



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS



CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

ESTUDO ROVIBRACIONAL DE COMPLEXOS BENZENO- GASES NOBRES

RÁVILLA HERRANA FERREIRA DE SOUZA

ANÁPOLIS - GO

2021

RÁVILLA HERRANA FERREIRA DE SOUZA

**ESTUDO ROVIBRACIONAL DE COMPLEXOS BENZENO-GASES
NOBRES**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás.

Área de concentração: Química Teórica
Orientador: Prof. Dr. Luciano Ribeiro
Coorientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

ANÁPOLIS - GO

JANEIRO - 2021



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, CsA n.1087/2019 sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo RÁVILLA HERRANA FERREIRA DE SOUZA

E-mail ravillaherrana@hotmail.com

Dados do trabalho

Título ESTUDO ROVIBRACIONAL DE COMPLEXOS BENZENO-GASES NOBRES

Data da Defesa 09/02/2021

Tipo

() Tese (X) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares

Concorda com a liberação documento

[X] SIM

[] NÃO Casos de impedimento: Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.

- [] Solicitação de registro de patente;
- [] Submissão de artigo em revista científica;
- [] Publicação como capítulo de livro;
- [] Publicação da dissertação/tese em livro.

ANÁPOLIS, 15/02/2021

Rávilla Herrana Ferreira de Souza

Assinatura do autor (a)

Luciano Ribeiro

Assinatura do orientador (a)

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F729e FERREIRA DE SOUZA, RÁVILLA HERRANA
ESTUDO ROVIBRACIONAL DE COMPLEXOS BENZENO-GASES
NOBRES / RÁVILLA HERRANA FERREIRA DE SOUZA; orientador
LUCIANO RIBEIRO; co-orientador Heibbe Cristhian
BENEDITO DE OLIVEIRA. -- ANÁPOLIS, 2021.
51 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual
de Goiás, 2021.

1. Curva de energia potencial. 2. benzeno. 3. gases
nobres. 4. SAPT. 5. constantes espectroscópicas. I.
RIBEIRO, LUCIANO, orient. II. BENEDITO DE OLIVEIRA,
Heibbe Cristhian, co-orient. III. Título.

ESTUDO ROVIBRACIONAL DE COMPLEXOS BENZENO-GASES NOBRES

RÁVILLA HERRANA FERREIRA DE SOUZA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 09/03/2021 por:

Luciano Ribeiro

Prof. Dr. Luciano Ribeiro (Orientador/UEG)

Herbert de C. Georg

Herbert de Castro Georg

Leonardo Evaristo de Sousa

Prof. Dr. Leonardo Evaristo de Sousa (DTU - Dinamarca)

ANÁPOLIS – GO

*“Ó profundidade das riquezas,
tanto da sabedoria,
como da ciência de Deus!
Romanos 11:33”*

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso <i>out-of-plane</i>	33
Tabela 5.2 – Valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso <i>side-in-plane</i>	33
Tabela 5.3 – Valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso <i>vertex-in-plane</i>	34
Tabela 5.4 – Valores teóricos das constantes espectroscópicas obtidos através dos métodos de Dunham e DVR para o caso <i>out-of-plane</i>	40
Tabela 5.5 – Valores teóricos das constantes espectroscópicas obtidos através dos métodos de Dunham e DVR para o caso <i>side-in-plane</i>	40
Tabela 5.6 – Valores teóricos das constantes espectroscópicas obtidos através dos métodos de Dunham e DVR para o caso <i>vertex-in-plane</i>	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura de ressonância do Benzeno	11
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.....	14
Figura 2.2 - Modelo pictórico de uma curva de energia potencial tradicional para sistemas diatômicos neutros. R_0 é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e D_e é a energia de dissociação do sistema.	17
Figura 2.3 - Representação esquemática na forma de fluxograma da metodologia que será utilizada neste trabalho	27
Figura 4.1- Esquema de aproximações interatômicas estudadas teoricamente através da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada.....	30
Figura 5.1 - Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso <i>Out-of-plane</i> do Benzeno-Gn.	34
Figura 5.2 - Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso <i>Side-in-plane</i> do Benzeno-Gn.	35
Figura 5.3 - Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso <i>Vertex-in-plane</i> do Benzeno-Gn.....	36
Figura 5.4 - Demonstrativo das componentes de transferência de carga para os três casos de Benzeno-Gn estudados.	37
Figura 5.5 - Ajustes com a função analítica de Rydberg para o caso <i>out-of-plane</i>	38
Figura 5.6 - Ajustes com a função analítica de Rydberg para o caso <i>side-in-plane</i>	38
Figura 5.7 - Ajustes com a função analítica de Rydberg para o caso <i>vertex-in-plane</i>	39
Figura 5.8 - População vibracional relativa ($J = 0$) para os níveis vibracionais ligados de complexos Benzeno-Gn em diferentes temperaturas, obtida usando as constantes espectroscópicas ω_e , ω_{exe} , ω_{eye} e α_e (Tabelas 5.4 a 5.6) e a função de partição rovibracional em diferentes temperaturas.....	43
Figura 5.9 – Variações de Gibbs, Entalpia e Entropia dos sistemas Benzeno-Gn em função da temperatura e orientações relativas do Gn.....	45

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA MOLECULAR	14
2.2 CURVA DE ENERGIA POTENCIAL E FUNÇÕES ANALÍTICAS DE AJUSTE 16	
2.3 TEORIA DA PERTURBAÇÃO DA SIMETRIA ADAPTADA - SAPT	18
2.4 ESPECTRO ROVIBRACIONAL	20
2.5 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA E FUNÇÃO DE PARTIÇÃO ROVIBRACIONAL.....	23
2.6 O MÉTODO DE DUNHAM E DVR	26
3. OBJETIVOS GERAIS	29
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	29
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6. CONCLUSÕES.....	48
REFERÊNCIAS.....	50

RESUMO

No presente trabalho, desenvolveu-se um estudo teórico no qual através de cálculos de teoria de perturbação de simetria adaptada, estudamos as propriedades eletrônicas e rovibracionais de complexos Benzeno-Gn (Gn=He, Ne, Ar, Kr). Foram realizados os cálculos de energias, realizando uma varredura de bases e ordens de perturbação, partindo de três estruturas iniciais (*out-of-plane*, *side-in-plane* e *vertex-in-plane*), e variando os ângulos no qual o gás nobre é transladado. Foram construídas curvas de energia potencial através da teoria de perturbação de simetria adaptada, no qual os valores obtidos foram comparados aos valores de Cui, 2014 e selecionado o melhor nível de energia e suas respectivas bases para cada caso. Posteriormente foram realizados os ajustes das curvas com a função analítica de Rydberg, e obtidas as constantes espectroscópicas através de duas metodologias, Dunham e Representação da Variável Discreta. A partir das constantes calculadas foi realizado o cálculo das propriedades termodinâmicas dos complexos.

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

ABSTRACT

In the present work, a theoretical study was carried out where by means of SAPT calculations (Symmetry Adapted Perturbation Theory), we studied the Benzene-Ng electronic and rovibrational properties (Ng = He, Ne, Ar, Kr). Energy calculations were performed, spanning basis set and perturbational orders, starting from three initial structures (out-of-plane, side-in-plane and vertex-in-plane), and varying the angles at which the noble gas approaches. Potential energy curves were constructed using the symmetry adapted perturbation theory, in which the values obtained were compared to the values of Cui, 2014 and the best energy level and its respective bases were selected for each case. Subsequently, the curves were adjusted using the Rydberg analytical function, and the spectroscopic constants were obtained using two methodologies, Dunham and Discrete Variable Representation. From the calculated constants, the thermodynamic properties of the complexes were calculated.

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

1. INTRODUÇÃO

O benzeno é um hidrocarboneto aromático com uma estrutura altamente estável do ponto de vista químico. Além de possuir diversas aplicações industriais e comerciais, é uma das substâncias mais comuns e importantes da química orgânica.

A estrutura do benzeno é um intermediário entre duas possibilidades de estruturas, ambas com a mesma quantidade de energia envolvida, alternando apenas a posição das duplas ligações entre os carbonos, mecanismo chamado de ressonância. A ressonância estabiliza a molécula, fazendo com que o benzeno seja pouco reativo.

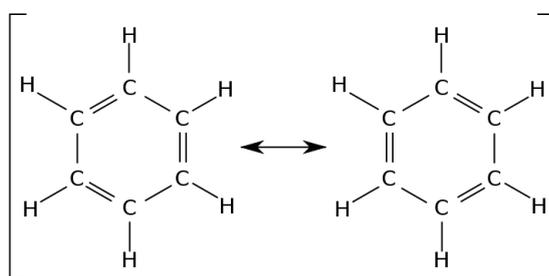


Figura 1.1 - Estrutura de ressonância do Benzeno

O benzeno é produzido pela destilação do petróleo bruto, sendo um dos subprodutos formados nesse processo, ou ainda por síntese, com base em hidrocarbonetos menores. Nas suas aplicações é utilizado como matéria prima de diversos outros compostos orgânicos (estirenos, plásticos, polímeros etc.) e como aditivos em combustíveis automotivos. Na indústria alimentícia, está presente na formulação de refrigerantes.

As estruturas de benzeno representam um sistema ideal para estudar os fenômenos de solvatação ou adsorção de moléculas devido à estrutura planar altamente simétrica (KRAUSE; NEUSSER, 1993).

A interação entre sistemas moleculares (BEPASSI et al., 2009), íon único (MAHMOODI-DARIAN et al., 2019) e agregados com gases nobres (Gn) (SHAYEGHI et al., 2015) é de importância teórica e experimental para compreender a natureza da formação complexa em sistemas com complexidades crescentes.

Dentre as técnicas de química quântica baseadas na função de onda, a Teoria da Perturbação de Simetria Adaptada (SAPT), se destaca como consequência de suas vantagens

de decompor naturalmente a energia total em termos de energia fisicamente significativos. (HOHENSTEIN; SHERRILL, 2011)

Cálculos SAPT foram usados com sucesso em diferentes situações com uma dissecação rigorosa da energia interagindo em estados de transição, (BAKR; SHERRILL, 2016) (BAKR; SHERRILL, 2018) interações cátion (SHERRILL, 2013) e campos de força (MCDANIEL; SCHMIDT, 2013).

Portanto, SAPT é uma excelente escolha para investigar as propriedades dos complexos benzenos-Gn, por completo. Uma vez determinada a curva de energia potencial em que os núcleos se movem, é possível obter informações de grande relevância sobre a estabilidade do complexo, avaliando propriedades dinâmicas como frequências harmônicas e anarmônicas, estados ligados e quantidades termodinâmicas de equilíbrio.

As interações intermoleculares são constituídas por dois tipos de contribuições principais: eletrostática (V_{el}) e não-eletrostática (V_{nel}) (LEGON, 2010). A primeira contribuição se origina da interação de cargas e dipolos ou multipolos elétricos permanentes presentes nas espécies interagentes. O potencial eletrostático é frequentemente dominante e dificulta a quantificação do potencial não-eletrostático.

O termo do potencial não eletrostático é difícil de avaliar com precisão, pois resulta do delicado equilíbrio de vários componentes: interação de troca (V_{xch}), dispersão (V_{disp}), 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 interação (NUNZI et al., 2019).

O estudo de sistemas simples com alta simetria e onde o potencial eletrostático é pequeno ou até desaparece, é importante para entender e modelar as várias componentes não eletrostáticas (PARKER et al., 2014).

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, dispersão e transferência de carga.

Orientados por nosso interesse em determinar as curvas de energia potencial de interação (MACHADO et al., 2017), bem como os efeitos rovibracionais sobre a termodinâmica de formação de complexos (BAGGIO et al., 2017), determinamos a termodinâmica de complexação de Gn (He, Ne, Ar e Kr) com o benzeno em diferentes interações locais para

explicar a dependência angular do potencial, inspirado no trabalho de Jie Cui (CUI; LI; KREMS, 2014), no qual foi realizado um estudo para a determinação das componentes não-eletrostáticas de um sistema Benzeno-Gn (Gn = He, Ne, Ar, Kr), no presente trabalho, será realizado o estudo teórico dessas componentes utilizando a metodologia SAPT.

