



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**IMPACTO DAS INTERAÇÕES NÃO-COVALENTES NA TERMODINÂMICA DE
COMPLEXAÇÃO DE GASES NOBRES COM METANOL**

LÚCIO RENAN VIEIRA

Brasília, DF

2019



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**IMPACTO DAS INTERAÇÕES NÃO-COVALENTES NA TERMODINÂMICA DE
COMPLEXAÇÃO DE GASES NOBRES COM METANOL**

Autor: Lúcio Renan Vieira

Orientador: Prof. Dr. Heibbe Cristhian B. de Oliveira

Co-orientador: Dr. Daniel Francisco Scalabrini Machado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como pré-requisito para
obtenção do título de Mestre em Química

Brasília, DF

2019

Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão.
(Max Planck).

Lista de Tabelas

Tabela 1. Profundidade do poço médio D_e e distância de equilíbrio médio R_e para os três casos considerados dos complexos Gn-CH ₃ OH estimado pelo método SAPT2-aug-cc-pVDZ. Os valores estimados de maneira semi-empírica por Cappelletti e colaboradores são mostrados em parênteses. ¹⁰	43
Tabela 2. Autovalores da Equação de Schrödinger Radial, Eq. (1.47), utilizando o potencial de interação SAPT2/aug-cc-pVDZ dos complexos Gn-CH ₃ OH para os estados rotacionais $J = 0$ e 1. Apenas os autovalores de estados ligados, $\epsilon_{v,J} < D_e$, são mostrados.	49
Tabela 3. Somatório dos coeficientes de Einstein (A_{ij} em $10^9 s^{-1}$) para transições espontâneas do tipo $\psi v', J \rightarrow \psi v'', J$, com $v' > v''$ e os tempos médios de vida τ_i para cada estado vibracional excitado ($v' > 0$).	52
Tabela 4. Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) calculada através da Eq. (1.57) utilizando os autovalores da Tab. 2 para os complexos Gn-CH ₃ OH.....	54
Tabela A 1. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos ab initio SAPT2/aug-cc-pVDZ da formação do complexo He-CH ₃ OH. [†]	72
Tabela A 2. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos ab initio SAPT2/aug-cc-pVDZ da formação do complexo Ne-CH ₃ OH. [†]	73
Tabela A 3. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos ab initio SAPT2/aug-cc-pVDZ da formação do complexo Ar-CH ₃ OH. [†]	73
Tabela A 4. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos ab initio SAPT2/aug-cc-pVDZ da formação do complexo Kr-CH ₃ OH. [†]	74
Tabela A 5. Componentes energéticas (em kcal/mol) referente a Figura 3.2, previstas pelo método SAPT2/aug-cc-pVDZ para os adutos Gn-CH ₃ OH (Gn=He, Ne, Ar e Kr) nas respectivas distâncias de equilíbrio (R_e) para cada sítio de interação estudado.....	84

Lista de Figuras

- Figura 1. 1.** Sistema de coordenadas de um sistema molecular genérico formado por M núcleos e N elétrons em relação à origem dos eixos cartesianos. 6
- Figura 1. 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. 13
- Figura 1. 3.** Representação, no plano x , y e z , de dois núcleos com massa M_1 e M_2 15
- Figura 1. 4.** Sistema de coordenadas com o centro de massa (CM) fixo de uma molécula diatômica restringida de movimento de translação. Os movimentos internos do sistema diatômico (rotação e vibração) são associados a partícula fictícia de massa reduzida μ 19
- Figura 1. 5.** Decaimento radiativo do estado quântico ψ_i : a) A taxa total da emissão espontânea do estado ψ_i é a soma das taxas individuais de todas as transições possíveis para os níveis inferiores. b) Curva de decaimento da população do estado excitado ψ_i . Após um certo período de tempo de vida τ , a densidade populacional inicial N_i0 diminui por um fator de e (número de Euler). Adaptado da Ref. ⁴⁴ 28
- Figura 2. 1.** Esquema de aproximações interatômicas estudadas teoricamente através da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada para contabilizar a dependência angular do potencial de interação não-covalente entre metanol e gases nobres (He, Ne, Ar e Kr). 35
- Figura 2. 2.** Representação do vetor momento de dipolo elétrico da molécula de metanol determinada no nível B3LYP/6-311+G(d,p) indicando os três principais sítios de interação os quais os gases nobres se aproximam. 36
- Figura 3. 1** Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde 1kcal/mol=43,3641meV) para os adutos He-CH₃OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT. 39
- Figura 3. 2** Erro relativo entre a energia de interação determinada teóricamente através do método SAPT e experimentalmente por Cappelletti e colaboradores.10 40
- Figura 3. 3.** Curvas de energia potencial (energias em meV, onde 1kcal/mol=43,3641meV) para os adutos Gn-CH₃OH (Gn=He, Ne, Ar e Kr) em diferentes orientações calculadas no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ. 42
- Figura 3. 4.** Componentes energéticas (em kcal/mol) previstas pelo método SAPT2/aug-cc-pVTZ para os adutos He e Ne-CH₃OH, SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH₃OH e

SAPT2+(3)/aug-cc-pVTZ Ne-CH₃OH nas respectivas distâncias de equilíbrio (*Re*) para cada sítio de interação estudado..... 44

Figura 3. 5. Comparação entre a energia de indução SAPT2-aug-cc-pVDZ em função da distância intermolecular e a equação semi-empírica utilizada por Cappelletti e colaboradores¹⁰ para o complexo He-CH₃OH. A polarizabilidade estática do átomo de He é de $\alpha_0 = 0,204 \text{ \AA}^3$ 46

Figura 3. 6. Comparação entre as predições da energia de dispersão entre Gn (Gn=He, Ne, Ar e Kr) e CH₃OH obtidos pelo método SAPT e correção empírica de Grimme acoplado com o funcional de troca-correlação ω B97X-D. A distância de equilíbrio entre os monômeros é incluída pela linha tracejada vertical para que se evidencie as diferenças entre os métodos na configuração mais estável dos complexos de van der Waals. 48

Figura 3. 7. População vibracional ($J = 0$) para o modo normal de interação entre Ne e CH₃OH, nas temperaturas de 100, 120 e 200K. Resultados obtidos a partir da função de partição rovibracional utilizando as constantes espectroscópicas rovibracionais. 56

Figura 3. 8. População vibracional ($J = 0$) para o modo normal de interação entre Ar e CH₃OH, nas temperaturas de 100, 120 e 200K. Resultados obtidos a partir da função de partição rovibracional utilizando as constantes espectroscópicas rovibracionais. 56

Figura 3. 9. População vibracional ($J = 0$) para o modo normal de interação entre Kr e CH₃OH, nas temperaturas de 100, 120 e 200K. Resultados obtidos a partir da função de partição rovibracional utilizando as constantes espectroscópicas rovibracionais. 57

Figura 3. 10. Variação da entalpia de formação dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT2/aug-cc-pVDZ. Os resultados para o caso 2 do complexo Ne-CH₃OH não foram calculados, pois não apresentam estados rovibracionais suficientes para que suas constantes espectroscópicas sejam determináveis. 59

Figura 3. 11. Variação da entropia de formação dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH em função da temperatura e pressão. Os resultados para o caso 2 do complexo Ne-CH₃OH não foram calculados, pois não apresentam estados rovibracionais suficientes para que suas constantes espectroscópicas sejam determináveis. 60

Figura 3. 12. 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 metanol para o caso 3. A curva Ar+MeOH (em verde) representa a soma das entropias dos monômeros separados e não da configuração do aduto. 61

Figura 3. 13. Variação da energia livre de Gibbs de formação dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH em função da temperatura e pressão. Os resultados para o caso 2 do complexo Ne-CH₃OH não foram calculados, pois não apresentam estados rovibracionais suficientes para que suas constantes espectroscópicas sejam determináveis. 63

Figura A. 1 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde 1kcal/mol=43,3641meV) para os adutos Ne-CH ₃ OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.....	75.
Figura A. 2 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde 1kcal/mol=43,3641meV) para os adutos Ar-CH ₃ OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.....	76.
Figura A. 3 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde 1kcal/mol=43,3641meV) para os adutos Kr-CH ₃ OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.....	77.
Figura A. 4 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto He-CH ₃ OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6.....	77.
Figura A. 5 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto He-CH ₃ OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6.....	78.
Figura A. 6 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto He-CH ₃ OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6.....	79.
Figura A. 7 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto Ne-CH ₃ OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6.	79.
Figura A. 8 . Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto Ne-CH ₃ OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6....	80.
Figura A. 9 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto Ne-CH ₃ OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6.....	80
Figura A. 10 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH ₃ OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6.....	81
Figura A. 11 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH ₃ OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6....	81.
Figura A. 12 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH ₃ OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6....	82.
Figura A. 13 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para o aduto Kr-CH ₃ OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6....	82.
Figura A. 14 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para o aduto Kr-CH ₃ OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6....	83.
Figura A. 15 Pontos <i>ab initio</i> obtidos no nível SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para o aduto Kr-CH ₃ OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau6....	83.
Figura A 16. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação He-CH ₃ OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.....	85.

- Figura A 17.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação He-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.....85.
- Figura A 18.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação He-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.....86.
- Figura A 19.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ne-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.....86.
- Figura A 20.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ne-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.....87.
- Figura A 21.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ne-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.....87.
- Figura A 22.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ar-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.88.
- Figura A 23.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ar-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.88.
- Figura A 24.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ar-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.89.
- Figura A 25.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Kr-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.89.
- Figura A 26.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Kr-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.90.
- Figura A 27.** Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Kr-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são

mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.90.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado a oportunidade de aprender um pouco sobre a grandiosa natureza da sua criação. Assim como o Arthur Holly Compton, do efeito Compton expressou bem a sua fé em Deus, “Para mim, a fé começa com a constatação de que uma inteligência suprema chamou o universo à existência e criou o homem. Não me é difícil crer nisso, pois é inegável que onde há um plano, há também inteligência - um universo ordenado e em desdobramento atesta a verdade da declaração mais poderosa que jamais foi proferida: ‘No princípio Deus criou’”, e tantos outros como Issac Newton, Maxwell, Joule, Faraday, Cauchy, Gauss, Euler, Planck que mostraram claramente a sua crença, eu agradeço a Deus por se revelar a cada um deles, pois assim nos serve de alegria a nossa fé.

Agradeço aos meus pais e minhas irmãs pelo apoio e força que me deram esses anos. Aos amigos e a minha futura esposa Rayanne Mabelly.

Agradeço a todo o pessoal do laboratório em especial ao Heibbe, Daniel, Thiago, Sandro, Matheus, Uesley.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Sumário

Introdução	1
1. Fundamentação Teórica	6
1.1 O Problema de Dois Corpos.....	6
1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer	7
1.3 Construção da curva de energia potencial e Funções Analíticas de Ajuste	11
1.4 Equação de Schrödinger nuclear.....	14
1.5 Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada - SAPT.....	22
1.6 Espectro Rovibracional	25
1.7 Coeficientes de Einstein e Tempo de vida vibracional	27
1.8 Termodinâmica Estatística e Função de Partição Rovibracional	29
2. Objetivos	33
2.1 <i>Gerais</i>	33
2.2 <i>Específicos</i>	33
3. Metodologia	34
4. Resultados e Discussão	38
4.1 <i>Caracterização das Forças Intermoleculares</i>	38
4.2 Constantes Espectroscópicas, Espectro Rovibracional e tempo de vida rovibracional	48
4.3 Termodinâmica dos complexos Gn-CH ₃ OH	55
5. Conclusões e Perspectivas.....	64
6. Referências	67
Apêndice	72
Parâmetros de Ajuste da forma analítica Rydberg de grau 6	72
Ajustes dos pontos <i>ab initio</i> utilizando a forma analítica Rydberg de grau 6.....	75
Decomposição energética SAPT para os complexos Gn-CH ₃ OH.....	84

Resumo

Cálculos *ab initio* acurados são capazes de fornecer informações cruciais sobre a natureza físico-química das superfícies de energia potencial que controlam a formação de sistemas que interagem por interações não-covalentes. No presente trabalho, desenvolveu-se um estudo teórico, baseado em cálculos SAPT e soluções da equação de Schrödinger nuclear utilizando o método de integração numérica de Numerov, para investigar as propriedades eletrônicas, rovibracionais e termodinâmicas de complexos Gn-CH₃OH (Gn=He, Ne, Ar e Kr). O método SAPT utilizado revelou a natureza das forças estabilizadoras nos adutos de van der Waals estudados, indicando que, a parte do complexo envolvendo He, todos os demais têm níveis vibracionais suficientes para serem considerados estados ligados. Embora ocorra de fato a estabilização dos monômeros quando assumem a configuração de equilíbrio, a análise da energia livre de Gibbs de complexação mostrou que os complexos não são estáveis termodinamicamente mesmo em pressões da ordem 1000 bar, e temperaturas em torno de 100 K. Os resultados obtidos indicam que a observação experimental destes complexos se manifeste sob controle cinético e não termodinâmico.

Palavras-chaves: Curva de energia potencial, metanol, gases nobres, SAPT, constantes espectroscópicas, função de partição rovibracional.

Abstract

Accurate ab initio calculations can provide crucial information concerning the physical-chemical nature of the potential energy surfaces governing the formation of systems that interact non-covalently. In this work, a theoretical study was carried out based on SAPT calculations and the solutions of the nuclear Schrödinger equation using the Numerov numeric integration method to investigate the electronic, rovibrational and thermodynamic properties of Gn-CH₃OH complexes (Gn=He, Ne, Ar and Kr). SAPT method revealed the nature of the stabilizing forces on the investigated van der Waals adducts, indicating that apart from the complex involving He, the remaining complexes harbor sufficient vibrational levels to be deemed as bounded structures. Although the adducts are stabilized in the equilibrium configuration, complexation Gibbs free energy analyses however showed that the adducts are not thermodynamically favored even when the pressure are of the order of 1000 bar and temperatures about 100 K. Our results indicate that the experimentally observed complexes manifest under kinetic control.

Keywords: Potential energy curve, methanol, noble gases, SAPT, spectroscopic constants, rovibrational partition function.

Introdução

Metanol, uma importante molécula que atua como protótipo para moléculas orgânicas mais complexas, como por exemplo, aminoácidos e açúcares que possibilitam a existência de vida como conhecemos, foi detectada recentemente, pela primeira vez em um disco protoplanetário de uma estrela distante e relativamente jovem.¹ Esta descoberta abre um caminho para o entendimento da química durante a formação de um planeta que eventualmente convirja para o surgimento de vida extraterrena. Metanol também é presente no espaço interestelar, como detectado pelo satélite *Herschel* que analisou transições de metanol em comprimentos de onda mais baixos excitadas rotacionalmente por colisões com outras moléculas.² Durante a formação de uma estrela ocorre ejeção de matéria, os chamados “*outflows*” moleculares que devido às colisões moleculares excitarão o material circundante em torno da jovem estrela.³ Estudos acerca da excitação rotacional de metanol por hélio permitem a detecção deste álcool em regiões de *outflow* permitindo uma análise quantitativa.⁴

Metanol também apresenta características interessantes para aplicações em combustíveis menos tóxicos devido à sua alta densidade de energia e é geralmente manufaturado cataliticamente a partir do gás metano.⁵ O rendimento na produção de metanol é acentuado quando a mistura reacional tem em sua composição gases nobres como hélio e argônio.⁶ Esses exemplos e outros não citados mostram que, do ponto de vista teórico no desenvolvimento de modelos, a descrição da interação intermolecular entre metanol e gases nobres é de grande valia para o melhor entendimento de processos envolvendo metanol/gases nobres. War e colaboradores, por exemplo, estimaram potenciais de interação entre água (que apresenta interações similares às da molécula de metanol) e gases nobres para simular o coeficiente de Henry para soluções binárias gás/água.⁷

Estudos teóricos sobre complexos envolvendo metanol não são muito comuns, podendo se destacar o estudo de Kumar e colaboradores, onde utilizaram a distribuição das forças de osciladores dipolares para estimar o coeficiente de dispersão isotrópico C_6 do tipo dipolo-dipolo em complexos metanol-metanol.⁸ Belpasi e colaboradores estudaram teórico e experimentalmente complexos fracamente ligados entre água e gases nobres, onde verificaram que existe um forte caráter de transferência de carga nestes complexos.⁹ O mesmo grupo de pesquisadores posteriormente estenderam este estudo dos complexos gases nobres-água para o sistema gases

nobres-metanol visando determinar as forças intermoleculares medindo a seção transversal de espalhamento em colisões moleculares.¹⁰ De posse das superfícies de energia potencial os autores buscaram determinar a presença de interações de transferência de carga análogas àquelas dos adutos gás nobre-água. Os resultados obtidos indicaram que a presença de transferência de carga não é importante para os complexos de van der Waals entre metanol e gases nobres (Gn) para toda a série He, Ne, Ar, Kr e Xe. Diferentemente dos adutos Gn-H₂O, o sistema Gn-CH₃OH é dominado por uma combinação entre repulsão estérica com termos atrativos de dispersão e indução.¹⁰ Diferentemente da água que possui “duas hidroxilas”, o metanol, com seu grupo metila, cujo efeito indutivo é do tipo positivo (I+), deve atenuar a capacidade de atrair cargas durante a aproximação dos gases na hidroxila da molécula de metanol. Ainda sobre o trabalho das interações entre gases nobres e metanol, os autores concluem afirmando, em tradução livre, que: “...os resultados deste trabalho podem também estimular cálculos *ab initio* acurados que podem fornecer outras informações cruciais sobre outras características básicas sobre as superfícies de energia potencial.”¹⁰ Isto mostra que a interação entre Gn-CH₃OH ainda merece ser escrutinada sob a luz de cálculos quânticos mais refinados, o que serviu como motivação para a realização deste trabalho.

A partir de cálculos *ab initio*, o complexo Kr-CH₃OH foi estudado recentemente por de Aquino e colaboradores, onde foi computada a natureza das forças intermoleculares neste aduto através dos métodos de dinâmica quântica de Car-Parrinello, Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e também a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM).¹¹ Usando descritores QTAIM, os autores observaram a estabilidade dos complexos em diferentes orientações afetadas por interações de longo alcance. Embora o método QTAIM seja de grande valia, suas maiores vantagens são de natureza qualitativa, baseando-se em análises topológicas da densidade eletrônica.¹² Neste sentido, métodos de natureza quantitativa, que ainda preservem a descrição química da interação intermolecular, são de extrema importância. Para monômeros relativamente pequenos, as interações intermoleculares podem ser calculadas utilizando métodos de estrutura eletrônica que levem em consideração a correlação eletrônica.

No estudo teórico de interações não-covalentes, um dos métodos mais disseminados baseia-se na utilização da chamada aproximação supermolecular, 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 complexo,¹³

$$E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B. \quad (1)$$

Dentro da aproximação supermolecular, 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.

Cálculos DFT são os mais populares no estudo de interações moleculares devido ao seu custo computacional atrativo, porém cálculos supermoleculares baseados em DFT falham na descrição de complexos de van der Waals ou ligações de hidrogênio, mesmo que a otimização geométrica leve à estruturas corretas de mínimo e pontos de sela na superfície de energia potencial.¹³ Tendo isto em mente, buscou-se neste trabalho estudar os complexos de interesse utilizando aproximações além da supramolecular DFT como muitos autores têm praticado.^{11,14}

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 quantidades.¹⁵ 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. Para uma descrição completa da teoria SAPT, sugere-se fortemente a leitura do excelente artigo de revisão de Jeziorski, Moszynski e Szalewicz.¹⁶ Várias ordens de truncamento da expansão SAPT podem ser utilizadas atualmente, sendo a mais simples delas a denominada SAPT0, onde 0 indica a menor ordem possível na perturbação do operador Hamiltoniano. A performance do método SAPT0, por ser a aproximação mais simplificada na teoria, baseia-se quase que completamente em cancelamento de erros, que torna-se ótimo quando o cálculo é acoplado com a função de base jun-cc-pVDZ.¹⁷ Hohenstein e Sherrill avaliaram a performance de diferentes ordens de perturbação em complexos dominados por interações eletrostáticas e de dispersão, notando que o método SAPT2/aug-cc-pVZT tem o melhor desempenho na primeira situação, enquanto que SAPT2/aug-cc-pVDZ (removendo as funções difusas nos átomos de hidrogênio) é bem superior quando a dispersão é dominante.¹⁸ Com

o intuito de averiguar qual é a natureza dominante da interação entre metanol e gases nobres, realizamos um estudo de métodos para verificar qual a melhor aproximação SAPT para estes complexos. Estes cálculos foram realizados a partir da geometria otimizada do metanol em nível DFT B3LYP/6-311G(d). Todos os cálculos SAPT foram realizados usando o programa de acesso livre PSI4 variando a separação entre os gases nobres (He, Ne, Ar e Kr) e a molécula de metanol.¹⁹

Uma vez determinada a superfície de energia potencial na qual os núcleos do sistema molecular se movimentam, é possível extrair informações de grande importância sobre a estabilidade do complexo formado avaliando propriedades dinâmicas como: frequências vibracionais harmônicas, anarmônicas, níveis quânticos ligados e seus tempos de vida, propriedades termodinâmicas de equilíbrio como a entalpia de complexação ou até mesmo a constante de equilíbrio da formação do aduto Gn-CH₃OH. Considerando o número de graus de liberdade vibracional ($3N - 6 = 15$) do complexo Gn-CH₃OH, uma solução analítica para a equação de Schrödinger nuclear não é viável. Para contornar este problema, podemos representar cada um dos sistemas Gn-CH₃OH como um pseudomodelo de dois corpos, no qual é retratado pela curva de energia potencial – analogamente à metodologia empregada com sistemas diatômicos. Esta aproximação é utilizada para reduzir a simetria do problema para uma interação de força central, transformando o problema verdadeiro de interações de muitos corpos para interações entre pares. Metodologia similar foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa para estudar a interação de moléculas de amônia com um sensor baseado em ftalocianina complexada em diversos metais de transição.²⁰ Paura e colaboradores também se valendo desta aproximação, estudaram as propriedades supramoleculares para a interação de monóxido de carbono intercalada em nanotubos de nitreto de boro.²¹ Através desta metodologia, pretende-se avaliar as propriedades termodinâmicas do processo de complexação de gases nobres (He, Ne, ar e Kr) com uma molécula de metanol em diferentes sítios de interação para levar-se em conta a dependência angular do potencial. Desta forma, utilizando uma aproximação minimalista, em que os sistemas interagentes são modelados como um sistema “pseudo-diatômico” a equação de Schrödinger nuclear foi solucionada utilizando o programa LEVEL16 que determina os estados ligados em problemas de força central quando o potencial de interação é conhecido.²²

As propriedades termodinâmicas dos adutos Gn-CH₃OH foram determinadas a partir das constantes espectroscópicas determinadas pelo programa LEVEL, o qual, devido à natureza fraca da interação, apresentam fortes desvios dos modelos de um oscilador harmônico e um rotor rígido,

devendo-se, então, incluir correções anarmônicas e acoplamento do movimento de rotação e vibração do sistema molecular. Como será mostrado no próximo capítulo deste trabalho, estas correções serão incorporadas através dos autovalores da solução da equação de Schrödinger nuclear na função de partição dos adutos Gn-CH₃OH.

Nas próximas seções, apresentaremos, em pormenores, as principais características teóricas que embasaram o estudo realizado até o presente momento do mestrado deste autor, enfatizando as limitações e motivações para tal abordagem. 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.

Fundamentação Teórica

1.1 O Problema de Dois Corpos

Com o intuito de se investigar a interação entre os gases nobres e a molécula de metanol podemos considerar cada um dos monômeros interagentes como um sistema pseudodiatômico, isto é, são representados através de uma aproximação minimalista de dois corpos, como mostrado sob a perspectiva das coordenadas moleculares na Figura 1.1.

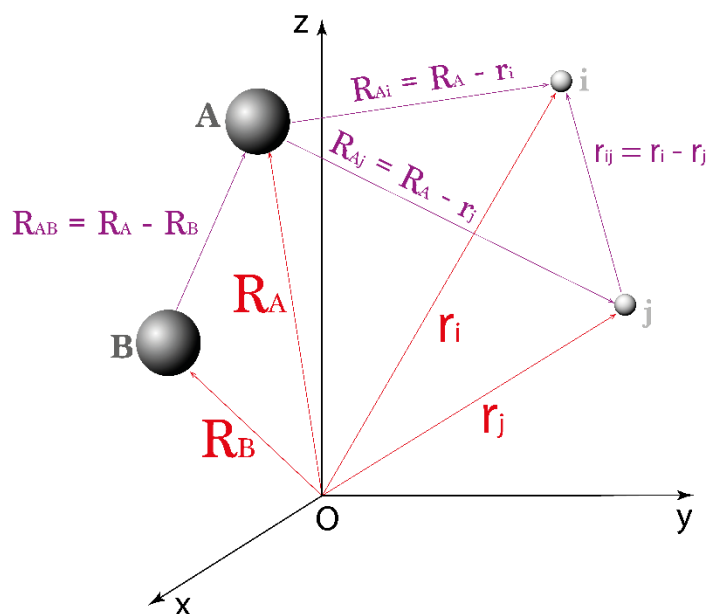


Figura 1. 1. Sistema de coordenadas de um sistema molecular genérico formado por M núcleos e N elétrons em relação à origem dos eixos cartesianos.

O Hamiltoniano não-relativístico e independente do tempo, para o sistema composto por N elétrons e M núcleos, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^N \frac{(Z_A e)(Z_B e)}{4\pi\epsilon_0 R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (1.1)$$

em que as variáveis $Z_A e$ e $Z_B e$ são as cargas dos núcleos A e B, respectivamente, \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$), m_e é a massa do elétron, e é a carga fundamental do elétron, R_{AB} é a distância relativa entre os núcleos, r_{ji} é a distância relativa entre os elétrons.²³ Em unidades atômicas ($\hbar = e = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$) a equação (1.1) pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.2)$$

Na Eq. (1.2), 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.²³ Apropriando-se da notação de Born e Oppenheimer o operador Hamiltoniano, Eq(1.1), pode ser representado de uma forma mais simplificada:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Neste contexto, a equação de Schrödinger independente do tempo para qualquer sistema molecular, onde a função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representa as propriedades do sistema como um todo (elétrons e núcleos), é definida como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.4)$$

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.²⁴ 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.

1.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Explicitando o operador Hamiltoniano da Eq. (1.1) na equação de Schrödinger para um sistema molecular genérico, Eq.(1.4), obtemos:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 - \sum_{B=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^N \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.5)$$

Devido ao termo de acoplamento elétron-núcleo (terceiro termo no lado direito da Eq. (1.5)) essa equação não é separável, todavia a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) possibilita um caminho para contornar este problema. Fisicamente, a ABO baseia-se no fato de que os núcleos, muito mais massivos que os elétrons ($m_p/m_e \sim 1840$), movem-se muito mais lentamente que os elétrons. A ABO considera, como uma boa aproximação, os núcleos estarem “fixos” enquanto os elétrons executam seus movimentos.²⁵

A ABO é aplicada baseando-se no teorema adiabático, o qual afirma que, diante de uma perturbação suficientemente lenta aplicada à um sistema, o mesmo adapta-se a sua nova condição, isto é, o seu autoestado é mantido. Desta maneira, se o núcleo se movimenta lentamente (do ponto de vista eletrônico) pode-se considerar que os elétrons se deslocam em um campo de núcleos fixos.²⁶ Consequentemente, não ocorre acoplamento de diferentes estados eletrônicos durante o movimento nuclear. Como resultado, é possível expandir a função de onda do sistema molecular, considerando que os núcleos atuam como parâmetros geométricos para o deslocamento eletrônico.

