



UNIVERSIDADE FEDERAL DO  
TOCANTINS CAMPUS DE GURUPI  
QUÍMICA AMBIENTAL

**SÍLVIO QUINTINO DE AGUIAR FILHO**

**ESTUDO DE BARREIRAS ROTACIONAIS INTERNAS DO ETANO,  
E DERIVADOS SUBSTITUÍDOS POR BROMO, CLORO, FLÚOR E  
IODO UTILIZANDO A TEORIA *ATOMS IN MOLECULES* – AIM**

Gurupi  
(TO) 2018

SÍLVIO QUINTINO DE AGUIAR FILHO

**ESTUDO DE BARREIRAS ROTACIONAIS INTERNAS DO ETANO, E  
DERIVADOS SUBSTITUÍDOS POR BROMO, CLORO, FLÚOR E IODO  
UTILIZANDO A TEORIA *ATOMS IN MOLECULES* – AIM**

Monografia apresentada à UFT - Universidade Federal do Tocantins – Campus Universitário de Gurupi para obtenção do título de Bacharel em Química Ambiental, sob orientação do Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira

GURUPI (TO)

2018

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins**

---

F481e Filho, Sílvio Quintino de Aguiar.

Estudo de Barreiras Rotacionais Internas do Etano, e Derivados Substituídos por Cloro, Bromo, Flúor e Iodo Utilizando a Teoria Atoms in Molecules - AIM. / Sílvio Quintino de Aguiar Filho. – Gurupi, TO, 2018.

69 f.

Monografia Graduação - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Química Ambiental, 2018.

Orientador: Douglas Henrique Pereira

1. Barreiras rotacionais. 2. Efeitos estereoeletrônicos. 3. Etanos substituídos. 4. Átomos em moléculas. I. Título

**CDD 577.14**

---

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

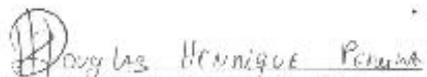
SÍLVIO QUINTINO DE AGUIAR FILHO

ESTUDO DE BARRERAS ROTACIONAIS INTERNAS DO ETANO, E  
DERIVADOS SUBSTITUÍDOS POR BROMO, CLORO, FLUOR E IODO  
UTILIZANDO A TEORIA *ATOMS IN MOLECULES* - AIM

Monografia apresentada à UFT - Universidade  
Federal do Tocantins - Campus Universitário  
de Gurupi para obtenção do título de Bacharel  
em Química Ambiental, sob orientação do  
Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira.

Aprovado em: 03 / 12 / 2015

Banca examinadora:



Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira - Orientador, UFT



Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Elki Cristina de Souza - Examinadora, UFT



Prof. Dr. Geiser Gabriel de Oliveira - Examinador, UFT

Dedico este trabalho a Deus, que é meu regente e alicerce. Aos meus pais, Sílvio Aguiar (*in memoriam*) e Maria Elizabeth Quintino pelo incentivo, amor e ensinamentos passados ao longa da minha vida, e aos meus irmãos, em especial a Daianny Aguiar e Rosana Aguiar, pelo o incentivo e amparo financeiro.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por toda sua graça e misericórdia, que em um dia qualquer, enviou seu filho, Jesus Cristo, para que por meio desse pudéssemos ter a vida eterna.

À minha família, na qual tem me dado todo amparo emocional e financeiro. Tem sido a base de todo o meu crescimento e graças a eles me tornei aquilo que sou.

Ao meu orientador Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira, pela oportunidade que me dera de trabalharmos juntos. De fato, é um homem de vasto conhecimento na área, que não mediu esforços para me ensinar, fazendo-o com paciência e dedicação.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Matemática Aplicada e Química Computacional (LABMAQC) pelo conhecimento adquirido e trocado ao longo desses anos de trabalho.

Ao quadro de professores do curso de Química Ambiental, no qual suas passagens foram de extrema importância na soma de todo o conhecimento adquirido durante toda essa caminhada.

As minhas amigas Brenda e Raiolleine, em que pude desfrutar de muitas alegrias na presença das mesmas.

A minha amiga Cristina Vieira, que entrou na UFT junto à mim. Apesar de ter passado apenas um período comigo, me proporcionou momentos especiais, sendo uma pessoa que até hoje mantenho contato.

Aos amigos de longa data, David, Delcio e Deliane, em que eu pude desfrutar dos mais inusitados acontecimentos que marcaram minha vida.

