde o V_{CT} é o potencial de transferência de carga e o V_{3B} o potencial de três corpos.

O potencial V_{3B} pode ser definido como:

$$V_{3B}(R, \theta) = -A_{3B}(\sin 2\theta)^2 e^{-3R}, \quad (4.2)$$

onde o parâmetro potencial A_{3B} , em meV, foi tabelado para cada gás nobre (He-Br = $6,2 \times 10^5$, Ne-Br = $9,0 \times 10^5$, Ar-Br = $14,0 \times 10^5$ e Kr-Br = $16,6 \times 10^5$).

Após os cálculos e verificação do melhor nível empregado, as curvas de energia potencial foram ajustadas com a função analítica Rydberg de grau 6, utilizando os valores de D_e e R_e fixos, devido à proximidade destes com os valores experimentais. Os coeficientes de ajuste podem ser observados no apêndice. Utilizamos o método DVR para obtenção das constantes espectroscópicas. Foi construído as funções de partição do sistema e calculado as propriedades termodinâmicas de complexação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do SAPT foi possível calcular os potenciais de van der Waals (V_{vdw}) e o potencial de transferência de carga (V_{CT}), sendo necessário adicionar ao valor obtido o potencial de três corpos (V_{3B}) calculado através da equação 4.2. A adição do termo V_{3B} é necessária, pois este termo não é implementado no programa PSI4 em cálculos SAPT.

Para os 3 casos estudados, o *Saddle* foi o único que o V_{3B} teve grande significância nos resultados, visto que, nos casos *T-Shaped* e *Collinear* os valores de $\text{sen}(2\theta)$ para estes ângulos serão nulos, ou seja, $V_{3B}(R, \theta)$ na Eq. (4.2) é identicamente nula para estas orientações.

Com os valores obtidos podemos analisar os níveis de cálculo e os conjuntos de bases utilizados, comparando-os aos valores experimentais. Na Tabela 5.1, é apresentado os melhores valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso *Saddle*. Observa-se na Tab. 5.1 que houve excelente concordância entre os cálculos teóricos e os valores obtidos experimentalmente tanto na profundidade do poço D_e como na posição de equilíbrio R_e dos adutos. Quanto ao nível de cálculo nota-se que a ordem de perturbação SAPT e o conjunto de funções de base mais adequada é dependente do sistema atômico/molecular. O átomo de He, o menor dos gases nobres, tem as menores forças intermoleculares, sendo necessário mais termos perturbativos para capturar estas interações tão fracas de maneira acurada, sendo inclusive necessário o maior grau de perturbação, SAPT2+3.

Tabela 5.1 - Melhores valores teóricos obtidos para o caso *Saddle* e comparados aos valores experimentais

Ng	Nível de Cálculo	R_e (Å)	D_e+V_{3B} (meV)	R_e Exp. (Å)	D_e Exp. (meV)	Erro D_e (%)	
<i>Saddle</i>	He	SAPT2+3/aug-cc-pVDZ	4,30	2,82	4,37	2,80	0,80
	Ne	SAPT0/aug-cc-pVTZ	4,20	6,71	4,33	6,90	2,75
	Ar	SAPT0/aug-cc-pVTZ	4,50	18,13	4,52	18,20	0,36
	Kr	SAPT0/aug-cc-pVTZ	4,60	22,10	4,57	25,40	13,0

Para o caso *T-Shaped*, os valores teóricos obtidos são apresentados na Tabela 5.2. Para configuração *T-Shaped*, houve discrepâncias muito acentuadas para os menores gases da série, He e Ne. Para este caso, podemos observar que não houve mudança nas bases e níveis de cálculo para os gases Ne, Ar e Kr, comparado ao caso 1 (*Saddle*), sendo predominante a base aug-cc-pVTZ e ordem de perturbação mais baixo SAPT0.

Tabela 5.2 - Melhores valores teóricos obtidos para o caso *T-Shaped* e comparados aos valores experimentais

Ng	Nível de Cálculo	R_e (Å)	D_e (meV)	R_e Exp. (Å)	D_e Exp. (meV)	Erro D_e (%)	
<i>T-Shaped</i>	He	SAPT0/aug-cc- pVDZ	3,80	5,14	3,50	6,40	19,63
	Ne	SAPT0/aug-cc- pVTZ	3,60	9,23	3,54	13,20	30,06
	Ar	SAPT0/aug-cc- pVTZ	3,80	30,08	3,81	29,30	2,68
	Kr	SAPT0/aug-cc- pVTZ	3,90	37,07	3,89	38,80	4,46

Para o caso *Collinear*, os valores teóricos obtidos são apresentados na Tabela 5.3. Para o terceiro caso, podemos observar que houve mudança apenas na base utilizada para o gás He, mantendo os níveis de cálculo para todos gases (SAPT 0).

Tabela 5.3 - Melhores valores teóricos obtidos para o caso *Collinear* e comparados aos valores experimentais

Ng	Nível de Cálculo	R_e (Å)	D_e (meV)	R_e Exp. (Å)	D_e Exp. (meV)	Erro D_e (%)	
<i>Collinear</i>	He	SAPT0/aug-cc- pVDZ	4,50	5,46	4,51	6,50	16,00
	Ne	SAPT0/aug-cc- pVTZ	4,60	9,83	4,52	14,10	30,26
	Ar	SAPT2/aug-cc- pVTZ	4,70	30,12	4,75	30,00	0,40
	Kr	SAPT0/aug-cc- pVTZ	4,70	40,23	4,77	43,90	8,35

A partir da determinação do melhor nível de cálculo para o caso *Saddle* pode ser observada na Figura 5.1, na qual é possível analisar cada componente detalhada que influência no comportamento dos cálculos SAPT realizados. Também é possível comparar a melhor curva SAPT obtida com o potencial de três corpos adicionado. Como esperado, a profundidade do poço da CEP acompanha o raio atômico no grupo 18 dos gases nobres na tabela periódica. As

interações dispersão tiveram grande contribuição para a estabilidade da interação. As contribuições eletrostáticas são praticamente canceladas pelas interações de indução, como esperado para sistemas Ng-X₂, X= halogênios.⁵ A componente eletrostática e de indução comportam-se anormalmente, porem de maneira oposta fazendo com que a acurácia da CEP seja mantida.

Nota-se ainda na Fig. 5.1 que a contribuição do termo $V_{3B}(R, \theta) = -A_{3B}(\sin 2\theta)^2 e^{-3R}$, só é particularmente importante para a estabilidade do complexo para os menores Ng's, He e Ne. Isto se deve ao termo e^{-3R} que atenua esta componente quanto maior for a separação dos átomos. Como a distância de equilíbrio é muito maior para o Ar e Kr, o termo de três corpos é muito pequeno, pouco afetando os termos puramente de van der Waals capturados pelo método SAPT.

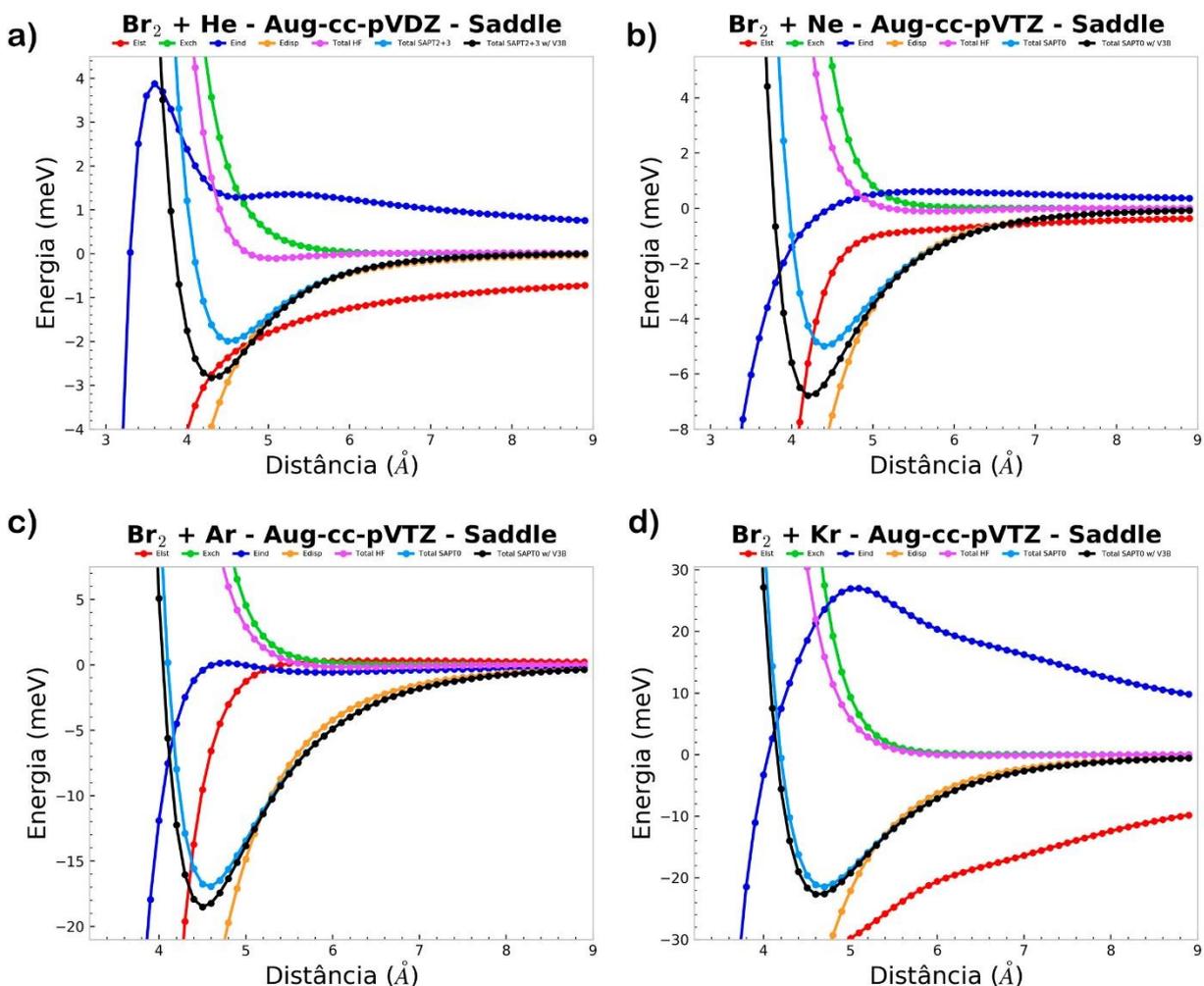


Figura 5.1 – Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso *Saddle* do Br_2 -Ng.

Na figura 5.2 e 5.3 são apresentadas as componentes SAPT para o caso *T-Shaped* e *Collinear*, respectivamente. O comportamento qualitativo para esta orientação é equivalente ao discutido para o caso *Saddle*, exceto que agora, não há contribuição alguma do termo V_{3B} , logo toda a precisão destas CEPs é baseada totalmente na performance dos cálculos SAPT.