Considerando $\chi(\mathbf{R})$ como sendo a função de onda nuclear e $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ representando a função de onda eletrônica que depende explicitamente das coordenadas eletrônicas, a expansão adiabática é, desta forma, $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$. Inserindo esta função de onda expandida na função de onda completa Eq. (1.5) e reorganizando os termos, teremos o seguinte resultado:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) + \quad (1.6)$$

$$+ \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^N \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}).$$

Desenvolvendo apenas o termo $\nabla_B^2[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})]$ presente na Eq. (1.6):

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] = [\nabla_A^2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})]\chi(\mathbf{R}) + 2\nabla_A\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_A\chi(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})], \quad (1.7)$$

e assumindo a aproximação adiabática em que $\nabla_A^2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ e $\nabla_A\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ são negligenciáveis, temos que

$$\nabla_A^2[\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})[\nabla_A^2\chi(\mathbf{R})]. \quad (1.8)$$

Substituindo a Eq. (1.8) nos termos da Eq.(1.6) chegamos à seguinte relação:

$$-\frac{1}{2}\chi(\mathbf{R}) \sum_i^N \nabla_i^2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2\chi(\mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \quad (1.9)$$

$$+ \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}).$$

Rearranjando a Eq. (1.9) separando os termos eletrônicos dos nucleares:

$$-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2\chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) - E \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) = \quad (1.10)$$

$$= \frac{1}{2}\chi(\mathbf{R}) \sum_{i=1}^N \nabla_i^2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}) - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}).$$

Dividindo a Eq. (1.10) acima por $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R})$, obtemos:

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E = \\
& = \frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}}.
\end{aligned} \tag{1.11}$$

Para que a relação obtida na Eq. (1.11) seja obedecida, cada lado da igualdade deve ser equivalente a uma constante de separação que dependa da separação internuclear. Denotando essa constante por $-\varepsilon(\mathbf{R})$, temos:

$$\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\varepsilon(\mathbf{R}), \tag{1.12}$$

e

$$- \frac{1}{\chi(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E = -\varepsilon(\mathbf{R}). \tag{1.13}$$

Multiplicando a Eq. (1.13) por $\chi(\mathbf{R})$, obtemos:

$$\left[- \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} - E \right] \chi(\mathbf{R}) = -\varepsilon(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \tag{1.14}$$

Por outro lado, multiplicando a Eq. (1.13) por $-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$, a seguinte relação pode ser obtida:

$$\left[- \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>1i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \tag{1.15}$$

Considerando que a geometria molecular não se modifica a Eq.(1.15) é denominada de Equação de Schrödinger eletrônica, onde a constante $\varepsilon(\mathbf{R})$ representa a energia eletrônica (para uma determinada geometria fixa) e $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é função de onda eletrônica para um sistema molecular fixo em \mathbf{R} .²⁷

Para os núcleos, as energias eletrônicas em diferentes configurações nucleares na Eq. (1.14), constituem um potencial sob o qual os núcleos se movem, ou seja, $\varepsilon(\{\mathbf{R}_i\})$ é a energia potencial representado por:

$$\left[-\sum_{B=1}^M \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 \chi(\mathbf{R}) + \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \varepsilon(\mathbf{R}) \right] \chi(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}), \quad (1.16)$$

em que cada configuração nuclear fornece diferentes valores para o termo

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{B=1}^{M-1} \sum_{A>B}^M \frac{Z_B Z_A}{R_{BA}} + \varepsilon(\mathbf{R}), \quad (1.17)$$

(denominado de Potencial Efetivo o qual os núcleos estão sujeitos) resultando em uma curva de energia potencial para o movimento do núcleo.²⁷ Denomina-se como Equação de Schrödinger Nuclear a expressão formalizada na Eq.(1.16), 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. (1.15) associado ao potencial de repulsão internuclear constante (se a ABO for considerada).

Substituindo a Eq. (1.17) na Eq(1.16), temos:

$$\hat{H}_n = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\mathbf{R}) + V(\mathbf{R}), \quad (1.18)$$

o qual é denominado de operador Hamiltoniano nuclear e o termo $V(\mathbf{R})$ é obtido a partir da solução da equação de Schrödinger eletrônica. Resumidamente, a ABO possibilita o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, resultando em uma equação de Schrödinger eletrônica e outra nuclear.

1.3 Construção da 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 Superfície de Energia Potencial (SEP) ou Curva de Energia Potencial (CEP) – para sistemas diatômicos,²⁸ como ilustrado na **Figura 1.2**.

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.²⁸ CEPs detalhadas e precisas são características fundamentais, por exemplo, para o entendimento, elaboração e simulação de experimentos fotodissociativos. Funções de onda rovibracionais, peças importantes na decisão de qual laser se deve empregar em experimentos de fotodissociação, podem ser obtidas a partir de CEPs acuradas.²⁹

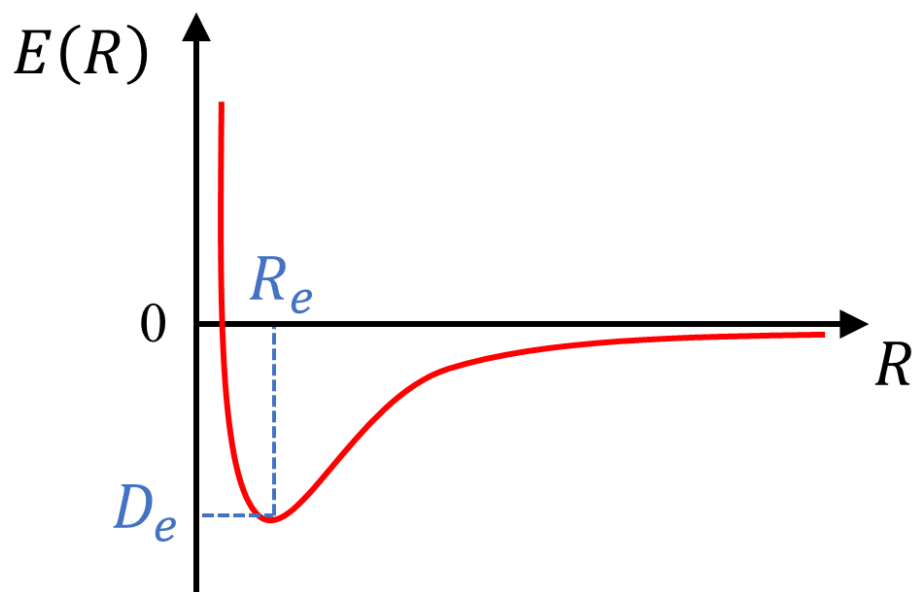


Figura 1. 2. Modelo pictórico de uma curva de energia potencial tradicional para sistemas diatômicos neutros. R_e é a distância internuclear associada à configuração de equilíbrio e D_e é a energia de dissociação do sistema.

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),³⁰ Rydberg,³¹ função de Rui Hua Xie e Jiangbin Gong,³² 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:

$$V_{Ryd}(R) = -D_e \left[1 + \sum_{i=1}^6 c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_1 (R - R_e)}, \quad (1.19)$$

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.³¹ 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.

1.4 Equação de Schrödinger nuclear

Conforme descrito na seção 1.3, uma curva de energia potencial pode ser construída a partir da resolução da equação de Schrödinger eletrônica em diferentes configurações nucleares. Esse conjunto de soluções pode ser ajustado por um potencial analítico como, por exemplo, Rydberg ou Morse e, posteriormente, utilizado para solucionar a equação de Schrödinger nuclear. Embora o sistema Gn-CH₃OH seja obviamente um sistema molecular poliatômico, neste trabalho será empregada uma abordagem minimalista considerando a interação entre as espécies químicas como um problema estritamente radial. Esta simplificação viabilizará a resolução da equação de Schrödinger nuclear como um sistema constituído por dois grandes átomos, isto é, um pseudoproblema de dois corpos.

A caracterização da dinâmica vibracional e rotacional para um sistema de dois corpos em estado eletrônico ligado pode ser tratada em uma dimensão, tal como representado, pictoricamente, na **Figura 1.3**. Nesta notação, os gases nobres são representados como um dos corpos massivos enquanto toda a molécula de metanol é tratada como um segundo corpo massivo “monoatômico”.

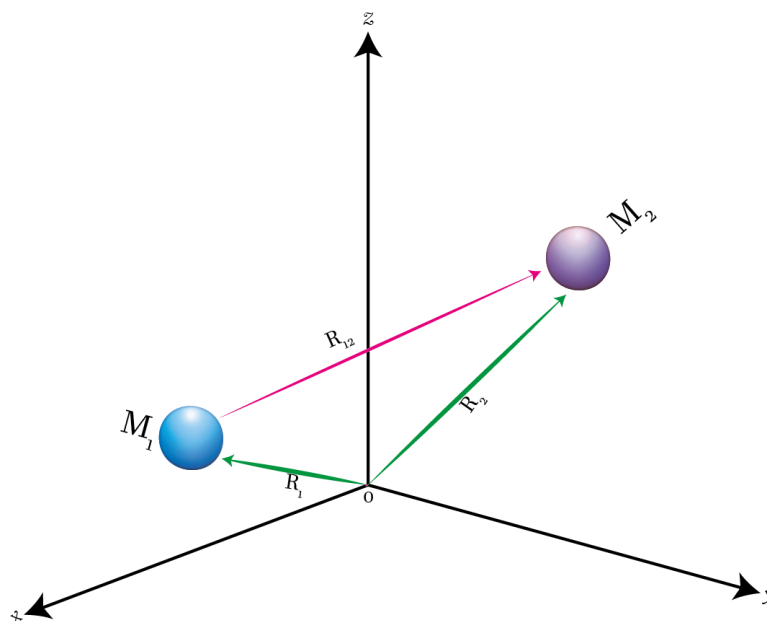


Figura 1. 3. Representação, no plano x, y e z, de dois núcleos com massa M_1 e M_2 .

Na perspectiva ilustrada pela **Figura 1. 3** M_1 e M_2 representam, respectivamente, a massa dos núcleos 1 e 2, R_1 e R_2 as posições deles em relação à origem e R_{12} a distância relativa entre os núcleos. Desta forma, a energia cinética dos dois núcleos, para esse sistema de coordenada molecular, é caracterizada pela seguinte equação:

$$K_{total} = \frac{1}{2}M_1\dot{R}_1\dot{R}_1 + \frac{1}{2}M_2\dot{R}_2\dot{R}_2. \quad (1.20)$$

A distância relativa entre os núcleos é fornecida pela expressão $R_{12} = R_2 - R_1$ e a posição do centro de massa (representado por R_{CM}) do sistema diatômico é denotada por:

$$R_{CM} = \frac{M_1R_1 + M_2R_2}{(M_1 + M_2)}. \quad (1.21)$$

A posição do núcleo 1 em termos das coordenadas do centro de massa e coordenadas internas é dada por

$$R_1 = R_{CM} - \frac{M_2}{(M_1 + M_2)}R_{12}, \quad (1.22)$$

e de maneira análoga, para o núcleo 2 temos:

$$R_2 = R_{CM} + \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} R_{12}. \quad (1.23)$$

Tomando as derivadas das equações Eq. (1.22) e Eq. (1.23) em relação ao tempo obtemos as velocidades de cada núcleo e, após substituição na Eq.(1.20), obtemos a energia cinética em termos do novo sistema de coordenadas:

$$K_{total} = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12} \mathbf{P}_{12}, \quad (1.24)$$

em que $\mathbf{P}_{CM} = M\dot{\mathbf{R}}_{CM}$, $\mathbf{P}_{12} = \mu\dot{\mathbf{R}}_{12}$ e a massa total do sistema é $M = M_1 + M_2$. O termo μ que aparece na Eq. (1.24) simboliza a massa reduzida ($\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$) do sistema de coordenadas molecular proposto. O Hamiltoniano clássico para esse sistema de coordenadas é o resultado da adição das energias cinéticas dos dois núcleos ao potencial de interação entre as partículas. E, para o sistema unidimensional proposto, o potencial depende apenas da distância entre os núcleos.³³ Portanto, o Hamiltoniano pode ser representado como:

$$H = \frac{1}{2M_1} P_1 P_1 + \frac{1}{2M_2} P_2 P_2 + V(R_1, R_2) \quad (1.25)$$

ou ainda,

$$H = K_{total} + V(R_1, R_2),$$

em que K_{total} é soma das energias cinéticas de ambos os núcleos e $V(R_1, R_2)$ o potencial de interação. Substituindo a expressão da energia cinética, Eq.(1.24), dentro da Eq.(1.25), obtemos uma nova maneira de descrever o Hamiltoniano clássico:

$$H = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_{CM} \mathbf{P}_{CM} + \frac{1}{2\mu} \mathbf{P}_{12} \mathbf{P}_{12} + V(R_{12}). \quad (1.26)$$

Modificando as variáveis dinâmicas representadas sob a ótica da mecânica clássica na Eq. (1.28) por seus respectivos termos da mecânica quântica não-relativística³³ é possível obter o seguinte Hamiltoniano, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2 - \frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(R_{12}), \quad (1.27)$$

ou de maneira condensada $\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}$. Logo, o movimento de translação do sistema molecular é descrito por:

$$\hat{H}_{CM} = -\frac{1}{2M}\nabla_{CM}^2, \quad (1.28)$$

que é operador Hamiltoniano do centro de massa – o qual fornece informações sobre a dinâmica da molecular como um todo. O operador \hat{H}_{int} descreve os movimentos internos da molécula diatômica (ou seja, rotação e vibração),³³ definida como:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2\mu}\nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}), \quad (1.29)$$

em que igualou-se $\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}$, para simplificar a notação, uma vez que os movimentos internos se reduzem a uma única dimensão. Com o operador Hamiltoniano nuclear transformado para o novo sistema de coordenadas, a equação de Schrödinger nuclear independente do tempo para a molecular diatômica se torna:

$$\hat{H}\chi(R_{CM}, \mathbf{R}) = [\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\chi(R_{CM}, \mathbf{R}) = E\chi(R_{CM}, \mathbf{R}). \quad (1.30)$$

Em decorrência de o Hamiltoniano nuclear ser separável, a função de onda nuclear pode ser desacoplada da seguinte maneira:²⁷

$$\chi(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}) = F(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}_{CM}). \quad (1.31)$$

Substituindo a Eq. (1.31) na Eq.(1.30) e reorganizando cada termo, temos:

$$F(\mathbf{R})\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) + \varphi(\mathbf{R}_{CM})\hat{H}_{int}F(\mathbf{R}) = EF(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}_{CM}) \quad (1.32)$$

Dividindo a Eq. (1.32) por $F(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{R}_{CM})$ tem-se que:

$$\frac{1}{\varphi(\mathbf{R}_{CM})}\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) + \frac{1}{F(\mathbf{R})}\hat{H}_{int}F(\mathbf{R}) = E. \quad (1.33)$$

A relação de igualdade apresentada na Eq. (1.33) só é satisfeita se cada termo do lado esquerdo da equação for igual a uma constante. Além disso, a soma das constantes deve resultar na energia total da molécula diatômica,²⁷ ou seja, $E = E_{tran} + E_{int}$.

Tendo em vista a forma como energia total está particionada, a Eq. (1.33) pode ser desacoplada em duas outras:

$$\hat{H}_{int}F(\mathbf{R}) = E_{int}F(\mathbf{R}), \quad (1.34)$$

e

$$\hat{H}_{CM}\varphi(\mathbf{R}_{CM}) = E_{tran}\varphi(\mathbf{R}_{CM}), \quad (1.35)$$

em que E_{tran} refere-se à energia do movimento de translação da molécula e E_{int} a energia oriunda dos movimentos nucleares relativos (vibração e rotação). Para uma partícula sujeita a um potencial nulo e confinada em uma caixa de aresta L ,²⁷ a Eq.(1.37) se resume ao modelo da partícula na caixa, cujas soluções são conhecidas e descritas como:

$$\varphi(\mathbf{R}_{CM}) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.36a)$$

$$E_{tran} = \frac{n^2\pi^2}{8ML^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.36b)$$

Caso a molécula diatômica não esteja sujeita a forças externas atuando sobre ela, a energia de translação será constante.³³ Esse fato permite que adotemos um valor nulo para a energia de translação ($E_{tran} = 0$), de maneira a simplificar os cálculos. Admitindo que energia de translação seja zero, a energia total da molécula diatômica dependerá apenas dos movimentos rovibracionais.

Como um dos interesses deste trabalho reside em obter as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais (ou seja, descrever os movimentos internos do sistema molecular proposto), a resolução da Eq. (1.34) torna-se necessária tendo em vista que é esta equação que possibilita descrever os movimentos rotacionais e vibracionais da molécula em estudo.

1.4.1 Problema de força central

Considerando que a molécula diatômica não está sob ação de forças externas, a estrutura, como um todo, não sofre deslocamento no espaço e, conseqüentemente, apresenta energia de translação igual à zero, podemos fixar o centro de massa R_{CM} na origem de um novo sistema de coordenadas $O'XYZ$ (**Figura 1.4**).

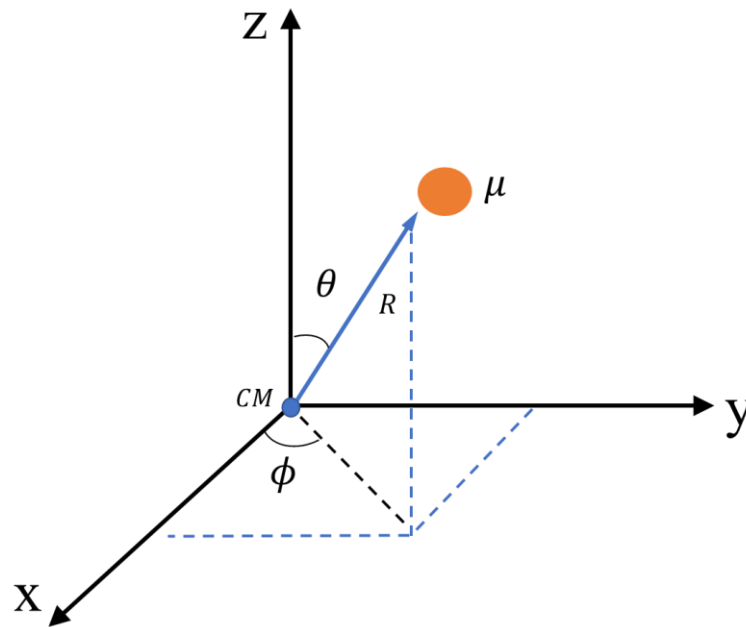


Figura 1.4. Sistema de coordenadas com o centro de massa (CM) fixo de uma molécula diatômica restringida de movimento de translação. Os movimentos internos do sistema diatômico (rotação e vibração) são associados a partícula fictícia de massa reduzida μ .

Na **Figura 1.4** O' representa a origem do sistema na qual o centro de massa está fixado, μ é massa reduzida resultante da combinação dos dois núcleos, θ e ϕ caracterizam os ângulos polares e azimutal do vetor posição R . Como descrito anteriormente, na seção 1.4, o movimento interno da molécula diatômica é determinado pela Eq. (1.34). Explicitando os termos do Hamiltoniano \hat{H}_{int} contido nesta equação:

$$-\frac{1}{2\mu}(\nabla_{12})^2 F(R, \theta, \phi) + V(R)F(R, \theta, \phi) = E_{int}F(R, \theta, \phi). \quad (1.37)$$

A magnitude do potencial de interação entre os núcleos depende unicamente da distância R caracterizando-o um problema de força central.³⁴ Em outras palavras, dizemos que o potencial $V(R)$ tem simetria esférica, o que possibilita tratar todo o problema sob a perspectiva de coordenadas esféricas.^{25,27} Portanto, reescrevendo a Eq.(1.37) utilizando coordenadas esféricas, temos:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2} - 2\mu V(R) \right] F(R, \theta, \phi) = E_{int}F(R, \theta, \phi). \quad (1.38)$$

Note que a notação vetorial é abandonada, uma vez que o problema é unidimensional e de simetria esférica, ou seja, a coordenada internuclear é invariante às mudanças nos ângulos polares e de azimute. Na Eq. (1.38) \hat{L}^2 corresponde ao operador momento angular ao quadrado,

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}. \quad (1.39)$$

Claramente as variáveis angulares e radiais no Hamiltoniano descrito na Eq. (1.38) estão desacopladas, permitindo separar a função de onda $F(R)$ em função de onda angular (θ e ϕ) e a outra radial (R):

$$F(R, \theta, \phi) = \psi(R)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (1.40)$$

em que as funções $Y_l^m(\theta, \phi)$ referem-se aos harmônicos esféricos – ou seja, auto funções do operador \hat{L}^2 .³³ Substituindo a Eq.(1.40) em Eq.(1.38) e distribuindo os termos do Hamiltoniano, temos:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R} \frac{d\psi(R)}{dR} - \psi(R) \frac{\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi)}{R^2} + \right. \\
& \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R) \psi(R) \right] = E_{int} \psi(R) Y_l^m(\theta, \phi).
\end{aligned} \tag{1.41}$$

Conhecendo-se que $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_l^m(\theta, \phi)$, na qual $\hbar^2 J(J+1)$ são os autovalores do operador momento angular,²⁴ e substituindo-se essa relação na Eq.(1.43), a seguinte expressão pode ser encontrada:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\mu} \left[Y_l^m(\theta, \phi) \frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2Y_l^m(\theta, \phi)}{R} \frac{d\psi(R)}{dR} - \psi(R) \frac{\hbar^2 J(J+1) Y_l^m(\theta, \phi)}{(R)^2} + \right. \\
& \left. - 2\mu Y_l^m(\theta, \phi) V(R) \psi(R) \right] = E_{int} \psi(R) Y_l^m(\theta, \phi).
\end{aligned} \tag{1.42}$$

Dividindo-se a Eq. (1.42) por $Y_l^m(\theta, \phi)$, obtemos como resultado:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[\frac{d^2\psi(R)}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{d\psi(R)}{dR} - \frac{\hbar^2 J(J+1)\psi(R)}{R^2} - 2\mu V(R)\psi(R) \right] = E_{int} \psi(R). \tag{1.43}$$

Deste modo equação de Schrödinger nuclear, descrita na Eq. (1.35), apresenta dependência apenas em relação à distância intermolecular R . Considerando que

$$S(R) = R\psi(R), \tag{1.44}$$

e substituindo esta relação de igualdade na Eq. (1.43) e, após algumas simplificações, teremos:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 S(R)}{dR^2} + \left[\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R) \right] S(R) = E_{int} S(R). \tag{1.45}$$

A combinação dos termos entre os colchetes da Eq. (1.45) é denominada de potencial efetivo $V_{ef}(R)$:

$$V_{ef}(R) = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} + V(R). \quad (1.46)$$

O potencial efetivo é constituído por um potencial devido ao estado rotacional e pela curva de energia potencial unidimensional (função analítica que descreva a CEP em todos os pontos). Além disso, cada molécula diatômica tem a mesma expressão para o potencial efetivo, o qual é caracterizado pela massa reduzida μ e o número quântico rotacional J .^{24,33} Escrevendo a Eq.(1.45) de forma mais reduzida obtém-se a equação de Schrödinger Nuclear radial:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 S(R)}{dR^2} + V_{ef}(R)S(R) = E_{int}S(R). \quad (1.47)$$

Neste trabalho a resolução da equação de Schrödinger nuclear radial, Eq. (1.47) foi feita o programa de código aberto LEVEL16.²² O programa LEVEL16 tem como ponto central a determinação de autovalores discretos (E_{int}) associado à equação de Schrödinger radial integrando-se numericamente utilizando o algoritmo de Numerov.²² Na próxima seção será abordado o método de resolução da equação de Schrödinger eletrônica a qual fornece o potencial de interação intermolecular necessária para construir a Eq. (1.47).

1.5 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).³⁵ 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.³⁶ A natureza relativamente fraca das interações intermoleculares permite que o tratamento quântico 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 1930,³⁷ e foi posteriormente desenvolvida nas bases atuais por Szalewicz e colaboradores.^{16,38} 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.³⁹ Quando os monômeros assumem a configuração de dímero o Hamiltoniano é particionado da seguinte maneira:

$$H = F_A + F_B + V + W_A + W_B, \quad (1.48)$$

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.¹⁸ Os autovalores do Hamiltoniano na Eq. (1.48) podem ser expandidos como uma série perturbativa,

$$E_{int} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (E_{pol}^{(nkl)} + E_{exch}^{(nkl)}), \quad (1.49)$$

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. (1.49) 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:¹⁸

$$\begin{aligned}
E_{\text{electrostatic}} &= E_{\text{elst}}^{(10)} + E_{\text{elst,resp}}^{(12)} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} \\
E_{\text{exchange}} &= E_{\text{exch}}^{(10)} + E_{\text{exch}}^{(11)} + E_{\text{exch}}^{(12)} \\
E_{\text{induction}} &= E_{\text{ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{exch-ind,resp}}^{(20)} + E_{\text{ind}}^{(30)} + E_{\text{exch-ind}}^{(30)} + E_{\text{ind}}^{(22)} + E_{\text{exch-ind}}^{(22)} \\
&\quad + \delta E_{\text{HF}}^{(3)} \\
E_{\text{dispersion}} &= E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{disp}}^{(21)} + E_{\text{disp}}^{(22)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(30)}
\end{aligned} \tag{1.50}$$

Os índices “*resp*” nas componentes energéticas da Eq. (1.50) indicam contribuições devido à resposta do relaxamento dos orbitais provocadas pelas 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. (1.49) foram definidas:

$$\begin{aligned}
E_{\text{SAPT0}} &= E_{\text{HF}} + E_{\text{disp}}^{(20)} + E_{\text{exch-disp}}^{(20)}, \\
E_{\text{SAPT2}} &= E_{\text{SAPT0}} + E_{\text{elst,resp}}^{(12)} + E_{\text{exch}}^{(11)} + E_{\text{exch}}^{(12)} + E_{\text{ind}}^{(22)} + E_{\text{exch-ind}}^{(22)}, \\
E_{\text{SAPT2+}} &= E_{\text{SAPT2}} + E_{\text{exch}}^{(21)} + E_{\text{disp}}^{(12)} + E_{\text{disp}}^{(22)}, \\
E_{\text{SAPT2+(3)}} &= E_{\text{SAPT2+}} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} + E_{\text{disp}}^{(30)}, \\
E_{\text{SAPT2+3}} &= E_{\text{SAPT2+}} + E_{\text{elst,resp}}^{(13)} + E_{\text{disp}}^{(30)} + E_{\text{exch-disp}}^{(30)} + E_{\text{ind-disp}}^{(30)} + E_{\text{exch-ind-disp}}^{(30)}.
\end{aligned} \tag{1.51}$$

Isto significa que para cada método SAPT adotado ele possui suas devidas ordens de truncamento no somatório das energias intermoleculares. O SAPT0 por exemplo, é definido como a energia Hartree-Fock mais a energia de dispersão de ordem dois, junto com a energia de dispersão uma vez calculada a energia de troca. Desta forma cada método SAPT terá por definição o tipo de energia calculado e a sua devida ordem. Neste trabalho realizamos o estudo das forças

intermoleculares entre os gases nobres e CH₃OH utilizando a perturbação da ordem SAPT0 e SAPT2, para todas as distâncias intermoleculares consideradas (ver seção de Metodologia).

1.6 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:

$$E_{interna} = E_{eletrônica} + E_{rotacional} + E_{vibracional}. \quad (1.52)$$

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.^{40,41} Considerando que o Hamiltoniano do sistema diatômico seja composto pela contribuição do movimento rotacional e vibracional, temos:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (1.53)$$

Como o Hamiltoniano é separável, os autovalores do sistema é a soma dos autovalores oriundos de cada Hamiltoniano que descreve os movimentos separadamente:

$$E_{rov}(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J + 1); \quad B_e = \frac{\hbar^2}{2Ihc}; \quad I = \mu R_e^2. ; \quad (1.54)$$

$$v, J = 0, 1, 2, \dots$$

em que ω_e é denominado de frequência vibracional fundamental, o I o momento de inércia, com o μ a massa reduzida, B_e é a constante rotacional de equilíbrio.^{41,42} 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 .⁴¹ 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:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (1.55)$$

Os termos α_e e γ_e na Eq.(1.55) são as constantes de acoplamento rovibracionais e B_v é constante rotacional com correção centrífuga.⁴¹ 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:

$$\begin{aligned} E_{rov}(v, J) = \varepsilon_{v, J} = & \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots + \\ & + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \right] J(J + 1) + \dots \end{aligned} \quad (1.56)$$

As constantes espectroscópicas são computadas através da combinação entre a Eq. (1.56) e os autovalores da equação de Schrödinger nuclear radial, Eq. (1.45). Conforme discorrido anteriormente, a resolução desta equação exige o uso aproximações e técnicas numéricas. Portanto, combinando as soluções da Eq. 1.45, resolvida neste trabalho pelo programa LEVEL16, com a Eq. (1.56), chega-se a um sistema de equações lineares fechadas para as constantes espectroscópicas:

$$\begin{aligned} \alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4(\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e \gamma_e], \\ \gamma_e &= \frac{1}{4} [-2(\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{0,1}) + (\varepsilon_{2,1} - \varepsilon_{0,1}) + 2\omega_e \chi_e - 9\omega_e \gamma_e], \\ \omega_e &= \frac{1}{24} [141(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 93(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + 23(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})], \end{aligned} \quad (1.57)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{1}{4} [13(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 11(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + 3(\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})],$$

$$\omega_e \gamma_e = \frac{1}{6} [3(\varepsilon_{1,0} - \varepsilon_{0,0}) - 3(\varepsilon_{2,0} - \varepsilon_{0,0}) + (\varepsilon_{3,0} - \varepsilon_{0,0})].$$

A obtenção do espectro rovibracional será fundamental, como será mostrado mais adiante, para desenvolver a termodinâmica de complexação dos adutos Gn-CH₃OH (Gn = He, Ne, Ar e Kr) a partir das ferramentas conceituais da mecânica estatística. Outro aspecto importante, é verificar a estabilidade dos diferentes níveis $E_{rov}(v, J)$ para um determinado par de números quânticos v, J , isto é, determinar qual o tempo de vida destes estados quânticos ligados nos complexos de van der Waals estudados. O tempo de vida de estados quânticos pode ser estimado através da teoria de Einstein para quantificar a probabilidade de transições radiativas entre diferentes estados quantizados,⁴³ e portanto, será apresentado uma pequena revisão sobre esta teoria na próxima seção.