Por fim, aos meus amigos Caio, Dennis, Gabriel, Higo, Mateus e Sérgio, que graças a amizade destes, tornaram essa caminhada agradável de todas as formas possíveis, com muitas brincadeiras e momentos de descontração. Agradeço em especial a Luiz Felipe, pela amizade que temos desde a infância, e a Ghustavo Higor, por ser meu melhor amigo.

*“Não deixe ninguém insistir que você não sabe e pode conseguir. Não desista de nunca desistir.”*

*(Banda Rosa de Saron)*

## RESUMO

A presença de rotação interna em ligações carbono-carbono (C-C) é essencial para análise conformacional de moléculas orgânicas e o seu entendimento é grande relevância na química, bem como em diversas outras áreas. No entanto, para os compostos de etano substituídos por cloro,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$  e  $C_2H_3Cl_3$ , a altura da barreira rotacional aumenta à medida que os cloros são adicionados ao etano, apresentando valores experimentais de: 3,53; 4,26 e 5,20 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Diferentemente, a altura das barreiras rotacionais das moléculas substituídas por flúor,  $C_2H_5F$ ,  $C_2H_4F_2$ ,  $C_2H_3F_3$ , decrescem possuindo, respectivamente, os seguintes valores: 3,35; 3,32 e 3,13 kcal mol<sup>-1</sup>. Já para os compostos substituídos por bromo e iodo,  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_3Br_3$ ,  $C_2H_5I$ ,  $C_2H_4I_2$  e  $C_2H_3I_3$  não há resultados experimentais. Tendo em vista que os átomos são halogênios e a convergência oposta das barreiras rotacionais dos compostos de flúor e cloro acima, bem como a falta de explicação adequada e também falta de resultados experimentais, o trabalho estudou os compostos utilizando os métodos HF, B3LYP, MP2, MP3, MP4, QCISD(T), CCSD(T), e as teorias compostas G3 e G3CEP. A origem das barreiras foi investigada através de cálculos da teoria quântica de átomos em moléculas (do inglês, QTAIM). Os resultados obtidos para os etanos substituídos por cloro e flúor mostram que os métodos mais precisos foram as teorias G3CEP e G3, apresentando desvios absolutos médios pequenos, na ordem de 0,10 e 0,12 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. Os resultados dos métodos para os compostos substituídos por Br e I evidencia que a barreira rotacional aumenta com o número de átomos adicionados seguindo a mesma tendência que o cloro. Pela análise QTAIM foi possível evidenciar que a altura da barreira rotacional dos compostos substituídos por cloro aumenta devido à grande densidade eletrônica do átomo de cloro, que acarreta numa maior repulsão entre os átomos. Já para os compostos substituídos por flúor, a altura da barreira rotacional diminui, resultado da prevalência do efeito de hiperconjugação sobre o efeito estérico, pois o átomo de flúor apresenta uma pequena nuvem eletrônica e, dessa forma, fica mais fácil dos elétrons passar para um orbital antiligante de uma ligação com simetria adequada. Os resultados QTAIM para os compostos substituídos por bromo e iodo são semelhantes ao dos compostos substituídos por cloro, em que, o aumento das barreiras de torção se dá pela forte repulsão estérica, uma vez que os átomos de bromo e iodo são mais volumosos que o cloro.