Aqui, pretendemos calcular as curvas de energia potencial intermolecular de adutos benzeno-Gn em uma estrutura ab initio completa por meio de cálculos SAPT para obter uma compreensão mais profunda da físico-química envolvida na estabilidade de tais complexos. Como segundo objetivo, determinamos também do ponto de vista da termodinâmica, as condições de temperatura e pressão nas quais tais complexos se tornam viáveis.

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 benzeno é tratada como um segundo “grande átomo” do sistema.

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, faremos uma abordagem teórica de alguns assuntos relacionados à teoria aplicada. Essa fundamentação engloba a descrição do problema molecular, curva de energia potencial (CEP) e funções analíticas de ajuste, teoria da perturbação da simetria adaptada (SAPT), termodinâmica estatística e função de partição, espectro rovibracional e métodos de Dunham e DVR.

2.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA MOLECULAR

Com o intuito de se investigar a interação entre os gases nobres e a molécula de Benzeno 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.

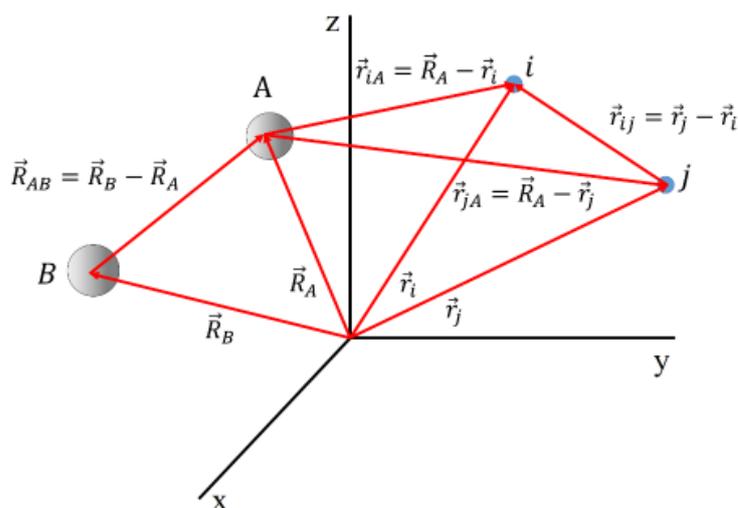


Figura 2.1 - Representação esquemática de um sistema molecular formado por M núcleos (A,B) e N elétrons (i,j) em relação à origem dos eixos cartesianos

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

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

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 são as cargas dos núcleos A e B, respectivamente, R_{AB} é a distância relativa entre os núcleos, r_{ij} é a distância relativa entre os elétrons. (SZABO; OSTLUND, 1996)

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. (SZABO; OSTLUND, 1996) 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. (ATKINS; FRIEDMAN, 2011) 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. Resumidamente, a ABO possibilita o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, resultando em uma equação de Schrödinger eletrônica e outra nuclear.

Denomina-se como Equação de Schrödinger Nuclear a expressão formalizada na Eq.(2.4),

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

a qual possibilita descrever aspectos da dinâmica do sistema em estudo, tais como: movimento rotacional, translacional e vibracional. Uma característica importante do potencial efetivo é sua dependência explícita dos autovalores do Hamiltoniano eletrônico (Eq. (2.5)),

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

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} .(LEVINE, 2000)

A partir da ABO obtém-se duas equações, 2.4 e 2.5: uma que governa as propriedades nucleares, e outra que determina as propriedades eletrônicas do sistema molecular.

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.(LEVINE, 2000)

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 – para sistemas moleculares diatômicos,(BOYS, 1950) como ilustrado na Figura 2.2.

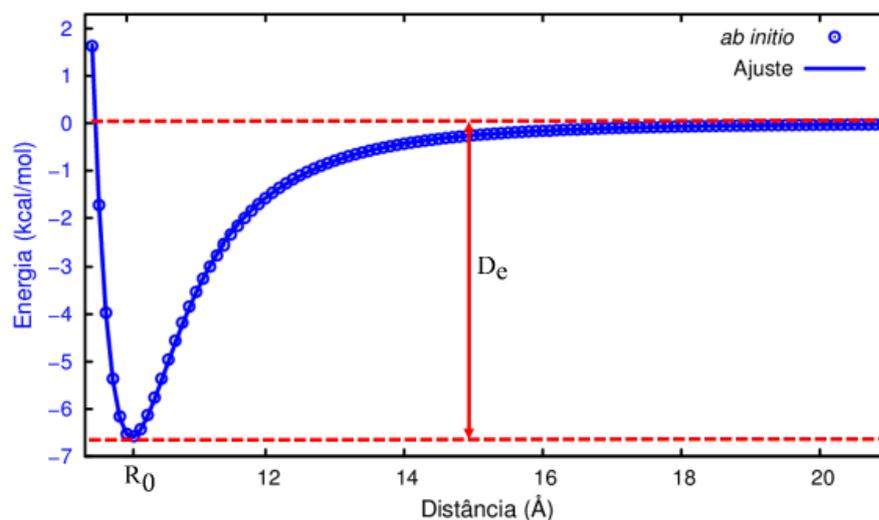


Figura 2.2 - Modelo pictórico de uma curva de energia potencial tradicional para sistemas diatômicos neutros. R_0 é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e D_e é a energia de dissociação do sistema.

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.(BOYS, 1950) CEPs detalhadas e precisas são características fundamentais, por exemplo, para o entendimento, elaboração e simulação de experimentos fotodissociativos (PRADHAN; KIRBY; DALGARNO, 1991). 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.(YOU et al., 2015)

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),(TRUHLAR, 2013) Rydberg,(SHEEHAN, 1965) função de Rui Hua Xie e Jiangbin Gong,(XIE; GONG, 2005) entre outras.

O presente trabalho utilizará apenas a função Rydberg de grau 6 por apresentar resultados já consolidados em problemas diatômicos. Este potencial, descrito na eq. 2.7, 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.(SHEEHAN, 1965) 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).(EBERHART, 1989) 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 prendem os elétrons aos núcleos dentro dos átomos.(SZALEWICZ, 2011) A natureza relativamente fraca das interações intermoleculares permite que o tratamento quantum-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 (SAPT), que foi desenvolvida inicialmente por Eizenschitz e London em 1930,(EISENSCHITZ; LONDON, 1930) e foi posteriormente desenvolvida nas bases atuais por Szalewicz e colaboradores.(JEZIORSKI; MOSZYNSKI; SZALEWICZ, 1994; SZALEWICZ, 2011) 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 mútua entre os monômeros por interações de natureza Coulombiana.(PASTORCZAK et al., 2015) 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.(HOHENSTEIN; SHERRILL, 2011) 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*).

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:(HOHENSTEIN; SHERRILL, 2011)

$$E_{eletrostatic} = E_{elst}^{(10)} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{elst,resp}^{(13)} \quad (2.10)$$

$$E_{exchange} = E_{exch}^{(10)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)}$$

$$E_{induction} = E_{ind,resp}^{(20)} + E_{exch-ind,resp}^{(20)} + E_{ind}^{(30)} + E_{exch-ind}^{(30)} + E_{ind}^{(22)} \\ + E_{exch-ind}^{(22)} + \delta E_{HF}^{(3)}$$

$$E_{dispersion} = E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(20)} + E_{disp}^{(21)} + E_{disp}^{(22)} + E_{exch-disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(30)}$$

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:

$$E_{SAPT0} = E_{HF} + E_{disp}^{(20)} + E_{exch-disp}^{(20)},$$

$$E_{SAPT2} = E_{SAPT0} + E_{elst,resp}^{(12)} + E_{exch}^{(11)} + E_{exch}^{(12)} + E_{ind}^{(22)} + E_{exch-ind}^{(22)},$$

$$E_{SAPT2+} = E_{SAPT2} + E_{exch}^{(21)} + E_{disp}^{(12)} + E_{disp}^{(22)},$$

(2.11)

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

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

Neste trabalho realizamos o estudo das forças intermoleculares entre os gases nobres e benzeno 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, conseqüentemente, o particionamento da energia interna em:

$$E_{interna} = E_{eletrônica} + E_{rotacional} + E_{vibracional}. \quad (2.12)$$

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. Como o Hamiltoniano é separável, os autovalores do sistema são 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.(HERZBERG, 2013; MCQUARRIE; SIMON, 1999) 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 (B_e) 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 .(HERZBERG, 2013) 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.(HERZBERG, 2013) 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, $E_{rov}(v, J)$, dever ser definido como:

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

As constantes espectroscópicas são computadas através da combinação entre a Eq. (2.15) e os autovalores da equação de Schrödinger nuclear radial. Conforme discutido 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,

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

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. (LIGHT; CARRINGTON, 2007) (COLBERT; MILLER, 1992) (SOARES NETO; COSTA, 1998)

A obtenção do espectro rovibracional será fundamental, como será mostrado mais adiante, para desenvolver a termodinâmica de complexação dos adutos Benzeno-Gn (Gn = 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,

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

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:(MCQUARRIE; SIMON, 1999)

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

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:(MCQUARRIE; SIMON, 1999)

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

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 Gn e Benzeno separadas como sendo $Q_{Gn} = Q_{Benzeno} = q_{trans}q_{ele}$, 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 Gn-Benzeno 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 Gn-Benzeno utilizando a expansão para os autovalores rovibracionais da Eq. (2.15).

A forma do funcional de cada contribuição foi retirada da referência (MCQUARRIE; SIMON, 1997), considerando este modelo minimalista para a interação Gn-Benzeno. 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,(DENNIS O. ALLISON, 1966) assumindo que $J(v)_{m\acute{a}x} = \infty$, é possível transformar $q_{rov}(T)$ em

$$\begin{aligned}
 q_{rov}(T) &= e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e\chi_e + \frac{1}{8}\omega_e\gamma_e\right)/k_B T} \times \\
 &\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e\chi_e + \frac{3}{4}\omega_e\gamma_e\right)v - \omega_e\chi_e v^2 + \omega_e\gamma_e v^3\right]/k_B T} \times \\
 &\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\left[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right]/k_B T}.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

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

$$\begin{aligned}
 \sum_{J=0}^{\infty} f(J) &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\left[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right]/k_B T} \\
 &= \int_0^{\infty} f(J) dJ + \frac{1}{2} \{f(\infty) + f(0)\} + \\
 &-\frac{1}{12} \left[\left. \frac{df}{dJ} \right|_{J=0} - \left. \frac{df}{dJ} \right|_{J=\infty} \right] + \frac{1}{720} \left[\left. \frac{d^3 f}{dJ^3} \right|_{J=0} - \left. \frac{d^3 f}{dJ^3} \right|_{J=\infty} \right] + \dots
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Desta forma obtém-se uma função de partição aproximada para o modelo de um rotor vibrante:(BAGGIO et al., 2017)

$$\begin{aligned}
q_{rov}(T) &= e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e\chi_e + \frac{1}{8}\omega_e\gamma_e\right)/k_B T} \times \\
&\sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e\chi_e + \frac{3}{4}\omega_e\gamma_e\right)v + \left(-\omega_e\chi_e + \frac{3}{2}\omega_e\gamma_e\right)v^2 + \omega_e\gamma_e v^3\right]/k_B T} \times \\
&\left\{ \frac{1}{3} + \frac{k_B T}{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)} \right. \\
&\quad + \frac{1}{15} \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)}{k_B T} + \\
&\quad + \frac{1}{720} \left[12 \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^2}{(k_B T)^2} \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v\right)^3}{(k_B T)^3} \right] \right\}. \tag{2.27}
\end{aligned}$$

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

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

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).

2.6 O MÉTODO DE DUNHAM E DVR

Para determinar as constantes espectroscópicas rovibracionais, utilizamos duas diferentes metodologias, apresentados na figura 2. Os dois métodos requerem um conjunto de energias em função da distância e uma função analítica para representar o potencial.