1.7 Coeficientes de Einstein e Tempo de vida vibracional

Em 1917, Albert Einstein introduziu três coeficientes de probabilidade que descrevem as taxas de possíveis transições entre dois estados quânticos superior ψ_i e inferior ψ_j de uma molécula.⁴⁴ O coeficiente de Einstein para emissão espontânea, A_{ij} , determina a probabilidade de que uma molécula em um estado inicial ψ_i , decaia espontaneamente para um estado final ψ_j emitindo uma radiação cuja frequência satisfaça a condição de frequência de Bohr $E_i - E_j = h\nu$.⁴³ A intensidade de cada transição é proporcional ao número de moléculas no estado quântico de partida e, portanto, a taxa de variação da densidade populacional de moléculas excitadas N_i pode ser escrita como (desprezando outros processos de decaimento como transições não-radiativas induzidas por colisões e também a presença de campos externos),

$$\frac{dN_i}{dt} = -A_{ij} \cdot N_i. \quad (1.58)$$

O tempo de vida τ_i de um estado excitado ψ_i está intimamente relacionado ao coeficiente de Einstein de emissão espontânea, A_{ij} . Integrando a taxa de decaimento do estado excitado na Eq. (1.58), obtemos a população deste estado:

$$N_i(t) = N_i(0)e^{-A_i t}. \quad (1.59)$$

A Eq. (1.59) indica que a população de um estado excitado sofrendo transições espontâneas obedecem a uma lei de decaimento exponencial como mostrado na **Figura 1.5**. O tempo de vida médio para emissões espontâneas, τ_i , de um estado ψ_i é definido como sendo o tempo gasto para que a densidade populacional N_i tenha diminuído até uma fração $1/e$ do seu valor inicial $N_i(0)$.⁴⁵

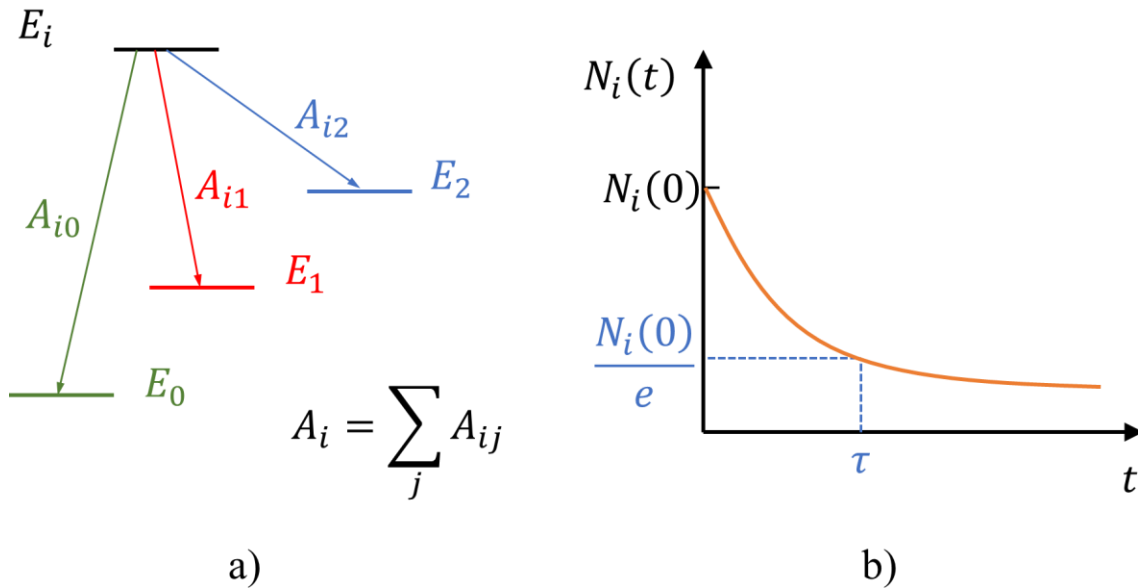


Figura 1. 5. Decaimento radiativo do estado quântico ψ_i : a) A taxa total da emissão espontânea do estado ψ_i é a soma das taxas individuais de todas as transições possíveis para os níveis inferiores. b) Curva de decaimento da população do estado excitado ψ_i . Após um certo período de tempo de vida τ , a densidade populacional inicial $N_i(0)$ diminui por um fator de e (número de Euler). Adaptado da Ref. ⁴⁵

A probabilidade de transição de E_i para todos os níveis E_j abaixo dele é o somatório das constantes de decaimento individuais $A_i = \sum_j A_{ij}$ e conseqüentemente, o tempo de vida do estado excitado ψ_i é dado pela relação,⁴⁵

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j A_{ij}}. \quad (1.59)$$

Neste trabalho os coeficientes de Einstein para emissão espontânea de um nível rovibracional inicial (v', J') para um estado rovibracional final (v'', J'') foram determinados pelo programa de acesso livre LEVEL16.²²

1.8 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,

$$p_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}, \quad (1.60)$$

em que $k_B = 1,3806503 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ é a constante de Boltzmann. O denominador da Eq. (1.60) 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:⁴²

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V)/k_B T}. \quad (1.61)$$

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

$$\langle E \rangle = U = \sum_j \frac{e^{-E_j(N, V)/k_B T}}{Q(N, V, T)} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad (1.62)$$

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

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

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k_B \ln Q. \quad (1.63)$$

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:⁴²

$$Q(N, T, V) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}, \quad (1.64)$$

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.

$$q(V, T) = q_{trans}(V, T)q_{vib}(T)q_{rot}(T)q_{ele}(T). \quad (1.65)$$

Neste trabalho, para calcular as funções termodinâmicas, modelamos a função de partição para as espécies Gn e CH₃OH separadas como sendo $Q_{Gn} = Q_{metanol} = q_{trans}q_{ele}$, pois ambos os sistemas isolados foram tratados como espécies monoatômicas. A pressão padrão utilizada foi de 1 bar e as espécies foram tratadas como gases ideais na parte translacional q_{trans} . Para o complexo de van der Waals Gn-CH₃OH 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-CH₃OH utilizando a expansão para os autovalores rovibracionais da Eq. (1.56).

A forma do funcional de cada contribuição foi retirada da ref.⁴³ considerando este modelo minimalista para a interação Gn-CH₃OH. Além disso, a função de partição incluindo as energias

rotacionais, vibracionais – englobando também os efeitos anarmônicos e de rotor não rígido – é definida por

$$q_{rov}(T) = \sum_{v=0}^{v_{m\acute{a}x}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\varepsilon_{v,J}/k_B T}, \quad (1.66)$$

com $\varepsilon_{v,J}$ são as energias rovibracionais apresentadas na Eq. (1.56). Para definir $v_{m\acute{a}x}$ fazemos $J = 0$ na Eq. (1.66) de modo que

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v,0} = & \left(\omega_e - \omega_e \chi_e + \frac{3}{4} \omega_e \gamma_e \right) v - \omega_e \chi_e v^2 + \omega_e \gamma_e v^3 \\ & + \left(\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e \chi_e + \frac{1}{8} \omega_e \gamma_e \right), \end{aligned} \quad (1.67)$$

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 $v_{m\acute{a}x}$. Na seção Resultados e Discussão, são apresentados os valores de $v_{m\acute{a}x}$ encontrado seguindo este critério, determinados pelo programa LEVEL16.

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,⁴⁶ assumindo que $J(v)_{m\acute{a}x} = \infty$, é possível transformar $q_{rov}(T)$ em

$$\begin{aligned} q_{rov}(T) = & e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e \chi_e + \frac{1}{8}\omega_e \gamma_e\right)/k_B T} \times \\ & \sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e \chi_e + \frac{3}{4}\omega_e \gamma_e\right)v - \omega_e \chi_e v^2 + \omega_e \gamma_e v^3\right]/k_B T} \times \end{aligned} \quad (1.68)$$

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

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

$$\begin{aligned} \sum_{J=0}^{\infty} f(J) &= \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2]/k_B T} \\ &= \int_0^{\infty} f(J) dJ + \frac{1}{2} \{f(\infty) + f(0)\} + \\ &\quad - \frac{1}{12} \left[\frac{df}{dJ} \Big|_{J=0} - \frac{df}{dJ} \Big|_{J=\infty} \right] + \frac{1}{720} \left[\frac{d^3 f}{dJ^3} \Big|_{J=0} - \frac{d^3 f}{dJ^3} \Big|_{J=\infty} \right] + \dots \end{aligned} \quad (1.69)$$

Desta forma obtém-se uma função de partição aproximada para o modelo de um rotor vibrante:²⁰

$$\begin{aligned} q_{rov}(T) &= e^{-\left(\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e \chi_e + \frac{1}{8}\omega_e \gamma_e\right)/k_B T} \times \\ &\quad \sum_{v=0}^{v_{max}} e^{-\left[\left(\omega_e - \omega_e \chi_e + \frac{3}{4}\omega_e \gamma_e\right)v + \left(-\omega_e \chi_e + \frac{3}{2}\omega_e \gamma_e\right)v^2 + \omega_e \gamma_e v^3\right]/k_B T} \times \\ &\quad \left\{ \frac{1}{3} + \frac{k_B T}{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)} + \frac{1}{15} \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)}{k_B T} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{720} \left[12 \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^2}{(k_B T)^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right)^3}{(k_B T)^3} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.70)$$

A aplicação da Eq. (1.70) será válida somente para valores de v que satisfaçam a seguinte desigualdade

$$\left(B_e - \frac{\alpha_e}{2} + \frac{\gamma_e}{4} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2\right) > 0, \quad (1.71)$$

caso contrário, a integral da fórmula de Euler–Maclaurin seria infinita, pois o expoente do neperiano da equação $\sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-[B_e - \frac{\alpha_e}{2} - \alpha_e v + \gamma_e v + \gamma_e v^2]/k_B T}$. É negativo, isto significa que se o resultado de todos os termos forem negativo teremos um expoente positivo, que levaria a termos infinitos. Essa condição se reforça também pelo fato de que a temperatura é dada em Kelvin. Precisamos, portanto, ajustar os limites do somatório para adequar a validade da Eq. (1.70).

Objetivos

Gerais

Os objetivos deste trabalho são a caracterização teórica da natureza das forças intermoleculares entre gases nobres e metanol em diferentes sítios de interação, e o estudo a estabilidade quântico-mecânica dos níveis rovibracionais dos adutos Gn-CH₃OH (Gn=He, Ne, Ar e Kr) e análise da termodinâmica de complexação incluindo efeitos rovibracionais.

Para tanto, 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 metanol é tratada como um segundo “grande átomo” do sistema.

Específicos

- Utilizar o método da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada (SAPT, ver Fundamentação Teórica, seção 1.6) 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;
- Resolver a Equação de Schrödinger Nuclear para cada par Gn-CH₃OH utilizando as curvas de energia potencial SAPT para construir o operador energia potencial desta equação e obter os autovalores rovibracionais e, conseqüentemente, as constantes espectroscópicas;

- Obter os coeficientes de Einstein para cada estado rovibracional ligado e também os tempos de vida médio dos estados rovibracionais excitados.
- Determinar as propriedades termodinâmicas dos complexos Gn-CH₃OH utilizando uma versão de função de partição que incorpore os efeitos de acoplamento rotação-vibração para avaliar a estabilidade termodinâmica dos adutos em diferentes temperaturas.

Metodologia

A construção do potencial efetivo $V_{ef}(R)$ (Eq. (1.46)) foi feito realizando um ajuste dos pontos *ab initio* utilizando a função analítica Rydberg de grau 6 (Eq. (1.19)), ou seja, assumiu-se que o sistema Gn-CH₃OH é controlado por um potencial radial esférico simples (dependente apenas da distância intermolecular). Os ajustes dos pontos foram realizados empregando o método Levenberg-Marquardt.^{47,48}

Admitindo que a molécula de metanol 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 Gn-CH₃OH como:

$$\mu_{complexo} = \frac{m_{metanol}m_{Gn}}{m_{metanol} + m_{Gn}}, \quad (2.1)$$

e as massas atômicas no estado isotópico mais comum foram extraídas do banco de dados do NIST *Chemistry Webbook* (*National Institute of Standards and Technology*). As curvas de energia potencial foram obtidas realizando apenas uma varredura rígida (geometrias fixas) na distância entre a molécula de metanol e o gás nobre em estudo (**Figura 2.1**) de 1 Å até 9 Å com incrementos de 0,1 Å, ou seja, uma malha de 80 pontos no nível de cálculo SAPT0, SAPT2, SAPT2+ e SAPT2+(3) associados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVDZ, visto que estes métodos tem seu melhor desempenho atrelados à natureza da interação, isto é, se são sistemas dominados por dispersão (típico nos gases nobres), interações eletrostáticas e indutivas (típico de

moléculas polares como o metanol)¹⁸. Como mostrado na Figura 2.1, escolhemos 3 sítios de aproximação do gás nobre na molécula de CH₃OH em regiões mais características deste álcool. No **caso 1** o Gn se aproxima ao longo de um grupo volumoso CH₃; **caso 2** ao longo da ligação OH o Gn se aproxima da região positiva do vetor momento de dipolo local da hidroxila; **caso 3** o Gn se aproxima na direção oposta ao vetor momento de dipolo local da hidroxila (ver **Figura 2.2**); qualquer outra orientação será uma combinação ponderada destas interações. Em outras palavras, estas escolhas foram feitas para que seja contabilizada, de maneira aproximada, a dependência angular no potencial de interação. Embora exista uma clara anisotropia rotacional no potencial de interação escolhido, o tratamento puramente radial em algumas orientações é suficiente para se determinar experimentalmente a seção transversal de espalhamento em colisões entre gases nobres e CH₃OH permitindo quantificar propriedades significativas como a profundidade da CEP e a distância de equilíbrio.¹⁰

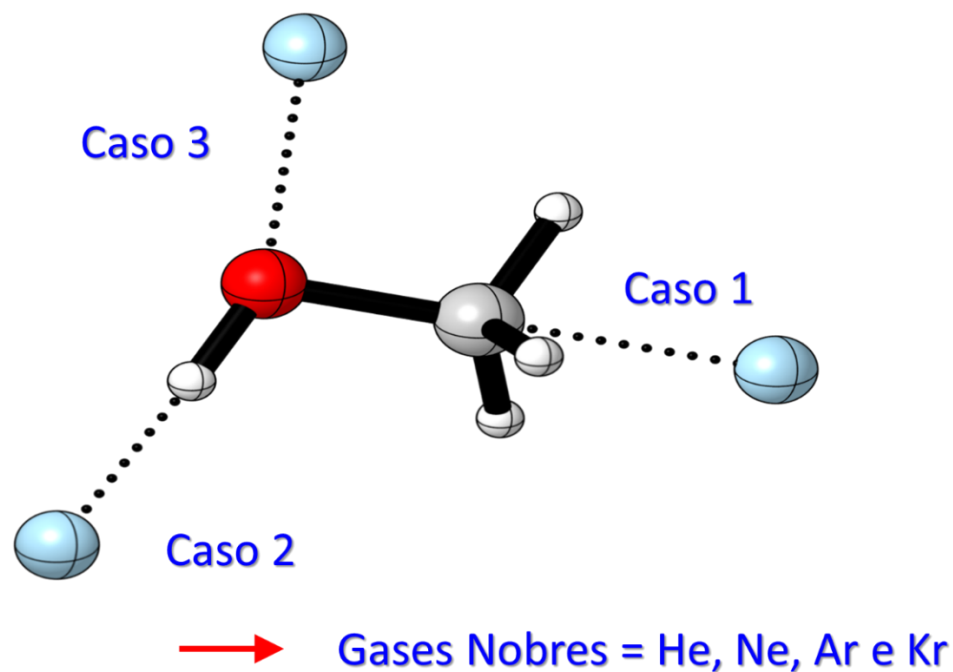


Figura 2. 1. Esquema de aproximações interatômicas estudadas teoricamente através da Teoria da Perturbação da Simetria Adaptada para contabilizar a dependência angular do potencial de interação não-covalente entre metanol e gases nobres (He, Ne, Ar e Kr).

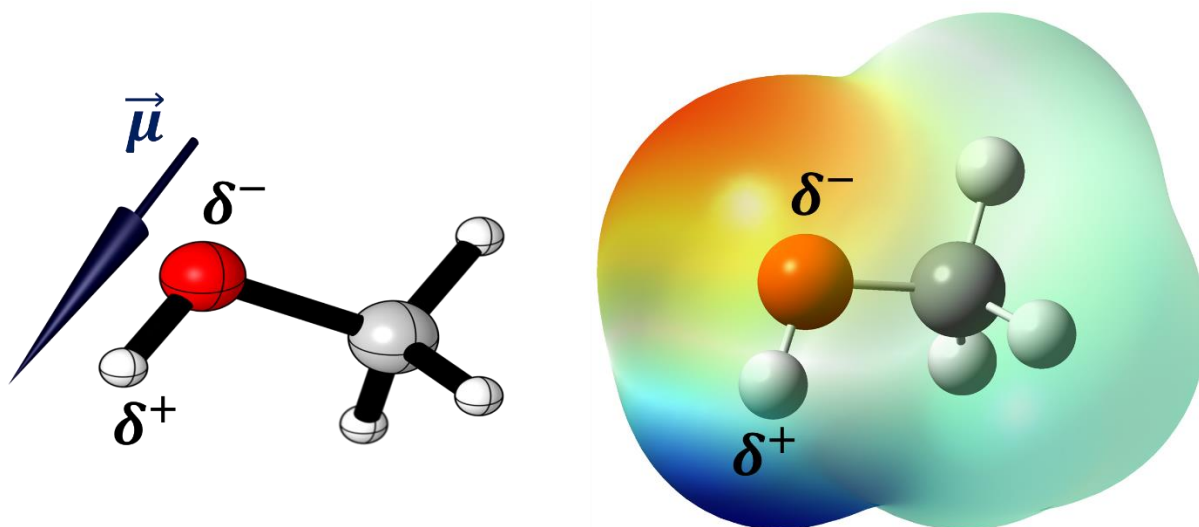


Figura 2. 2. Representação do vetor momento de dipolo elétrico da molécula de metanol determinada no nível B3LYP/6-311+G(d,p) indicando os três principais sítios de interação os quais os gases nobres se aproximam.

A escolha dos três casos selecionados foi inspirado pelo trabalho experimental de Cappelletti *et al.* que construiu o potencial de interação em uma abordagem semi-empírica, onde assumiu-se que a interação nos complexos Gn-CH₃OH podem ser modeladas (utilizando a notação deste trabalho) como $V_{total} = V_{vdw} + V_{ind}$, em que $V_{vdw} = V_{caso1} + V_{caso2} + V_{caso3}$.¹⁰ Os potenciais para todos os casos são tratados como independentes, e os autores assumiram que V_{ind} atua apenas como um termo perturbativo, sendo incorporado no potencial total através da expressão semi-empírica

$$V_{ind}(R) = \frac{1800\alpha_{Gn}}{R^6}, \quad (2.2)$$

com α_{Gn} representando a polarizabilidade do gás nobre e o fator numérico 1800 incorpora o momento de dipolo do metanol.¹⁰ Esta equação é conhecida como *interação de Debye* ou *interação de indução*,⁴⁹ dada por $V_{ind}(R) = -\mu_1\alpha_0/(4\pi\epsilon_0)R^6$, sendo μ_1 o momento de dipolo da espécie polar (neste caso o metanol), $\epsilon_0 = 8,854187 \times 10^{-12} C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}$ é a permissividade do vácuo e $\alpha_0 = (4\pi\epsilon_0)R^3$ é a polarizabilidade da espécie apolar (gases nobres). Portanto, considerando o momento de dipolo do metanol como sendo $\mu_1 = 1,70D = 5,67 \times 10^{-30} C \cdot m$, o fator numérico

é representado em unidades de $\text{\AA}^3 \cdot \text{meV}$. Esta equação semi-empírica utilizada por Cappelletti será comparada aos resultados puramente teóricos deste trabalho.

De posse das funções analíticas otimizadas pela função de Rydberg de grau 6 foi implementada no programa de código aberto LEVEL16,²² escrito pelo Prof. Robert J. LeRoy. A equação de Schrödinger radial (1.47) foi resolvida numericamente através do mesmo programa com um parâmetro de convergência dos autovalores de $1 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1}$, para garantir que sejam gerados valores esperados suficientemente acurados. Todos os autovalores para cada caso foram minuciosamente determinados obedecendo o critério de que $E_{rov}(v, J) = \varepsilon_{v, J} < D_e$, para garantir estritamente a obtenção de estados quantizados verdadeiramente ligados. Como indicado pela Eq. (1.57), apenas os estados rotacionais fundamental e primeiro excitado, $J = 0$ e 1 são suficientes para computar as constantes espectroscópicas e, portanto, foram os únicos valores de J contabilizados pelo programa LEVEL16. Os tempos de vida dos estados vibracionais excitados foram computados através da relação na Eq. (1.59), com os coeficientes de Einstein gerados pelo programa LEVEL16.

As propriedades termodinâmicas da formação dos complexos Gn-CH₃OH foram estimadas utilizando a função de partição rovibracional Eq. (1.70) para cada sítio de interação. Experimentalmente, estes complexos foram investigados na temperatura de 90 K e pressão de 10^{-3} mbar.¹⁰ Para verificar o efeito da temperatura e pressão na estabilidade dos complexos, avaliamos a entropia, entalpia, energia livre de Gibbs e constante de equilíbrio no intervalo de temperatura de $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ e de pressão $10^{-3} \text{ mbar} < P < 1 \text{ bar}$. Os cálculos das propriedades termodinâmicas foram realizados usando códigos próprios escritos em linguagem Python3.

Resultados e Discussão

Caracterização das Forças Intermoleculares

Inicialmente vamos apresentar uma análise sobre o desempenho de diferentes níveis de perturbação SAPT acoplados a dois conjuntos de funções de base: aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Esta análise é motivada pelo trabalho de revisão de Hohenstein e Sherrill sobre a performance do método SAPT na descrição das interações não-covalentes.¹⁸ Utilizando o conjunto teste de moléculas S22 os autores observaram que, dentro deste conjunto, os dímeros dominados por interações eletrostáticas, são melhores descritos utilizando o nível SAPT2/aug-cc-pVTZ dentre todos os níveis de perturbação testados. Para os dímeros dominados por forças dispersivas a diminuição da base para qualidade *double-zeta*, aug-cc-pVDZ, é a que obteve melhor desempenho no nível SAPT2. Quando se utiliza ordens de perturbação ainda maiores, como SAPT2+ e SAPT2+(3), não há limitação para qual tipo de interação é mais dominante desde que se utilize o conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ para o nível SAPT2+ e aug-cc-pVTZ para SAPT2+(3), tendo este último apresentado o melhor desempenho no conjunto S22.¹⁸ Tendo em mente estas características de diferentes ordens SAPT e diferentes funções de base, realizamos cálculos em diferentes níveis de perturbação SAPT e também o efeito do conjunto de funções de base de modo a obter a combinação ótima $\mathcal{O}(\text{perturbação})/\text{base}$ (ordem de perturbação) para descrição dos resultados experimentais de Cappelletti e colaboradores.¹⁰

Na **Figura 3.1** são apresentadas as curvas de energia potencial para o complexo He-CH₃OH calculadas utilizando as ordens SAPT0, SAPT2, SAPT2+ e SAPT2+(3) acoplados ao conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Para este sistema, em particular, a hierarquia da energia de interação manteve-se na ordem SAPT2+ > SAPT2+(3) > SAPT0 > SAPT2 e que as interações intermoleculares tornam-se mais fortes utilizando a base aug-cc-pVTZ. Estas mesmas observações podem ser estendidas para o complexo Ne-CH₃OH, como pode ser observado na **Fig. A1**. Entretanto, para os complexos Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH o cenário torna-se mais imprevisível com alterações na ordem da energia de interação a depender da orientação relativa entre os Gn's e o metanol (ver **Figs. A2 e A3**).

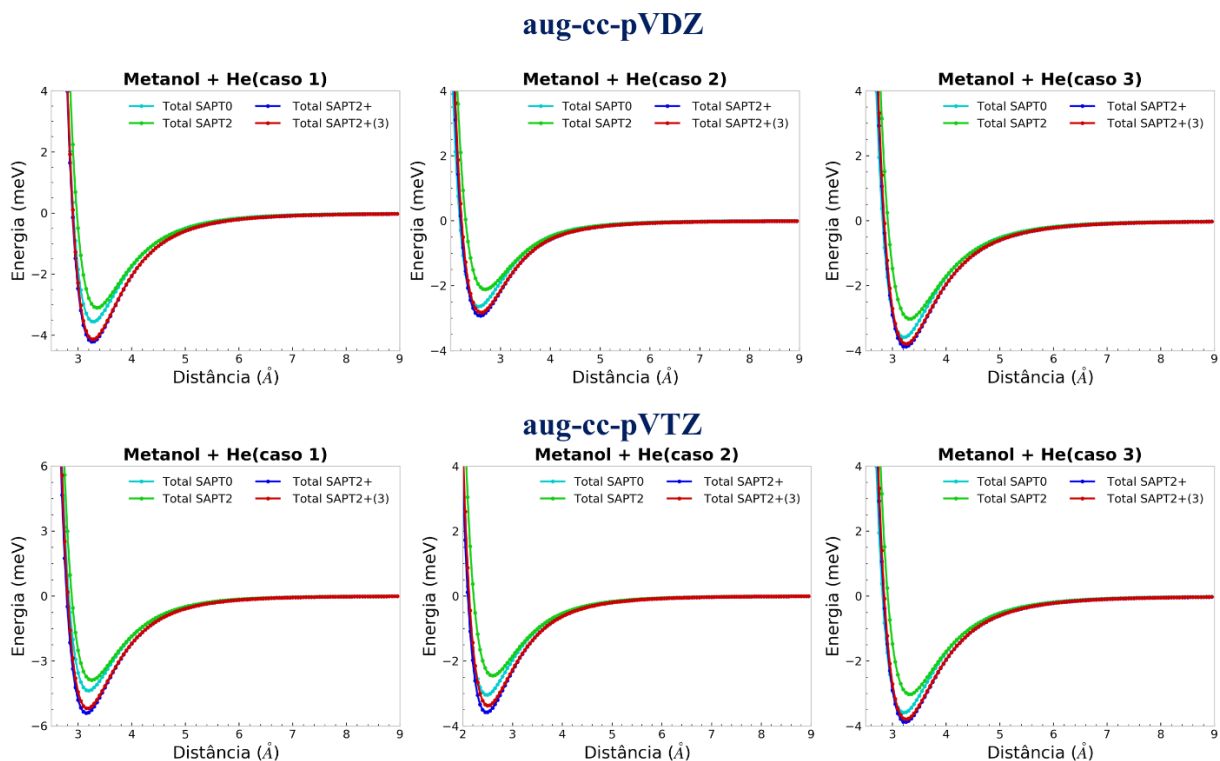


Figura 3.1 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde $1\text{kcal/mol}=43,3641\text{meV}$) para os adutos He-CH₃OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.

Como comentado anteriormente na seção Metodologia, a energia de interação total foi contabilizada de maneira semi-empírica por Cappelletti e colaboradores como $V_{total} = V_{vdw} + V_{ind} = V_{caso1} + V_{caso2} + V_{caso3} + 1800\alpha_{Gn}/R^6$, sendo que o potencial de interação para cada caso foi tratado através de uma função analítica modificada do modelo de Lennard-Jones. Os potenciais do caso 1, 2 e 3 são as interações vindo da aproximação do gás nobre com o metanol na região do carbono, hidrogênio da hidroxila e do oxigênio. O erro relativo entre a energia de interação SAPT e os valores experimentais de Cappelletti e colaboradores é apresentado na **Figura 3.2**, sendo que nos nossos resultados a energia total foi computada através da média entre as três orientações consideradas (**caso 1, 2 e 3**), $V_{total,SAPT} = (V_{caso1} + V_{caso2} + V_{caso3})/3$. Através da **Fig. 3.2** pode-se constatar a alternância de desempenho dos diferentes níveis \mathcal{O} (perturbação)/base que foram empregados nos sistemas aqui estudados. Globalmente, o conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ teve desempenho superior a base aug-cc-pVTZ. Entretanto, para os gases nobres mais leves aug-cc-pVTZ teve desempenho excelente quando associado a ordem de perturbação

SAPT2, chegando a coincidir com o valor experimental para o complexo Ne-CH₃OH. Para os gases nobres mais abaixo da tabela periódica observa-se que os níveis SAPT2 e SAPT2+(3) apresentam desempenho similar quando associados a base aug-cc-pVDZ, sendo que para o complexo Ar-CH₃OH SAPT2/aug-cc-pVDZ teve desempenho ligeiramente superior a SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ, e inverte-se esta ordem para o complexo Kr-CH₃OH. Em resumo, a Fig. 3.2 mostra que o nível “ótimo” para se estudar os complexos He-CH₃OH, Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH são, respectivamente, SAPT2/aug-cc-pVTZ, SAPT2/aug-cc-pVTZ, SAPT2/aug-cc-pVDZ e SAPT2+(3)/SAPT2+(3) e, a partir deste ponto, todos os resultados para cada complexo serão baseados apenas nestas combinações \mathcal{O} (perturbação)/base.