**Palavras-chaves:** Barreiras rotacionais. Efeitos estereoeletrônicos. Etanos substituídos. Átomos em moléculas.

## ABSTRACT

The presence of internal rotation at carbon-carbon bonds (C-C) is essential for conformational analysis of organic molecules and their understanding is of great relevance in chemistry as in several other areas. However, for ethane substituted by chlorine,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$  and  $C_2H_3Cl_3$ , the height of the rotational barrier increases with the added of the chlorines and the experimental values are: 3.53; 4.26 and 5.20 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. Differently, the height of the rotational barriers decreases for the ethanes substituted by fluorine,  $C_2H_5F$ ,  $C_2H_4F_2$ ,  $C_2H_3F_3$ , following the values: 3.35; 3.32 and 3.13 kcal mol<sup>-1</sup>. For compounds substituted by bromine and iodine,  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_3Br_3$ ,  $C_2H_5I$ ,  $C_2H_4I_2$  and  $C_2H_3I_3$ , there are no experimental results. Since the atoms are halogens and the opposite convergence of the rotational barriers of the fluorine and chlorine compounds, as the lack of adequate explanation and also lack of experimental results, the work studied the compounds using the methods HF, B3LYP, MP2, MP3, MP4, QCISD (T), CCSD (T), and the composite theories G3 and G3CEP. The origin of the barriers was investigated through calculations of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). The results obtained for the chlorines and fluorine ethane show that the most accurate methods were G3CEP and G3, with small mean absolute deviations of 0.10 and 0.12 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. The results of the methods for the compounds replaced by Br and I show that the rotational barrier increases with the number of atoms added following the same order that the compounds of chlorine. By the QTAIM analysis it was possible to show that the height of the rotational barrier of chlorine ethanes occurs by the high electronic density of the chlorine atom, which causes a greater repulsion between the atoms. As for fluorine-substituted compounds, the height of the rotational barrier decreases, a result of the prevalence of the hyperconjugation effect, since the fluorine atom presents a small electronic density and it is easier for the electrons pass to an orbital bonding for an antibonding orbital with adequate symmetry. The QTAIM results for the bromine and iodine substituted compounds are similar to those of the chloro substituted compounds, wherein the increase of the torsion barriers is due to the strong steric repulsion, because the bromine and iodine atoms are more bulky than the chloro.

**Keywords:** Rotational barriers. Stereoelectronic effects. Substituted ethanes. Atoms in molecules.

## LISTA DE ABREVIATURAS

B3LYP	Método de Três Parâmetros de Becke com Funcional de Correlação de Lee, Young e Par
CCSD(T)	Coupled-Cluster with Single, Double and Perturbative Triple Excitations
CEP	Compact Effective Pseudopotential
DAM	Desvio absoluto médio
DFT	Density Functional Theory (Teoria do Funcional de Densidade)
G3	Gaussian-3 Theory
GTO	Gaussian Type Orbitals
HF	Hartree-Fock
MPn	Método perturbacional de ordem n
QCISD(T)	Quadratic Configuration Interaction Single, Double and Perturbative Triple Excitations.
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RSPT	Teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger
STO	Slater Type Orbitals

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação da região de contorno da glicina. Os hidrogênios do grupo NH <sub>2</sub> e o CH <sub>2</sub> foram omitidos para melhor visualização .....	37
<b>Figura 2</b> - Gráfico molecular da glicina, com representação da bacia atômica do O (C=O). Como na Figura 1, os hidrogênios do grupo NH <sub>2</sub> e o CH <sub>2</sub> foram omitidos para melhor visualização .....	38
<b>Figura 3</b> - Gráfico molecular da glicina e suas respectivas bacias atômicas. As linhas em preto representam as superfícies interatômicas.....	38
<b>Figura 4</b> - Representação da densidade eletrônica da glicina .....	40
<b>Figura 5</b> - Representação geral da elipticidade.....	44
<b>Figura 6</b> - Moléculas estudadas e a indicação do ângulo de torção em torno da ligação C-C de cada estrutura .....	48
<b>Figura 7</b> - Energias relativas calculadas em função do ângulo diedro para as moléculas estudadas .....	51
<b>Figura 8</b> - Gráfico molecular do etano em conformação alternada (60°) gerado pelo pacote computacional da QTAIM .....	53
<b>Figura A</b> - Energias relativas calculadas através dos métodos B3LYP, HFS, VSXC, HSEH1PBE, HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T) em função do ângulo de diedro para as moléculas estudadas ...	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - CPs com seus respectivos acrônimos, sinais e denominações.....	42
<b>Tabela 2</b> - Valores experimentais e teóricos relativos das barreiras de rotação internas calculados com os métodos HF, B3LYP, MP2, MP3, MP4, QCISD(T), CCSD(T) e as teorias G3, G3CEP. Dados em kcal mol <sup>-1</sup> .....	50
<b>Tabela 3</b> - Resultados obtidos para o C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , calculados por MP2 utilizando QTAIM em um diedro de 0°. Valores em ua .....	53
<b>Tabela 4</b> - Resultados obtidos para o C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , calculados por MP2 utilizando QTAIM em diedro de 60°. Valores em ua.....	53
<b>Tabela 5</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de flúor e cloro cada, em um diedro de 0°. Dados em ua .....	54
<b>Tabela 6</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de flúor e cloro cada, em um diedro de 60°. Dados em ua .....	54
<b>Tabela 7</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 0°. Dados em ua .....	54
<b>Tabela 8</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 60°. Dados em ua .....	55
<b>Tabela 9</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 0°. Dados em ua .....	55
<b>Tabela 10</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 60°. Dados em ua .....	56
<b>Tabela 11</b> - Valores teóricos encontrados para as barreiras rotacionais, calculadas a partir dos métodos B3LYP, HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T). Dados em kcal mol <sup>-1</sup> .....	57
<b>Tabela 12</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de bromo e iodo cada, em um diedro de 0°. Dados em ua.....	58
<b>Tabela 13</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de bromo e iodo cada, em um diedro de 60°. Dados em ua.....	58
<b>Tabela 14</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 0°. Dados em ua.....	59
<b>Tabela 15</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 60°. Dados em ua.....	59
<b>Tabela 16</b> - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo três átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 0°. Dados em ua.....	59