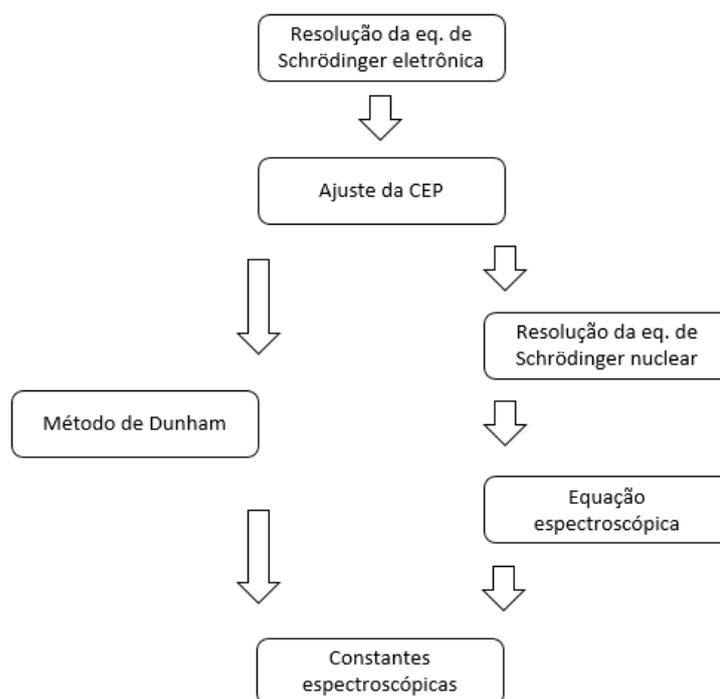


Figura 2.3 - Representação esquemática na forma de fluxograma da metodologia que será utilizada neste trabalho

Foi demonstrado por Dunham que as constantes espectroscópicas que multiplicam os termos $\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$ da Eq. 2.15 podem ser escritas em termo das derivadas do potencial diatômico. A Eq. 2.29 apresenta a derivada segunda do potencial como sendo,

$$d_2 = 4\pi\mu\omega_e^2 \quad (2.29)$$

A derivada terceira do potencial é apresentada pela Eq. 2.30 como,

$$d_3 = -\frac{3d_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2}\right) \quad (2.30)$$

Enquanto a derivada quarta do potencial é dada por,

$$d_4 = \frac{d_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2}\right) - \frac{8\omega_e x_e}{B_e}\right] \quad (2.31)$$

Através da resolução do sistema obtido pelas Eqs. 2.29, 2.30 e 2.31, pode-se determinar as constantes espectroscópicas de maneira mais direta. Essa aproximação requer somente algumas derivadas da energia molecular com relação à posição de equilíbrio.

No método da variável discreta (DVR), o procedimento computacional consiste basicamente em construir a matriz Hamiltoniana e diagonalizá-la. A escolha de boas funções de base é uma preocupação fundamental para a ciência computacional na solução numérica da equação de Schrödinger, visto que o programa é baseado na diagonalização de uma matriz que

tem sua dimensão determinada pelo número de funções de base utilizadas. As funções de base contínuas são indexadas em certos valores discretos das variáveis numa malha de espaço de coordenadas.

3. OBJETIVOS GERAIS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Os objetivos deste trabalho são a caracterização teórica da natureza das forças intermoleculares entre gases nobres e benzeno utilizando a metodologia SAPT e posteriormente o cálculo das constantes rovibracionais através dos métodos de Dunham e DVR. Também serão calculadas as propriedades termodinâmicas do complexo Benzeno-Gn (Gn= He, Ne, Ar, Kr).

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 e com isso determinar as curvas de energia potencial;
2. Análise dos resultados obtidos através do SAPT e comparação com os valores de (CUI; LI; KREMS, 2014) para escolha do melhor nível de cálculo de perturbação e melhor base a ser utilizada;
3. Resolver a Equação de Schrödinger Nuclear para cada dímero Benzeno-Gn utilizando as curvas de energia potencial SAPT para obter os autovalores rovibracionais;
4. Obter as constantes espectroscópicas através do método de Dunham;
5. Obter as constantes espectroscópicas através do método DVR;
6. Determinar as propriedades termodinâmicas;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Admitindo que a molécula de Benzeno 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 Benzeno-Gn como:

$$\mu_{complexo} = \frac{m_{Benzeno}m_{Gn}}{m_{Benzeno} + m_{Gn}}. \quad (4.1)$$

As curvas de energia potencial foram obtidas realizando uma varredura rígida (geometrias fixas), na distância entre a molécula benzeno e o gás nobre em estudo de 2,5 Å até 9,0 Å, com incrementos de 0,1 Å.

Foram utilizados 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 e jun-cc-pVDZ, 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.

Para o estudo, foram realizados cálculos de três sítios de aproximação do gás nobre na molécula de Benzeno. Os nomes dos sítios foram mantidos em inglês conforme o artigo de Cui, 2014, para uma maior facilidade de comparação, visto que o trabalho tem como objetivo comparar dados teóricos a experimentais já obtidos previamente.

No caso 1, *out-of-plane*, o gás nobre se aproxima da molécula de Benzeno com o gás nobre transladando em relação ao centro do benzeno, com ângulo $\theta = 0^\circ$. No caso 2, *vertex-in-plane*, com ângulo $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 0^\circ$, e no último caso, *side-in-plane*, o gás nobre foi transladado na ligação entre os hidrogênios do benzeno, com ângulo $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 30^\circ$, como representado, respectivamente, na Figura 4.1.

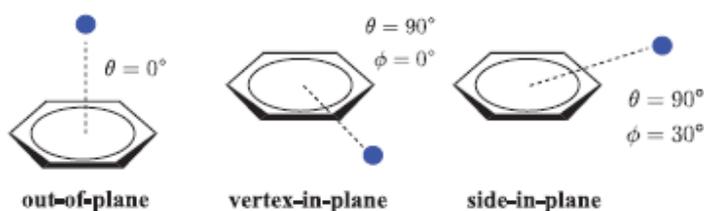


Figura 4.1- Esquema de aproximações interatômicas estudadas teoricamente através da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada.

A escolha dos três casos selecionados foi inspirado pelo trabalho de CUI; LI; KREMS, 2014. Após os cálculos foi comparado o melhor nível empregado aos valores experimentais, e obtido as melhores curvas de energia potencial.

Posteriormente as curvas foram ajustadas com Rydberg de grau 6, e utilizou-se os métodos de Dunham e DVR para obtenção das constantes espectroscópicas, e calculadas as propriedades termodinâmicas.

Para o ajuste do potencial foi utilizado a função analítica de Rydberg, apresentada pela Eq. 2.7 expandida até a sexta ordem. Os parâmetros a_j serão otimizados empregando-se o método de otimização de mínimos globais, GSA (*Generalized Simulated Annealing*) (DE ANDRADE; MUNDIM; MALBOUISSON, 2008). O cálculo do erro do ajuste sobre a curva de energia potencial, foi realizado utilizando-se a função objetivo chi-quadrado, apresentada pela Eq. 4.1,

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (E_{cal,i} - E_{fit,i})^2, \quad (4.1)$$

onde $E_{cal,i}$ corresponde a energia calculada, e $E_{fit,i}$ é a energia ajustada e N é o número de pontos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados os valores teóricos com menor erro percentual comparados aos experimentais e seus respectivos níveis de cálculo para cada caso. Analisando o erro percentual em D_e , nota-se a excelente concordância com os resultados experimentais. Em termos de R_e a concordância é visivelmente superior com diferença nula para o experimento em alguns casos. Observando agora o nível de cálculo mais adequado nos complexos Benzeno-Gn, nota-se uma característica onipresente em todas as orientações consideradas, que foi a dependência do nível de cálculo com o gás nobre e com o sítio de interação. O desempenho das mais variadas ordens de perturbação em cálculos SAPT está intimamente relacionada com a natureza da interação, isto é, se o potencial intermolecular é dominado por forças de dispersão (típico em gases nobres) ou por forças eletrostáticas e/ou indutivas (típico em moléculas polares) (HOHENSTEIN; SHERRILL, 2011). Por exemplo, Hobza e colaboradores avaliaram o desempenho dos métodos SAPT no conjunto teste moléculas S22, (JUREČKA et al., 2006) e observaram que para dímeros dominados por forças eletrostáticas, o nível SAPT2/aug-cc-pVTZ supera todas as ordens de perturbação testada. Para dímeros dominados por dispersão, diminuindo o tamanho do conjunto de função de base para qualidade *double-zeta*, aug-cc-pVDZ, faz com que SAPT2 seja a melhor escolha. Para as ordens superiores, SAPT2+ and SAPT2+(3) não há limitação quanto as forças intermoleculares se SAPT2+ e SAPT2+(3) forem associados com as bases aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ, respectivamente.

Neste contexto, o que se obtêm das Tabelas 5.1 – 5.2 é que a combinação SAPT/função de base tem relativa sensibilidade com o gás nobre e a orientação relativa, pois há uma diferença sensível entre os três sítios de aproximação em termos de densidade eletrônica no benzeno e é preciso “customizar” esta combinação para uma análise acurada dos complexos Benzeno-Gn.

Para o caso *out-of-plane*, Tabela 5.1, podemos observar uma predominância da base aug-cc-pVTZ. Nos maiores gases nobres, Ar e Kr, o nível de cálculo foi SAPT2+(3), variando apenas nos menores gases, He e Ne. Para o caso *side-in-plane*, Tabela 5.2, o Ne obteve valores próximos na base aug-cc-pVDZ com nível de cálculo SAPT0 e aug-cc-pVTZ com nível de cálculo SAPT2+(3), $D_e = 88,32 \text{ cm}^{-1}$, com erros de 5,36% e 5,85%, respectivamente. Não houve uma relação do tamanho do átomo com a base, apenas com o nível de cálculo sendo

predominante SAPT2+(3). Na Tabela 5.3, é apresentado o caso *vertex-in-plane*, em que apenas o Kr teve a melhor base diferente, aug-cc-pVTZ. Todos os cálculos mantiveram o melhor nível de aproximação SAPT2+.

Tabela 5.1 – Valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso *out-of-plane*

	Gn	Nível de Cálculo	R_e (Å)	D_e (cm ⁻¹)	R_e Cui (Å)	D_e Cui (cm ⁻¹)	Erro D_e (%)
<i>Out of Plane</i>	He	SAPT2+3/aug-cc- pVTZ	3,20	84,73	3,25	78,95	7,32
	Ne	SAPT0/aug-cc- pVTZ	3,30	158,27	3,30	157,20	0,68
	Ar	SAPT2+(3)/aug- cc-pVTZ	3,60	371,58	3,58	355,00	4,67
	Kr	SAPT2+(3)/aug- cc-pVTZ	3,70	443,19	3,7	439,5	0,84

Na Tabela 5.2, é apresentados os valores teóricos com menor erro percentual comparados aos experimentais e seus respectivos níveis de cálculo para o *side-in-plane*.

Tabela 5.2 – Valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso *side-in-plane*

	Gn	Nível de Cálculo	R_e (Å)	D_e (cm ⁻¹)	R_e Cui (Å)	D_e Cui (cm ⁻¹)	Erro D_e (%)
<i>Side in Plane</i>	He	SAPT2+(3)/aug- cc-pVTZ	4,70	43,40	4,80	42,59	1,91
	Ne	SAPT0/aug-cc- pVDZ	4,80	87,12	4,87	82,69	5,36
	Ar	SAPT2+(3)/aug- cc-pVDZ	5,20	180,15	5,16	179,00	0,64
	Kr	SAPT2+(3)/aug- cc-pVTZ	5,20	222,73	5,28	221,00	0,78

Na Tabela 5.3, é apresentados os valores teóricos com menor erro percentual comparados aos experimentais e seus respectivos níveis de cálculo para o *vertex-in-plane*.

Tabela 5.3 – Valores teóricos obtidos e seus respectivos níveis de cálculo para o caso *vertex-in-plane*

	Gn	Nível de Cálculo	R_e	D_e	R_e Cui	D_e Cui	Erro D_e
			(Å)	(cm ⁻¹)	(Å)	(cm ⁻¹)	(%)
<i>Vertex in Plane</i>	He	SAPT2+/aug-cc- pVDZ	5,40	24,26	5,23	25,52	4,93
	Ne	SAPT2+/aug-cc- pVDZ	5,50	50,79	5,29	50,37	0,83
	Ar	SAPT2+/aug-cc- pVDZ	5,60	116,12	5,53	117,10	0,84
	Kr	SAPT2+/aug-cc- pVTZ	5,70	148,93	5,65	148,20	0,49

Na Figura 5.1 é representado a descrição das forças através da metodologia SAPT para o Benzeno-Gn no caso *out-of-plane*.