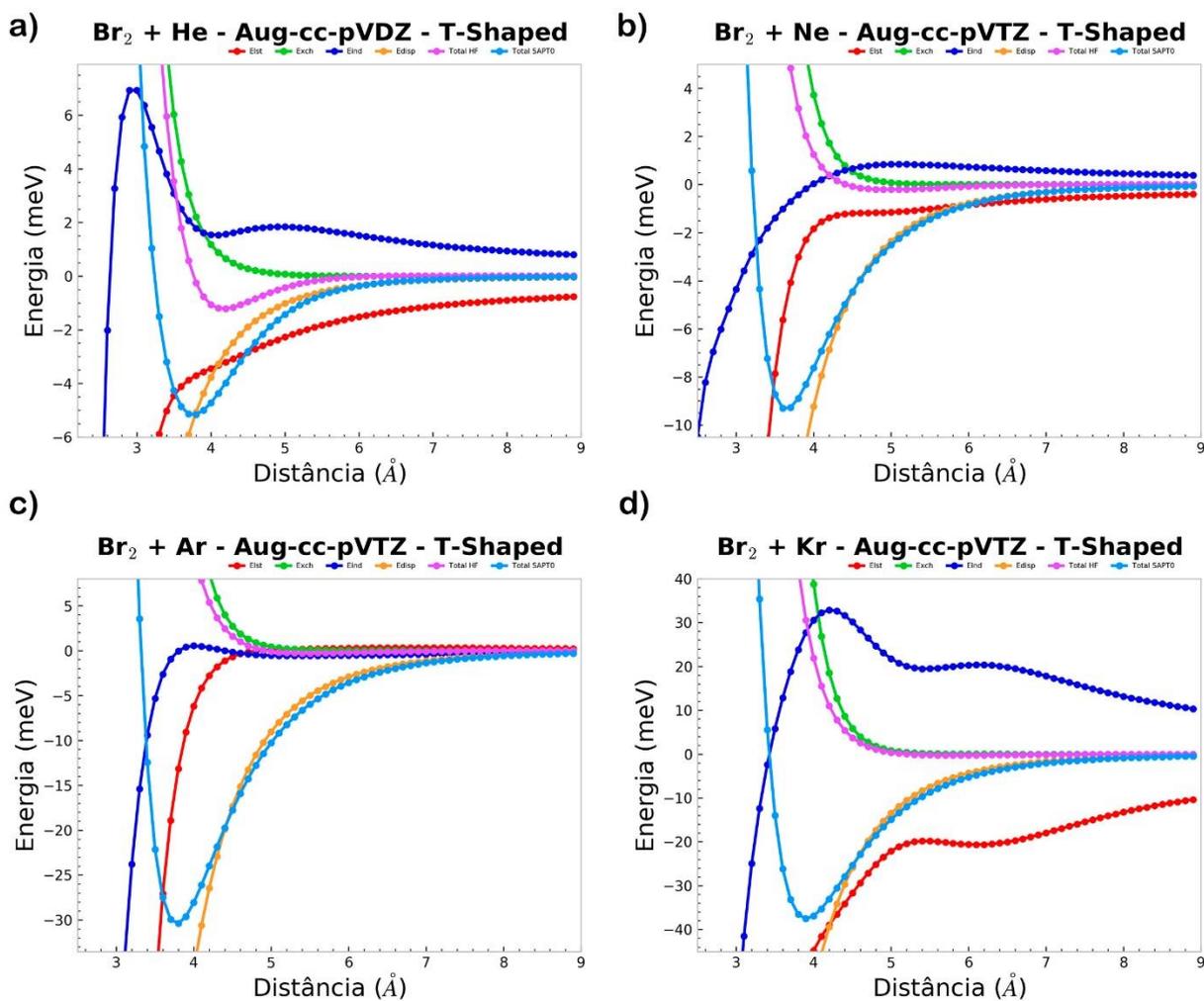


Figura 5.2 – Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso *T-Shaped* do Br₂-Ng.

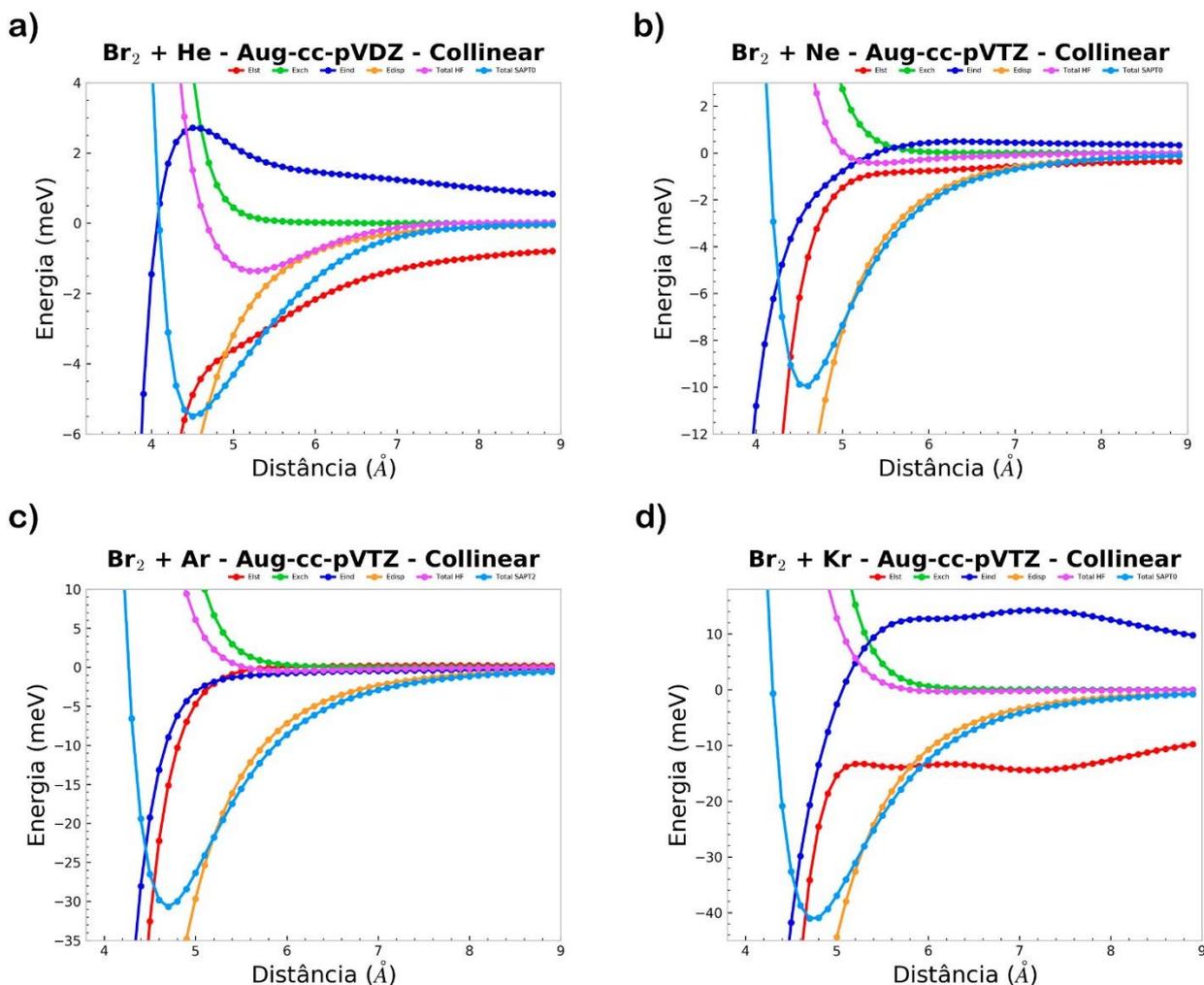


Figura 5.3 – Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso *Collinear* do Br₂-Ng.

Na Figura 5.4, pode ser analisado o efeito de transferência de carga na interação de cada gás estudado. No trabalho original de Cappelletti e colaboradores este termo foi incluído de maneira semi-empírica através da relação $V_{CT}(R, \theta) = A_{CT}[\cos^4(\varphi_{Br_a})e^{-3r_{Br_a}} + \cos^4(\varphi_{Br_b})e^{-3r_{Br_b}}]$, em que $A_{CT} < 0$ é uma constante para cada gás e φ_{Br_a} e φ_{Br_b} são ângulos, r_{Br_a} e r_{Br_b} são distâncias apresentadas na Fig. 1.1. Espera-se então que quando os ângulos forem rasos e a distância de equilíbrio for menor, o termo V_{CT} terá maior contribuição. Entretanto, como a variação das distâncias é relativamente pequena quando se muda a orientação, espera-se que o termo em cosseno domine a interação V_{CT} . Como o cosseno será maximizado para a orientação *Collinear*, este terá a maior contribuição V_{CT} , como se verifica na Fig. 5.4.