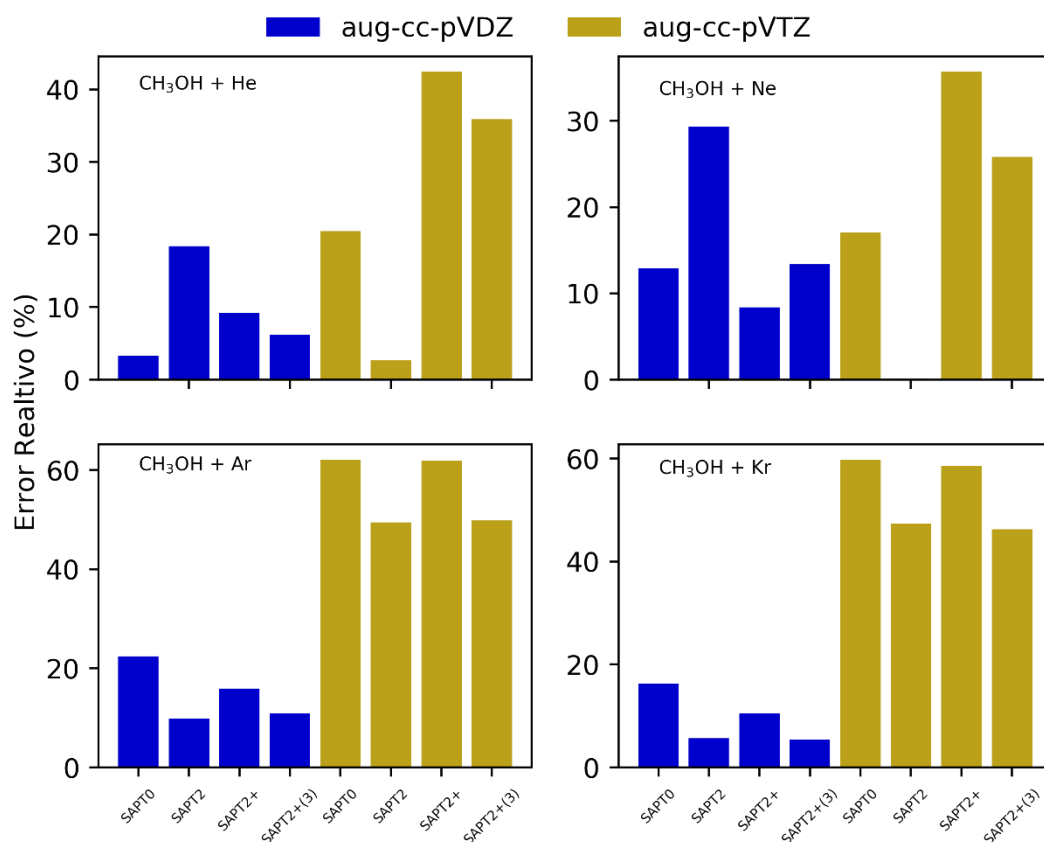


Figura 3. 2 Erro relativo entre a energia de interação determinada teóricamente através do método SAPT e experimentalmente por Cappelletti e colaboradores.¹⁰

Vamos agora direcionar a apresentação e discussão dos resultados para a magnitude das interações intermoleculares dos complexos de van der Waals entre a molécula de metanol e gases nobres. Em um segundo momento, a natureza física destas interações será escrutinada valendo-se

das propriedades da teoria SAPT, onde a energia de interação é desmembrada em componentes com interpretação físico-química de maneira adequada. Na **Figura 3.3** são apresentadas as curvas de energia potencial para todos os pares Gn (He, Ne, Ar e Kr) e CH₃OH para três orientações relativas consideradas no modelo empregado. É importante ressaltar, que as CEPs listadas retratam a energia de interação em função da distância entre os monômeros mantendo a geometria da molécula de metanol a cada ponto da varredura. Em outras palavras, a energia calculada não leva em conta nenhuma reorganização do sistema quando assume a configuração de dímero, isto é, não estamos calculando a energia de ligação (*binding energy*) de acordo com a definição de Morokuma.⁵⁰

As curvas de interação intermolecular mostradas na **Fig. 3.3** revelam que, independentemente do gás nobre, os complexos de van der Waals interagem mais fracamente para o **caso 2**, indicando que a carga parcial positiva do hidrogênio da hidroxila não é capaz de polarizar significativamente os gases nobres estudados. Outro aspecto a ser observado nesta figura, é que os **casos 1 e 3** só começam a mostrar diferenças apreciáveis quando se desce no grupo 18 da tabela periódica, especialmente a partir do argônio. Para os gás nobre He, as curvas **1 e 3** são praticamente indistinguíveis, reflexo da menor blindagem os elétrons de valência do He exerce um sobre o outro. Estes elétrons são pouco perturbados mesmo quando os átomos de He e Ne estão alinhados com o dipolo da ligação OH, como mostrado nas **Figuras 2.1 e 2.2**. O efeito contrário é responsável pelo desdobramento das CEPs dos **casos 1 e 3** para os gases nobres Ar e Kr, ou seja, como estes são os elementos mais abaixo na série de Gn's estudadas, eles são os elementos mais polarizáveis. Isto implica que sua nuvem eletrônica, especialmente a camada ns^2np^6 de valência sofrem uma maior indução por parte do momento de dipolo da hidroxila ou por efeitos de dispersão.

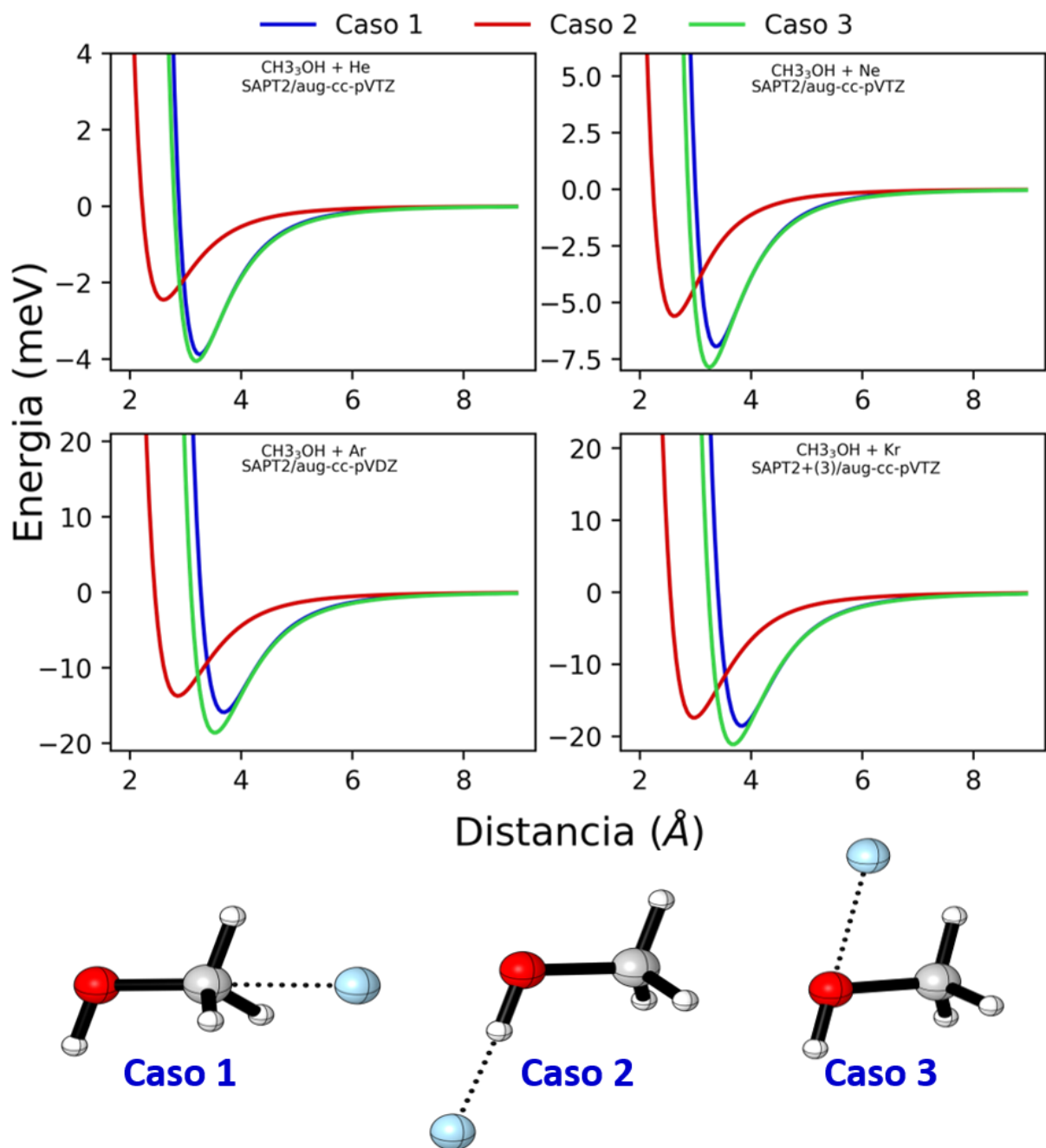


Figura 3. 3. Curvas de energia potencial (energias em meV, onde 1kcal/mol=43,3641meV) para os adutos Gn-CH₃OH (Gn=He, Ne, Ar e Kr) em diferentes orientações calculadas no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ.

Na **Tabela 1**, estão listados os valores médios da profundidade dos poços dos três casos de interação intermolecular e as distâncias de equilíbrio para cada complexo Gn-CH₃OH determinado pelo método SAPT mais adequado para cada caso e os valores estimados por Cappelletti e colaboradores. As distâncias de equilíbrio obtidos pelo método SAPT foram invariavelmente menores que as previstas pelo experimento de espalhamento de moléculas. As profundidades dos poços teóricas foram maiores os experimentais, exceto para o complexo com Ne onde houve concordância. Uma maneira de se verificar possíveis diferenças entre os cálculos realizados neste trabalho e aqueles obtidos por Cappelletti *et al.*, é analisar as componentes da energia total de interação dos complexos de van der Waals.

Na **Figura 3.4** as componentes SAPT para cada complexo são mostradas graficamente a magnitude de cada parcela das forças intermoleculares na configuração de equilíbrio, R_e , para melhor compreensão da física que controla a estabilidade das espécies estudadas. Caso o leitor deseje verificar numericamente os valores apresentados na **Fig. 3.2**, a **Tabela A.5** replica estes resultados de maneira explícita.

Tabela 1. Profundidade média do poço de potencial D_e e distância de equilíbrio média R_e para os três casos considerados dos complexos Gn-CH₃OH estimado pelo método SAPT2-aug-cc-pVTZ para os complexos com He e Ne, SAPT2/aug-cc-pVDZ para o complexo com Ar e SAPT2+(3)/aug-cc-pVTZ para o complexo com Kr. Os valores estimados de maneira semi-empírica por Cappelletti e colaboradores são mostrados em parênteses.¹⁰

Sistema	D_e (meV)	R_e (Å)
<i>He</i> – <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	3,46 (3,37)	3,02 (3,77)
<i>Ne</i> – <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	6,80 (6,81)	3,08 (3,82)
<i>Ar</i> – <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	16,18 (14,63)	3,35 (4,08)
<i>Kr</i> – <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	18,64 (18,05)	3,49 (4,20)

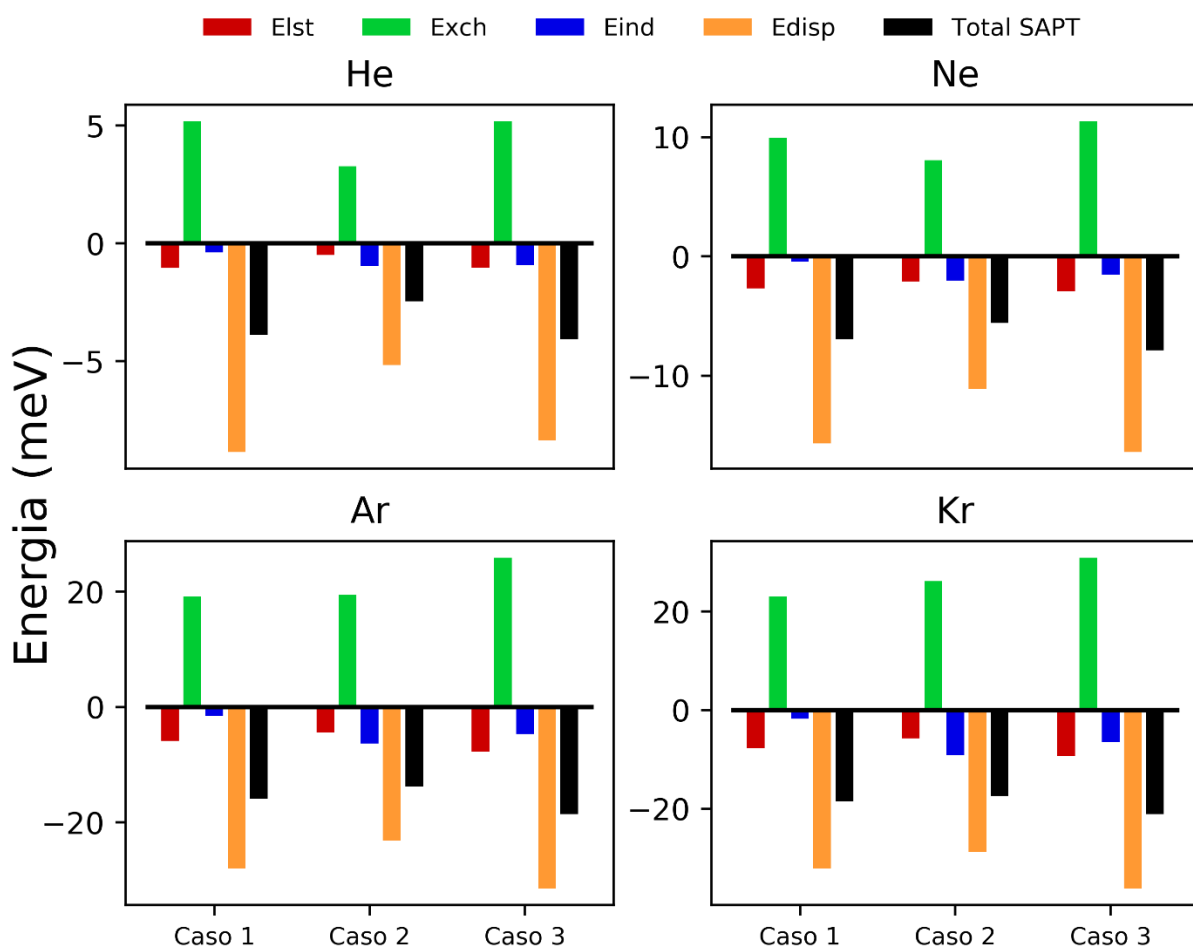


Figura 3. 4. Componentes energéticas (em meV) previstas pelo método SAPT2/aug-cc-pVTZ para os adutos He e Ne-CH₃OH, SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH₃OH e SAPT2+(3)/aug-cc-pVTZ Ne-CH₃OH nas respectivas distâncias de equilíbrio (R_e) para cada sítio de interação estudado.

A característica mais marcante das componentes energéticas da **Fig. 3.4** é a clara dominância das forças de dispersão de London, E_{disp} , na estabilidade dos complexos. Entretanto, nota-se que há uma quase compensação destas forças a componente repulsiva estérica E_{exch} . Desta maneira, as componentes de menor magnitude eletrostática, E_{lst} e de indução, E_{ind} , desempenham um papel relativamente importante para contabilizar a magnitude total da interação, E_{tot} . Note, pela **Fig. 3.4**, que no **caso 2**, aquele com menor interação intermolecular, há uma reversão na hierarquia energética entre E_{lst} e E_{ind} , sendo que para todos os demais casos $E_{lst} > E_{ind}$. A **Fig. 3.4** também é muito útil para esclarecer por que o **caso 2**, aquele que se aproxima na mesma direção do dipolo da ligação OH, é o menos interagente. Em princípio, deveria se esperar que uma aproximação dos

gases nobres ao longo deste dipolo deveria aumentar a indução de um dipolo induzido no gás nobre gerando um efeito líquido de atração entre os monômeros. Este efeito é de fato observado tornando $E_{ind} > E_{elst}$ cada vez maior com o aumento do raio atômico, porém este aumento é relativamente tímido e com isto somado ao fato de que o gás nobre se aproxima de uma elemento muito pequeno como o átomo de hidrogênio, há uma perda da energia de dispersão: o resultado global são forças intermoleculares mais fracas do que se poderia intuir quimicamente. O **caso 1**, embora não se aproxime de uma região com carga parcial significativa (CH₃, ver **Fig. 2.2**) é o fragmento mais volumoso da molécula de CH₃OH e, conseqüentemente, mais polarizável o que aumenta demasiadamente a componente E_{disp} . Para o **caso 3**, as três componentes atrativas passam a ser mais atuantes devido ao maior volume da densidade eletrônica do átomo de oxigênio que apresenta dois pares isolados que resultam em interações de longo alcance mais fortes. Para melhor apreciação das componentes SAPT não apenas na distância de equilíbrio, reservamos o comportamento em função das distâncias interatômicas nas **Figuras A.17 – A.22** da seção Apêndice, para evitar proliferação de resultados nesta seção.

Através do comportamento das componentes E_{disp} e E_{ind} em função da distância apresentadas nas **Figs. A.17 – A.22**, propõe-se agora verificar se a fórmula de Debye para a energia de indução $E_{ind} = -1800\alpha_{Gn}/R^6$ também modela esta componente atrativa do potencial total de interação, como proposto por Cappelletti e colaboradores.¹⁰ Na **Figura 3.5** esta equação é comparada com os resultados para a energia de indução prevista pelo método SAPT2/aug-cc-pVTZ para cada caso estudado nos complexos He-CH₃OH, por ser o sistema que mais fracamente interage por indução como mostrado na **Fig. 3.5**. Claramente, a equação semi-empírica de interação de Debye* é adequada apenas para o **caso 2**, subestimando consideravelmente a indução em regiões próximas do equilíbrio ($R_e = 3,12 \text{ \AA}$, valor médio) para este complexo. Estes resultados podem indicar dois caminhos mutuamente exclusivos: i) utilizar a equação semi-empírica $E_{ind} = -1800\alpha_{Gn}/R^6$ para todos os sítios de interação pode ser uma aproximação muito grosseira, ou ii) o método SAPT2 associado ao conjunto de funções de base de qualidade “double-zeta” aug-cc-pVDZ não é bom o suficiente para todos os casos tratados neste trabalho. De qualquer maneira esta é uma das

* A fórmula de Debye para a interação entre uma molécula polar e outra apolar é dado por $E_{ind} = E_{Debye}(R) = -2\mu_{CH_3OH}^2\alpha_{Gn}/(4\pi\epsilon_0)^2R^6$, onde μ_{CH_3OH} é a magnitude do momento de dipolo do metanol e α_{Gn} é a polarizabilidade estática do gás nobre. O valor $1800 \text{ meV}\cdot\text{m}^3$ é obtido quando se calcula $E_{Debye}(R)$ em meV utilizando o valor experimental do dipolo do metanol.

principais razões para a discrepância entre teoria e experimento na magnitude energia de interação intermolecular, embora a escolha da energias de indução *ab initio* (SAPT) ou semi-empírica (fórmula de Debye inserindo o valor experimental das polarizabilidades moleculares) não afetou consideravelmente a energia total de interação quando se observa os erros relativos na **Fig. 3.2**.

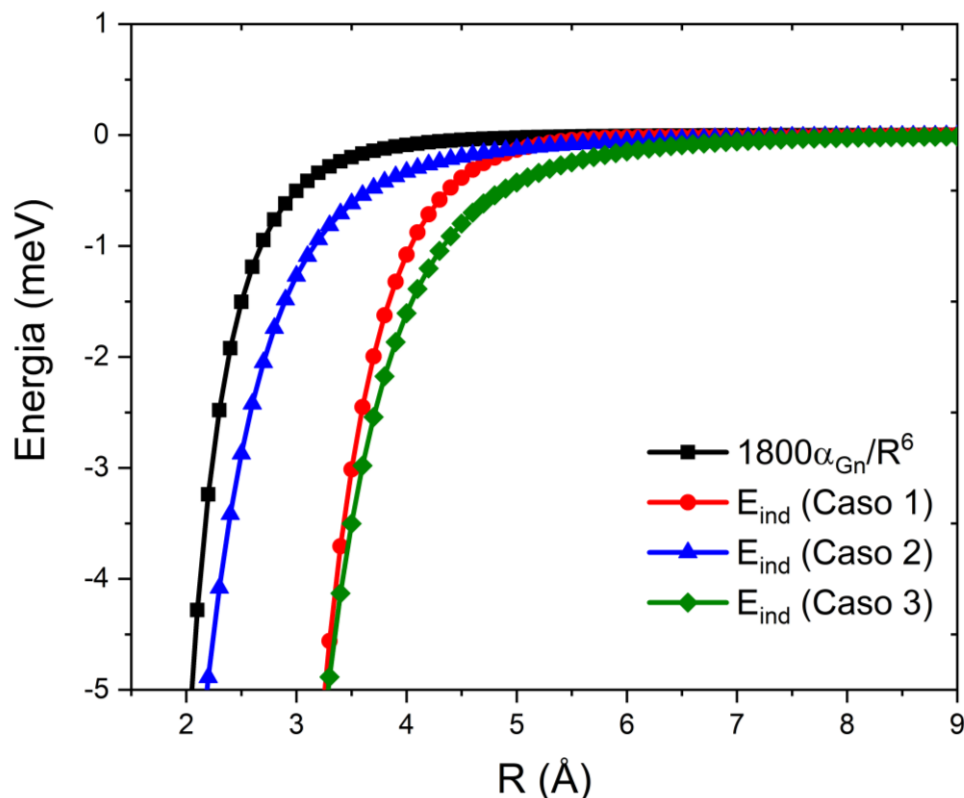


Figura 3. 5. Comparação entre a energia de indução SAPT2-aug-cc-pVDZ em função da distância intermolecular e a equação semi-empírica utilizada por Cappelletti e colaboradores¹⁰ para o complexo He-CH₃OH. A polarizabilidade estática do átomo de He é de $\alpha_0 = 0,204 \text{ \AA}^3$.

Na maioria dos estudos envolvendo a análise das interações não-covalentes a energia de dispersão não é adequadamente tratada devido os efeitos de correlação eletrônica que é incluído apenas de maneira aproximada. De Aquino e colaboradores, por exemplo estudaram as interações não-covalentes no complexo Kr-CH₃OH para os três casos investigados neste trabalho através de uma abordagem supramolecular ($E_{int} = E_{complexo} - E_{monômero,A} - E_{monômero,B}$) através de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade, DFT.¹¹ Como a maioria dos funcionais de troca-correlação não descrevem acuradamente a energia de dispersão os autores empregaram o funcional híbrido ω B97X-D, que incorpora de maneira empírica a chamada correção de Grimme

para a dispersão. Esta correção é baseada na adição pragmática de um potencial na forma C_6/R^6 nas energias usuais obtidas por métodos DFT de Kohn-Sham, onde C_6 são os coeficientes de dispersão.⁵¹ Com isto em mente, decidimos investigar as diferenças no tratamento da energia de dispersão pelo método SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ e o funcional de troca-correlação empregado no estudo do complexo Kr-CH₃OH por de Aquino *et al.* Na **Figura 3.6** são apresentados o comportamento da energia de dispersão para cada caso dos complexos Kr-CH₃OH, tratados pelo método SAPT2+(3) e pela correção de Grimme implementada no funcional de troca-correlação ω B97X-D, ambos associados ao conjunto de função de base aug-cc-pVDZ para que a comparação seja mais homogênea.

Verificou-se através dos resultados apresentados na **Figura 3.6** que as características da correção empírica de Grimme para energia de dispersão nem sempre são obedecidas: i) o comportamento assintótico é bem descrito com performance idêntica ao método SAPT para estas regiões e ii) fornece quase que completamente a energia de dispersão para os casos de átomos neutros que interagem fracamente.⁵² A energia de dispersão de Grimme para o **caso 1**, onde os Gn's se aproximam do fragmento CH₃ do metanol, descreve razoavelmente a energia de dispersão na região de equilíbrio para Gn=Ne e Ar, porém não repete o desempenho para Gn=He e torna-se completamente errático para Gn=Kr, pois é o gás nobre que interage mais fortemente com o metanol. Quando se considera que o **caso 2** é aquele que levou às interações não-covalentes mais fracas (menor D_e) para todos os Gn's, nota-se que inesperadamente é o caso onde a correção de Grimme mais destoou dos método SAPT: o decaimento da energia de dispersão é muito mais rápido do que o previsto via SAPT, sugerindo que o coeficiente de dispersão de London, $E_{disp} = -C_6/R^6$, é demasiadamente exacerbado no funcional ω B97X-D. Note que embora as diferenças entre a energia de dispersão SAPT e Grimme sejam apenas da ordem de 0,5 kcal/mol = 21,66 meV, o impacto é extremamente significativo no perfil das CEPs estudadas, pois estas variam entre 2 e 20 meV. Em outras palavras, em um complexo que é dominado por dispersão, como é o caso dos sistemas estudados neste trabalho, isto é os três casos, o tratamento da dispersão de Grimme torna-se inadequado, pois o erro embutido na componente E_{disp} é da ordem de grandeza da interação total. Na prática, os resultados da **Figura 3.6** atestam claramente a confiabilidade das CEPs calculadas usando a teoria SAPT frente à métodos DFT que incorporam termos empíricos para a energia de dispersão, especialmente nos casos onde este tipo de interação é dominante na

estabilização de complexos de van der Waals. Entretanto, faz-se necessário estudar se este comportamento também se manifesta quando fórmulas mais modernas para a dispersão foram empregadas como a correção GD3BJ que mostra-se superior à correção GD3 embutida no funcional ω B97X-D.⁵³

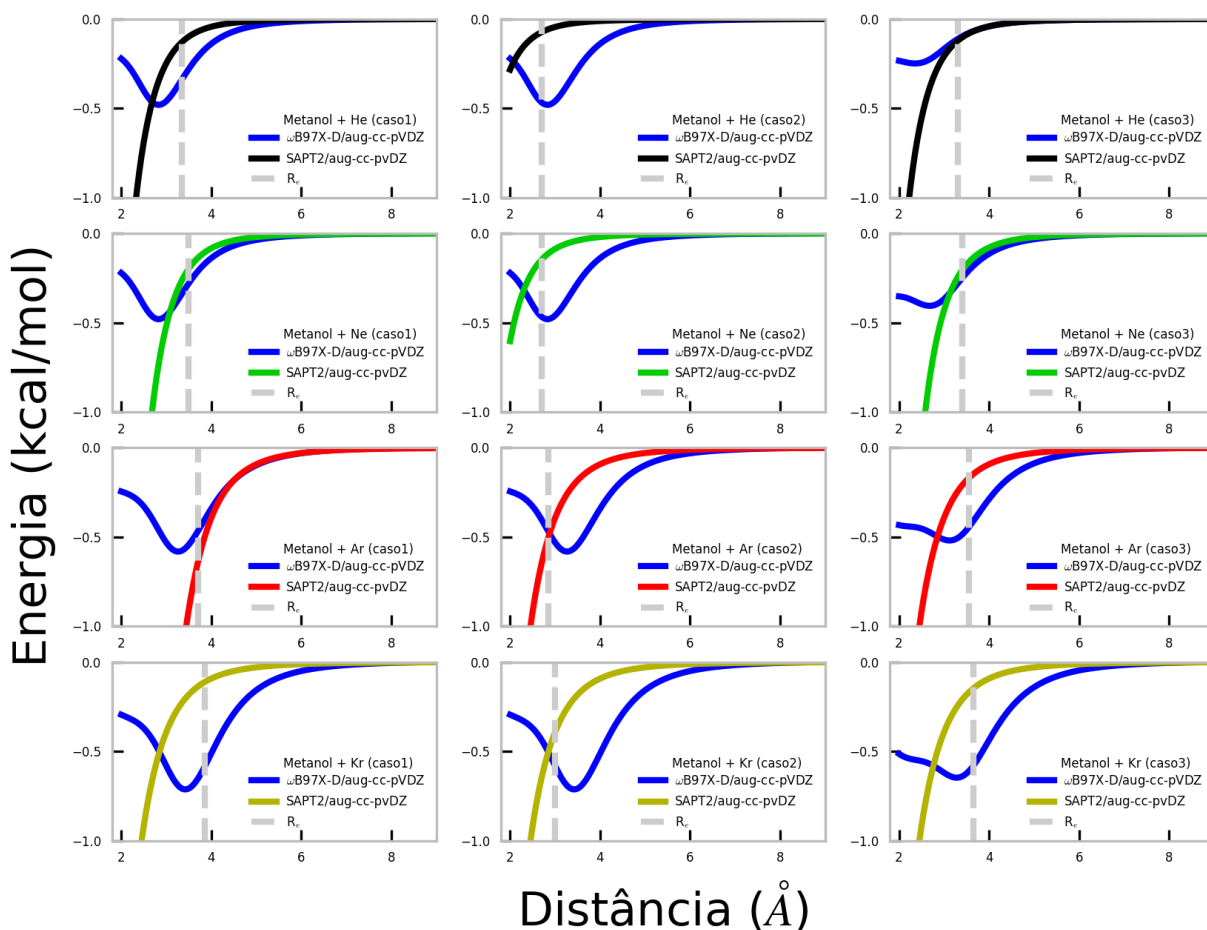


Figura 3. 6. Comparação entre as predições da energia de dispersão entre Gn (Gn=He, Ne, Ar e Kr) e CH₃OH obtidos pelo método SAPT e correção empírica de Grimme acoplado com o funcional de troca-correlação ω B97X-D. A distância de equilíbrio entre os monômeros é incluída pela linha tracejada vertical para que se evidencie as diferenças entre os métodos na configuração mais estável dos complexos de van der Waals.