**Tabela 17** - Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo três átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de  $60^\circ$ . Dados em ua..... 60

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>17</b>
<b>3 REFERÊNCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1 Método Hartree-Fock</b> .....	<b>18</b>
<b>3.2 Função de base</b> .....	<b>21</b>
3.2.1 Função hidrogenóide.....	22
3.2.2 Função de base de Slater.....	23
3.2.3 Função de base gaussiana.....	24
3.2.4 Função de base mínima, <i>doble-zeta</i> e estendida.....	25
3.2.5 Função de base de valência e valência separada.....	26
3.2.6 Função de polarização.....	27
3.2.7 Função difusa.....	28
<b>3.3 Métodos Perturbativos</b> .....	<b>29</b>
3.3.1 Teoria das Perturbações de Møller-Plesset.....	30
<b>3.4 Teoria do Funcional de Densidade</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas</b> .....	<b>36</b>
3.5.1 Gráfico molecular: superfícies interatômicas e bacias atômicas.....	36
3.5.2 Laplaciana de densidade eletrônica e pontos críticos de ligação.....	39
3.5.3 Elipticidade.....	43
3.5.4 Outras propriedades provenientes da QTAIM.....	44
3.5.5 População Eletrônica Atômica.....	45
3.5.6 Momento Monopolo Atômico e Dipolo Atômico.....	45
3.5.7 Momento de Dipolo Molecular.....	45
3.5.8 Carga Atômica.....	46
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1 Parte a) Barreiras rotacionais internas do etano, e derivados contendo cloro e flúor</b> .....	<b>49</b>
5.1.1 Análise QTAIM do etano, e derivados contendo cloro e flúor.....	52
<b>5.2 Parte b) Barreiras rotacionais internas dos etanos substituídos por bromo e iodo</b> .....	<b>56</b>
5.2.1 Análise QTAIM dos etanos substituídos por bromo e iodo.....	57
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>61</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>62</b>
<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>67</b>
<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A rotação interna de uma ligação simples,  $\sigma$ , representa um importante leque nas análises conformacionais dos mais diferentes estudos, em especial de moléculas orgânicas (EBRAHIMI, 2008; CHANG, 2014; PEREIRA, 2014). Sua concepção é fundamental para entender mudanças de conformações moleculares, que estão estreitamente relacionadas com problemas de grande importância nas áreas da química, biologia e bioquímica (PEREIRA, 2014). Destaca-se estudos relacionados com o dobramento de proteínas e dobragem incorreta envolvida na doença da vaca louca, doença de Parkinson, doença de Alzheimer, entre outras, bem como a reatividade química para moléculas individuais, régio, diastereo e enantiosseletivas (PEREIRA, 2014).

As aplicações para as barreiras rotacionais são inúmeras e diversos estudos teóricos tem sido realizados na literatura buscando entender os efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas rotações internas (RATAJCZYK, 2003; EBRAHIMI, 2008; CHANG, 2014; KLHAM, 2014; PEREIRA, 2014; SINHA REY, 2017). Um exemplo desses estudos pode ser atribuído a origem da rotação interna em torno da ligação C-C no etano, que origina duas conformações: uma eclipsada e outra alternada. Neste contexto autores atribuem os efeitos das rotações internas do etano fruto da Repulsão de Pauli, (KEMP, 1936; PITZER, 1951; HOYLAND, 1961), enquanto outros atribuem a um efeito de hiperconjugação (REED, 1991; BADENHOOP, 1999; GOODMAN, 1999; POPHRISTIC, 2001). Desde então, o etano tem sido a molécula mais estudada para investigação de rotação interna, uma vez que é a molécula mais simples contendo uma ligação C-C.