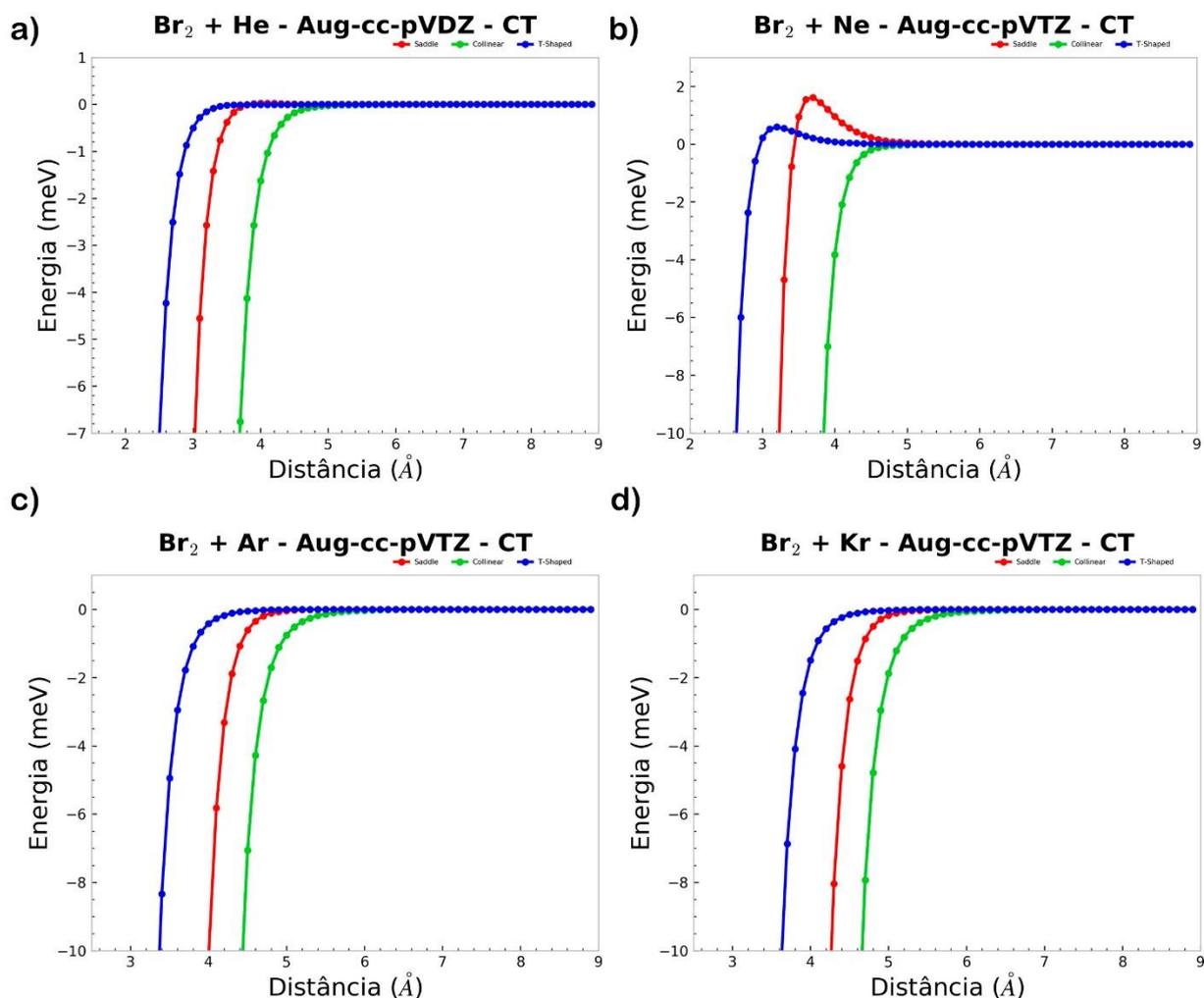


Figura 5.4 – Efeitos de transferência de carga obtidos para todos complexos $\text{Br}_2\text{-Ng}$.

A partir das curvas de energia potencial obtidas, foi utilizado o método DVR (*Discrete Variable Representation*) obtendo as constantes espectroscópicas.

Os valores obtidos são apresentados na tabela 5.4. Como a frequência vibracional harmônica ω_e é proporcional à razão entre a constante da mola e a massa reduzida, k/μ , e k é proporcional a força de interação, portanto existe uma competição na magnitude de ω_e . A força da interação segue a ordem $\text{Kr} > \text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$, porém a massa reduzida segue a ordem inversa. Esta é a razão para as oscilações de ω_e apresentados na Tab. 5.4. O efeito da massa também explica o fato de que as constantes de distorção centrífuga α_e e y_e decrescem ao descer no grupo 18 dos gases nobres na tabela periódica.

Tabela 5.4 – Constantes Espectroscópicas em cm^{-1} .

	Ng	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	α_e	y_e
<i>Saddle</i>	He	-	-	-	-	-
	Ne	-	-	-	-	-
	Ar	50.1549	5.3447	0.1836	0.0068	0,0003
	Kr	40.9494	3.2297	0.1565	0,0033	0,0001
<i>T-Shaped</i>	He	-	-	-	-	-
	Ne	53.1717	11.6158	0.8438	0,0504	0,0012
	Ar	63.4570	3.2156	0.2280	0,0065	0,0009
	Kr	52.7172	2.5135	0,0072	0,0028	0,0001
<i>Collinear</i>	He	-	-	-	-	-
	Ne	71.8418	21.6317	2.4322	0,0255	0,0021
	Ar	67.9372	5.1626	0,0341	0,0042	0,0003
	Kr	60.7612	4.5802	0.2802	0,0024	0,00009

Para os casos *Saddle*, com os gases He e Ne, e para o *T-Shaped* e *Collinear* com o gás He, não foram obtidos níveis vibracionais suficientes, não sendo possível o cálculo das constantes espectroscópicas.

A partir dos cálculos das constantes espectroscópicas, foram calculadas as propriedades termodinâmicas. No caso em estudo, será analisado apenas a energia livre de Gibbs para a complexação dos dímeros Ng-Br₂, utilizando a faixa de temperatura experimental (77K a 600K, com incrementos de 1K) e pressão de 7mbar.

Na figura 5.5 são analisadas as variações de Gibbs para o processo de complexação no caso *Saddle*. Na Figura 5.5 observa-se claramente que a complexação entre os gases nobres e o bromo molecular é não-espontânea em toda a faixa de temperatura e pressão estudada, mostrando que, devido às fracas interações estabilizadoras, os complexos Ng-Br₂ não têm

tendência a permanecer na forma complexada. Para todos os casos investigados a energia livre de Gibbs, embora sempre positiva nesta faixa de T e P , torna-se menos positiva com a diminuição da temperatura, refletindo o fato de que $\Delta H < 0$, tornando a interação mais favorável em temperaturas mais baixas – em acordo com o princípio de Le Chatelier. Consequentemente, deve-se esperar, que na pressão de trabalho de Cappelletti e colaboradores, $P=7 \times 10^{-3} \text{ bar}$, a termodinâmica dos complexos seja altamente desfavorável.

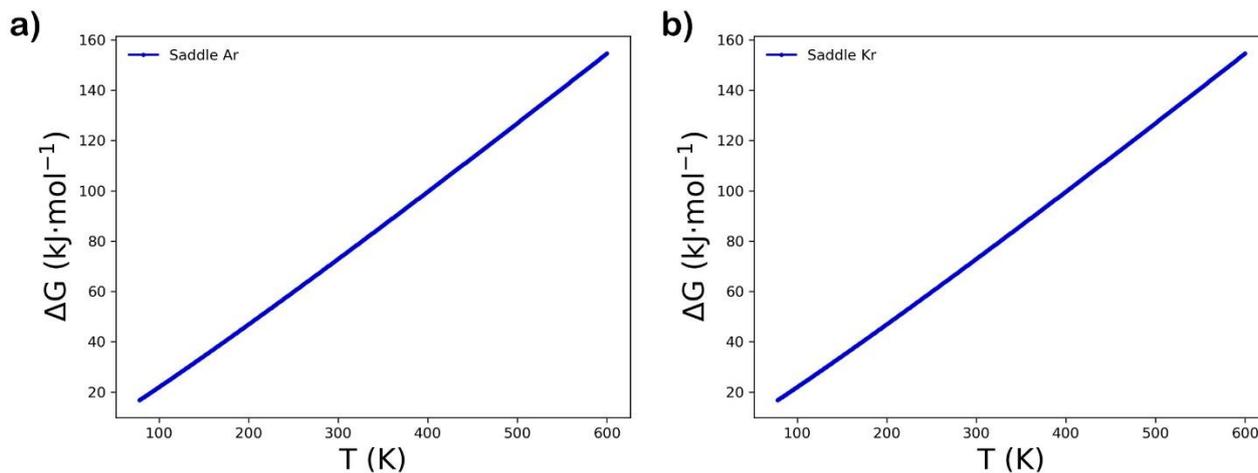


Figura 5.5 – Variações de Gibbs obtidas para o caso *Saddle* dos complexos $\text{Br}_2\text{-Gn}$.

Na figura 5.6 são analisadas as variações de Gibbs para os complexos no caso *T-Shaped*.

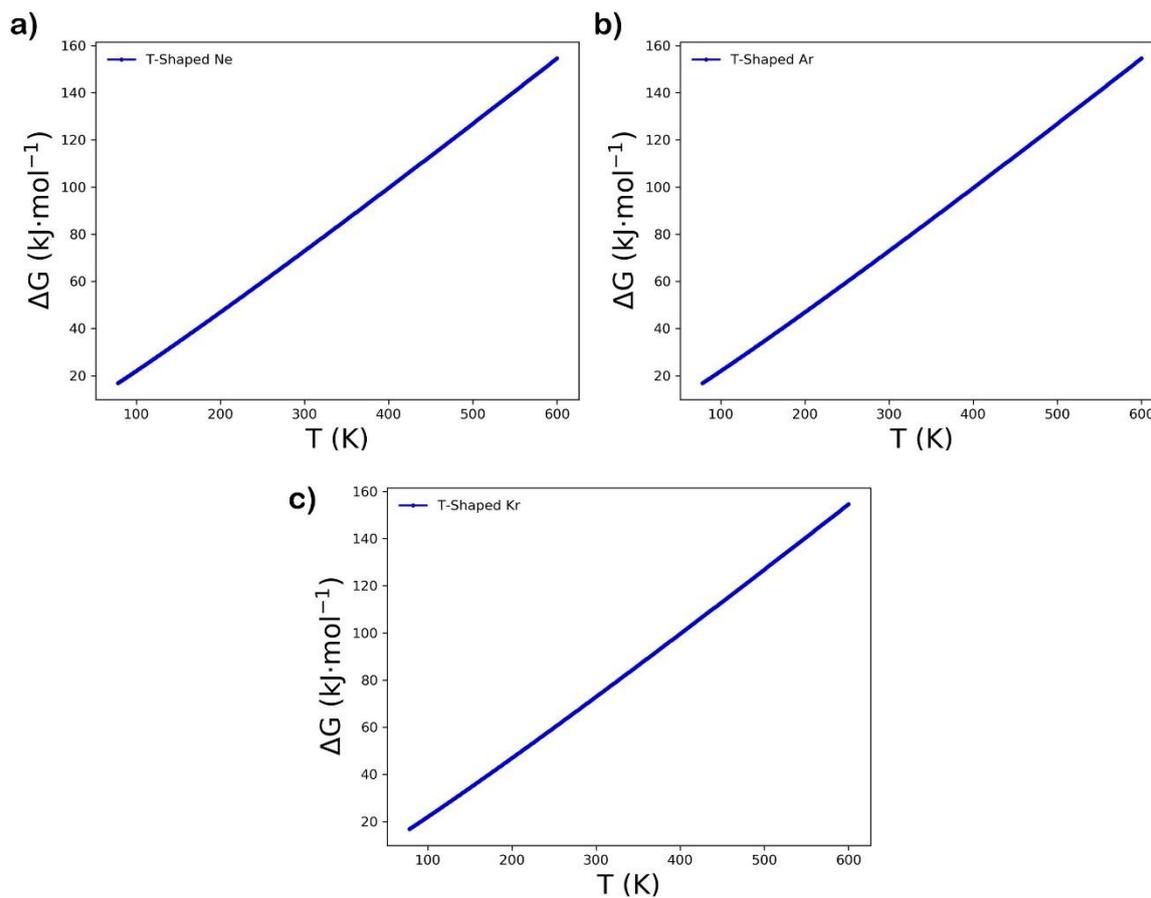


Figura 5.6 – Variações de Gibbs obtidas para o caso *T-shaped* dos complexos $\text{Br}_2\text{-Gn}$.