Constantes Espectroscópicas, Espectro Rovibracional e tempo de vida rovibracional

Com o perfil energético de interação da **Fig. 3.3** estabelecido, as CEPs foram ajustadas utilizando a forma analítica Rydberg de grau 6 e os parâmetros que melhor descreveram os pontos *ab initio* estão dispostos nas **Tabelas A.1 - A.4** na seção de Apêndice. A escolha da forma analítica de Rydberg foi privilegiada, pois apresenta grande flexibilidade em todas as regiões da CEP: região atrativa, de equilíbrio e repulsiva. Esta forma analítica já foi empregada em muitos outros casos para ajustar as CEPs de sistemas diatômicos^{54,55} e poliatômicos.²⁰

As CEPs *ab initio* e a curva de ajuste são mostradas na seção de Apêndice nas **Figuras A.4 – A.16**. Em consequência dos erros desprezíveis nos ajustes, verifica-se, através das **Figs A.4 - A.16**, que as curvas se ajustaram coerentemente nas regiões: harmônicas ($R \approx R_e$), repulsivas ($R \ll R_e$) e assintóticas ($R \gg R_e$) do potencial. Após os ajustes, obtêm-se as CEPs na forma funcional que compõe o potencial efetivo, $V_{ef}(R)$ (Eq. 1.46), completando, assim, o operador hamiltoniano da Eq. (1.45). Com o hamiltoniano construído, a equação de Schrödinger nuclear (ESN) foi resolvida através do método de Numerov implementada no programa LEVEL16. A resolução da ESN fornece um conjunto de autovalores que produzem as constantes espectroscópicas de interesse substituindo certos autovalores do espectro da Eq. (1.46) no sistema de equações (1.57). Os autovalores que satisfazem a condição $\varepsilon_{v,J} < D_e$ (estados ligados) da ESN, Eq. (1.46), são apresentados na **Tabela 2** apenas para caso puramente vibracional ($J = 0$) e primeiro estado rotacional excitado ($J = 1$).

Tabela 2. Autovalores da Equação de Schrödinger Radial, Eq. (1.47), utilizando o potencial de interação SAPT dos complexos Gn-CH₃OH para os estados rotacionais $J = 0$ e 1. Apenas os autovalores de estados ligados, $\varepsilon_{v,J} < D_e$, são mostrados.

Gn	Estado rotacional	Caso 1	Caso 2	Caso 3
		$\varepsilon_{v,J} (cm^{-1})$		
He	$J = 0$	$\varepsilon_{0,0} = 12,17$	$\varepsilon_{0,0} = 5,19$	$\varepsilon_{0,0} = 14,00$
	$J = 1$	$\varepsilon_{0,1} = 11,47$	$\varepsilon_{0,1} = 5,90$	$\varepsilon_{0,1} = 13,27$
Ne	$J = 0$	$\varepsilon_{0,0} = 41,38$	$\varepsilon_{0,0} = 32,41$	$\varepsilon_{0,0} = 48,20$
		$\varepsilon_{1,0} = 19,55$	$\varepsilon_{1,0} = 13,57$	$\varepsilon_{1,0} = 24,84$
		$\varepsilon_{2,0} = 6,79$	$\varepsilon_{2,1} = 3,67$	$\varepsilon_{2,0} = 10,22$
		$\varepsilon_{3,0} = 1,24$		$\varepsilon_{3,0} = 2,74$
$J = 1$	$\varepsilon_{0,1} = 41,15$	$\varepsilon_{0,1} = 32,04$	$\varepsilon_{0,1} = 47,95$	
	$\varepsilon_{1,1} = 19,36$	$\varepsilon_{1,1} = 13,29$	$\varepsilon_{1,1} = 24,63$	
	$\varepsilon_{2,1} = 6,64$	$\varepsilon_{2,1} = 3,48$	$\varepsilon_{2,1} = 10,06$	
	$\varepsilon_{3,1} = 1,16$		$\varepsilon_{3,1} = 2,63$	

Ar	$J = 0$	$\varepsilon_{0,0} = 110,71$ $\varepsilon_{1,0} = 79,69$ $\varepsilon_{2,0} = 54,41$ $\varepsilon_{3,0} = 34,71$ $\varepsilon_{4,0} = 20,25$ $\varepsilon_{5,0} = 10,43$ $\varepsilon_{6,0} = 4,44$ $\varepsilon_{7,0} = 1,35$ $\varepsilon_{8,0} = 0,10$	$\varepsilon_{0,0} = 94,70$ $\varepsilon_{1,0} = 66,72$ $\varepsilon_{2,0} = 44,24$ $\varepsilon_{3,0} = 27,04$ $\varepsilon_{4,0} = 14,80$ $\varepsilon_{5,0} = 6,84$ $\varepsilon_{6,0} = 2,54$ $\varepsilon_{7,0} = 0,54$	$\varepsilon_{0,0} = 131,95$ $\varepsilon_{1,0} = 99,24$ $\varepsilon_{2,0} = 71,81$ $\varepsilon_{3,0} = 49,47$ $\varepsilon_{4,0} = 31,97$ $\varepsilon_{5,0} = 18,96$ $\varepsilon_{6,0} = 9,98$ $\varepsilon_{7,0} = 4,42$ $\varepsilon_{8,0} = 1,40$ $\varepsilon_{9,0} = 0,08$
	$J = 1$	$\varepsilon_{0,1} = 110,57$ $\varepsilon_{1,1} = 79,56$ $\varepsilon_{2,1} = 54,29$ $\varepsilon_{3,1} = 34,60$ $\varepsilon_{4,1} = 20,16$ $\varepsilon_{5,1} = 10,35$ $\varepsilon_{6,1} = 4,38$ $\varepsilon_{7,1} = 1,31$ $\varepsilon_{8,1} = 0,08$	$\varepsilon_{0,0} = 94,47$ $\varepsilon_{1,0} = 66,52$ $\varepsilon_{2,0} = 44,06$ $\varepsilon_{3,0} = 26,85$ $\varepsilon_{4,0} = 14,53$ $\varepsilon_{5,0} = 6,60$ $\varepsilon_{6,0} = 2,30$ $\varepsilon_{7,0} = 0,40$	$\varepsilon_{0,1} = 131,80$ $\varepsilon_{1,1} = 99,11$ $\varepsilon_{2,1} = 71,68$ $\varepsilon_{3,1} = 49,35$ $\varepsilon_{4,1} = 31,87$ $\varepsilon_{5,1} = 18,87$ $\varepsilon_{6,1} = 9,91$ $\varepsilon_{7,1} = 4,37$ $\varepsilon_{8,1} = 1,36$ $\varepsilon_{9,1} = 0,05$
Kr	$J = 0$	$\varepsilon_{0,0} = 133,26$ $\varepsilon_{1,0} = 103,54$ $\varepsilon_{2,0} = 78,00$ $\varepsilon_{3,0} = 56,62$ $\varepsilon_{4,0} = 39,30$ $\varepsilon_{5,0} = 25,83$ $\varepsilon_{6,0} = 15,82$ $\varepsilon_{7,0} = 8,82$ $\varepsilon_{8,0} = 4,32$ $\varepsilon_{9,0} = 1,75$ $\varepsilon_{10,0} = 0,42$	$\varepsilon_{0,0} = 124,94$ $\varepsilon_{1,0} = 96,67$ $\varepsilon_{2,0} = 72,34$ $\varepsilon_{3,0} = 51,94$ $\varepsilon_{4,0} = 35,37$ $\varepsilon_{5,0} = 22,48$ $\varepsilon_{6,0} = 13,07$ $\varepsilon_{7,0} = 6,82$ $\varepsilon_{8,0} = 3,15$ $\varepsilon_{9,0} = 1,13$	$\varepsilon_{0,0} = 153,74$ $\varepsilon_{1,0} = 123,00$ $\varepsilon_{2,0} = 96,06$ $\varepsilon_{3,0} = 72,90$ $\varepsilon_{4,0} = 53,41$ $\varepsilon_{5,0} = 37,50$ $\varepsilon_{6,0} = 24,94$ $\varepsilon_{7,0} = 15,51$ $\varepsilon_{8,0} = 8,86$ $\varepsilon_{9,0} = 4,52$ $\varepsilon_{10,0} = 7,90$ $\varepsilon_{11,0} = 0,43$
	$J = 1$	$\varepsilon_{0,1} = 133,17$ $\varepsilon_{1,1} = 103,44$ $\varepsilon_{2,1} = 77,44$ $\varepsilon_{3,1} = 56,54$ $\varepsilon_{4,1} = 39,23$ $\varepsilon_{5,1} = 25,76$ $\varepsilon_{6,1} = 15,77$ $\varepsilon_{7,1} = 8,77$ $\varepsilon_{8,1} = 4,28$ $\varepsilon_{9,1} = 1,73$ $\varepsilon_{10,1} = 0,40$	$\varepsilon_{0,1} = 124,82$ $\varepsilon_{1,1} = 92,3247$ $\varepsilon_{2,1} = 72,21$ $\varepsilon_{3,1} = 51,82$ $\varepsilon_{4,1} = 35,25$ $\varepsilon_{5,1} = 22,38$ $\varepsilon_{6,1} = 12,99$ $\varepsilon_{7,1} = 6,76$ $\varepsilon_{8,1} = 3,11$ $\varepsilon_{9,1} = 1,10$	$\varepsilon_{0,1} = 153,63$ $\varepsilon_{1,1} = 122,90$ $\varepsilon_{2,1} = 95,97$ $\varepsilon_{3,1} = 72,81$ $\varepsilon_{4,1} = 53,33$ $\varepsilon_{5,1} = 37,42$ $\varepsilon_{6,1} = 24,88$ $\varepsilon_{7,1} = 15,45$ $\varepsilon_{8,1} = 8,81$ $\varepsilon_{9,1} = 4,48$ $\varepsilon_{10,1} = 1,86$ $\varepsilon_{11,1} = 0,40$

Na **Tabela 2** é possível avaliar o efeito do acoplamento rotação-vibração comparando o deslocamento dos autovalores vibracionais $E_{v,0}$ e o efeito de distorção centrífuga considerado $E_{v,1}$. Para o complexo He-CH₃OH, em média, a distorção centrífuga afeta as energias vibracionais em não mais que $0,7 \text{ cm}^{-1} = 2,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por outro lado, para o complexo Ne-CH₃OH este efeito é menos importante: a distorção centrífuga desloca os níveis vibracionais em média $0,19 \text{ cm}^{-1} = 0,55 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este resultado é reflexo da maior massa reduzida do complexo Ne-CH₃OH, o qual acarreta em um maior momento de inércia ($I = \mu R^2$), tornando os efeitos rotacionais desprezíveis na análise vibracional. Obviamente, para os complexos envolvendo Ar e Kr a resolução rotacional do espectro torna-se cada vez mais desprezível. Outro aspecto importante sobre a **Tabela 2** é a análise do espaçamento entre os níveis vibracionais adjacentes. Por exemplo, para o complexo Ne-CH₃OH a diferença entre os níveis adjacentes puramente vibracionais são: 21,83, 12,76 e $5,55 \text{ cm}^{-1}$, no **caso 1**, 18,84 e $9,9 \text{ cm}^{-1}$, no **caso 2**, e 23,36, 14,62 e $7,48 \text{ cm}^{-1}$, no **caso 3**. Note que o espaçamento entre os níveis vibracionais adjacentes aumenta quando as forças intermoleculares se tornam mais fortes. Estes resultados evidenciam o grau de importância das correções anarmônicas ($\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$) para os complexos estudados, uma vez que havendo uma maior diferença na separação entre os níveis indicam que maior é a falha do modelo de um oscilador harmônico que prevê um espaçamento constante entre os níveis.

Como a diferença entre os níveis vibracionais adjacentes (regras de seleção para o oscilador harmônico prediz que as transições permitidas são aquelas que satisfazem $\Delta v \pm 1$, embora sobretons ocorram com intensidade muito menor)⁴³ fornece o espectro vibracional, calculou-se também o tempo de vida médio para o decaimento dos estados vibracionais excitados. Esta propriedade é estimada através dos coeficientes de Einstein para a emissão espontânea e são apresentados na **Tabela 3**. Os valores para os complexos de He-CH₃OH e Ne-CH₃OH no **caso 2**, não são mostrados pois não apresentam níveis rovibracionais suficientes de acordo com a Eq. (1.57). Existe uma clara correlação entre os tempos de vida dos diferentes níveis vibracionais com a profundidade do poço de energia potencial D_e , pois os valores de τ_i aumentam na ordem Ne < Ar < Kr. Uma observação interessante, é que para os **casos 1 e 3**, embora tenham apresentado CEPs de perfil similar, os tempos de vida para os estados vibracionais excitados são bem maiores no **caso 1** do que no **caso 2**. Este resultado é consequência do fato de que os coeficientes de Einstein dependem menos da CEP e mais do momento de dipolo de transição entre os estados envolvidos

na mudança de estado rovibracional.⁵⁶ Em geral, os níveis superiores apresentam tempos de vida maiores, pois foram incluídas transições de sobretom, $\Delta v > |\pm 1|$ e não apenas as permitidas pelas regras de seleção, permitindo transições em cascata de um nível elevado v' para todos os níveis v'' inferiores.

Tabela 3. Somatório dos coeficientes de Einstein (A_{ij} em 10^9s^{-1}) para transições espontâneas do tipo $\psi_{v',J} \rightarrow \psi_{v'',J}$, com $v' > v''$ e os tempos médios de vida τ_i para cada estado vibracional excitado ($v' > 0$).

Gn	Propriedade	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Ne	$\sum_j A_{ij}$	($v' = 3$) 0,538249 ($v' = 2$) 2,511038 ($v' = 1$) 3,311785	-	($v' = 3$) 2,01542 ($v' = 2$) 5,70611 ($v' = 1$) 6,41556
	τ_i (ps)	($v' = 3$) 23894,6 ($v' = 2$) 613,91 ($v' = 1$) 98,1		($v' = 3$) 496,2 ($v' = 2$) 175,2 ($v' = 1$) 155,9
Ar	$\sum_j A_{ij}$	($v' = 8$) 0,197304 ($v' = 7$) 0,749023 ($v' = 6$) 1,444758 ($v' = 5$) 2,171753 ($v' = 4$) 2,680367 ($v' = 3$) 2,796999 ($v' = 2$) 2,419195 ($v' = 1$) 1,521383	($v' = 7$) 1,926657 ($v' = 6$) 4,248627 ($v' = 5$) 7,7422034 ($v' = 4$) 10,958267 ($v' = 3$) 12,524123 ($v' = 2$) 11,640732 ($v' = 1$) 7,758948	($v' = 8$) 0,934766 ($v' = 7$) 1,849320 ($v' = 6$) 3,048891 ($v' = 5$) 4,244920 ($v' = 4$) 5,130374 ($v' = 3$) 5,447818 ($v' = 2$) 4,926225 ($v' = 1$) 3,269275
	τ_i (ns)	($v' = 8$) 5052,9 ($v' = 7$) 1335,1 ($v' = 6$) 692,1 ($v' = 5$) 460,4 ($v' = 4$) 373,1 ($v' = 3$) 357,5 ($v' = 2$) 413,4 ($v' = 1$) 657,3	($v' = 7$) 519,0 ($v' = 6$) 235,4 ($v' = 5$) 129,2 ($v' = 4$) 91,2 ($v' = 3$) 79,8 ($v' = 2$) 85,9 ($v' = 1$) 128,9	($v' = 8$) 1069,8 ($v' = 7$) 540,7 ($v' = 6$) 327,9 ($v' = 5$) 235,6 ($v' = 4$) 194,9 ($v' = 3$) 183,5 ($v' = 2$) 203,0 ($v' = 1$) 305,9
Kr	$\sum_j A_{ij}$	($v' = 10$) 0,1836 ($v' = 9$) 0,337440 ($v' = 8$) 0,554379	($v' = 9$) 1,641287 ($v' = 8$) 2,753040 ($v' = 7$) 4,529143 ($v' = 6$) 6,607379 ($v' = 5$) 8,261780	($v' = 11$) 1,718837 ($v' = 10$) 3,009889 ($v' = 9$) 4,764948

	($v' = 7$)	($v' = 4$) 9,106809	($v' = 8$) 7,080363
	0,790248	($v' = 3$) 8,901273	($v' = 7$) 9,626187
	($v' = 6$)	($v' = 2$) 7,450141	($v' = 6$)
	0,987251	($v' = 1$) 4,591745	12,003407
	($v' = 5$)		($v' = 5$)
	1,113922		13,834741
	($v' = 4$)		($v' = 4$)
	1,143564		14,724808
	($v' = 3$)		($v' = 3$)
	1,056825		14,247593
	($v' = 2$)		($v' = 2$)
	0,845084		11,953677
	($v' = 1$)		($v' = 1$) 7,379619
	0,507061		
	($v' = 10$) 5445,6	($v' = 9$) 609,3	($v' = 11$) 581,8
	($v' = 9$) 2963,5	($v' = 8$) 363,2	($v' = 10$) 332,2
	($v' = 8$) 1803,8	($v' = 7$) 220,8	($v' = 9$) 209,9
	($v' = 7$) 1265,4	($v' = 6$) 151,3	($v' = 8$) 141,2
	($v' = 6$) 1012,9	($v' = 5$) 121,0	($v' = 7$) 103,9
	($v' = 5$) 897,7	($v' = 4$) 109,8	($v' = 6$) 83,3
	($v' = 4$) 874,4	($v' = 3$) 112,3	($v' = 5$) 72,3
	($v' = 3$) 946,2	($v' = 2$) 134,2	($v' = 4$) 67,9
	($v' = 2$) 1183,3	($v' = 1$) 217,8	($v' = 3$) 70,2
	($v' = 1$) 1972,1		($v' = 2$) 83,6
			($v' = 1$) 135,5

A partir das energias rovibracionais da **Tabela 2**, as constantes espectroscópicas dos complexos Gn-CH₃OH foram determinadas substituindo-as na Eq. (1.57) e os valores são apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Constantes espectroscópicas rovibracionais (em cm^{-1}) calculada através da Eq. (1.57) utilizando os autovalores da Tab. 2 para os complexos Gn-CH₃OH.

Gn	Constantes	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Ne	ω_e	32,6694	-	33,6167
	$\omega_e x_e$	5,9199	-	5,5596
	$\omega_e y_e$	0,3080	-	0,2674
	B_e	1198,06	-	1289,31
	α_e	2,7578	-	-2,1479
	γ_e	1,3697	-	0,0476
Ar	ω_e	36,8800	33,6940	38,1338
	$\omega_e x_e$	2,9714	2,9272	2,7616
	$\omega_e y_e$	0,0239	0,0403	0,0284
	B_e	698,14	1158,00	763,20
	α_e	$4,25 \times 10^{-3}$	1,6497	-0,6092
	γ_e	$-2,75 \times 10^{-4}$	0,05865	0,1149
Kr	ω_e	33,9444	32,3404	34,5984
	$\omega_e x_e$	2,1168	2,0314	1,9407
	$\omega_e y_e$	$4,8333 \times 10^{-3}$	$9,266 \times 10^{-3}$	$7,75 \times 10^{-3}$
	B_e	495,90	821,37	538,43
	α_e	1,0024	0,8196	-0,3163
	γ_e	0,2499	0,05247	0,2499

Como esperado, as frequências vibracionais do tipo harmônica (ω_e) foram menos intensas para os complexos mais fracamente ligados pois a constante da “mola”, k , é maior nestes casos. 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 ($\omega_e \propto \sqrt{k/\mu}$). A anarmonicidade se mostrou mais importante para o complexo Ne-CH₃OH, (resultado já antecipado na análise do espaçamento entre os níveis rovibracionais), 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. Entretanto, os efeitos

anarmônicos também são fundamentais para o Ar e Kr, pois os valores de $\omega_e x_e$ ($\omega_e y_e$), representam na média de todos os casos em relação ao valor de ω_e , respectivamente, 8,0% (0,1%) para o complexo Ar-CH₃OH, e 6% (0,2%) para o complexo Kr-CH₃OH que passam a contribuir significativamente para a energia rovibracional para níveis vibracionais elevados (lembre da Eq. (1.56) que $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ multiplicam potências de ordem superior em v). A constante rotacional $B_e = h/8\pi^2 cI$ foi maior para o complexo Ne-CH₃OH devido ao seu menor momento de inércia, consequentemente as constantes de acoplamento rotação-vibração (α_e e γ_e) serão maiores (em módulo) para o mesmo complexo.

Termodinâmica dos complexos Gn-CH₃OH

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-CH₃OH. Nas **Figuras 3.7, 3.8 e 3.9** são apresentadas as populações rovibracionais relativas dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH, respectivamente, de acordo com a estatística de Boltzmann. Novamente, os resultados para o complexo He-CH₃OH e o **caso 2** do complexo Ne-CH₃OH não são mostrados, devido à insuficiência de níveis rovibracionais calculados. Estas figuras foram calculadas utilizando as funções de partição vibracional $q_{rov}(T)$, mostrado na Eq. (1.70), para cada nível vibracional em três temperaturas diferentes 100, 150 e 200K, usando ω_e , $\omega_e x_e$ e $\omega_e y_e$ da **Tabela 4**. 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 superior a energia de interação do complexo mais fortemente ligado: **caso 3** Kr-CH₃OH, $D_e = 0,4876 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

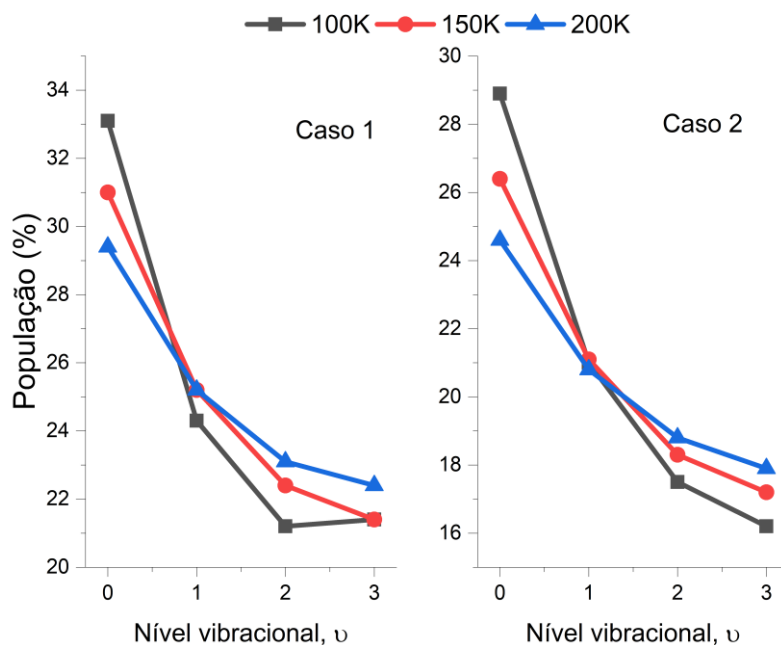


Figura 3. 7. População vibracional ($J = 0$) para o modo normal de interação entre Ne e CH₃OH, nas temperaturas de 100, 120 e 200K. Resultados obtidos a partir da função de partição rovibracional utilizando as constantes espectroscópicas rovibracionais.

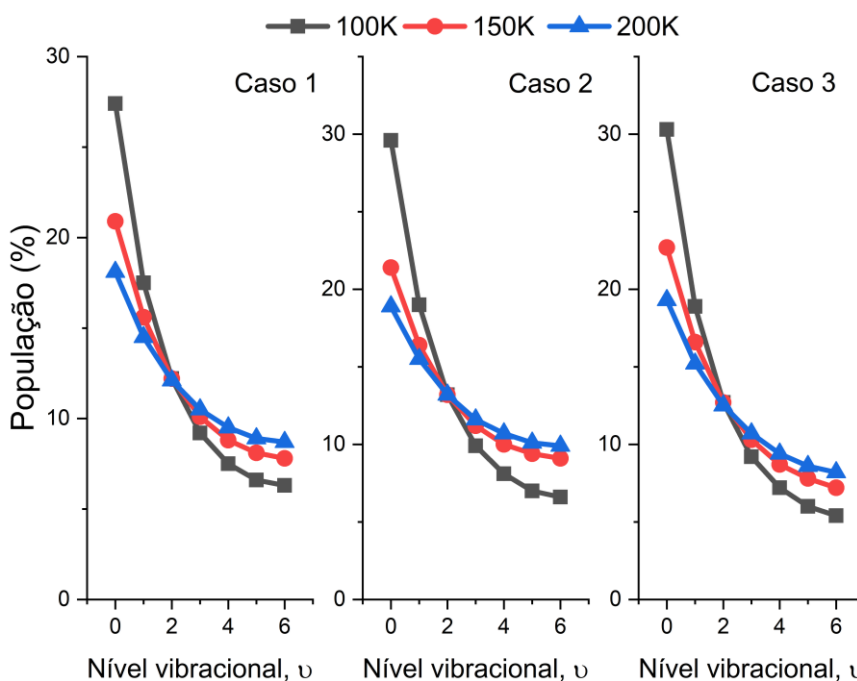


Figura 3. 8. População vibracional ($J = 0$) para o modo normal de interação entre Ar e CH₃OH, nas temperaturas de 100, 120 e 200K. Resultados obtidos a partir da função de partição rovibracional utilizando as constantes espectroscópicas rovibracionais.

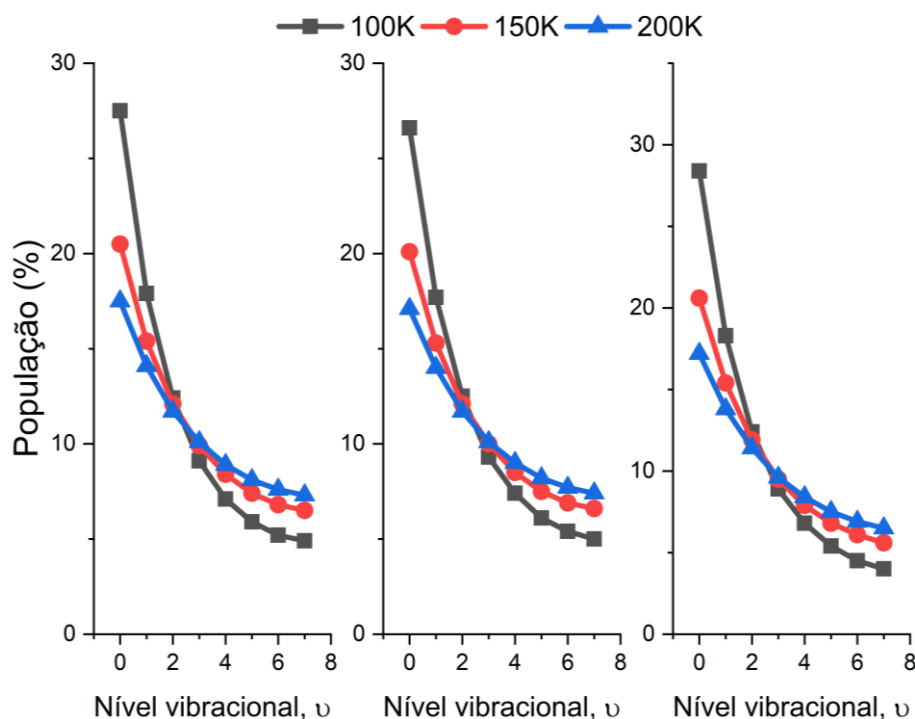


Figura 3. 9. População vibracional ($J = 0$) para o modo normal de interação entre Kr e CH_3OH , nas temperaturas de 100, 120 e 200K. Resultados obtidos a partir da função de partição rovibracional utilizando as constantes espectroscópicas rovibracionais.