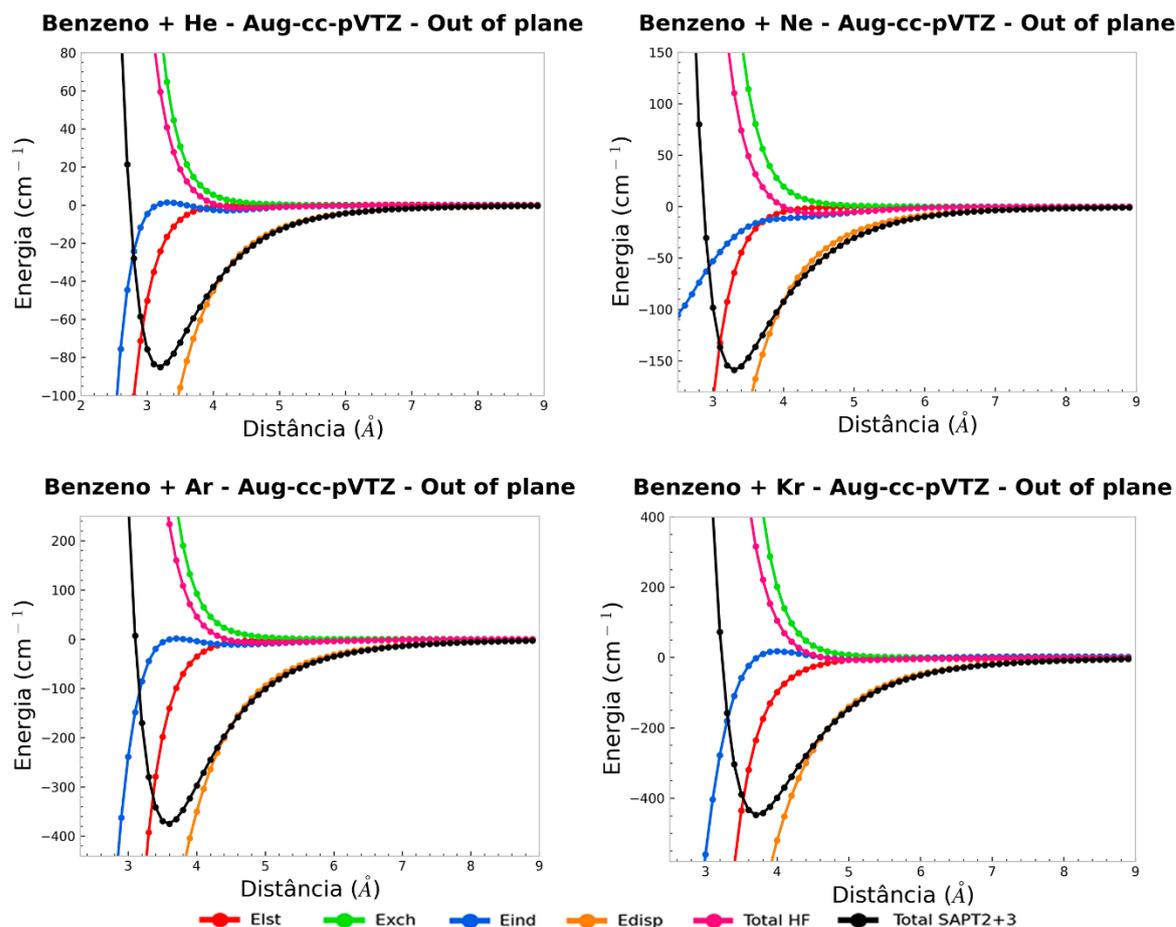


Figura 5.1 - Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso *Out-of-plane* do Benzeno-Gn.

Nas figuras 5.1-5.3, cada curva representa a descrição de uma componente dos níveis de cálculo SAPT. A curva em vermelho representa o potencial eletrostático, em verde, o potencial de troca, em azul, o potencial de indução, em laranja, o potencial de dispersão, em rosa, a componente de Hartree Fock, e por último, a curva em preto representa o somatório de todas as interações descritas acima.

Na figura 5.2 é representado as forças para o Benzeno-Gn no caso *side-in-plane*.

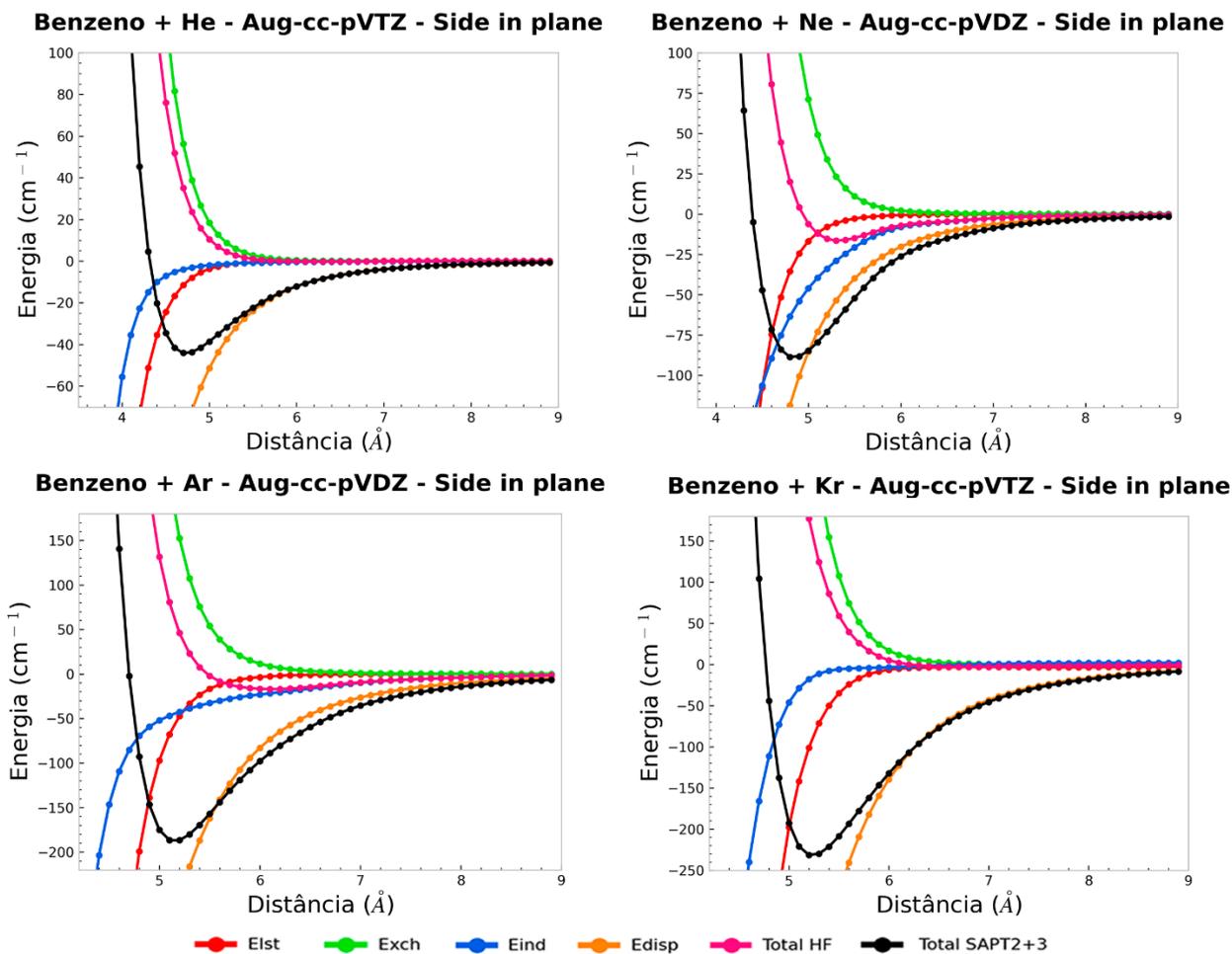


Figura 5.2 - Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso *Side-in-plane* do Benzeno-Gn.

Na figura 5.3 é representado as forças para o Benzeno-Gn no caso *vertex-in-plane*.

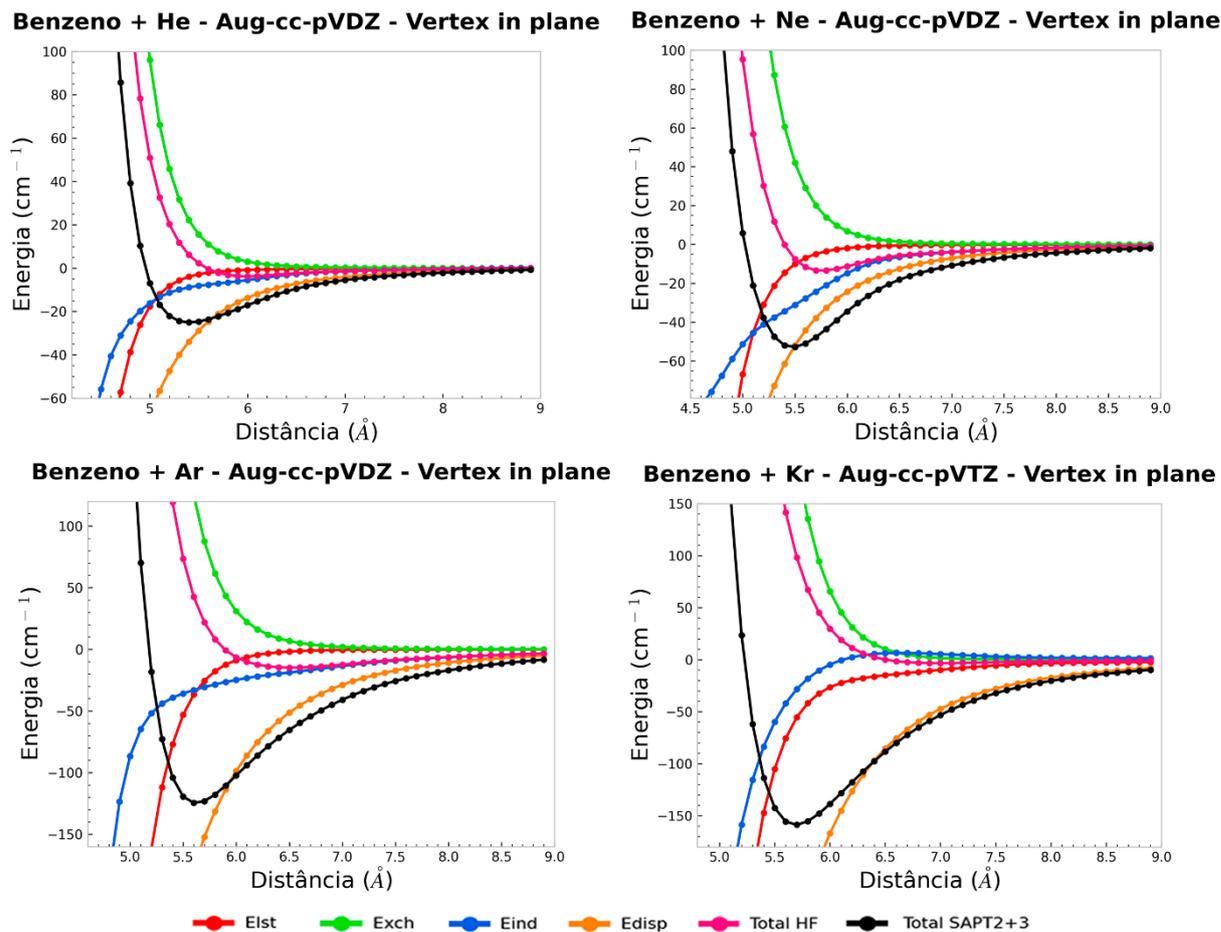


Figura 5.3 - Demonstrativo das componentes dos níveis de cálculo SAPT para o caso *Vertex-in-plane* do Benzeno-Gn.