Na figura 5.7 são analisadas as variações de Gibbs para os complexos no caso *Collinear*.

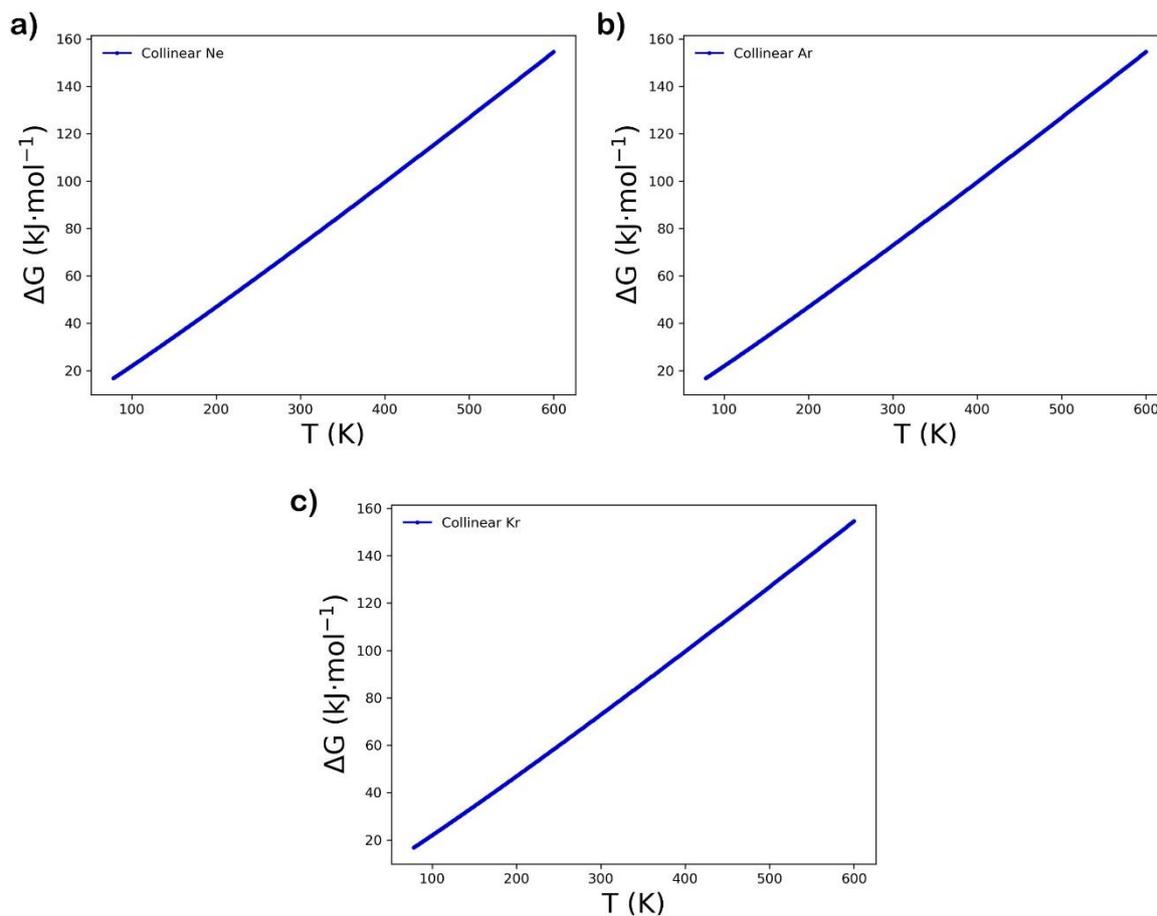


Figura 5.7 – Variações de Gibbs obtidas para o caso *Collinear* dos complexos $\text{Br}_2\text{-Gn}$.

Entretanto, para todos os casos estudados, é importante ressaltar que embora a espontaneidade não indique a formação dos complexos, estes resultados em nada podem afirmar por quanto tempo, os complexos podem permanecer na distância de equilíbrio, pois uma análise da cinética de complexação está fora do escopo deste trabalho. Consequentemente, os complexos podem existir em tempos apreciáveis para medidas experimentais como os realizados por Cappelletti e colaboradores.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto um modelo teórico baseado nas curvas de energia potencial, soluções da equação de Schrödinger nuclear e propriedades termodinâmicas de complexos de van der Waals, composto por gases nobres (He, Ne, Ar e Kr) e o bromo molecular Br₂. O ponto chave do modelo foi considerar que o sistema interagente e os monômeros que o compõe são efetivamente um sistema “monoatômico”, levando em conta apenas interações entre pares em três orientações distintas para tentar incluir, pelo menos parcialmente, a anisotropia angular do potencial de interação. Embora tal aproximação possa, à primeira vista, parecer extremamente minimalista, as energias de interação calculadas neste trabalho se assemelham com outros estudos que mesclam propriedades experimentais com equações teóricas aproximadas. Como resultado prático, o tratamento da interação Ng-Br₂ pode ser reduzido a um problema de força central, isto é, um problema de natureza radial.

Devido à simetria reduzida do problema, curvas de energia potencial foram calculadas para interação entre as espécies mencionadas através de cálculos ab initio baseados na teoria SAPT devido à acurácia da metodologia para o tratamento de interações não-covalentes e possui a vantagem de ser um método capaz de desmembrar as forças intermoleculares em quantidades físicas de fácil interpretação. Mais especificamente, foram realizados cálculos SAPT em diferentes ordens de perturbação: SAPT0, SAPT2, SAPT2+, SAPT2+(3) e SAPT2+3. Além disso, estudamos o efeito do conjunto de funções de base jun-cc-pVDZ, jun-cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ nos potenciais de interação.

As curvas de energia potencial foram ajustadas através da função analítica de Rydberg de sexto grau (os ajustes se mostraram suficientemente satisfatórios). Estas curvas representaram o potencial do hamiltoniano da equação de Schrödinger nuclear que foi resolvida através do método DVR. As constantes espectroscópicas ω_e , ω_{exe} , ω_{eye} , B_e , γ_e e α_e foram, então, calculadas para o sistema pseudo-diatômico. As propriedades termodinâmicas para a formação dos complexos de van der Waals foram estimadas através de uma função de partição que incorpora efeitos anarmônicos e do rotor-vibrante.

As principais conclusões foram:

- Comparando com os resultados experimentais, os métodos que mais precisos foram altamente dependentes do sistema atômico/molecular empregado, de modo que para estender a metodologia, por exemplo a outros halogênios, a varredura de nível de cálculo SAPT/base é imprescindível.

- O método SAPT confirmou a preponderância da energia de dispersão para a formação dos complexos Ng-Br₂, com os efeitos de indução e eletrostáticos se cancelando mutuamente. A inclusão do termo de três corpos, quando cabível, foi especialmente importante para os gases nobres de menor raio atômico.

- O método SAPT previu um comportamento bastante coerente com a formulação empregada por Cappelletti e colaboradores no termo de transferência de carga, refletindo corretamente a maior estabilização quando os dímeros estão em um arranjo colinear.

- A energia livre de Gibbs de complexação mostram que os sistemas não interagem espontaneamente, em toda faixa de temperatura experimental 77-600K, devido as fracas interações intermoleculares. Desta forma, estes complexos serão de natureza transiente.

REFERÊNCIAS

- (1) Gilday, L. C.; Robinson, S. W.; Barendt, T. A.; Langton, M. J.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7118–7195. <https://doi.org/10.1021/cr500674c>.
- (2) Baturo, V. V.; Lukashov, S. S.; Poretsky, S. A.; Pravilov, A. M. The RgI2 (Ion-Pair States) van Der Waals Complexes. *Eur. Phys. J. D* **2017**, *71* (9), 227. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80142-6>.
- (3) Desiraju, G. R.; Ho, P. S.; Kloo, L.; Legon, A. C.; Marquardt, R.; Metrangolo, P.; Politzer, P.; Resnati, G.; Rissanen, K. Definition of the Halogen Bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1711–1713. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10>.
- (4) Legon, A. C. The Halogen Bond: An Interim Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (28), 7736. <https://doi.org/10.1039/c002129f>.
- (5) Nunzi, F.; Di Erasmo, B.; Tarantelli, F.; Cappelletti, D.; Pirani, F. The Halogen-Bond Nature in Noble Gas–Dihalogen Complexes from Scattering Experiments and Ab Initio Calculations. *Molecules* **2019**, *24* (23), 4274. <https://doi.org/10.3390/molecules24234274>.
- (6) Sokalski, A. W. *Molecular Materials with Specific Interactions - Modeling and Design*; Sokalski, W. A., Ed.; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; Springer Netherlands: Dordrecht, 2013; Vol. 53. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (7) Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. Wavefunction Methods for Noncovalent Interactions. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (2), 304–326. <https://doi.org/10.1002/wcms.84>.
- (8) Cappelletti, D.; Cinti, A.; Nicoziani, A.; Falcinelli, S.; Pirani, F. Molecular Beam Scattering Experiments as a Sensitive Probe of the Interaction in Bromine-Noble Gas Complexes. *Front. Chem.* **2019**, *7* (MAY), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00320>.
- (9) Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Szabo, A., Ostlund, N. S., Eds.; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications, 1996.
- (10) Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*, 4th ed.; OUP Oxford: Nova York - E.U.A, 2011.

- (11) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5th ed.; Allyn and Bacon chemistry series; Prentice Hall: New York, 2000.
- (12) Boys, S. F. Electronic Wave Functions - I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1950**, *200* (1063), 200–542.
- (13) You, Y.; Yang, C.-L.; Wang, M.-S.; Ma, X.-G.; Liu, W.-W.; Wang, L.-Z. Construction of Analytic Functions for the Potential Energy Curves, Dipole Moments, and Transition Dipole Moments of RbBe and CsBe Molecules. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2015**, *165*, 56–67. <https://doi.org/10.1016/J.QSRT.2015.06.026>.
- (14) Truhlar, D. *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations: For Chemical Reactions and Molecular Energy Transfer*, Ilustrada.; Springer US: Minneapolis, Minnesota, 2013.
- (15) Sheehan, W. F. Rydberg Potential Energy Function for Diatomic Molecules as Extended to Polyatomic Species and Activated Complex. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69* (3), 923–927. <https://doi.org/10.1021/j100887a037>.
- (16) Xie, R. H.; Gong, J. Simple Three-Parameter Model Potential for Diatomic Systems: From Weakly and Strongly Bound Molecules to Metastable Molecular Ions. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95* (26).
- (17) Eberhart, J. G. The Many Faces of van Der Waals's Equation of State. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66* (11), 906. <https://doi.org/10.1021/ed066p906>.
- (18) Szalewicz, K. Symmetry-Adapted Perturbation Theory of Intermolecular Forces. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2* (2), 254–272. <https://doi.org/10.1002/wcms.86>.
- (19) Eisenschitz, R.; London, F. About the Relationship of the van Der Waals Forces to the Covalent Bonding Forces. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *60* (7), 491–527. <https://doi.org/10.1007/BF01341258>.
- (20) Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van Der Waals Complexes. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (7), 1887–1930. <https://doi.org/10.1021/cr00031a008>.
- (21) Pastorcak, E.; Prlj, A.; Gonthier, J. F.; Corminboeuf, C. Intramolecular Symmetry-Adapted Perturbation Theory with a Single-Determinant Wavefunction. *J. Chem. Phys.* **2015**. <https://doi.org/10.1063/1.4936830>.
- (22) Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. Wavefunction Methods for Noncovalent Interactions.

- Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, 2 (2), 304–326. <https://doi.org/10.1002/wcms.84>.
- (23) Mundim, K. C.; Tsallis, C. Geometry Optimization and Conformational Analysis through Generalized Simulated Annealing. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58 (4), 373–381.
- (24) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* -, 2nd ed.; Read Books Limited, 2013.
- (25) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*, Illustrate.; University Science Books: California, 1999.
- (26) Light, J. C.; Carrington, T. Discrete-Variable Representations and Their Utilization; 2007; pp 263–310. <https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4>.
- (27) Colbert, D. T.; Miller, W. H. A Novel Discrete Variable Representation for Quantum Mechanical Reactive Scattering via the S -matrix Kohn Method. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96 (3), 1982–1991. <https://doi.org/10.1063/1.462100>.
- (28) Soares Neto, J. J.; Costa, L. S. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations. *Brazilian J. Phys.* **1998**, 28 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1590/S0103-97331998000100001>.
- (29) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*; McGuire, A., Ed.; University Science Books, 1997; Vol. 1.
- (30) Dennis O. Allison. Calculation of Thermodynamic Properties of Arbitrary Gas Mixtures with Modified Vibrational-Rotational Corrections. NASA 1966, pp 1–40.
- (31) Baggio, A. R.; Machado, D. F. S.; Carvalho-Silva, V. H.; Paterno, L. G.; de Oliveira, H. C. B. Rovibrational Spectroscopic Constants of the Interaction between Ammonia and Metallo-Phthalocyanines: A Theoretical Protocol for Ammonia Sensor Design. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (17), 10843–10853. <https://doi.org/10.1039/C6CP07900H>.

APÊNDICE

Tabela A.1 - Valores de Re obtidos nos cálculos SAPT para o caso 1 (*Saddle*)

Bases	Nível de Cálculo	Re (Å)			
		He	Ne	Ar	Kr
Experimental		4,37	4,33	4,52	4,57
Aug-cc-pVDZ	SAPT0	4,20	4,30	4,60	4,80
	SAPT2	4,30	4,50	4,70	4,80
	SAPT2+	4,30	4,40	4,70	4,90
	SAPT2+(3)	4,30	4,50	4,70	4,90
	SAPT2+3	4,30	4,50	4,70	4,60
Aug-cc-pVTZ	SAPT0	4,20	4,20	4,50	4,70
	SAPT2	4,20	4,30	4,50	4,70
	SAPT2+	4,20	4,30	4,60	4,70
	SAPT2+(3)	4,20	4,30	4,60	4,80
	SAPT2+3	4,20	4,30	4,60	4,80
Jun-cc-pVDZ	SAPT0	4,40	4,80	5,10	5,10
	SAPT2	4,40	4,90	5,10	5,20
	SAPT2+	4,40	4,80	5,20	5,30
	SAPT2+(3)	4,40	4,90	5,20	5,30
	SAPT2+3	4,40	4,90	5,20	5,30
Jun-cc-pVTZ	SAPT0	4,50	4,30	4,60	4,70
	SAPT2	4,60	4,40	4,60	4,80
	SAPT2+	4,60	4,40	4,70	4,80
	SAPT2+(3)	4,60	4,40	4,70	4,90
	SAPT2+3	4,60	4,40	4,70	4,80

Tabela A.2 - Valores de De obtidos nos cálculos SAPT para o caso 1 (*Saddle*).

Bases	Nível de Cálculo	De (meV)			
		He	Ne	Ar	Kr
Experimental		2,8	6,9	18,20	25,4
Aug-cc-pVDZ	SAPT0	3,2068	5,4026	14,9560	17,2495
	SAPT2	2,6488	4,3815	13,8369	16,0957
	SAPT2+	2,8450	4,4545	11,3925	12,8987
	SAPT2+(3)	2,8237	4,3091	11,2132	12,7206
	SAPT2+3	2,8223	4,3101	11,2343	12,7583
Aug-cc-pVTZ	SAPT0	3,0828	6,7101	18,1349	22,0964
	SAPT2	2,7604	5,6759	17,3616	21,0641
	SAPT2+	3,1723	6,2714	14,9326	17,7132
	SAPT2+(3)	3,1063	5,9407	14,3792	17,0622
	SAPT2+3	3,1045	5,9465	14,4748	17,1892
Jun-cc-pVDZ	SAPT0	4,6131	1,6741	4,3314	5,7486
	SAPT2	4,4561	1,4575	4,1395	5,5828
	SAPT2+	4,3835	1,5410	3,4395	4,3381
	SAPT2+(3)	4,3659	1,4863	3,3930	4,2909
	SAPT2+3	4,3658	1,4863	3,3950	4,2948
Jun-cc-pVTZ	SAPT0	1,4533	5,7543	15,1546	18,4197
	SAPT2	1,3364	4,9060	14,6450	17,6297
	SAPT2+	1,2974	5,2206	11,8908	14,0077
	SAPT2+(3)	1,2803	4,9846	11,5336	13,5810
	SAPT2+3	1,2799	4,9879	11,5909	13,6663

Tabela A.3 - Valores de Re obtidos nos cálculos SAPT para o caso 2 (*Collinear*)

Bases	Nível de Cálculo	Re (Å)			
		He	Ne	Ar	Kr
Experimental		4,51	4,52	4,75	4,77
Aug-cc-pVDZ	SAPT0	4,50	4,60	4,70	4,90
	SAPT2	4,60	4,70	4,80	4,90
	SAPT2+	4,60	4,70	4,90	5,00
	SAPT2+(3)	4,60	4,70	4,90	5,00
	SAPT2+3	4,60	4,70	4,90	5,00
Aug-cc-pVTZ	SAPT0	4,50	4,60	4,70	4,70
	SAPT2	4,60	4,70	4,70	4,80
	SAPT2+	4,50	4,60	4,80	4,90
	SAPT2+(3)	4,50	4,70	4,80	4,90
	SAPT2+3	4,50	4,70	4,80	4,90
Jun-cc-pVDZ	SAPT0	4,70	5,20	5,10	5,20
	SAPT2	4,70	5,30	5,20	5,20
	SAPT2+	4,70	5,30	5,30	5,30
	SAPT2+(3)	4,70	5,30	5,30	5,30
	SAPT2+3	4,70	5,30	5,30	5,30
Jun-cc-pVTZ	SAPT0	4,80	4,60	4,70	4,90
	SAPT2	4,80	4,70	4,80	4,90
	SAPT2+	4,80	4,70	4,90	5,00
	SAPT2+(3)	4,80	4,70	4,90	5,00
	SAPT2+3	4,80	4,70	4,90	5,00

Tabela A.4 - Valores de De obtidos nos cálculos SAPT para o caso 2 (*Collinear*).

Bases	Nível de Cálculo	De (meV)			
		He	Ne	Ar	Kr
Experimental		4,51	4,52	4,75	4,77
Aug-cc-pVDZ	SAPT0	5,4606	8,6050	27,4413	32,7873
	SAPT2	4,9067	6,8702	24,9618	30,2995
	SAPT2+	5,0615	6,7987	19,9953	23,7587
	SAPT2+(3)	5,0534	6,6038	19,8185	23,5569
	SAPT2+3	5,0717	6,6311	20,0527	23,9024
Aug-cc-pVTZ	SAPT0	4,7640	9,8334	31,9598	40,2336
	SAPT2	4,4521	8,4592	30,1175	37,4082
	SAPT2+	4,8126	8,9086	24,5802	29,9053
	SAPT2+(3)	4,7227	8,5406	23,7933	28,8455
	SAPT2+3	4,7787	8,5924	24,4620	30,0002
Jun-cc-pVDZ	SAPT0	10,2122	2,7031	9,5375	13,3204
	SAPT2	10,1019	2,5635	8,9355	12,7290
	SAPT2+	9,9396	2,6211	7,4455	9,9661
	SAPT2+(3)	9,9596	2,6068	7,4453	9,9824
	SAPT2+3	9,9600	2,6092	7,4654	10,0251
Jun-cc-pVTZ	SAPT0	2,4345	8,8285	26,5050	32,6432
	SAPT2	2,3608	7,5928	25,2109	30,7506
	SAPT2+	2,2176	7,7361	19,6085	23,3509
	SAPT2+(3)	2,2001	7,4632	19,1507	22,7425
	SAPT2+3	2,2017	7,5087	19,5228	23,3834

Tabela A.5 - Valores de Re obtidos nos cálculos SAPT para o caso 3 (*T-Shaped*)

Bases	Nível de Cálculo	Re (Å)			
		He	Ne	Ar	Kr
Experimental		3,50	3,54	3,81	3,89
Aug-cc-pVDZ	SAPT0	3,80	3,80	3,90	4,00
	SAPT2	3,80	3,90	4,00	4,10
	SAPT2+	3,80	3,90	4,10	4,20
	SAPT2+(3)	3,80	4,00	4,10	4,20
	SAPT2+3	3,80	4,00	4,10	4,20
Aug-cc-pVTZ	SAPT0	3,60	3,60	3,80	3,90
	SAPT2	3,70	3,80	3,80	4,00
	SAPT2+	3,70	3,70	3,90	4,00
	SAPT2+(3)	3,70	3,80	3,90	4,00
	SAPT2+3	3,70	3,80	3,90	4,00
Jun-cc-pVDZ	SAPT0	3,80	4,20	4,40	4,40
	SAPT2	3,90	4,30	4,40	4,40
	SAPT2+	3,90	4,30	4,50	4,50
	SAPT2+(3)	3,90	4,30	4,50	4,50
	SAPT2+3	3,90	4,30	4,50	4,50
Jun-cc-pVTZ	SAPT0	4,00	3,70	3,90	4,00
	SAPT2	4,00	3,80	3,90	4,00
	SAPT2+	4,10	3,80	4,00	4,10
	SAPT2+(3)	4,10	3,80	4,00	4,10
	SAPT2+3	4,10	3,80	4,00	4,10

Tabela A.6 - Valores de De obtidos nos cálculos SAPT para o caso 3 (*T-Shaped*)