De acordo com a **Figura 3.7**, para os complexos envolvendo neônio, os que interagem mais fracamente na série, em temperaturas próximas do experimento de Cappelletti *et al.*, 90K, apenas um terço de uma mistura equimolar dos complexos $\text{Ne-CH}_3\text{OH}$ se encontram no estado vibracional fundamental tanto para o **caso 1** quanto para o **caso 3**. A partir de 150K, os níveis vibracionais saturam e a população é pouco afetada mesmo quando o sistema é aquecido até 200K. Para os complexos mais fortemente ligados de Ar e $\text{Kr-CH}_3\text{OH}$ **Figura 3.8** e **3.9**, respectivamente, o cenário apresenta modificações marginais mostrando que o estado fundamental vibracional passa a representar menos a metade da população de uma mistura equimolar dos complexos $\text{Gn-CH}_3\text{OH}$. Embora as populações vibracionais sejam afetadas para cada caso, o quadro é o mesmo: ainda que na menor temperatura considerada (100 K), apenas 30%, aproximadamente, 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 $\text{Gn-CH}_3\text{OH}$ 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-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH estão apresentadas na **Figura 3.10**, especificamente a variação da entalpia na formação do complexo. As entalpias de complexação obtidas mostram que o processo de complexação dos gases nobres pelo metanol é exotérmico 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 \bar{C}_P é maior para os monômeros separados 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. **3.10** que os **casos 1 e 3** são entalpicamente similares devido à energia liberada no processo de complexação ser muito parecidas nestes casos (D_e é mais parecido entre os **casos 1 e 3**). Para o caso 2, 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.

Em relação às entropias de complexação, os resultados obtidos para os complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH são apresentados na **Figura 3.11**. Os valores de ΔS são negativos em toda a faixa de temperatura estudada. No experimento de Cappelletti e colaboradores, as colisões entre os Gn's e a molécula de metanol se deram na pressão de 10⁻⁶bar,¹⁰ o que motivou a investigação do efeito da pressão na entropia de complexação. É importante ressaltar que o efeito da pressão na entalpia não foi incluído devido à aproximação minimalista de que os monômeros separados e o complexo resultante assumem comportamento ideal. Para os gases ideais,⁵⁷

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = 0,$$

isto é, a entalpia não é função da pressão se o sistema for tratado idealmente.

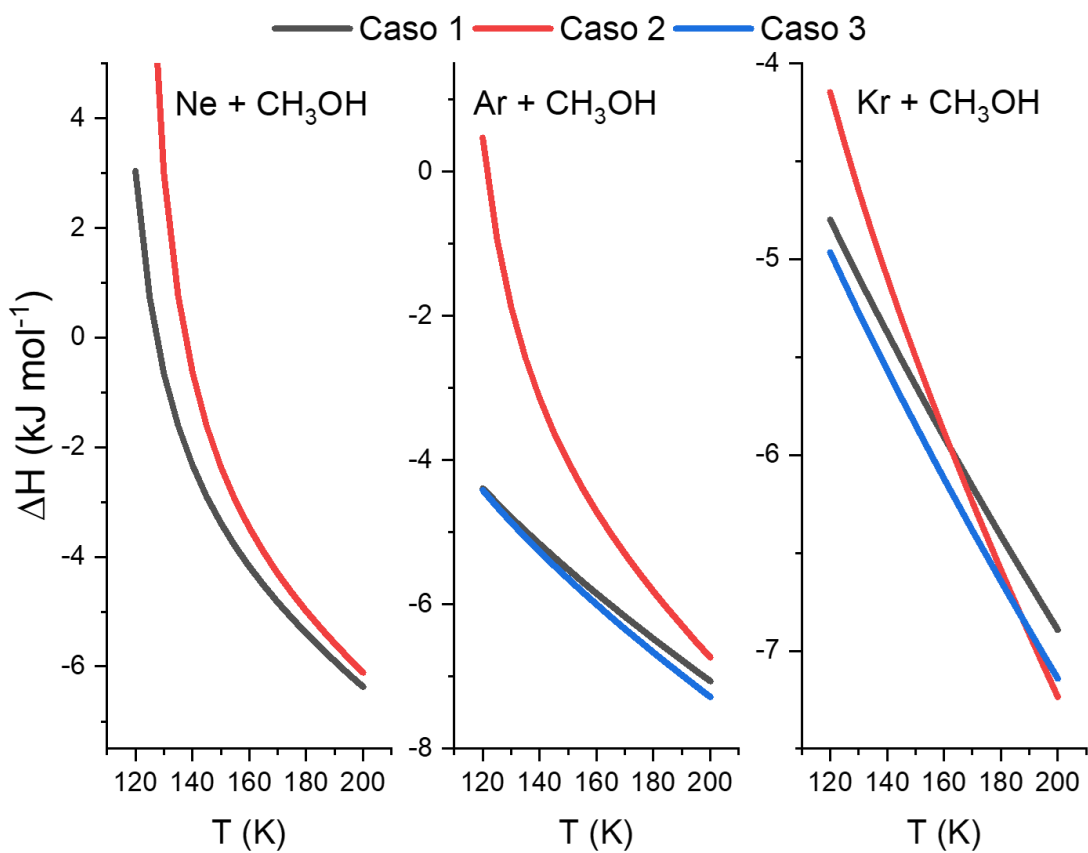


Figura 3. 10. Variação da entalpia de formação dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH em função da temperatura. Resultado obtido a partir da CEP SAPT2/aug-cc-pVDZ. Os resultados para o caso 2 do complexo Ne-CH₃OH não foram calculados, pois não apresentam estados rovibracionais suficientes para que suas constantes espectroscópicas sejam determináveis.

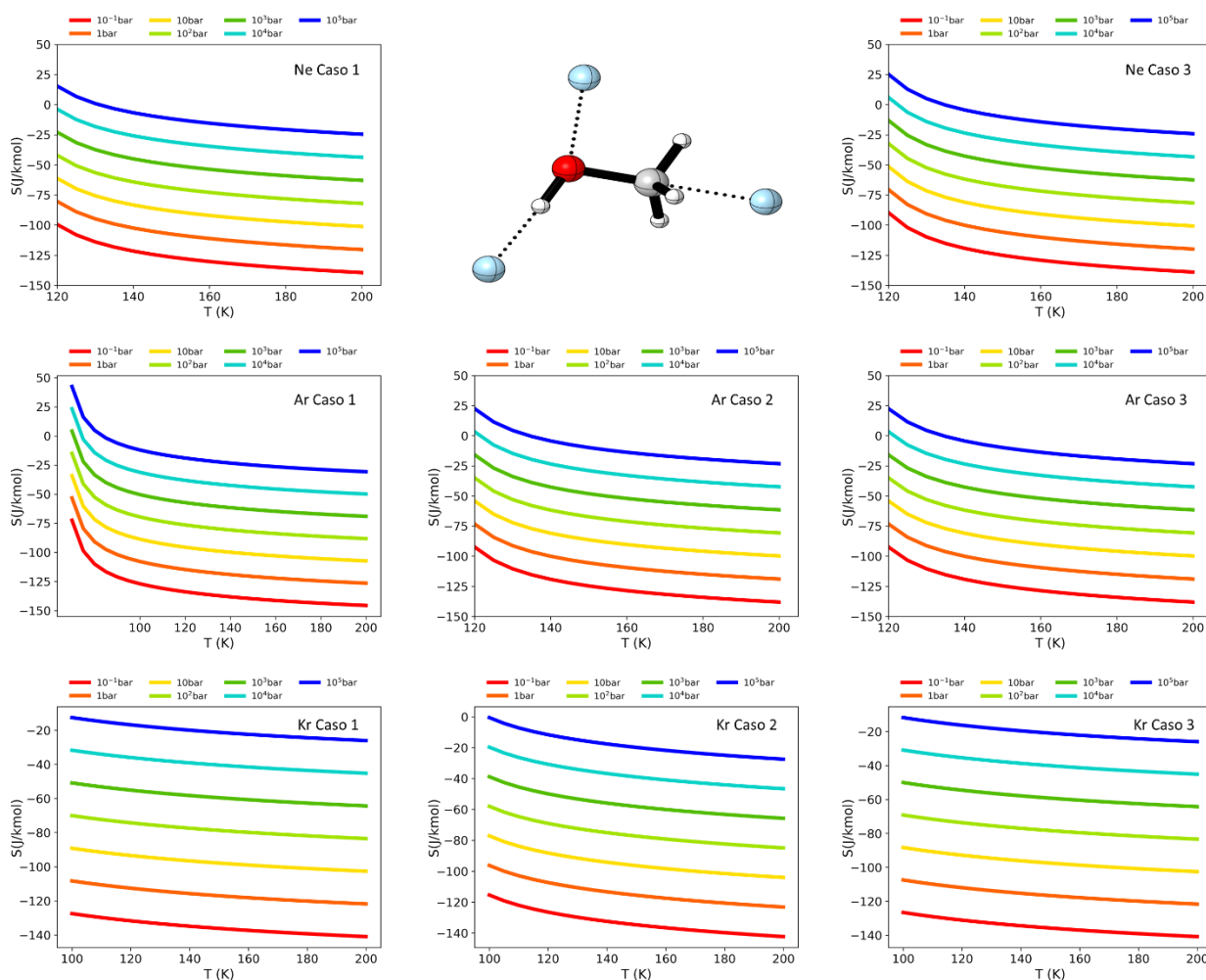


Figura 3. 11. Variação da entropia de formação dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH em função da temperatura e pressão. Os resultados para o caso 2 do complexo Ne-CH₃OH não foram calculados, pois não apresentam estados rovibracionais suficientes para que suas constantes espectroscópicas sejam determináveis.

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 translacionais dos monômeros separados. A **Figura 3.12** auxilia no entendimento dos valores negativos de ΔS , pois discrimina cada componente da entropia padrão de complexação, $\Delta S(T, 1bar) = S_{complexo}(T, 1bar) - [S_{CH_3OH}(T, 1bar) + S_{Gn}(T, 1bar)]$, para o **caso 3** do complexo de Ar-CH₃OH.

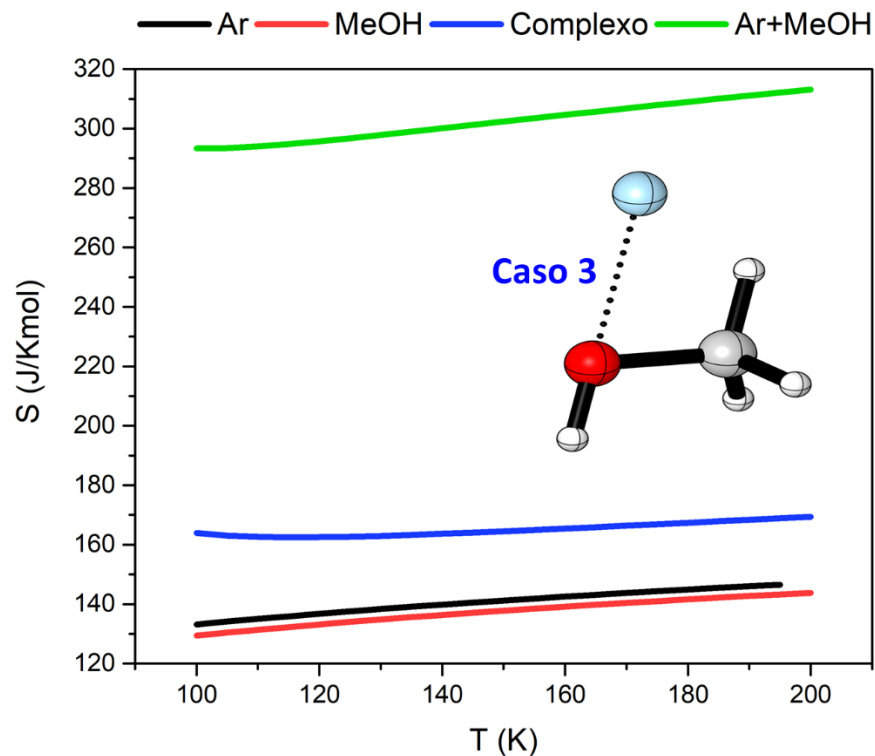


Figura 3. 12. Variação da entropia padrão ($P = 1\text{bar}$) em função da temperatura para as espécies envolvidas na formação do complexo de van der Waals entre o átomo de argônio e a molécula de metanol para o caso 3. A curva Ar+MeOH (em verde) representa a soma das entropias dos monômeros separados e não da configuração do aduto.

Como esperado, a entropia dos sistemas Ar-CH₃OH (complexo, curva azul), CH₃OH (MeOH, 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+MeOH, 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 temperatura e pressões estudadas neste trabalho. Note que pela **Fig. 3.12** a entropia só reverte seu comportamento $\Delta S > 0$ para temperaturas baixas e pressões absurdamente altas $P > 10^4\text{bar}$, pois somente nestas pressões os graus de liberdade translacionais são minimizados devido à diminuição do volume do sistema. No entanto pressões dessa magnitude

levariam à transições de fase, não sendo, portanto, válidas as aproximações utilizadas neste trabalho.

Em relação à espontaneidade termodinâmica para a formação dos complexos Gn-CH₃OH, 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 são apresentadas na **Figura 3.13** e mostram como a complexação entre os gases nobres e o metanol é praticamente não-espontânea em toda a faixa de temperatura e pressão estudada, mostrando que, devido às fracas interações estabilizadoras, os complexos Gn-CH₃OH não tem tendência a permanecer na forma complexada. Para todos os casos investigados a energia livre de Gibbs, embora positiva na maiorias dos 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.⁴² Quando se diminui a pressão abaixo da pressão padrão, $P^o = 1\text{bar}$, os efeitos são deletérios na espontaneidade termodinâmica do complexo, ou seja, ΔG torna-se ainda mais positivo. Consequentemente, deve-se esperar, que na pressão que se deram os experimentos de Cappelletti *et al.*,¹⁰ feitos a uma pressão $P^o = 10^{-6}\text{bar}$, é previsível entender que a termodinâmica dos complexos seja altamente desfavorável. 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-CH₃OH pode 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.¹⁰ Outro ponto importante que não pode deixar de ser comentado, são os valores de P extremamente elevados apresentados na **Fig 3.11**. Obviamente, em pressões tão elevadas a maioria das substâncias químicas estão em fases condensadas, de modo que a aproximação utilizada que não inclui transições de fases deixam de ter validade. Ainda assim, o aumento de pressão é propositadamente exagerado para ressaltar que em fase gás, a formação dos complexos Gn-CH₃OH em condições de pressões e temperaturas onde não ocorram transições de fase, não é termodinamicamente viável, devido às forças intermoleculares tão baixas. Uma tentativa de melhorar a descrição do efeito da pressão, seria modelar os monômeros CH₃OH e Gn's, utilizando equações de estado para gases reais, o que não está disponível para os complexos estudados.

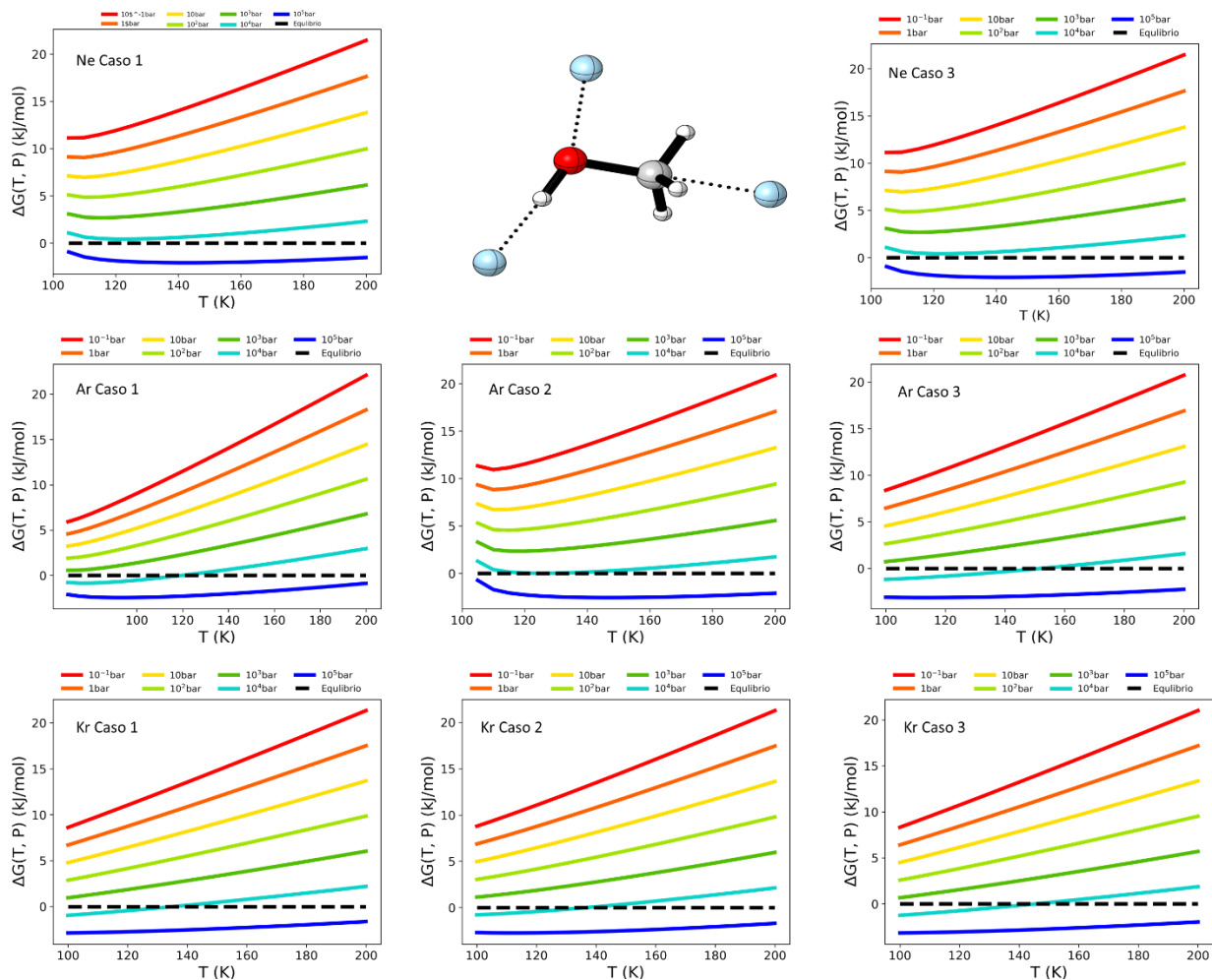


Figura 3.13. Variação da energia livre de Gibbs de formação dos complexos Ne-CH₃OH, Ar-CH₃OH e Kr-CH₃OH em função da temperatura e pressão. Os resultados para o caso 2 do complexo Ne-CH₃OH não foram calculados, pois não apresentam estados rovibracionais suficientes para que suas constantes espectroscópicas sejam determináveis.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi proposto um modelo teórico baseado nas curvas de energia potencial, soluções da equação de Schrödinger nuclear, tempos de vida para transições rovibracionais e propriedades termodinâmicas de complexos de van der Waals, composto por gases nobres (He, Ne, Ar e Kr) e a molécula de metanol. 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 sítios distintos da molécula de metanol para tentar incluir indiretamente a dependência 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 Gn-CH₃OH 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+ e SAPT2+(3). Além disso, estudamos o efeito do conjunto de funções de base 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 de Numerov, implementado no programa LEVEL16. As constantes espectroscópicas ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e , γ_e e α_e foram, então, calculadas para o sistema pseudo-diatômico e também os coeficientes de Einstein para os estados vibracionais excitados foram determinados. 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 SAPT2/aug-cc-pVTZ para os complexos He e Ne-CH₃OH, SAPT2/aug-cc-pVDZ para o complexo Ar-CH₃OH e SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para Kr-CH₃OH.
- O método SAPT confirmou a preponderância da energia de dispersão para a formação dos complexos Gn-CH₃OH, mas que efeitos de indução e eletrostáticos também são importantes para contrabalancear a repulsão estérica dos monômeros, especialmente para os gases nobres de maior raio atômico.
- O método SAPT previu um comportamento bastante distinto para a energia de indução em relação à equação de semi-empírica baseada na teoria de Debye para a indução utilizada por Cappelletti e colaboradores,¹⁰ principalmente para os casos que interagem mais fortemente
- É possível que as forças intermoleculares médias computadas estejam destoando ~1meV em D_e e ~0,5Å para R_e em relação aos valores previstos por Cappelletti *et al.* exatamente pela componente de indução. Hohenstein e Sherrill observaram que para complexos dominados por dispersão, o método SAPT2 minimiza os erros embutidos no cálculo quando se remove as funções difusas dos átomos de hidrogênio da base aug-cc-pVDZ.¹⁸ Esta base é conhecida como jul-cc-pVDZ (heavy-aug-cc-pVDZ também é sinônimo) sendo a base que estamos empregando em cálculos que serão apresentados na defesa final da dissertação de mestrado. O método SAPT2+(3)/aug-cc-pVTZ, que teve performance mais robusta no conjunto de moléculas estudadas por Hohenstein e Sherrill, é segundo os autores, adequada para tratar complexos dominados por interações eletrostáticas ou de dispersão, só obteve acurácia para o complexo envolvendo o gás nobre Kr.
- Apenas um nível vibracional foi encontrado para o complexo He-CH₃OH, indicando que este complexo não pode ser tratado como verdadeiramente ligado, reflexo da fraca interação entre os monômeros. Para os complexos mais pesados, o número de níveis vibracionais foi aproximadamente 4, 8 e 10, respectivamente, para os complexos de Ne, Ar e Kr. Entretanto, para o **caso 2** do complexo Ne-CH₃OH

apenas 3 níveis vibracionais foram encontrados, indicando que o complexo é de fato ligado, mas inviabiliza o estudo dos potenciais termodinâmicos devido à aproximação utilizada demandar um mínimo de 4 níveis vibracionais.

- Os tempos de vida dos estados rovibracionais excitados mostraram uma dependência do momento de dipolo de transição e não podem ser tratados como conclusivos. Planeja-se testar outras funções de momento de dipolo de transição mais acurados como uma expansão truncada em série de Taylor da função dipolo em torno da distância de equilíbrio.
- A população dos níveis vibracionais, tratadas pela estatística de Boltzmann, indicaram que apenas ~30% dos complexos estão no estado vibracional fundamental, o que valoriza a utilização da função de partição rovibracional deste trabalho.
- A energia livre de Gibbs de complexação mostram que os sistemas não interagem espontaneamente, mesmo em temperaturas baixas da ordem de 100K, devido à diminuição de entropia translacional no processo. Somente quando a pressão é excessivamente alta ocorre uma melhora em ΔG , porém esta afirmação é apenas qualitativa, uma vez que as pressões necessárias para tornar $\Delta G < 0$, são superiores a 10000bar, o que obviamente provocaria uma transição de fase no sistema.

Referências

1. Walsh, C.; Loomis, R. A.; Öberg, K. I.; Kama, M.; van 't Hoff, M. L. R.; Millar, T. J.; Aikawa, Y.; Herbst, E.; Widicus Weaver, S. L.; Nomura, H. ;*Astrophys. J.* **2016**.
2. Lefloch, B.; Cabrit, S.; Codella, C.; Melnick, G.; Cernicharo, J.; Caux, E.; Benedettini, M.; Boogert, A.; Caselli, P.; Ceccarelli, C.; Gueth, F.; Hily-Blant, P.; Lorenzani, A.; Neufeld, D.; Nisini, B.; Pacheco, S.; Pagani, L.; Pardo, J. R.; Parise, B.; Salez, M.; Schuster, K.; Viti, S.; Bacmann, A.; Baudry, A.; Bell, T.; Bergin, E. A.; Blake, G.; Bottinelli, S.; Castets, A.; Comito, C.; Coutens, A.; Crimier, N.; Dominik, C.; Demyk, K.; Encrenaz, P.; Falgarone, E.; Fuente, A.; Gerin, M.; Goldsmith, P.; Helmich, F.; Hennebelle, P.; Henning, T.; Herbst, E.; Jacq, T.; Kahane, C.; Kama, M.; Klotz, A.; Langer, W.; Lis, D.; Lord, S.; Maret, S.; Pearson, J.; Phillips, T.; Saraceno, P.; Schilke, P.; Tielens, X.; van der Tak, F.; van der Wiel, M.; Vastel, C.; Wakelam, V.; Walters, A.; Wyrowski, F.; Yorke, H.; Bachiller, R.; Borys, C.; De Lange, G.; Delorme, Y.; Kramer, C.; Larsson, B.; Lai, R.; Maiwald, F. W.; Martin-Pintado, J.; Mehdi, I.; Ossenkopf, V.; Siegel, P.; Stutzki, J.; Wunsch, J. H. ;*Astron. Astrophys.* **2010**.
3. Brinchmann, J.; Charlot, S.; White, S. D. M.; Tremonti, C.; Kauffmann, G.; Heckman, T.; Brinkmann, J. ;*Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2004**.
4. Flower, D. R.; Pineau Des forêts, G.; Rabli, D. ;*Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2010**.
5. Wu, C. T.; Yu, K. M. K.; Liao, F.; Young, N.; Nellist, P.; Dent, A.; Kroner, A.; Tsang, S. C. E. ;*Nat. Commun.* **2012**.
6. Okumoto, M.; Su, Z.; Katsura, S.; Mizuno, A. ;*IEEE Trans. Ind. Appl.* **1999**, 35, 1205.
7. Warr, O.; Ballentine, C. J.; Mu, J.; Masters, A. ;*J. Phys. Chem. B* **2015**.
8. Kumar, A.; Jhanwar, B. L.; Meath, W. J. ;*Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2005**.
9. Belpassi, L.; Tarantelli, F.; Pirani, F.; Candori, P.; Cappelletti, D. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**.
10. Cappelletti, D.; Candori, P.; Falcinelli, S.; Albertí, M.; Pirani, F. ;*Chem. Phys. Lett.* **2012**,

545, 14.

11. de Aquino, A. B. M.; Leal, L. A.; Carvalho-Silva, V. H.; Gargano, R.; Ribeiro Junior, L. A.; da Cunha, W. F. ;*Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *205*, 179.
12. Bader, R. F. W. *Atoms in molecules : a quantum theory*; Clarendon Press, 1990.
13. Sokalski, W. A.; Moszynski, R. *Molecular Materials with Specific Interactions - Modeling and Design*; Sokalski, W. A., Ed.; Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics; volume 4.; Springer Netherlands, 2007.
14. Lima, Í. P.; Politi, J. dos R. S.; Gargano, R.; Martins, J. B. L. ;*Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, 1.
15. Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 304.
16. Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. ;*Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887.
17. Parker, T. M.; Burns, L. A.; Parrish, R. M.; Ryno, A. G.; Sherrill, C. D. ;*J. Chem. Phys.* **2014**.
18. Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *2*, 304.
19. Parrish, R. M.; Burns, L. A.; Smith, D. G. A.; Simmonett, A. C.; DePrince, A. E.; Hohenstein, E. G.; Bozkaya, U.; Sokolov, A. Y.; Di Remigio, R.; Richard, R. M.; Gonthier, J. F.; James, A. M.; McAlexander, H. R.; Kumar, A.; Saitow, M.; Wang, X.; Pritchard, B. P.; Verma, P.; Schaefer, H. F.; Patkowski, K.; King, R. A.; Valeev, E. F.; Evangelista, F. A.; Turney, J. M.; Crawford, T. D.; Sherrill, C. D. ;*J. Chem. Theory Comput.* **2017**.
20. Baggio, A. R.; Machado, D. F. S.; Carvalho-Silva, V. H.; Paterno, L. G.; de Oliveira, H. C. B. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**.
21. Paura, E. N. C.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; e Silva, G. M.; Martins, J. B. L.; Gargano, R. ;*J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 2854.
22. Le Roy, R. J. ;*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2017**, *186*, 167.
23. 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.
24. Atkins, P. W.; Friedman, R. S. *Molecular Quantum Mechanics*; 4th ed.; OUP Oxford: Nova York - E.U.A, 2011.
 25. Levine, I. N. *Molecular spectroscopy*; A Wiley-Interscience publication; 2nd ed.; Wiley: New Jersey, 1975.
 26. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Books on Chemistry; 1st ed.; Dover Publications: New York, 2012.
 27. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*; Allyn and Bacon chemistry series; 5th ed.; Prentice Hall: New York, 2000.
 28. Boys, S. F. ;*Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **1950**, 200, 200.
 29. You, Y.; Yang, C.-L.; Wang, M.-S.; Ma, X.-G.; Liu, W.-W.; Wang, L.-Z. ;*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2015**, 165, 56.
 30. Truhlar, D. *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations: for Chemical Reactions and Molecular Energy Transfer*; Ilustrada.; Springer US: Minneapolis, Minnesota, 2013.
 31. Sheehan, W. F. ;*J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 923.
 32. Xie, R. H.; Gong, J. ;*Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95.
 33. Sakurai, J. J.; Napolitano, J. *Modern Quantum Mechanics*; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2017.
 34. Halliday, D.; Resnick, R. *Fundamentos de Física: Mecânica. Vol. 1 (9a. Ed.)*; 9th ed.; Grupo Gen - LTC: Rio de Janeiro, 2000.
 35. Eberhart, J. G. ;*J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 906.
 36. Szalewicz, K. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, 2, 254.
 37. Eisenschitz, R.; London, F. ;*Zeitschrift für Phys.* **1930**, 60, 491.