Nesse sentido o conhecimento experimental e teórico dos efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas alturas de barreiras rotacionais internas é de suma importância para a compreensão das propriedades estruturais e dinâmicas de moléculas das mais variadas formas e tamanhos (KEMP, 1936; PITZER, 1951; HOYLAND, 1961; REED, 1991; BADENHOOP, 1999; GOODMAN, 1999; POPHRISTIC, 2001; RATAJCZYK, 2003; EBRAHIMI, 2008; CHANG, 2014; KLHAM, 2014; PEREIRA, 2014; SINHA REY, 2017).

Recentemente nosso grupo de pesquisa realizou um estudo de barreiras rotacionais de 43 espécies químicas (PEREIRA, 2014). Neste trabalho foram utilizadas as teorias compostas G3 (CURTISS, 2000) e sua versão adaptada a pseudopotencial G3CEP (PEREIRA, 2011). Os resultados empregando as teorias compostas permitiram entender qual a componente da função de base das teorias compostas é mais importante para cada barreira rotacional, bem

como prever com precisão as alturas das barreiras rotacionais internas (PEREIRA, 2014).

Neste trabalho também foi possível notar que experimental as alturas das barreiras rotacionais dos compostos de etano substituídos por cloro,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$  e  $C_2H_3Cl_3$ , aumentam à medida que os cloros são adicionados ao etano sendo os valores experimentais 3,53 (STAHL, 1983); 4,26 (MERGULÈS, 2007) e 5,20 (MIZUSHIMA, 1975) kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Diferentemente, a altura das barreiras rotacionais das moléculas substituídas por flúor,  $C_2H_5F$ ,  $C_2H_4F_2$ ,  $C_2H_3F_3$ , decrescem com o aumento do número de flúor e os resultados experimentais mostram que os valores encontrados são 3,35 (FLIEGE, 1982); 3,32 (VILAMANAN, 1995) e 3,13 (MEERTS, 1990) kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente. Já para etanos substituídos por bromo e iodo não são encontrados dados experimentais das barreiras rotacionais internas destes compostos. Assim, tendo em vista a falta de explicação adequada para a barreira rotacional do etano, a convergência oposta das barreiras rotacionais dos etanos substituídos por cloro e flúor, e a falta de informações experimentais para os etanos substituídos por bromo e iodo, o presente trabalho tem como objetivo:

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar os efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas alturas das barreiras rotacionais dos compostos de etano ( $C_2H_6$ ) e seus derivados substituídos por flúor ( $C_2H_5F$ ,  $C_2H_4F_2$ ,  $C_2H_3F_3$ ), cloro ( $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_2H_3Cl_3$ ), bromo ( $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_3Br_3$ ) e iodo ( $C_2H_5I$ ,  $C_2H_4I_2$ ,  $C_2H_3I_3$ ), utilizando cálculos de estrutura eletrônica baseado na análise topológica da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM).

### 3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Método Hartree-Fock

Em Mecânica Quântica, a solução analítica da equação de Schrödinger só é possível para o átomo de hidrogênio, pois em sistemas multieletrônicos trabalhamos com soluções aproximadas dessa equação (COSTA, 2015). Quando se considera sistemas multieletrônicos, leva-se em conta a repulsão entre os elétrons e também o potencial central do núcleo, em que estes movem-se entorno deste potencial (TRZESNIAK, 2002). Os elétrons então se movem de maneira independente um dos outros no campo do(s) núcleo(s) considerado(s) fixo(s) e num campo médio das interações com outros elétrons (ALCÁCER, 2007).

O fato de o núcleo ser considerado fixo vem da aproximação de Born-Oppenheimer, no qual considera-se que o movimento do(s) núcleo(s) é desprezível frente ao movimento dos elétrons em volta do(s) mesmo(s), que podem de forma instantânea se arranjar em qualquer disposição espacial nuclear. Desta aproximação, pode-se, portanto, resolver a equação de Schrödinger de maneira separada, sendo a mesma dividida numa parte eletrônica para uma posição fixa do núcleo (ou núcleos) e a outra numa parte que lida com o movimento nuclear do sistema (TRZESNIAK, 2002).