Bases	Nível de Cálculo	De (meV)			
		He	Ne	Ar	Kr
Experimental		2,8	6,9	18,20	25,4
Aug-cc-pVDZ	SAPT0	5,1435	7,5406	23,9802	27,9600
	SAPT2	4,6382	6,5559	22,0272	25,9068
	SAPT2+	4,8081	6,5498	17,8961	20,4884
	SAPT2+(3)	4,7974	6,4323	17,7561	20,3557
	SAPT2+3	4,7966	6,4329	17,7892	20,4141
Aug-cc-pVTZ	SAPT0	4,2446	9,2319	30,0838	37,0688
	SAPT2	3,8077	7,7428	28,1702	34,4035
	SAPT2+	4,2123	8,3833	23,6766	28,5067
	SAPT2+(3)	4,1502	8,0187	22,9047	27,4626
	SAPT2+3	4,1520	8,0256	23,0814	27,8012
Jun-cc-pVDZ	SAPT0	5,0708	3,2075	7,4359	9,8143
	SAPT2	4,9392	3,0323	7,1149	9,4534
	SAPT2+	4,8269	3,1148	5,9419	7,3339
	SAPT2+(3)	4,8384	3,0893	5,9262	7,3331
	SAPT2+3	4,8383	3,0893	5,9292	7,3427
Jun-cc-pVTZ	SAPT0	1,9106	7,8308	24,4743	30,0308
	SAPT2	1,7730	6,6730	23,2031	28,2183
	SAPT2+	1,6814	6,9631	18,4098	21,9498
	SAPT2+(3)	1,6700	6,7187	17,9655	21,3593
	SAPT2+3	1,6697	6,7250	18,0664	21,5543