Na figura 5.4 são representadas as energias do processo de transferência de carga para os complexos de Benzeno-Gn nos três casos estudados. Uma análise geral das curvas apresentadas na figura 5.4, destaca-se que em média, na região de equilíbrio dos dímeros ($\approx 3,50 \text{ Å}$, para a orientação *out-of-plane*, $\approx 4,80 \text{ Å}$, para a orientação *side-in-plane* e $\approx 5,50 \text{ Å}$, para a orientação *vertex-in-plane*) a contribuição energética para estabilização/desestabilização dos complexos é essencialmente nula, isto é, $V_{CT} \approx 0$, independente do gás nobre em aproximação e da sua orientação relativa, sendo V_{CT} o potencial de transferência de carga. Para que V_{CT} aumente apreciavelmente, é preciso aproximar o gás nobre da molécula de benzeno demasiadamente, mas agora este efeito é sobrepujado pela forte repulsão estérica E_{xch} nesta região. Isto deve ser atribuído pela alta simetria da densidade eletrônica nos dois monômeros que forma os adutos Benzeno-Gn, que leva a polarização nula, e a transferência de carga seja desprezível em regiões de equilíbrio e assintótica. Casos em que a contribuição V_{CT} é importante

reportado na literatura, envolve a presença de moléculas polares como a água. (BEPASSI et al., 2009)

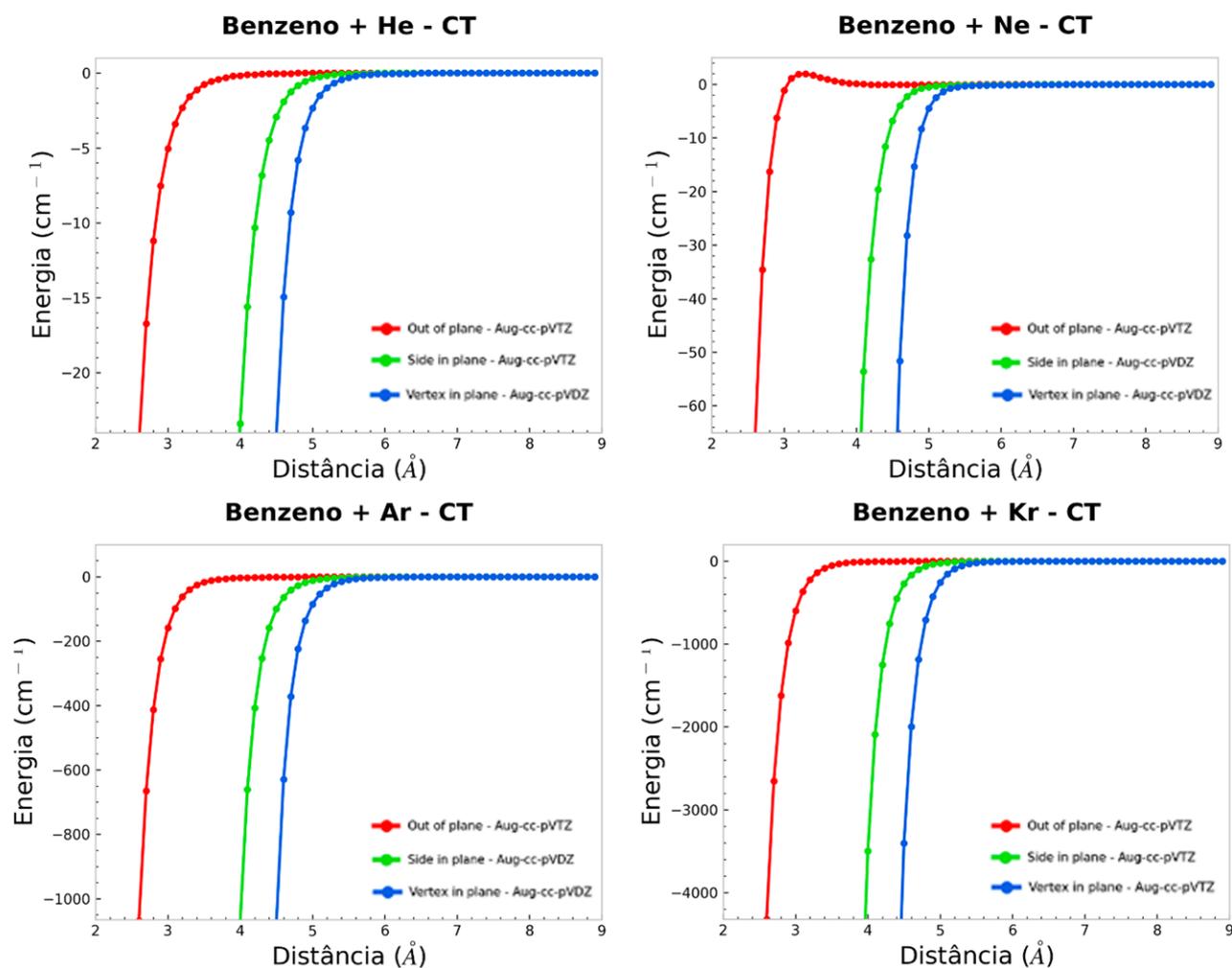


Figura 5.4 - Demonstrativo das componentes de transferência de carga para os três casos de Benzeno-Gn estudados.

Na figura 5.5 são representadas as curvas de energia potencial obtidas a partir do ajuste com a função analítica de Rydberg para o caso *out-of-plane*. Os pontos na figura representam os valores obtidos por cálculo *ab initio*, a linha azul indica o ajuste da CEP com o auxílio da função analítica de Rydberg sobre o potencial, expandida até a sexta ordem e a linha vermelha representa o erro do ajuste. O erro foi calculado empregando-se a Eq. 4.1.

Para destacar o erro no ajuste, optamos por escolher a unidade kcal.mol^{-1} , ao contrário do utilizado anteriormente, cm^{-1} , que tinha como intuito facilitar a comparação com os valores experimentais.

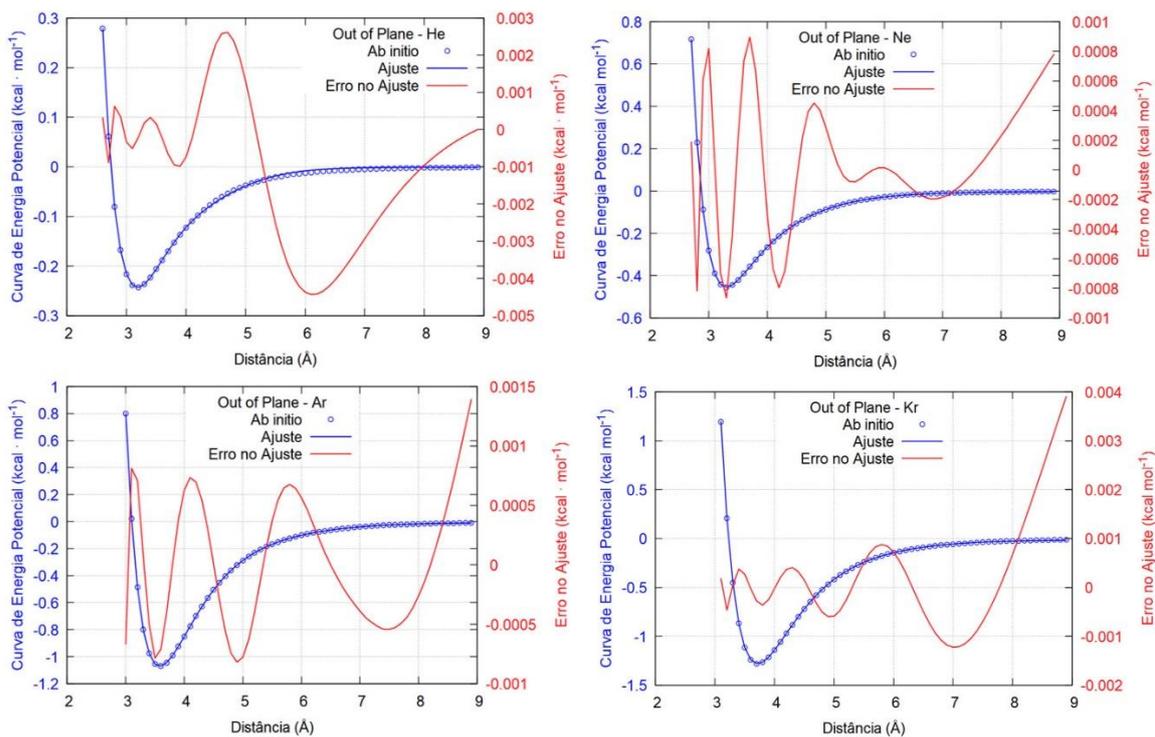


Figura 5.5 - Ajustes com a função analítica de Rydberg para o caso *out-of-plane*.

Na figura 5.6 são representadas as curvas de energia potencial obtidas a partir do ajuste com a função analítica de Rydberg para o caso *side-in-plane*.

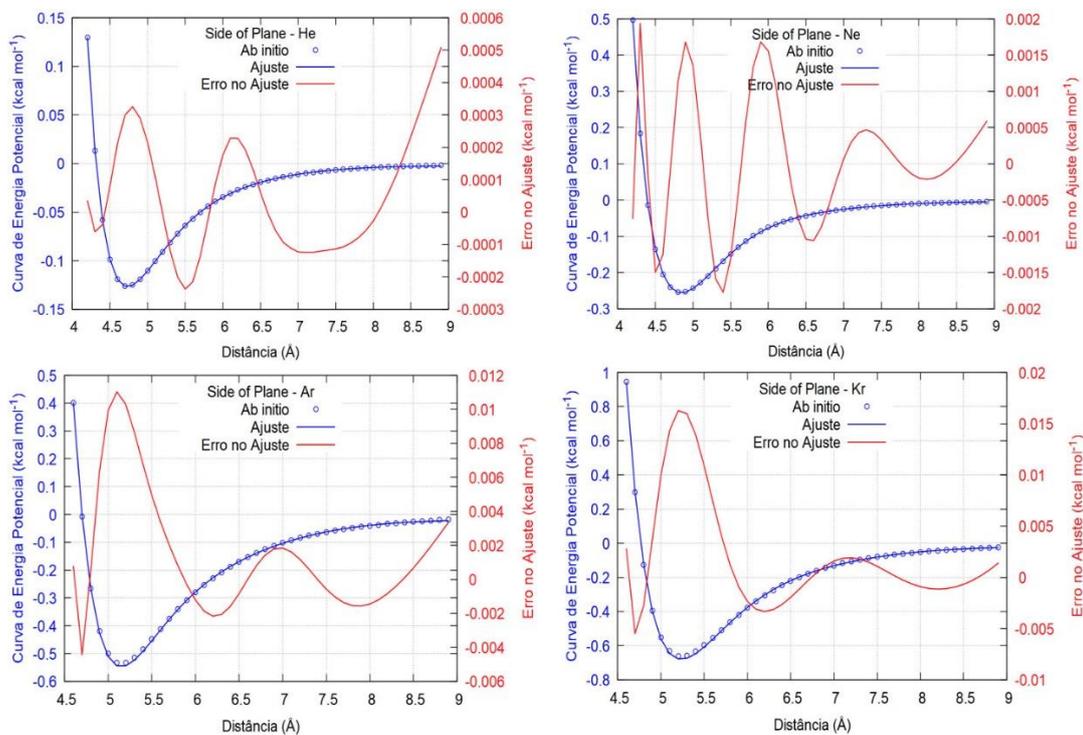


Figura 5.6 - Ajustes com a função analítica de Rydberg para o caso *side-in-plane*.

Na figura 5.7 são representadas as curvas de energia potencial obtidas a partir do ajuste com a função analítica de Rydberg para o caso *vertex-in-plane*.