38. Szalewicz, K. ;*Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, 2, 254.
39. Pastorczyk, E.; Prlj, A.; Gonthier, J. F.; Corminboeuf, C. ;*J. Chem. Phys.* **2015**.
40. Mundim, K. C.; Tsallis, C. ;*Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 58, 373.
41. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure -*; 2nd ed.; Read Books Limited, 2013.
42. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Molecular Thermodynamics*; Illustrate.; University Science Books: California, 1999.
43. McQuarrie, D. A.; Simon, J. D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*; McGuire, A., Ed.; University Science Books, 1997; Vol. 1.
44. Einstein, A. ;*Phys. ZEITSCHRIFT* **1917**.
45. Demtröder, W. *Laser spectroscopy 1: Basic principles*; 2014.
46. Dennis O. Allison Calculation of thermodynamic properties of arbitrary gas mixtures with modified vibrational-rotational corrections **1966**, 1–40.
47. Levenberg, K. ;*Quart. Appl. Math.* **1944**, 2, 164.
48. Marquardt, D. ;*SIAM J. Appl. Math.* **1963**, 11, 431.
49. Israelachvili, J. N.; Israelachvili, J. N. In *Intermolecular and Surface Forces*; 2011; pp. 91–106.
50. Morokuma, K.; Kitaura, K. Politzer, P.; Truhlar, D. G., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1981; pp. 215–242.
51. Grimme, S. ;*J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 1463.
52. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. ;*J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 19.
53. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. ;*J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
54. Machado, D. F. S.; Silva, V. H. C.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Macedo, L. G. M.; Mundim, K. C.; de Oliveira, H. C. B. ;*J. Mol. Model.* **2012**, 18, 4343.

55. Vila, H. V. R.; Leal, L. A.; Fonseca, A. L. A.; Gargano, R. ;*Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 829.
56. Oba, D.; Agrawalla, B. S.; Setser, D. W. ;*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **1985**, *34*, 283.
57. Castellan, G. W. *Physical Chemistry*; Rogers, R. L., Ed.; 3rd ed.; Addison-Wesley Publishing Company, 1983.

Apêndice

Parâmetros de Ajuste da forma analítica Rydberg de grau 6

Tabela A 1. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos *ab initio* SAPT2/aug-cc-pVTZ da formação do complexo He-CH₃OH.[†]

He			
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
D_e (cm ⁻¹)	31,31	19,795	32,74
R_e (Å)	3,25	2,60	3,19
c_1	2,0197578	1,9677065	1,9624248
c_2	-1,3416818	-1,2135080	-1,1146579
c_3	1,1998723	1,1267377	0,9700156
c_4	-0,3898094	-0,3742146	-0,3049634
c_5	0,0712799	0,0745365	0,06048335
c_6	-2,36E-06	-5,59E-06	2,3536E-07
χ^2 (cm ⁻¹)	2,3937E-08	1,4785E-07	1,3383E-07

[†] os coeficientes c_i da função Rydberg estão em Å⁻ⁱ.

Tabela A 2. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos *ab initio* SAPT2/aug-cc-pVTZ da formação do complexo Ne-CH₃OH.[†]

Ne			
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
D_e (cm ⁻¹)	56,06	45,36	63,47
R_e (Å)	3,37	2,62	3,25
c_1	1,9746741	1,82199546	1,92479804
c_2	-1,3916742	-1,5867898	-1,29646662
c_3	1,2244823	1,0937908	1,135384799
c_4	-0,4217467	-0,3089259	-0,37325490
c_5	0,0806287	0,04779882	0,06906248
c_6	-3,2376E-06	-3,3193E-07	3,8891E-06
χ^2 (cm ⁻¹)	6,4883E-07	3,3211E-06	1,006E-06

[†] os coeficientes c_i da função Rydberg estão em Å⁻ⁱ.

Tabela A 3. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos *ab initio* SAPT2/aug-cc-pVDZ da formação do complexo Ar-CH₃OH.[†]

Ar			
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
D_e (cm ⁻¹)	128,36	110,78	150,31
R_e (Å)	3,686	2,86	3,52
c_1	1,70316368	1,778337828	1,76915411
c_2	-1,326691525	-1,104574393	-0,97726122
c_3	0,883675983	0,7985885946	0,71474770
c_4	-0,23137459	-0,236057633	-0,19519524
c_5	0,03240915775	0,043223080	0,03700113
c_6	-2,2897E-06	-4,5797E-06	11,9270E-06
χ^2 (cm ⁻¹)	4,7765E-07	4,8729E-06	3,6265E-06

[†] os coeficientes c_i da função Rydberg estão em Å⁻ⁱ.

Tabela A 4. Parâmetros otimizados para a função analítica de grau 6 representando os pontos *ab initio* SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ da formação do complexo Kr-CH₃OH.[†]

Kr			
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
D_e (cm ⁻¹)	149,68	140,637	170,54
R_e (Å)	3,83	2,97	3,67
c_1	1,5247967	1,7012121	1,66536466
c_2	-1,4770415	-1,10510851	-1,02273607
c_3	0,9756425423	0,701658695	0,652941119
c_4	-0,2910604587	-0,1965407	-0,165282949
c_5	0,045354873	0,034339551	0,026845681
c_6	-0,0019755	-6,152385E-07	-2,23435818E-06
χ^2 (cm ⁻¹)	8,0735E-07	1,6034E-05	3,3148E-06

[†] os coeficientes c_i da função Rybderg estão em Å⁻ⁱ.

Efeito da ordem de perturbação SAPT e conjunto de funções de base no potencial de interação intermolecular para os complexos de Ne, Ar e Kr com CH₃OH

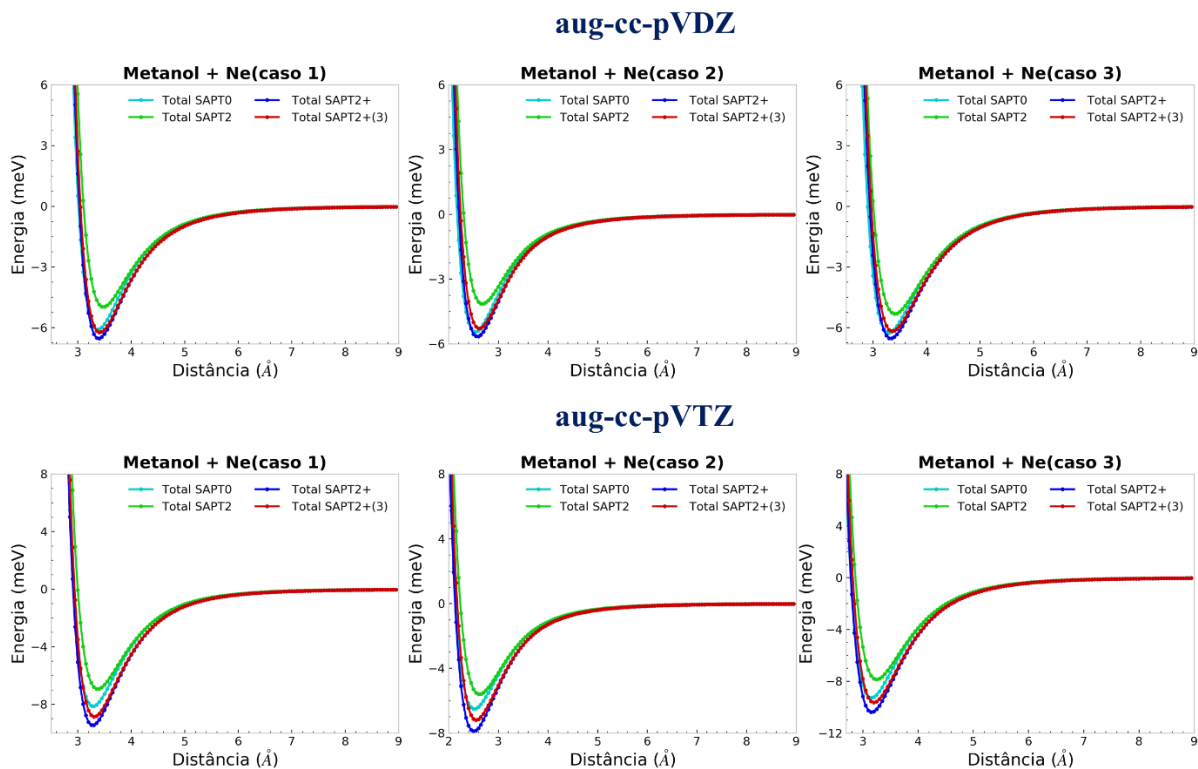


Figura A. 16 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde $1\text{kcal/mol}=43,3641\text{meV}$) para os adutos Ne-CH₃OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.

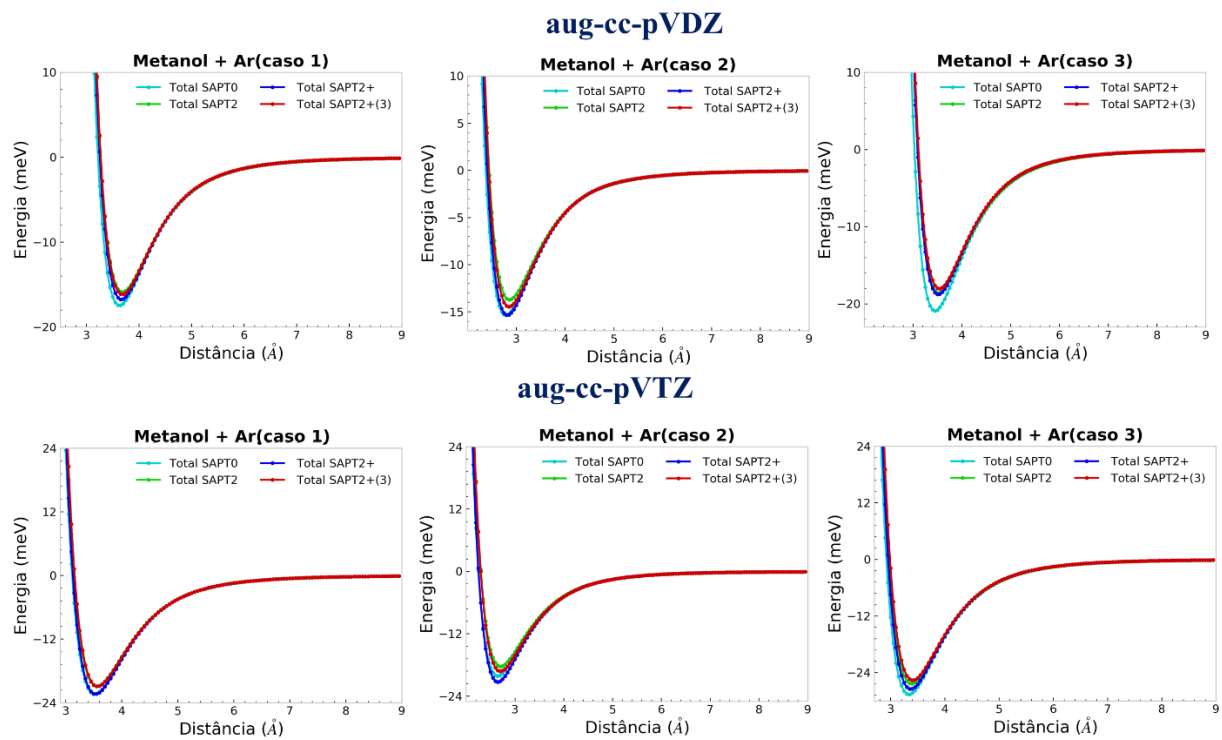


Figura A. 17 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde $1\text{kcal/mol}=43,3641\text{meV}$) para os adutos Ar-CH₃OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.

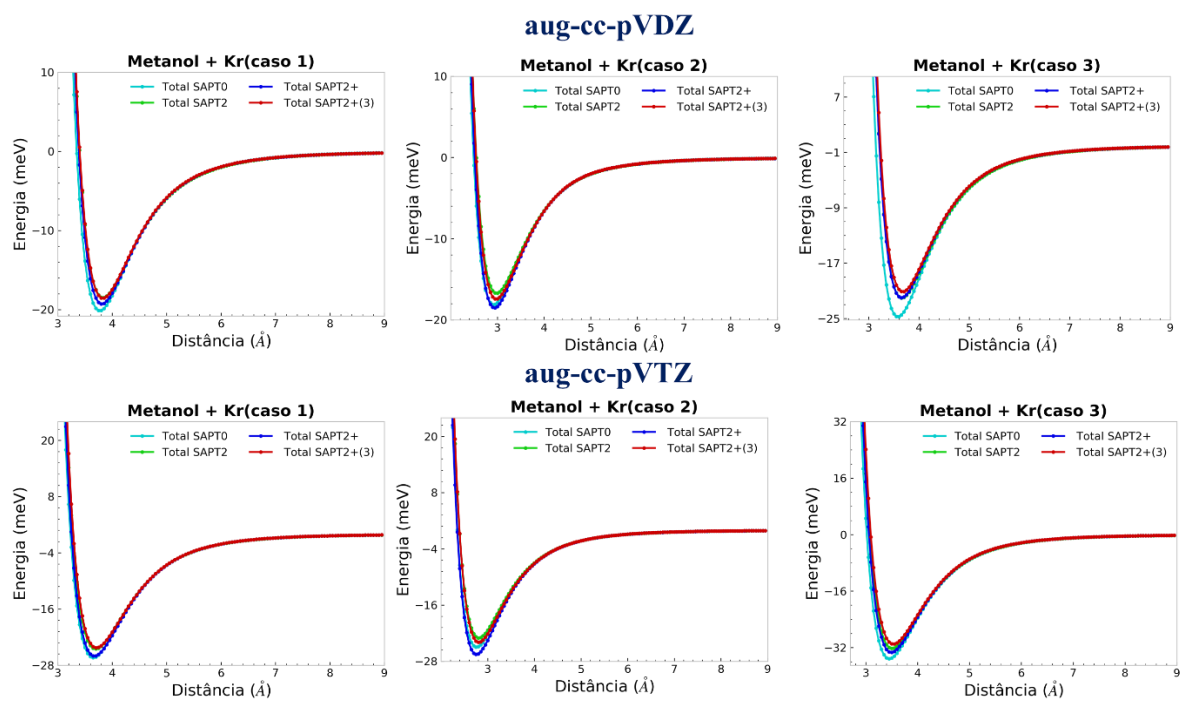


Figura A. 18 Efeito do conjunto de funções de base nas curvas de energia potencial (energias em meV, onde $1\text{kcal/mol}=43,3641\text{meV}$) para os adutos Kr-CH₃OH em diferentes orientações calculadas em diferentes níveis de perturbação SAPT.

Ajustes dos pontos *ab initio* utilizando a forma analítica Rydberg de grau 6

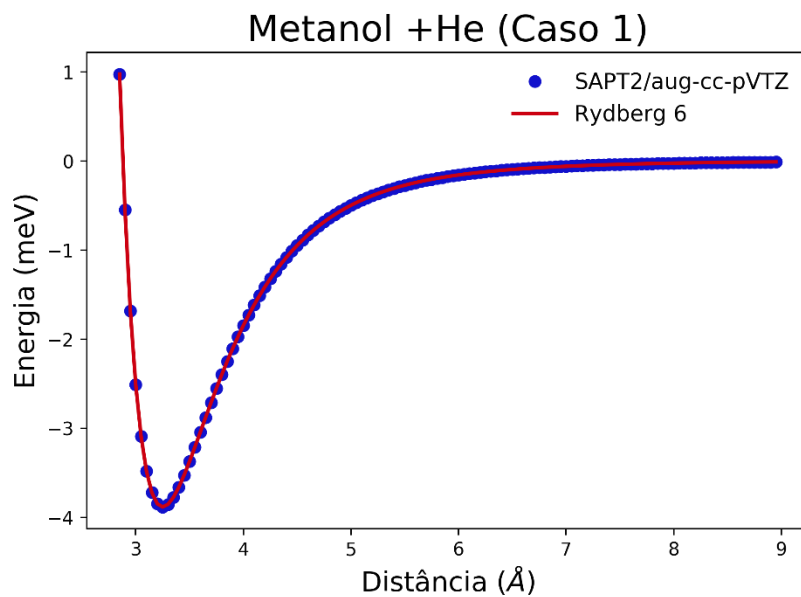


Figura A. 19 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto He-CH₃OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

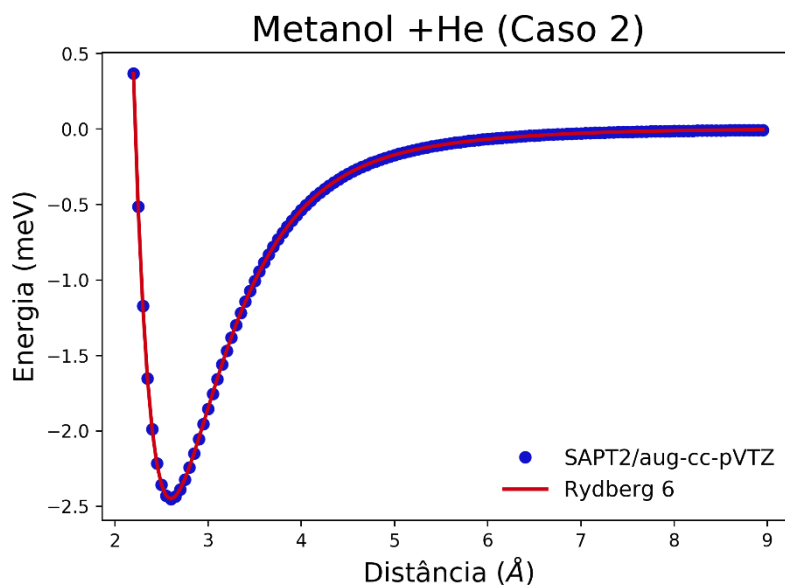


Figura A. 20 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto He-CH₃OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

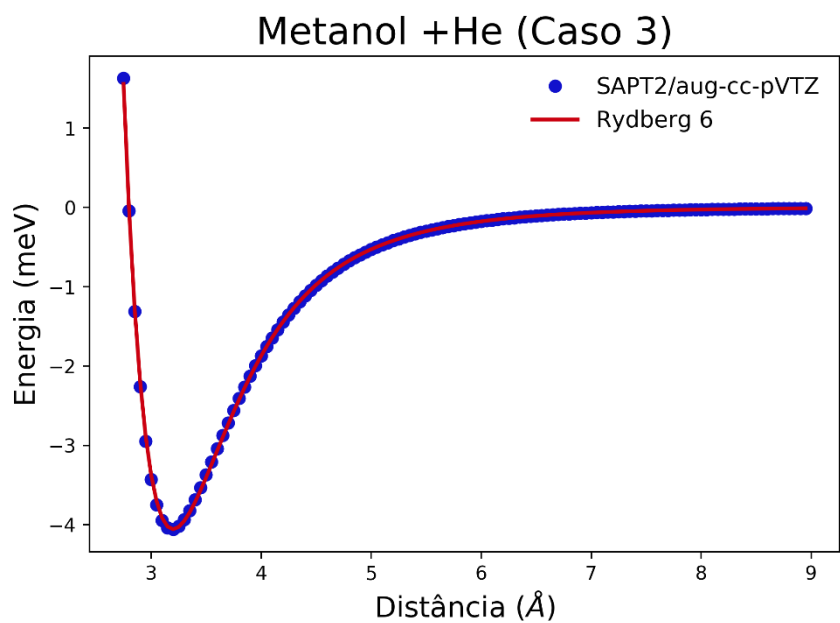


Figura A. 21 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto He-CH₃OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

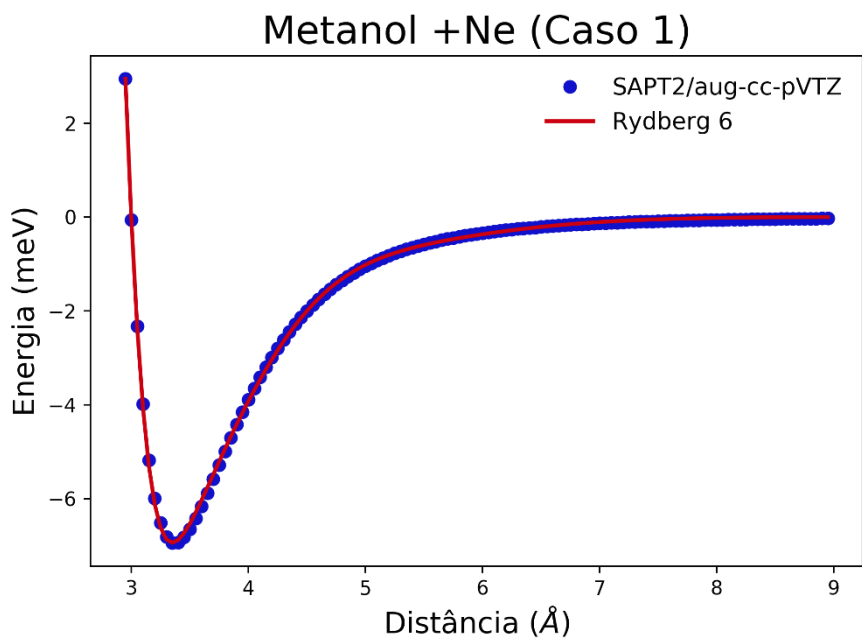


Figura A. 22 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto Ne-CH₃OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

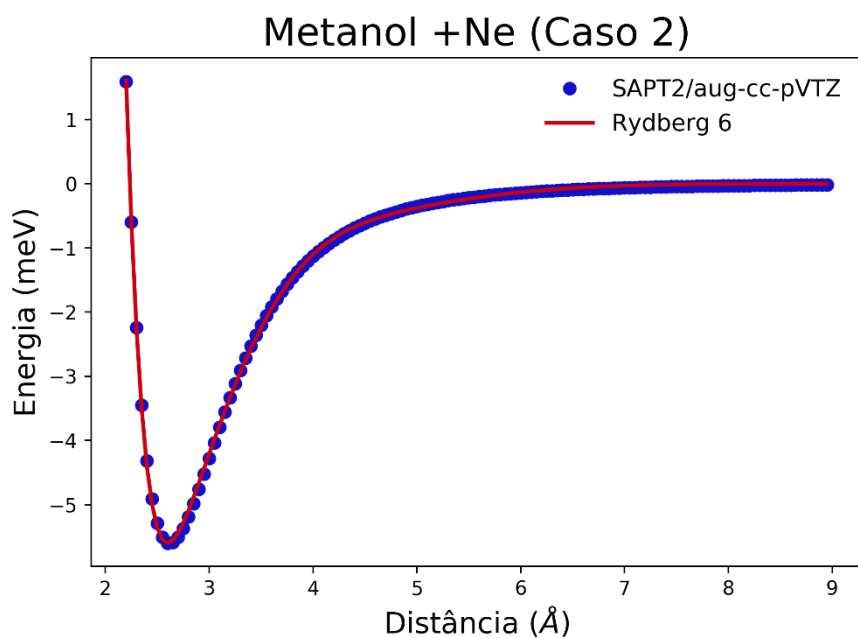


Figura A. 23 . Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto Ne-CH₃OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

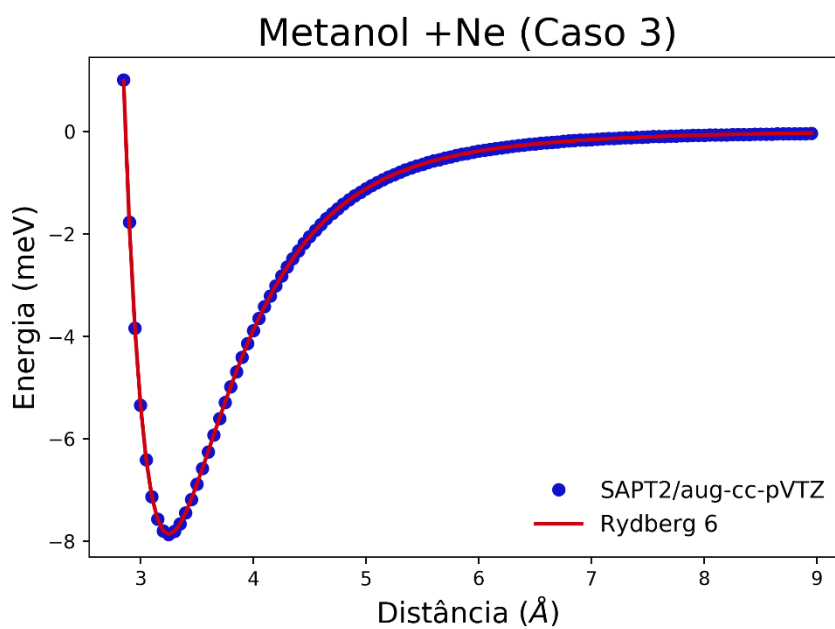


Figura A. 24 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVTZ para o aduto Ne-CH₃OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

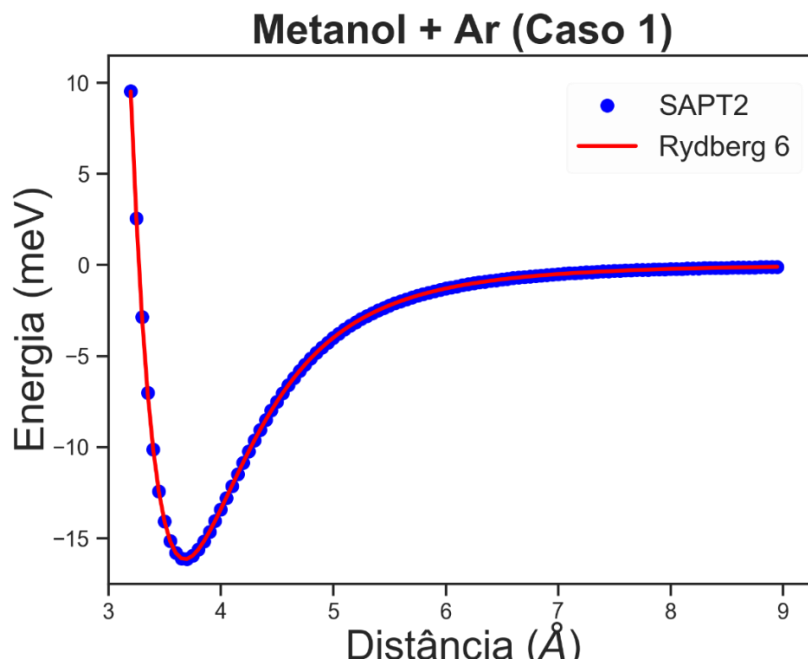


Figura A. 25 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH₃OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

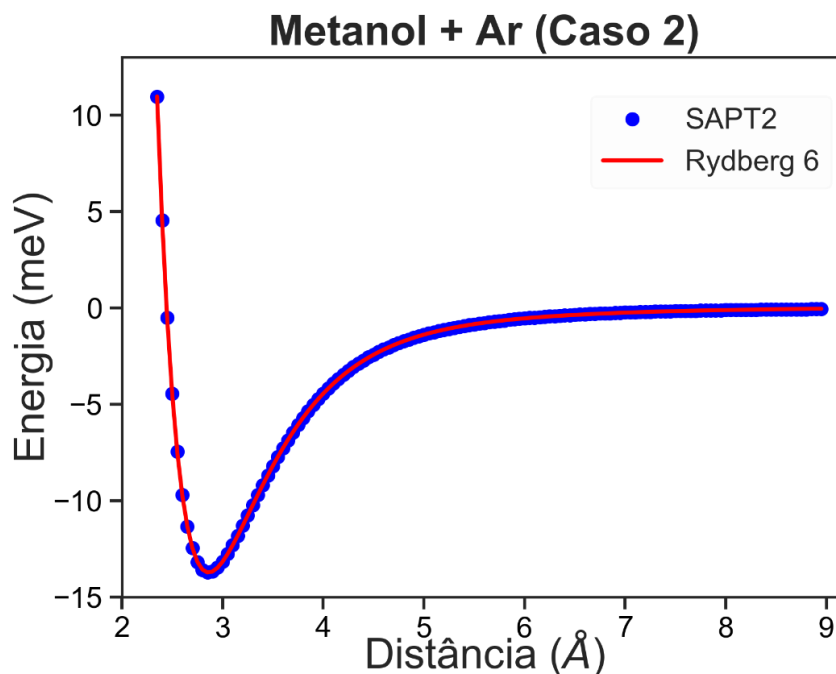


Figura A. 26 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH₃OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