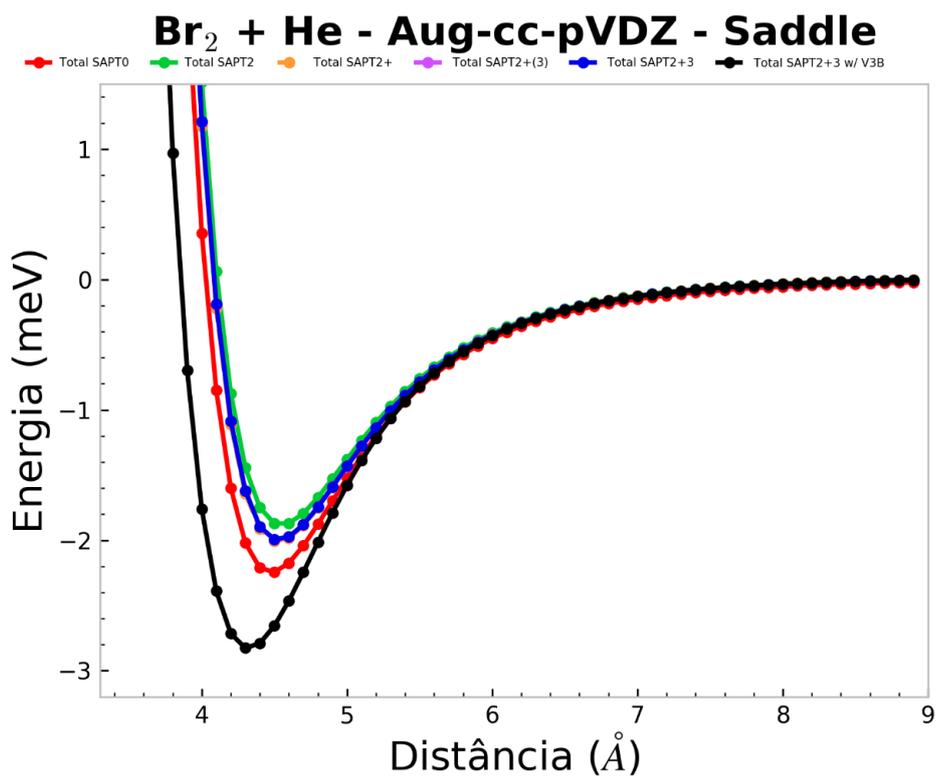


Figura A.1 - Níveis SAPT para o *Saddle* Br₂-He

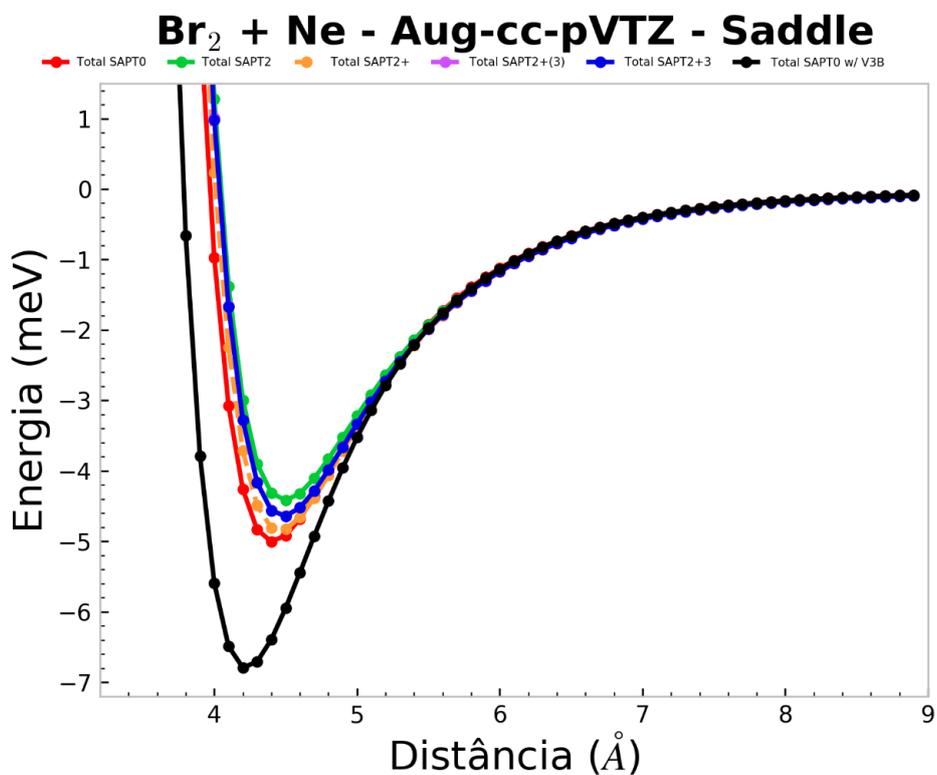


Figura A.2 - Níveis SAPT para o *Saddle* Br₂-Ne

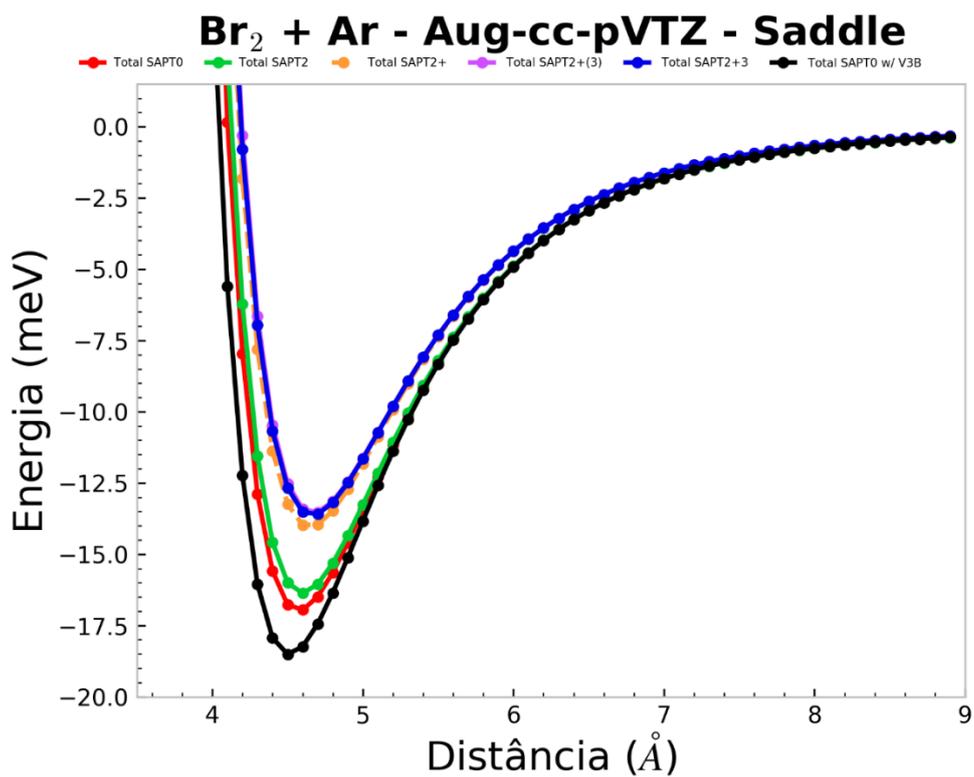


Figura A.3 - Níveis SAPT para o *Saddle* Br₂-Ar

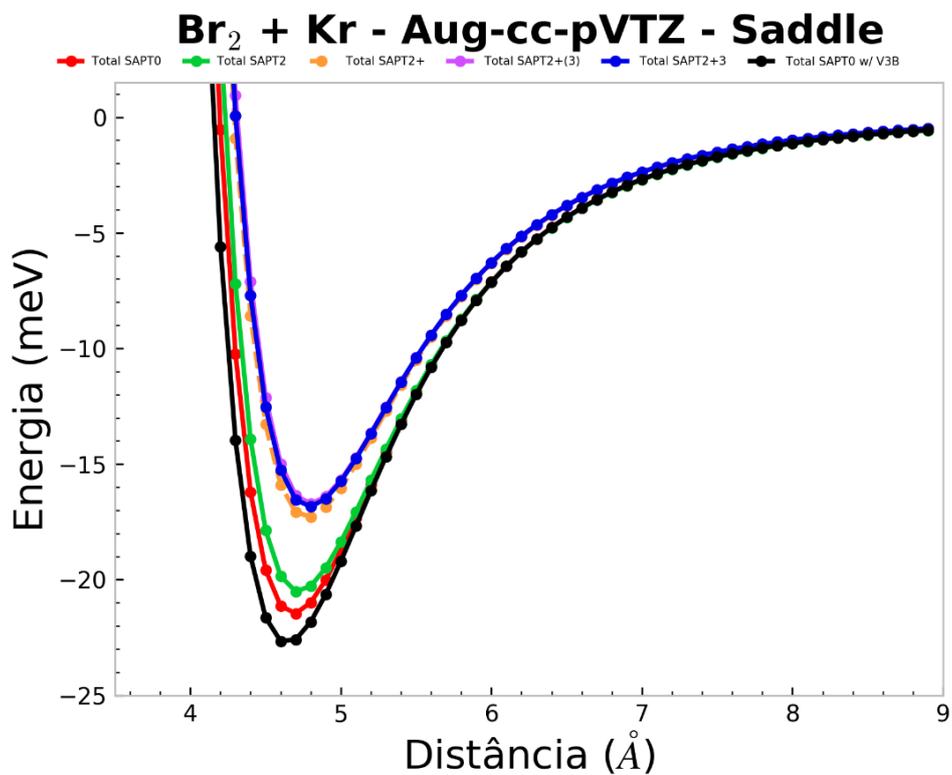


Figura A.4 - Níveis SAPT para o *Saddle* Br₂-Kr

Br₂ + He - Aug-cc-pVDZ - Collinear

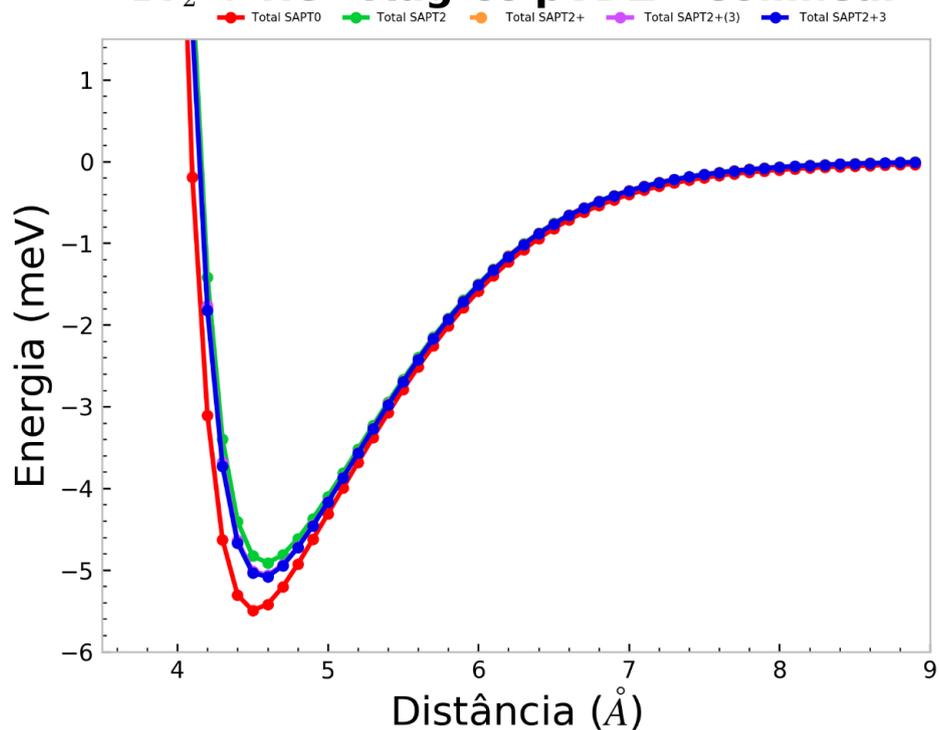


Figura A.5 - Níveis SAPT para o *Collinear* Br₂-He

Br₂ + Ne - Aug-cc-pVTZ - Collinear

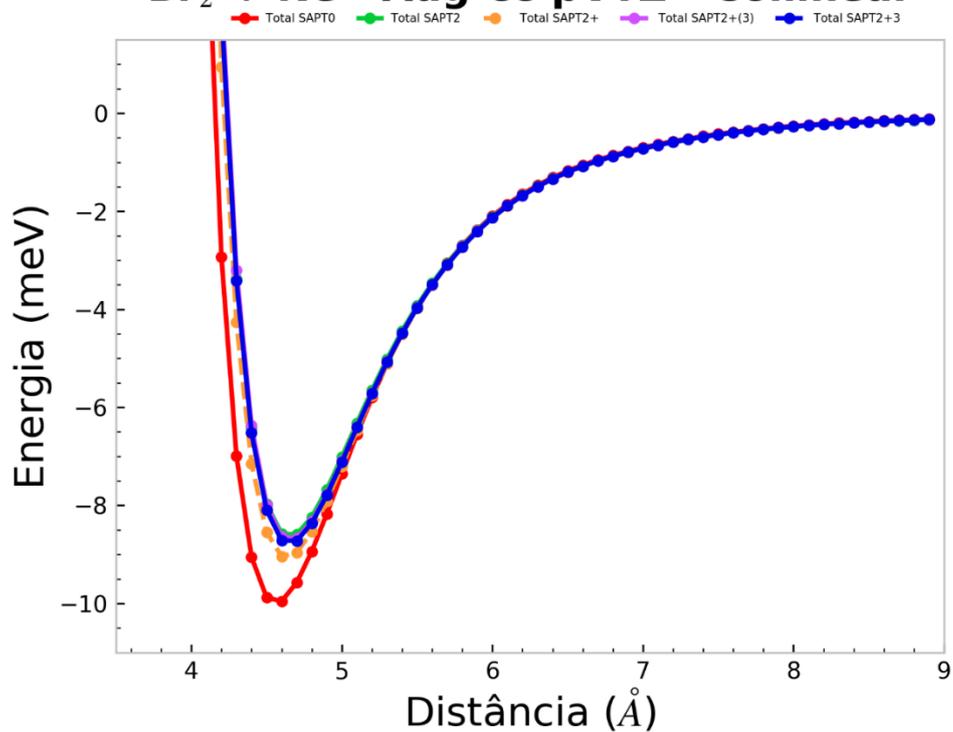


Figura A.6 - Níveis SAPT para o *Collinear* Br₂-Ne

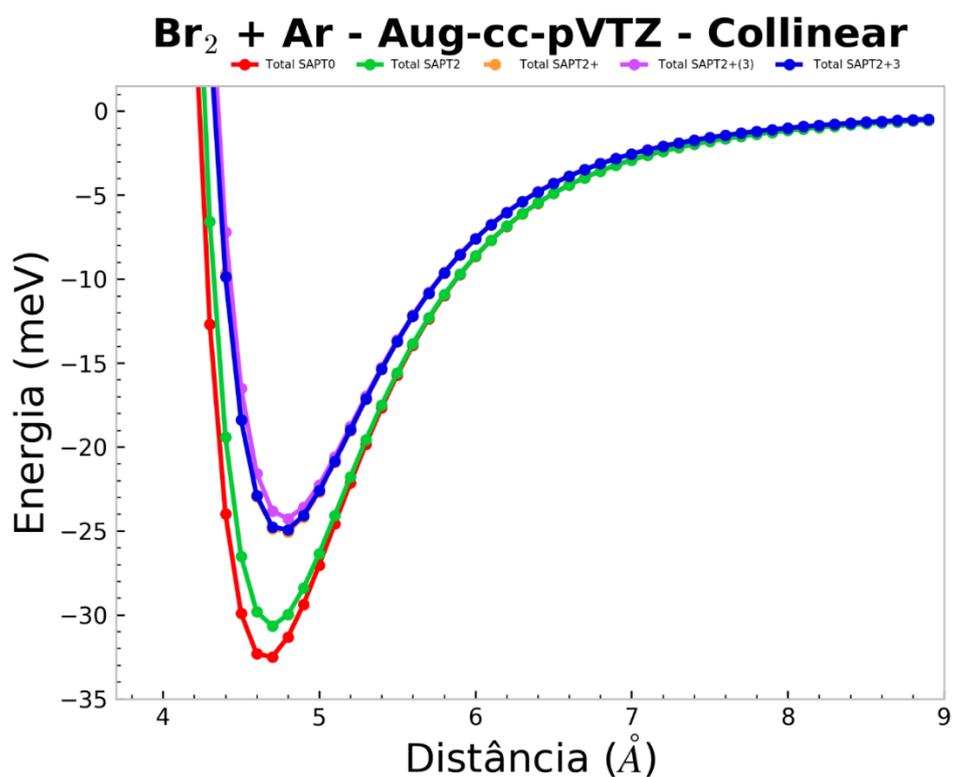


Figura A.7 - Níveis SAPT para o *Collinear* Br₂-Ar

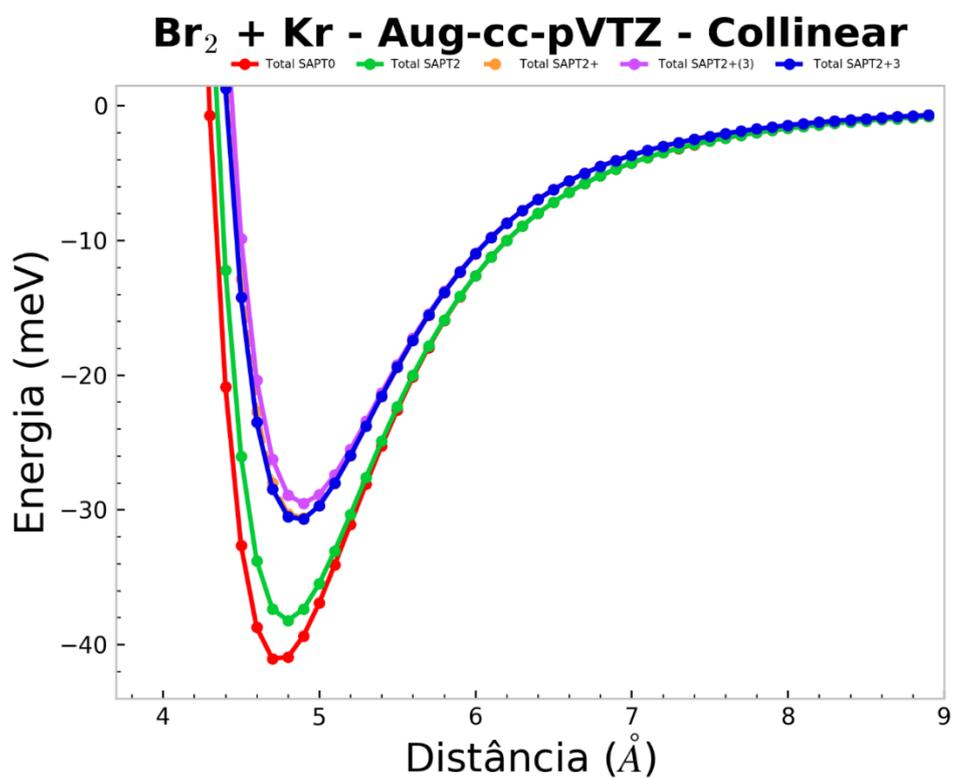


Figura A.8 - Níveis SAPT para o *Collinear* Br₂-Kr

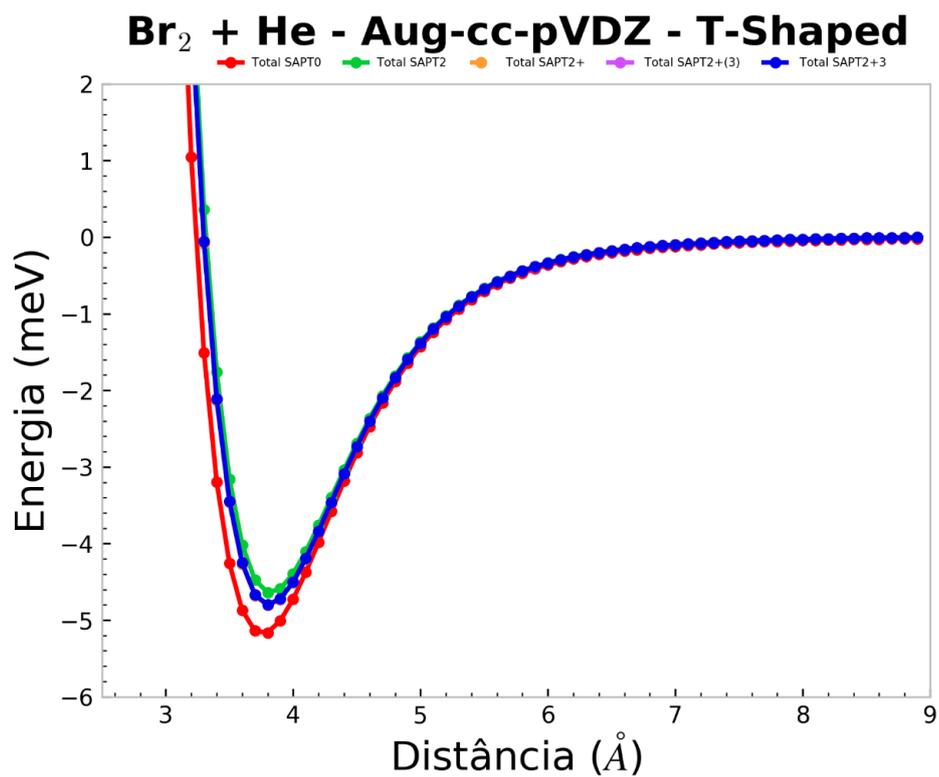


Figura A.9 - Níveis SAPT para o *T-Shaped* Br₂-He

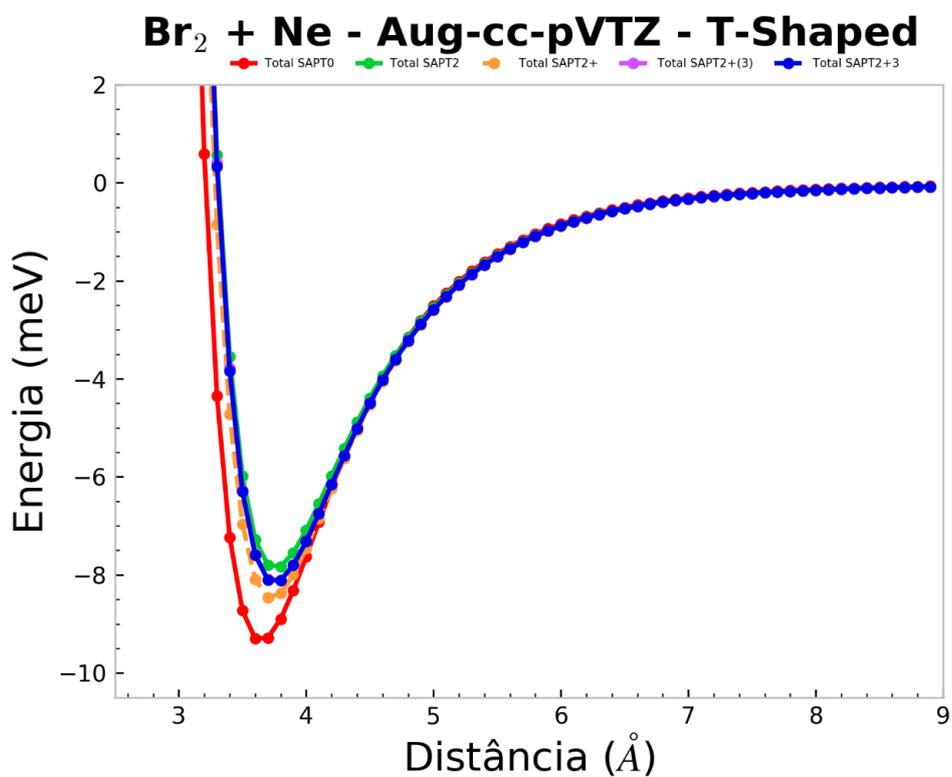


Figura A.10 - Níveis SAPT para o *T-Shaped* Br₂-Ne