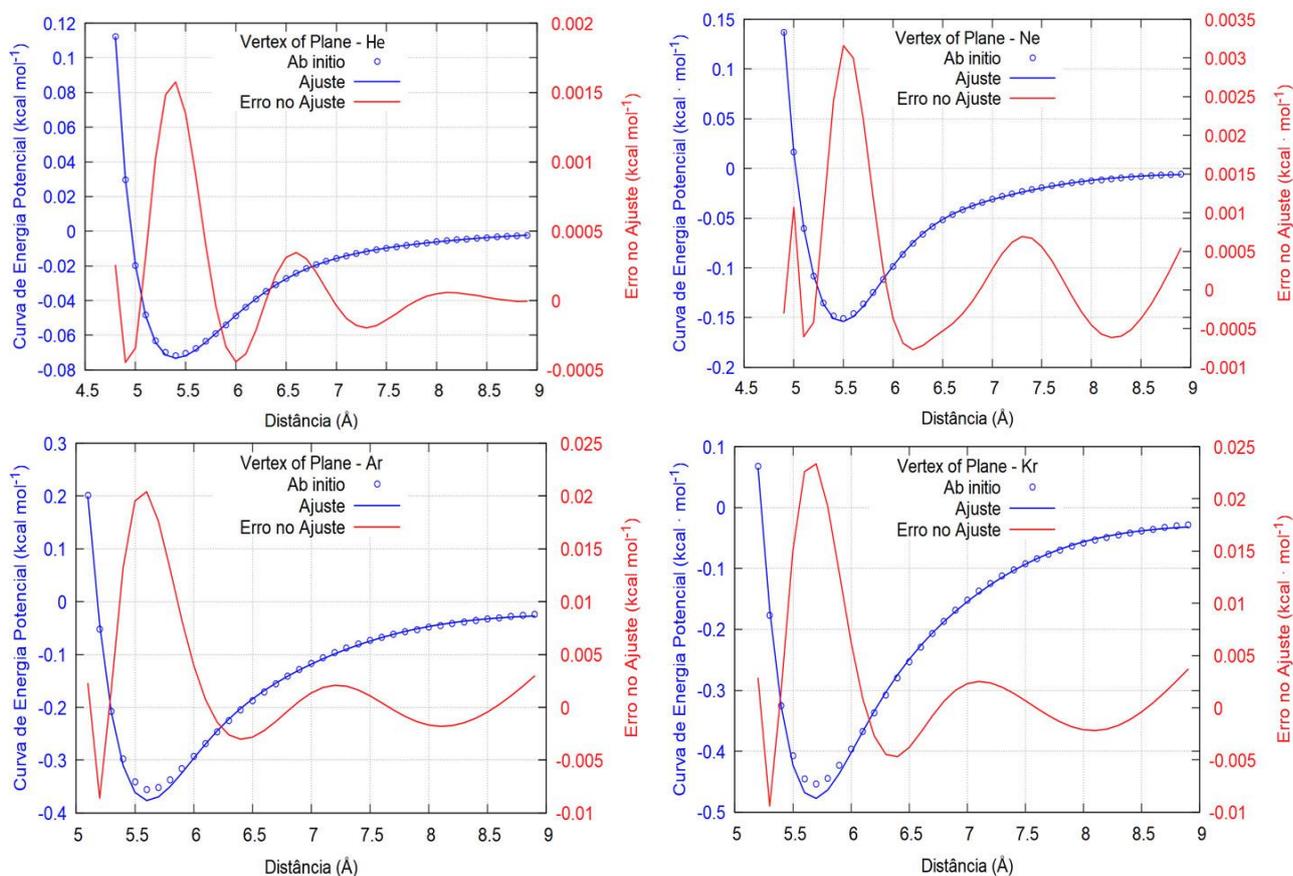


Figura 5.7 - Ajustes com a função analítica de Rydberg para o caso *vertex-in-plane*.

A partir dos ajustes realizados foram obtidas as constantes espectroscópicas através dos métodos de Dunham e DVR, no qual os valores podem ser comparados nas tabelas 5.4-5.6. Chama-se atenção para as entradas das Tabelas 5.4 – 5.6 não apresentarem nenhum valor para dímeros em que o átomo de Hélio é o gás nobre interagente para as constantes espectroscópicas obtidas via método DVR. Recordando o sistema de equações lineares (2.16), as constantes espectroscópicas obtidas via método DVR demanda a obtenção de quatro estados quantizados vibracionais com os autovalores $\varepsilon_{\nu,J}$, tal que $\nu = 0,1,2,3$. Entretanto, a resolução da Eq. de Schrödinger Nuclear revelou a presença de um número inferior de estados vibracionais ligados para as três orientações relativas dos dímeros impedindo a utilização do método DVR para estimar ω_e , $\omega_e x_e$, ... e etc.

Tabela 5.4 – Valores teóricos das constantes espectroscópicas obtidos através dos métodos de Dunham e DVR para o caso *out-of-plane*.

	Gn	Método	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	α_e	γ_e	$\omega_e y_e$
			(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
<i>Out of Plane</i>	He	Dunham	0,44	60,76	2,37	4,81.10 ⁻²	5,59.10 ⁻³	4,72
		DVR	-	-	-	-	-	-
	Ne	Dunham	0,10	41,12	2,59	5,93.10 ⁻³	2,64.10 ⁻⁴	7,77.10 ⁻¹
		DVR	-	41,32	13,22	5,10.10 ⁻²	-1,08.10 ⁻⁶	7,10.10 ⁻¹
	Ar	Dunham	0,35	118,39	7,43	2,36.10 ⁻²	1,70.10 ⁻³	2,80
		DVR	-	118,81	10,15	2,50.10 ⁻²	-1,95.10 ⁻³	3,56.10 ⁻²
	Kr	Dunham	0,03	38,77	0,88	6,11.10 ⁻⁴	9,86.10 ⁻⁶	6,73.10 ⁻²
		DVR	-	38,76	0,90	6,14.10 ⁻⁴	-9,39.10 ⁻⁶	-4,42.10 ⁻⁴

Na tabela 5.5 são representados os valores das constantes espectroscópicas para o caso *side-in-plane*.

Tabela 5.5 – Valores teóricos das constantes espectroscópicas obtidos através dos métodos de Dunham e DVR para o caso *side-in-plane*.

	Gn	Método	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	α_e	γ_e	$\omega_e y_e$
			(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
<i>Side in Plane</i>	He	Dunham	0,20	46,53	-1,05.10 ¹	8,85.10 ⁻⁴	4,66.10 ⁻³	1,27.10 ¹
		DVR	-	-	-	-	-	-
	Ne	Dunham	0,04	30,07	1,71	2,21.10 ⁻³	1,32.10 ⁻⁴	0,58
		DVR	-	30,11	2,19	2,07.10 ⁻³	-3,96.10 ⁻⁴	-0,10
	Ar	Dunham	0,02	34,38	1,72	7,26.10 ⁻⁴	-9,34.10 ⁻⁶	1,94.10 ⁻¹
		DVR	-	34,46	1,93	7,37.10 ⁻⁴	-4,63.10 ⁻⁵	1,37.10 ⁻²
	Kr	Dunham	0,02	29,71	0,96	3,17.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻⁶	8,97.10 ⁻²
		DVR	-	29,70	0,99	3,18.10 ⁻⁴	-1,15.10 ⁻⁵	-3,85.10 ⁻³

Na tabela 5.6 são representados os valores das constantes espectroscópicas para o caso *vertex-in-plane*.

Tabela 5.6 – Valores teóricos das constantes espectroscópicas obtidos através dos métodos de Dunham e DVR para o caso *vertex-in-plane*.

	Gn	Método	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	α_e	γ_e	$\omega_e y_e$
			(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
<i>Vertex in Plane</i>	He	Dunham	0,15	31,72	3,88	$-3,66 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$2,49 \cdot 10^1$
		DVR	-	-	-	-	-	-
	Ne	Dunham	0,03	25,19	2,85	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$-5,37 \cdot 10^{-4}$	-0,62
		DVR	-	29,07	5,24	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$-9,41 \cdot 10^{-4}$	0,32
	Ar	Dunham	0,02	30,49	2,16	$6,83 \cdot 10^{-4}$	$-6,23 \cdot 10^{-5}$	$5,38 \cdot 10^{-2}$
		DVR	-	30,64	2,46	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$-9,79 \cdot 10^{-5}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$
	Kr	Dunham	0,01	27,04	1,38	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$-2,78 \cdot 10^{-5}$	$-5,28 \cdot 10^{-2}$
		DVR	-	27,11	1,49	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$-2,54 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$

O primeiro aspecto importante a se destacar sobre os resultados das constantes espectroscópicas apresentados nas Tabelas 5.4 - 5.6 é a excelente concordância entre os dois métodos empregados, Dunham e DVR. Esta congruência dos valores atesta que suas magnitudes são confiáveis e que, portanto, todas as propriedades de um sistema que possa ser derivada destas grandezas físicas são acuradas dentro do modelo proposto. Esta comparação é importante, para aferir se a qualidade das propriedades termodinâmicas previstas no modelo empregado neste trabalho é fidedigna. Para o caso dos dímeros de He-Benzeno não podemos incisivamente fazer esta afirmação, pois o método DVR mostrou-se inaplicável neste caso. Desta maneira, doravante, daremos enfoque na discussão das propriedades rovibracionais e termodinâmicas para os demais gases nobres e os resultados para os dímeros He-Benzeno não serão mais visitados.

Analisando as Tabelas 5.4-5.6, nota-se, como esperado, que as frequências vibracionais do tipo harmônica (ω_e) foram menos intensas para os complexos mais fracamente ligados, pois a constante da “mola”, k , é menor nestes casos. Para o sítio de interação mais eficaz nos dímeros estudados, *out-of-plane*, as frequências harmônicas ω_e são as que mais se diferenciam quando se aumenta o tamanho da espécie Gn e que sua magnitude não acompanha a série observada para a energia de dissociação D_e mostrada na tabela 5.1. Porém o aumento das forças intermoleculares na série Ne, Ar e Kr não levou a uma diferença tão grande nos valores de ω_e , havendo inclusive uma reversão indo do Ar para o Kr, devido à maior massa

reduzida, μ , que diminui a frequência do modo normal harmônico ($\omega_e \propto \sqrt{k/\mu}$). Para os sítios de interação que se dão no plano que contém a molécula de Benzeno, *side-in-plane* e *vertex-in-plane*, nota-se que a magnitude das constantes espectroscópicas apresenta valores mais próximos, mostrando que a natureza da interação nestes dois sítios é semelhante. A anarmonicidade se mostrou mais importante para os complexos Ne-Benzeno, o que levou a valores maiores $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ para este complexo, sendo que estas constantes passam a ser menores em relação à sua correspondente harmônica ω_e com o aumento do raio atômico do gás nobre. A constante rotacional foi maior para o complexo Ne-Benzeno devido ao seu menor momento de inércia, conseqüentemente as constantes de acoplamento rotação-vibração (α_e e γ_e) serão maiores (em módulo) para o mesmo complexo.

A partir das constantes espectroscópicas e do número de níveis vibracionais procedemos à análise do impacto destas constantes nas variáveis termodinâmicas que governam a interação Gn-Benzeno. Na figura 5.8 são apresentados os níveis vibracionais e a população em três diferentes temperaturas, 80K, 200K e 300K, de acordo com a estatística de Boltzmann. Novamente, os resultados para o complexo He-Benzeno, não foram obtidos devido à insuficiência de níveis rovibracionais calculados. As figuras 5.8 foram calculadas utilizando as funções de partição vibracional $q_{rov}(T)$, mostrado na Eq. (2.27), para cada nível vibracional usando ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ das tabelas 5.4 - 5.6. Estas temperaturas foram selecionadas devido às forças intermoleculares atuando nestes complexos serem muito pequenas de modo que a própria energia térmica na temperatura ambiente, $\sim RT = 0,5961 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, ser inferior a energia de interação do complexo mais fortemente ligado: orientação *out-of-plane* e dímero Kr-Benzeno, $D_e = 1,2671 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Isto implica que o regime de temperaturas selecionado permite que as energias coesivas neste sistema sejam suficientes para manter o complexo ligado. Evidentemente, nos demais casos, a energia térmica na temperatura ambiente pode ser suficiente para dissociar os dímeros.