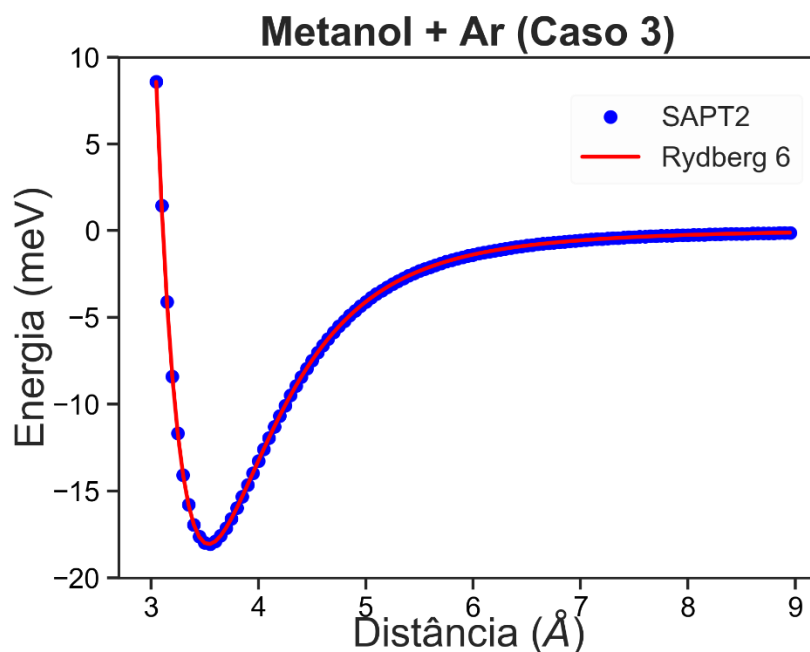


Figura A. 27 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2/aug-cc-pVDZ para o aduto Ar-CH₃OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

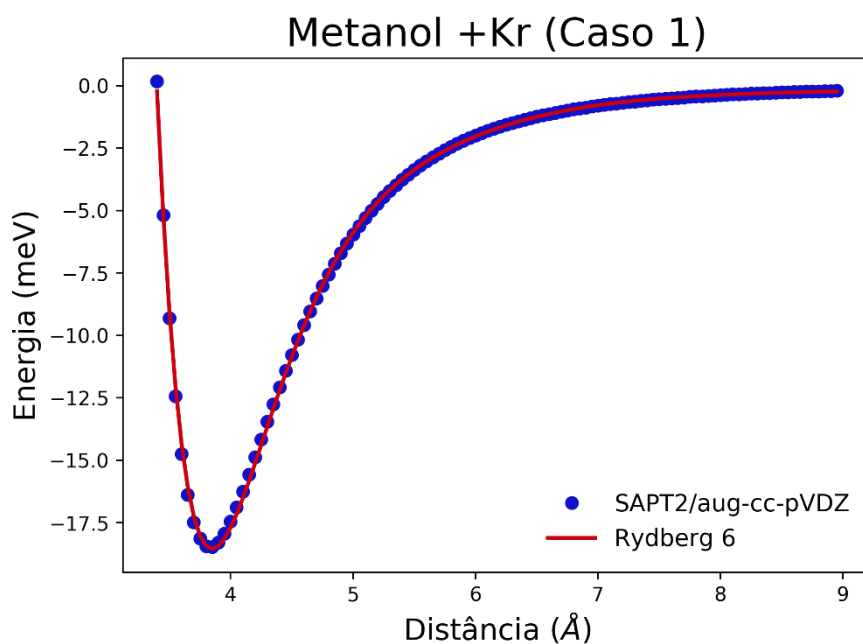


Figura A. 28 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para o aduto Kr-CH₃OH para a interação do caso 1 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

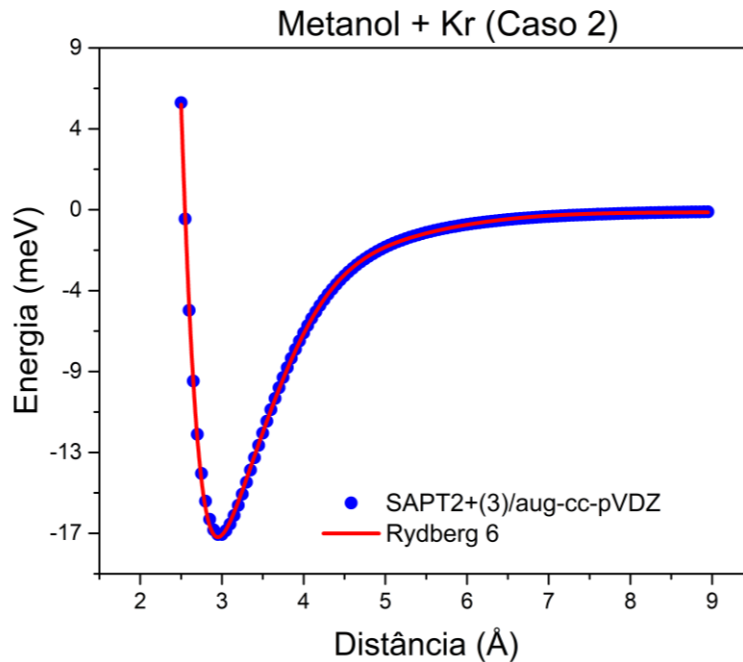


Figura A. 29 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para o aduto Kr-CH₃OH para a interação do caso 2 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

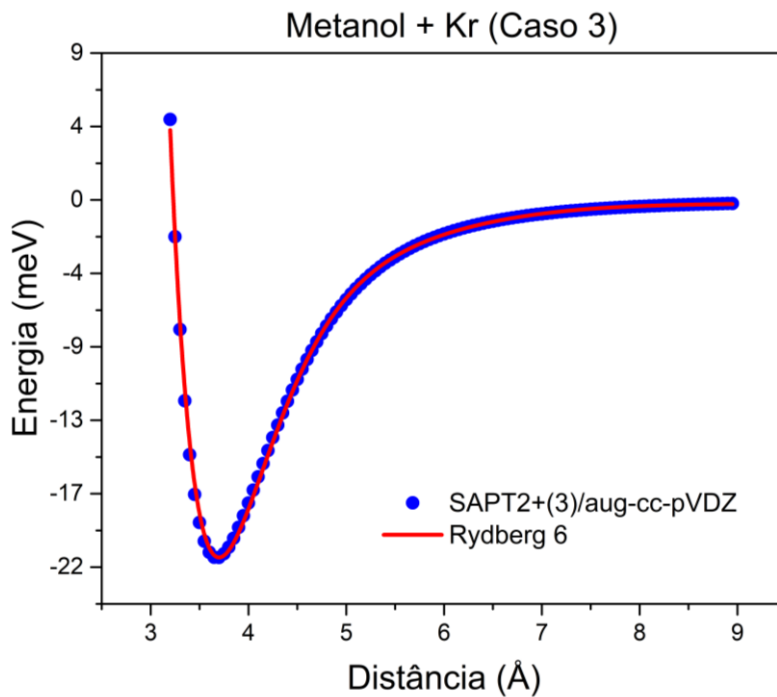


Figura A. 30 Pontos *ab initio* obtidos no nível SAPT2+(3)/aug-cc-pVDZ para o aduto Kr-CH₃OH para a interação do caso 3 e a curva de energia potencial ajustada pela função analítica de Rydberg de grau 6.

Decomposição energética SAPT para os complexos Gn-CH₃OH

Tabela A 5. Componentes energéticas (em kcal/mol) referente a Figura 3.2, previstas pelo método SAPT2/aug-cc-pVDZ para os adutos Gn-CH₃OH (Gn=He, Ne, Ar e Kr) nas respectivas distâncias de equilíbrio (R_e) para cada sítio de interação estudado.

	Caso	E_{lst}	E_{ind}	E_{disp}	E_{exh}	E_{tot}
He	1	-0,02408726	-0,00887290	-0,20418553	0,11957839	-0,20418553
	2	-0,011116292	-0,02170568	-0,11901338	0,07579864	-0,05651687
	3	-0,02340243	-0,02101135	-0,19279738	0,11964277	-0,09353856
Ne	1	-0,05036282	-0,00828668	-0,32883817	0,18770147	-0,15980519
	2	-0,04824015	-0,04693404	-0,25571192	0,18601567	-0,12909926
	3	-0,06792999	-0,03584224	-0,37823418	0,26138074	-0,18134327
Ar	1	-0,13522539	-0,03475048	-0,64542186	0,44306089	-0,36666105
	2	-0,09902858	-0,12648554	-0,46297687	0,37296213	-0,31552886
	3	-0,22931770	-0,12212541	-0,78738932	0,71009587	-0,42875655
Kr	1	-0,21945652	-0,04806436	-0,79391817	0,63618306	-0,42525598
	2	-0,12468590	-0,18611518	-0,58027292	0,50558744	-0,38548656
	3	-0,22645888	-0,15056787	-0,84235436	0,71306334	-0,50631777

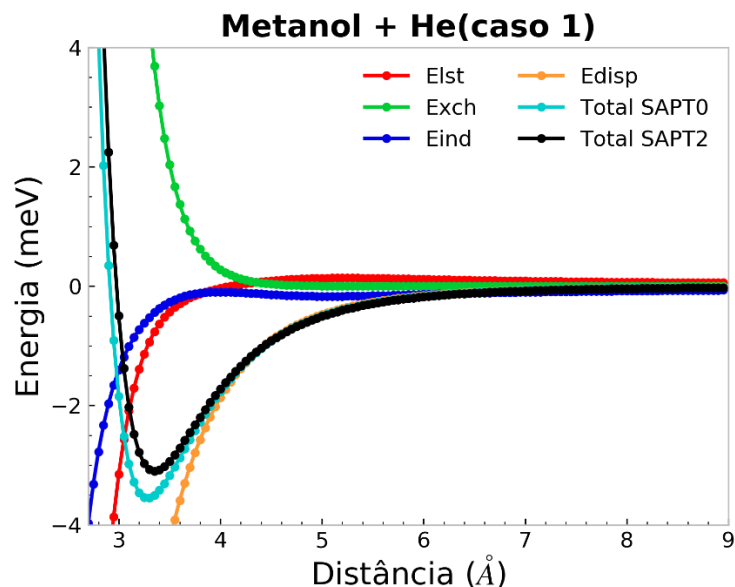


Figura A 26. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação He-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

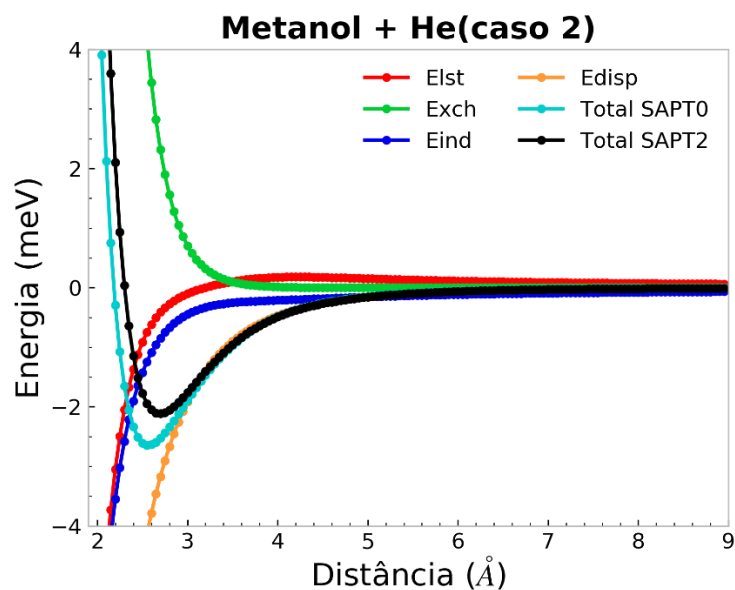


Figura A 17. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação He-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

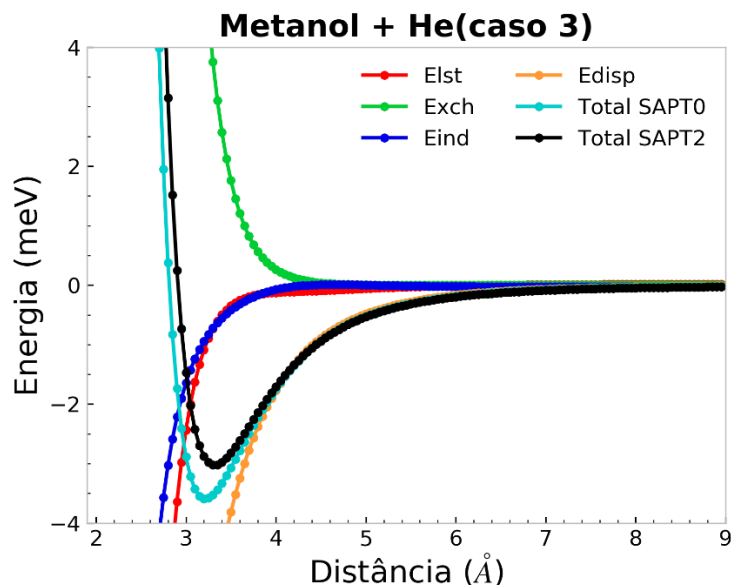


Figura A 18. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação He-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

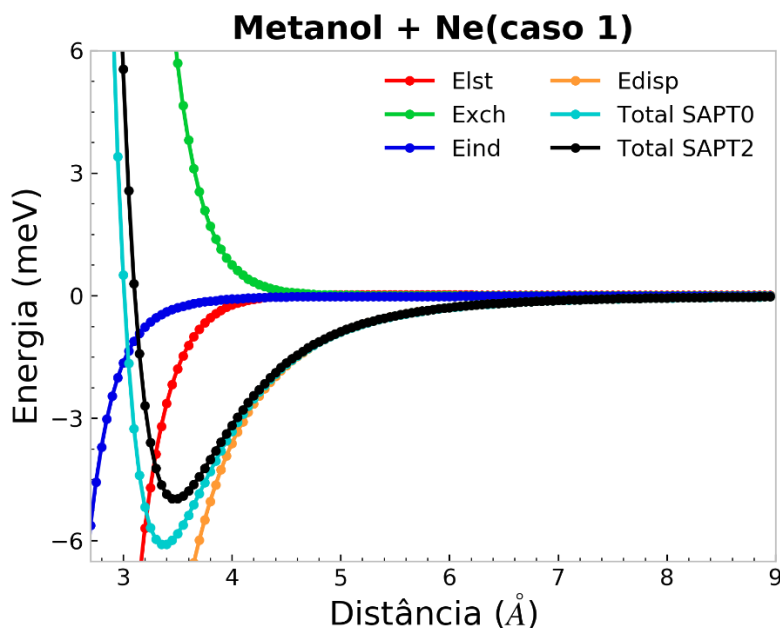


Figura A 19. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ne-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

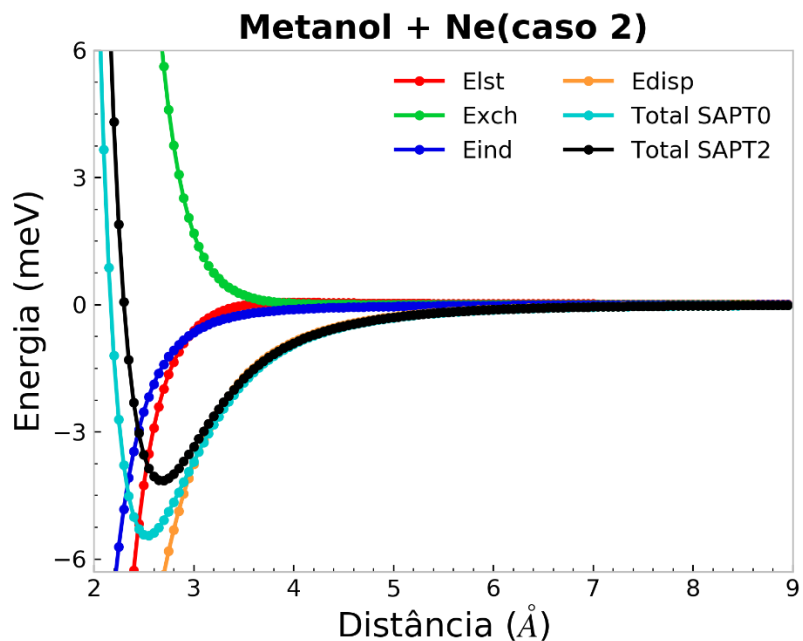


Figura A 20. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ne-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

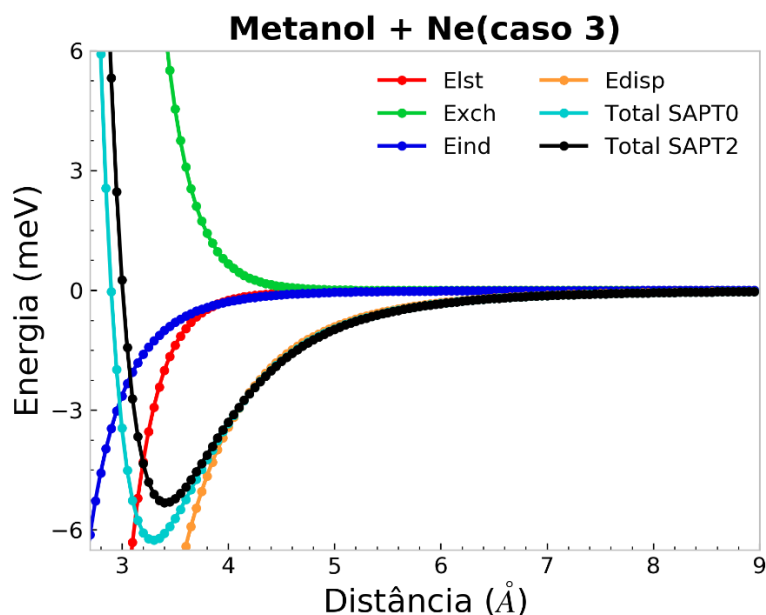


Figura A 21. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ne-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

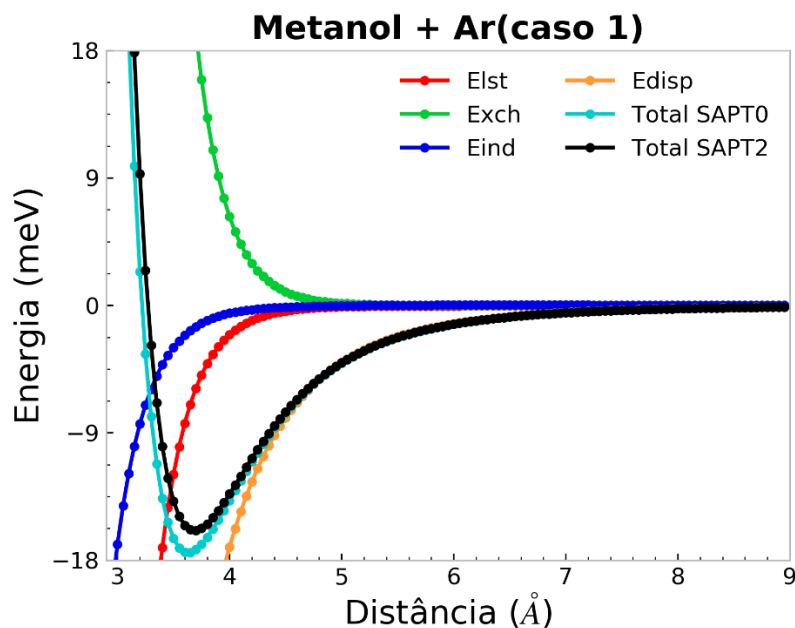


Figura A 22. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ar-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

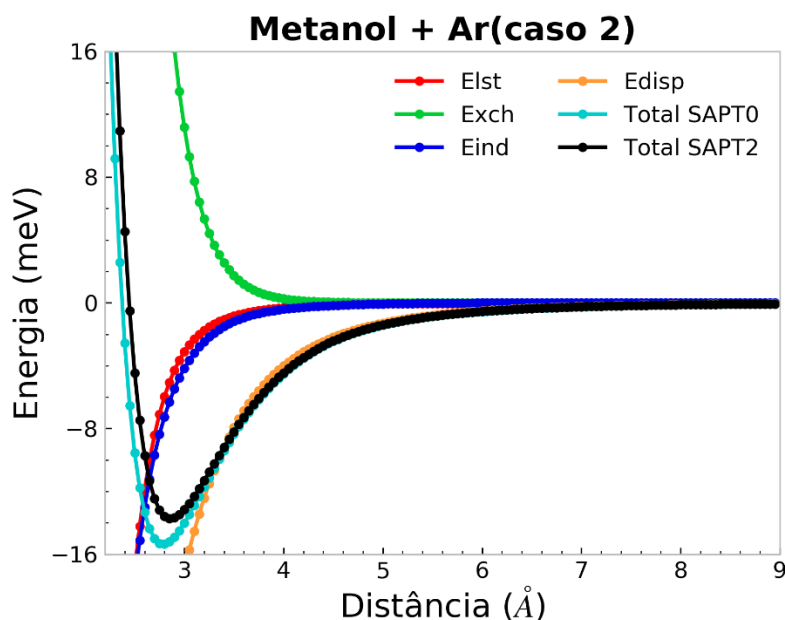


Figura A 23. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ar-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

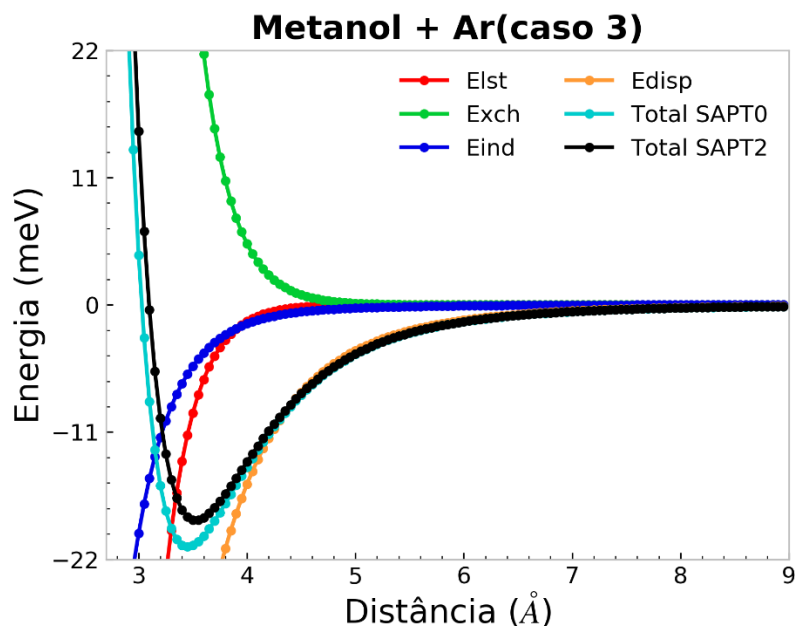


Figura A 24. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Ar-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

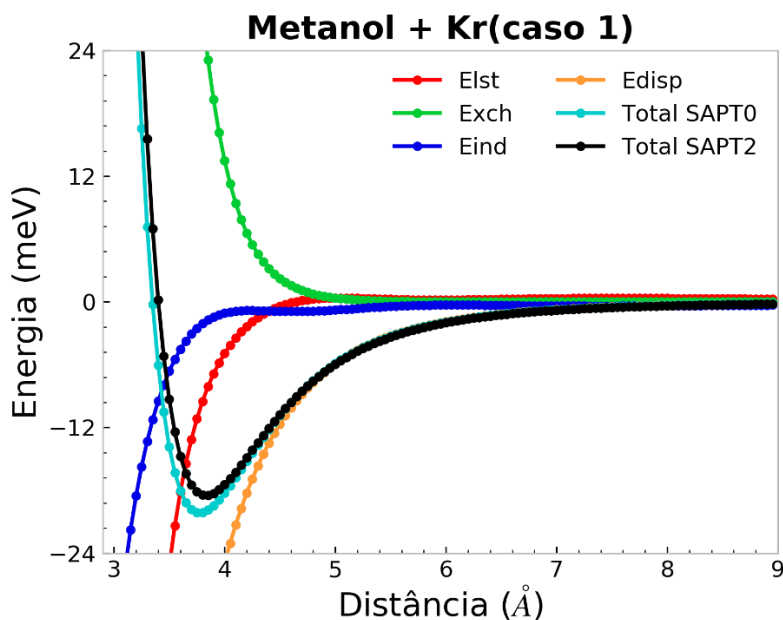


Figura A 25. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Kr-CH₃OH para o caso 1. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

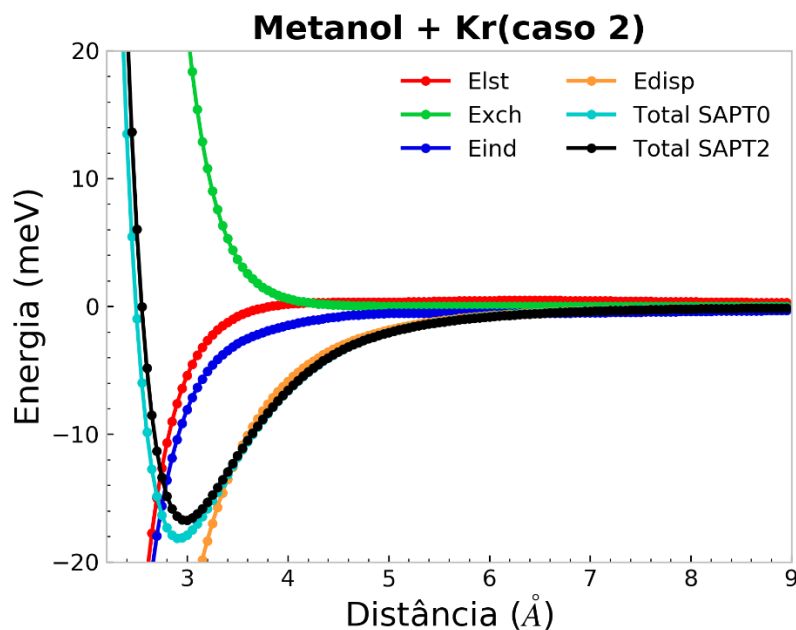


Figura A 26. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Kr-CH₃OH para o caso 2. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.

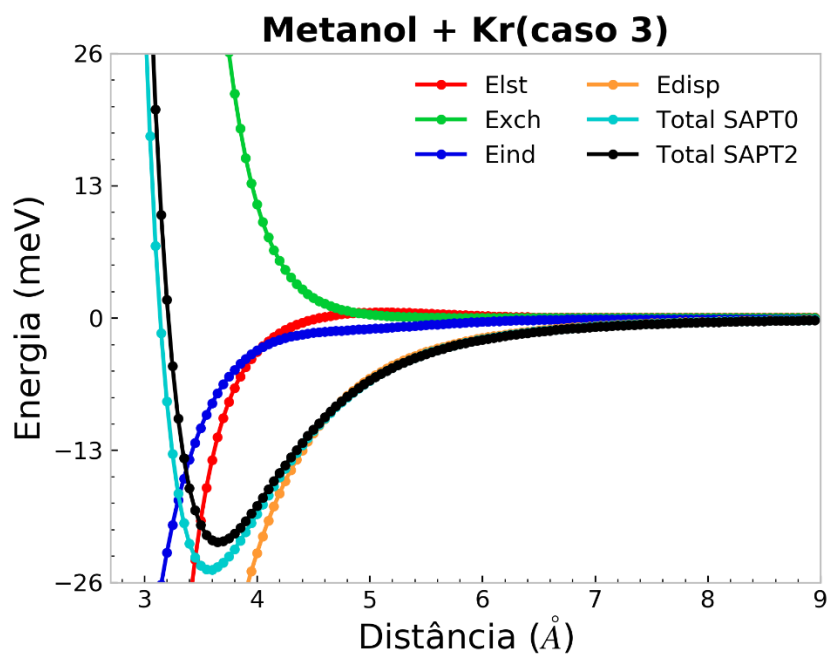


Figura A 27. Decomposição energética SAPT2/aug-cc-pVDZ da interação Kr-CH₃OH para o caso 3. As curvas de energia potencial utilizando duas ordens de perturbação no Hamiltoniano intermolecular são

mostradas (SAPT0 e SAPT2) para ressaltar a necessidade de incorporar perturbações superiores no complexo estudado.