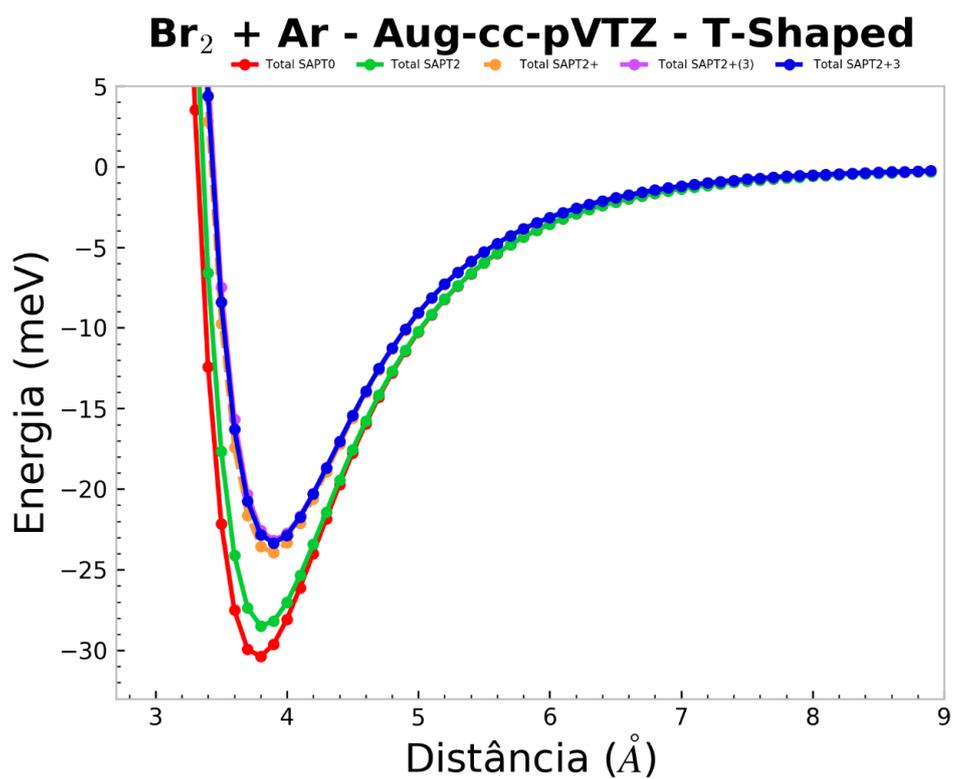


Figura A.11 - Níveis SAPT para o *T-Shaped* Br₂-Ar

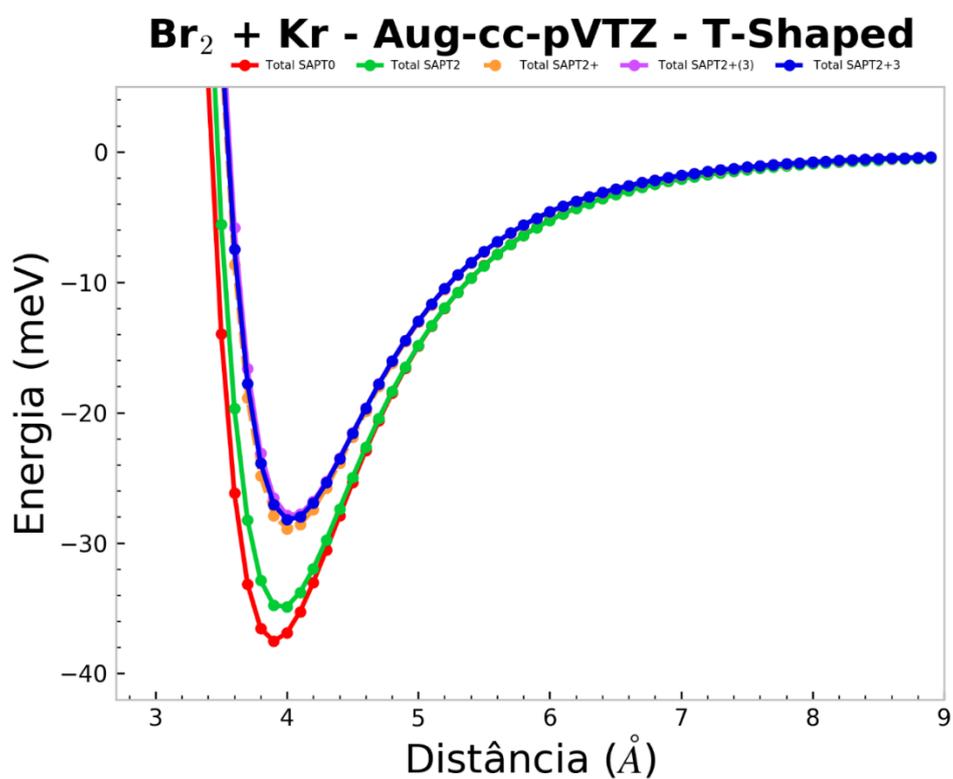


Figura A.12 - Níveis SAPT para o *T-Shaped* Br₂-Kr

Tabela A.7 – Coeficientes de ajustes de Rydberg

Casos	Coeficientes	De (meV)			
		He	Ne	Ar	Kr
<i>Saddle</i>	C1	2,80582	2,92728	2,47631	2,91846
	C2	1,47563	1,56153	0,80574	1,99584
	C3	0,66756	1,46440	0,72335	2,21150
	C4	0,35967	1,10106	0,53954	1,50640
	C5	-0,16259	-0,91447	-0,34835	-1,65269
	C6	0,16296	0,48842	0,14809	0,81976
<i>T-Shaped</i>	C1	2,80582	2,92728	2,47631	2,91846
	C2	1,47563	1,56153	0,80574	1,99584
	C3	0,66756	1,46440	0,72335	2,21150
	C4	0,35967	1,10106	0,53954	1,50640
	C5	-0,16259	-0,91447	-0,34835	-1,65269
	C6	0,16296	0,48842	0,14809	0,81976
<i>Collinear</i>	C1	3,04031	3,46342	1,81105	3,06767
	C2	2,33325	3,37139	-0,82305	2,03665
	C3	3,11083	0,63436	0,57117	2,75556
	C4	1,56554	-0,52532	-0,12484	1,7813
	C5	-0,82365	2,52168	0,03118	-2,37154
	C6	0,38185	0,0179	0,000105931	1,12618