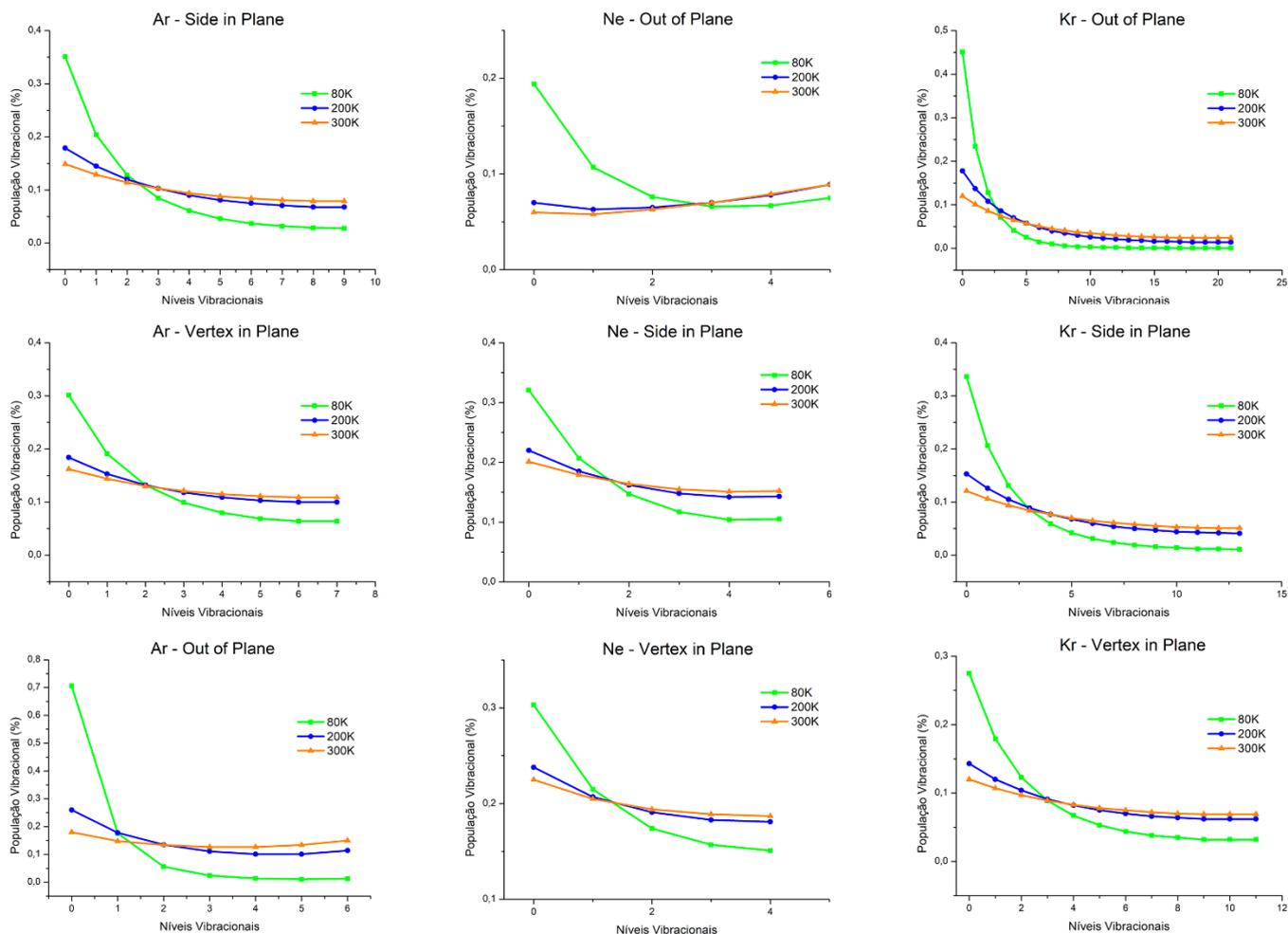


Figura 5.8 - População vibracional relativa ($J = 0$) para os níveis vibracionais ligados de complexos Benzeno-Gn em diferentes temperaturas, obtida usando as constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e a_e (Tabelas 5.4 a 5.6) e a função de partição rovibracional em diferentes temperaturas.

De acordo com a Figura 5.8, para os complexos envolvendo neônio, os que interagem mais fracamente na série, em temperaturas mais baixas, 80K, apenas um terço de uma mistura equimolar dos complexos Ne-Benzeno se encontram no estado vibracional fundamental tanto para a orientação *side-in-plane* e *vertex-in-plane*. Para o sítio *out-of-plane*, somente 20% se encontra no estado vibracional $v = 0$. A partir de 200K, os níveis vibracionais saturam e a população é pouco afetada mesmo quando a temperatura do sistema é levada à 300K. Para os complexos mais fortemente ligados de Ar e Kr-Benzeno, o cenário apresenta modificações marginais mostrando que o estado fundamental vibracional passa a representar menos da metade da população de uma mistura equimolar dos complexos Gn-Benzeno. A única exceção ocorre para o dímero Ar-Benzeno na orientação *out-of-plane*, em que ocorre uma maioria populacional de cerca de 70% pelo nível $v = 0$ em $T=80K$. Embora, as populações vibracionais sejam afetadas para cada caso, o quadro é o mesmo: ainda que na menor temperatura considerada

(80 K), apenas ~30% dos complexos estão no nível vibracional mais baixo de modo que os níveis acima passam a desempenhar um papel muito importante na análise termodinâmica deste sistema. Isto é reflexo da baixa energia de interação e da menor curvatura da CEP ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ representam uma fração importante da frequência ω_e de um potencial tipo Hooke) para os complexos Gn-Benzeno resultando em modos vibracionais que não podem ser previstos por um simples modelo de uma mola oscilando harmonicamente, demonstrando, assim, a importância da metodologia empregada neste estudo.

As propriedades termodinâmicas dos complexos Ne-Benzeno, Ar-Benzeno e Kr-Benzeno estão apresentadas na Figura 5.9, especificamente a variação da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs na formação dos complexos. As entalpias de complexação obtidas mostram que o processo de complexação dos gases nobres pelo Benzeno é exotérmica e este efeito é acentuado com o aumento de temperatura. Embora a entalpia de um composto deva ser uma função crescente com a temperatura, $\bar{H}(T_2) = \bar{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P(T) dT$, para um processo químico isso não é necessariamente verdade (descartando transições de fase). Para um processo físico ou químico, $\Delta\bar{H}(T_2) = \Delta\bar{H}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta\bar{C}_P(T) dT$, o que explica por que no estudo atual, as curvas decrescentes de $\Delta H \times T$ são resultados das variações negativas das capacidades caloríficas, $\Delta\bar{C}_P(T) < 0$, indicando que a soma de \bar{C}_P é maior para as espécies separadas do que na forma complexada. O motivo por trás desta diminuição em $\Delta\bar{C}_P$ tem suas raízes nos graus de liberdade translacionais do complexo e isto se tornará mais claro logo adiante nesta seção. Note pela Fig. 5.9 que os sítios *side-in-plane* e *vertex-in-plane* são entalpicamente similares devido à energia liberada no processo de complexação ser muito parecidas nestes casos (D_e é mais parecido entre sítios *side-in-plane* e *vertex-in-plane*). Para o sítio *out-of-plane*, por outro lado, a entalpia de complexação só converge para o mesmo valor dos demais casos no limite de altas temperaturas. A curvatura pronunciada nos gráficos de $\Delta H \times T$ é devido às constantes espectroscópicas anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$) e de acoplamento rotação-vibração (α_e e γ_e) serem mais pronunciáveis para este caso. Note que para o dímero Ne-Benzeno as curvas de $\Delta H \times T$ são mais destoantes em relação aos demais dímeros, mais uma vez ressaltando o maior efeito anarmônico neste sistema.

Em relação às entropias de complexação, os resultados obtidos para os complexos Gn-Benzeno, apresentados na Figura 5.9, mostram que os valores de ΔS são negativos em toda a faixa de temperatura estudada.

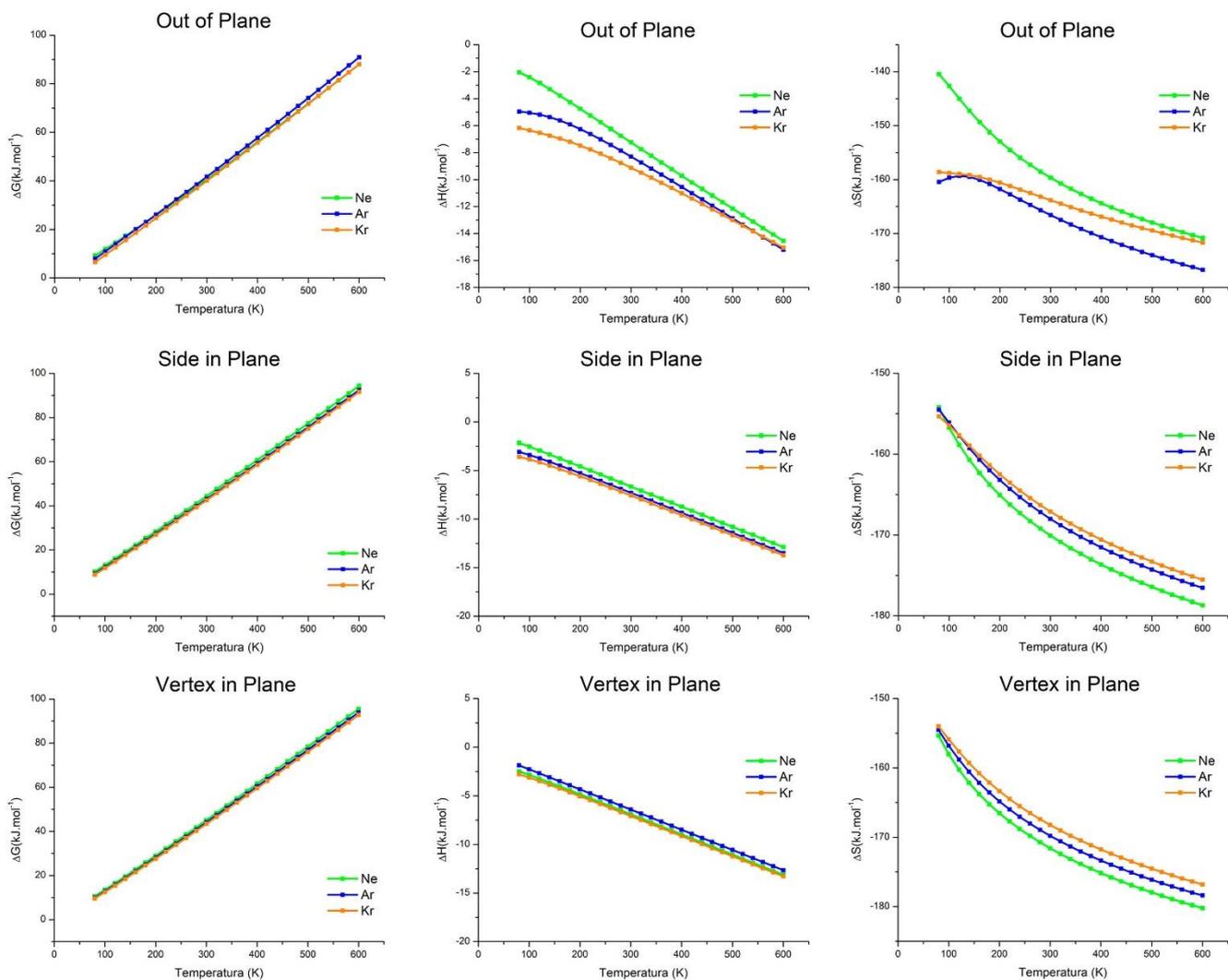


Figura 5.9 – Variações de Gibbs, Entalpia e Entropia dos sistemas Benzeno-Gn em função da temperatura e orientações relativas do Gn.

A diminuição da entropia de complexação se deve especialmente à diminuição dos graus de liberdade translacional (lembrando que o modelo utilizado considera os monômeros separados como sistemas pseudo-monoatômicos). Os resultados mostram que após a formação do complexo, o ganho entrópico rotacional e vibracional somado à entropia translacional do estado complexado não é superior a entropia translacional dos monômeros separados. A Figura 5.10 auxilia no entendimento dos valores negativos de ΔS , pois discrimina cada componente da entropia padrão de complexação, $\Delta S(T, 1\text{bar}) = S_{\text{complexo}}(T, 1\text{bar}) - [S_{\text{CH}_3\text{OH}}(T, 1\text{bar}) + S_{\text{Gn}}(T, 1\text{bar})]$, usando a orientação *out-of-plane* do complexo de Ar-Benzeno como exemplo prático.

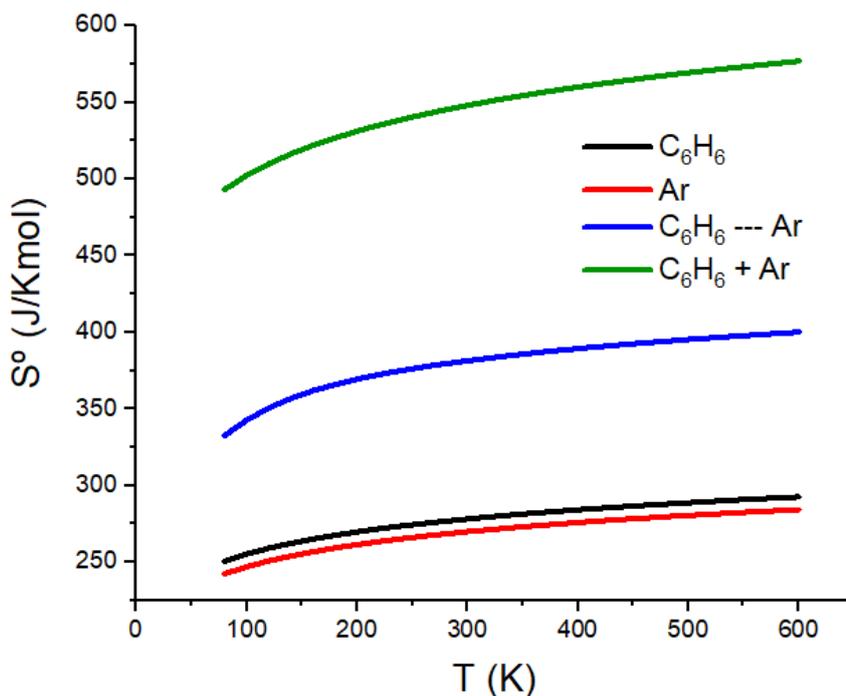


Figura 5.10 – Variação da entropia padrão ($P = 1\text{bar}$) em função da temperatura para as espécies envolvidas na formação do complexo de van der Waals entre o átomo de argônio e a molécula de benzeno para a orientação *out-of-plane*. A curva Ar---C₆H₆ (em azul) representa a entropia do complexo na distância de equilíbrio R_e . A curva Ar+C₆H₆ (em verde) representa a soma das entropias dos monômeros separados e não da configuração do aduto.

Como esperado, a entropia dos sistemas Ar-Benzeno (complexo, curva azul), Benzeno (C₆H₆, curva preta) e Ar (curva vermelha) aumenta quase linearmente com a temperatura, e para o complexo a entropia é maior devido ao ganho entrópico rotacional e vibracional do sistema. Entretanto, a soma das entropias dos monômeros separados (Ar+ C₆H₆, curva verde) é bastante superior à entropia do complexo. Como resultado, os graus de liberdade translacionais perdidos no processo de complexação supera o ganho rotacional e vibracional do complexo, e a consequência disto, é que $\Delta S < 0$ para toda a faixa de temperaturas estudadas neste trabalho.

Em relação à espontaneidade termodinâmica para a formação dos complexos Gn-Benzeno, é mais frutífero analisar a energia livre de Gibbs do processo, do que a entropia de complexação, para evitar a necessidade de se conhecer a variação de entropia das vizinhanças. As energias livres de Gibbs de complexação apresentadas na Figura 5.9 mostram como a complexação entre os gases nobres e o benzeno é praticamente não-espontânea em toda a faixa de temperatura e pressão estudada, mostrando que, devido às fracas interações estabilizadoras,

os complexos Gn-Benzeno não tem tendência a permanecer na forma complexada. Para todos os casos investigados a energia livre de Gibbs, embora positiva para todos os valores de T e P , torna-se menos positiva com a diminuição da temperatura, refletindo o fato de que $\Delta H < 0$, torna a interação mais favorável em temperaturas mais baixas – em acordo com o princípio de Le Chatelier. Entretanto, é importante ressaltar que embora a espontaneidade não indique a formação dos complexos, estes resultados nada podem afirmar por quanto tempo, os complexos Gn-Benzeno 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.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto um modelo teórico baseado nas curvas de energia potencial composto por gases nobres (Gn= He, Ne, Ar e Kr) e benzeno.

Devido a simetria reduzida do problema, as curvas de energia potencial foram calculadas para interação entre as espécies mencionadas através da metodologia SAPT, devido a sua acurácia 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.

Foi efetuado uma varredura de bases e níveis de cálculos com objetivo de obter os valores mais próximos aos experimentais. Os cálculos SAPT foram realizados em diferentes ordens de perturbação: SAPT0, SAPT2, SAPT2+, SAPT2+(3) e SAPT2+3. Além disso, estudamos o efeito do conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ, aug-cc-PVTZ, jun-cc-pVDZ nos potenciais de interação.

Através dos cálculos realizados foi possível obter uma descrição das forças intermoleculares da interação benzeno-Gn, podendo observar qual a componente mais atuante em cada caso.

Para os três casos estudados (*out-of-plane*, *side-in-plane* e *vertex-in-plane*), foi analisado o erro percentual em D_e , onde nota-se excelente concordância com os resultados experimentais. Em termos de R_e a concordância é visivelmente superior com diferença nula para o experimento em alguns casos.

A partir dos erros calculados, foram selecionadas as bases que obtiveram o menor erro percentual e maior concordância com valores experimentais para prosseguimento nos ajustes e cálculos das constantes espectroscópicas.

As curvas de energia potencial foram ajustadas com a função analítica de Rydberg de sexto grau, e posteriormente utilizados os métodos de Dunham e DVR para obtenção das constantes espectroscópicas, no qual observa-se grande congruência dos valores, o que atesta que suas magnitudes são confiáveis e que, portanto, todas as propriedades de um sistema que possa ser derivada destas grandezas físicas são acuradas dentro do modelo proposto.

Através das propriedades termodinâmicas calculadas conclui-se que as entalpias de complexação obtidas mostram que o processo de complexação dos gases nobres pelo benzeno é exotérmica e este efeito é acentuado com o aumento de temperatura.

Em relação às entropias de complexação, os resultados obtidos mostram que os valores de ΔS são negativos em toda a faixa de temperatura estudada e as energias livres de Gibbs mostram como a complexação entre os gases nobres e o benzeno é praticamente não-espontânea em toda a faixa de temperatura e pressão estudada, mostrando que, devido às fracas interações estabilizadoras não tem tendência a permanecer na forma complexada.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular Quantum Mechanics**. 4th. ed. Nova York - E.U.A: OUP Oxford, 2011.
- BAGGIO, A. R. et al. Rovibrational spectroscopic constants of the interaction between ammonia and metallo-phthalocyanines: a theoretical protocol for ammonia sensor design. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 17, p. 10843–10853, 2017.
- BAKR, B. W.; SHERRILL, C. D. Analysis of transition state stabilization by non-covalent interactions in the Houk–List model of organocatalyzed intermolecular Aldol additions using functional-group symmetry-adapted perturbation theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 15, p. 10297–10308, 2016.
- BAKR, B. W.; SHERRILL, C. D. Analysis of transition state stabilization by non-covalent interactions in organocatalysis: application of atomic and functional-group partitioned symmetry-adapted perturbation theory to the addition of organoboron reagents to fluoroketones. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 27, p. 18241–18251, 2018.
- BELPASSI, L. et al. Experimental and theoretical evidence of charge transfer in weakly bound complexes of water. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 43, p. 9970, 2009.
- BOYS, S. F. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 200, n. 1063, p. 200–542, 1950.
- COLBERT, D. T.; MILLER, W. H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S -matrix Kohn method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 3, p. 1982–1991, fev. 1992.
- CUI, J.; LI, Z.; KREMS, R. V. Collision lifetimes of polyatomic molecules at low temperatures: Benzene-benzene vs benzene-rare gas atom collisions. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 16, p. 1–10, 2014.
- DE ANDRADE, M. D.; MUNDIM, K. C.; MALBOUISSON, L. A. C. **Convergence of the generalized simulated annealing method with independent parameters for the acceptance probability, visitation distribution, and temperature functions**. International Journal of Quantum Chemistry. **Anais...**2008
- DENNIS O. ALLISON. **Calculation of thermodynamic properties of arbitrary gas mixtures with modified vibrational-rotational corrections**NASA, , 1966.
- EBERHART, J. G. The many faces of van der Waals's equation of state. **Journal of Chemical Education**, v. 66, n. 11, p. 906, nov. 1989.

EISENSCHITZ, R.; LONDON, F. About the relationship of the van der Waals forces to the covalent bonding forces. **Zeitschrift für Physik**, v. 60, n. 7, p. 491–527, 1930.

HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure** -. 2. ed. [s.l.] Read Books Limited, 2013.

HOHENSTEIN, E. G.; SHERRILL, C. D. Wavefunction methods for noncovalent interactions. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 2, p. 304–326, jul. 2011.

JEZIORSKI, B.; MOSZYNSKI, R.; SZALEWICZ, K. Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 1887–1930, nov. 1994.

JUREČKA, P. et al. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, n. 17, p. 1985–1993, 2006.

KRAUSE, H.; NEUSSER, H. J. Dissociation energy of neutral and ionic benzene-noble gas dimers by pulsed field threshold ionization spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 9, p. 6278–6286, 1993.

LEGON, A. C. The halogen bond: an interim perspective. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 28, p. 7736, 2010.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. New York: Prentice Hall, 2000.

LIGHT, J. C.; CARRINGTON, T. Discrete-Variable Representations and their Utilization. In: [s.l.: s.n.]. p. 263–310.

MACHADO, D. F. S. et al. A novel analytical potential function for dicationic diatomic molecular systems based on deformed exponential function. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 6, p. 182, 9 jun. 2017.

MAHMOODI-DARIAN, M. et al. Solvation of Silver Ions in Noble Gases He, Ne, Ar, Kr, and Xe. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 123, n. 48, p. 10426–10436, 5 dez. 2019.

MCDANIEL, J. G.; SCHMIDT, J. R. Physically-Motivated Force Fields from Symmetry-Adapted Perturbation Theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 10, p. 2053–2066, 14 mar. 2013.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. [s.l.] University Science Books, 1997. v. 1

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Molecular Thermodynamics**. Illustrate ed. California: University Science Books, 1999.

- NUNZI, F. et al. The Halogen-Bond Nature in Noble Gas–Dihalogen Complexes from Scattering Experiments and Ab Initio Calculations. **Molecules**, v. 24, n. 23, p. 4274, 23 nov. 2019.
- PARKER, T. M. et al. Levels of symmetry adapted perturbation theory (SAPT). I. Efficiency and performance for interaction energies. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 9, p. 094106, mar. 2014.
- PASTORCZAK, E. et al. Intramolecular symmetry-adapted perturbation theory with a single-determinant wavefunction. **Journal of Chemical Physics**, 2015.
- PRADHAN, A. D.; KIRBY, K. P.; DALGARNO, A. Theoretical study of HCl + : Potential curves, radiative lifetimes, and photodissociation cross sections. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 12, p. 9009–9023, dez. 1991.
- SHAYEGHI, A. et al. The Nature of Bonding between Argon and Mixed Gold-Silver Trimers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 36, p. 10675–10680, 1 set. 2015.
- SHEEHAN, W. F. Rydberg Potential Energy Function for Diatomic Molecules as Extended to Polyatomic Species and Activated Complex. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 3, p. 923–927, mar. 1965.
- SHERRILL, C. D. Energy Component Analysis of π Interactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 4, p. 1020–1028, 16 abr. 2013.
- SOARES NETO, J. J.; COSTA, L. S. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 28, n. 1, p. 1–11, mar. 1998.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. [s.l.] Dover Publications, 1996.
- SZALEWICZ, K. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 2, p. 254–272, ago. 2011.
- TRUHLAR, D. **Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations: for Chemical Reactions and Molecular Energy Transfer**. Ilustrada ed. Minneapolis, Minnesota: Springer US, 2013.
- XIE, R. H.; GONG, J. Simple three-parameter model potential for diatomic systems: From weakly and strongly bound molecules to metastable molecular ions. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 26, dez. 2005.
- YOU, Y. et al. Construction of analytic functions for the potential energy curves, dipole moments, and transition dipole moments of RbBe and CsBe molecules. **Journal of**

Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, v. 165, p. 56–67, nov. 2015.