Considerando a parte eletrônica, seja a equação de Schrödinger abaixo:

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

em que  $H$  é o hamiltoniano que contém os termos de energia cinética dos elétrons e as respectivas interações: núcleo-elétron, elétron-elétron, e no caso de sistemas moleculares, núcleo-núcleo.  $E$  é a energia do sistema e  $\Psi$  é a função de onda eletrônica do sistema. (TRZESNIAK, 2002; ALCÁCER, 2007).

Partindo de uma função de onda eletrônica  $\Psi$ , a mesma depende das coordenadas dos  $n$  elétrons do sistema, portanto, pode ser feita uma aproximação no qual essa função de onda é uma combinação linear das funções  $\psi$  dependendo das coordenadas de apenas um elétron (TRZESNIAK, 2002):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \dots \psi(\mathbf{r}_n) \quad (2)$$

No entanto, a equação (2) não leva em conta a antissimetria dos elétrons, ou seja, que em um dado sistema químico, dois elétrons não podem ter os quatro números quânticos ( $n, l,$

$m_l$  e  $m_s$ ) iguais, sendo que estes diferem pelo número de *spin* ( $m_s$ ). Por conta disso, possuem *spin* semi-inteiro e se enquadram em um grande grupo de partículas, os férmions, em que seu *spin* pode ser  $+1/2$  ou  $-1/2$ . O Princípio da Exclusão de Pauli considera que, dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, portanto, as  $\psi$  devem ser antissimétricas. (TRZESNIAK, 2002).

Uma forma simples e eficaz de levar em conta essa característica dos férmions é empregar o determinante de Slater, como mostra a equação (3) a seguir:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = 1/\sqrt{n!} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{pmatrix} \quad (3)$$

$\mathbf{r}_n$  representa o  $n$ -ésimo elétron e o termo  $1/\sqrt{n!}$  é o fator de normalização. Usar determinantes se torna eficiente pelo fato de ser possível fazer permutações entre as linhas, em que o sinal da função de onda é invertido. As linhas representam os elétrons e as colunas correspondem aos *spin*-orbitais (REIS, 2009 apud COSTA, 2015).

Resolvida a antissimetria pode-se, finalmente, determinar a função de onda. Partindo da equação (1), pode-se multiplicá-la pelo complexo conjugado da função de onda,  $\Psi^*$ , obtendo –se:

$$\langle \Psi^* | H | \Psi \rangle = \langle \Psi^* | E | \Psi \rangle \quad (4)$$

Sabendo que a energia  $E$  do sistema é constante, a mesma pode ser retirada da integral. Devendo ser a função de onda normalizada, ou seja,  $\langle \Psi^* | \Psi \rangle = 1$  no seu denominador, a equação então pode ser reescrita da seguinte forma (TRZESNIAK, 2002):

$$E = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle \quad (5)$$

Fica explícito então que, a obtenção da energia,  $E$ , do sistema se dá conhecendo a função de onda do sistema,  $\Psi$ , e o hamiltoniano,  $H$ . Nesta etapa do cálculo, considera-se o *Teorema Variacional*, em que a energia,  $E$ , obtida é, na realidade, um valor próximo ao valor de energia real  $E_0$ , sendo na realidade um valor maior ou igual que a energia real, como é descrito na equação (6):

$$E_0 \geq E = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle \quad (6)$$

Associado a  $E_0$ , há uma função de onda teste,  $\Psi_0$ . De acordo com esta equação, quanto mais a  $\Psi_0$  se aproxima da função real, menor é o valor de  $E_0$ . Isso significa que, para se obter valores

de energia cada vez mais próximos do real, a função de onda teste deve ser otimizada, ou seja, quanto melhor for  $\Psi_0$ , menores valores de  $E_0$  serão obtidos (da SILVA 2006 apud COSTA, 2015).

Como mostrado na equação (3), o uso de determinante resolve a questão da antissimetria dos elétrons quando os mesmos são permutados. Assim para encaixar essa permutação no hamiltoniano, emprega-se o que se conhece como *Operadores de Fock*, que seguem logo abaixo (TRZESNIAK, 2002; COSTA, 2015):

$$J_B(i) = \int \chi_B^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_B(j) dx_j \quad (7)$$

$$K_B(i) = \int \chi_B^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_A(j) dx_j \quad (8)$$

O termo  $J_B$  é denominado de Operador de Coulomb, em que  $i$  e  $j$  são elétrons,  $\chi_B$  é uma função *spin*-orbital de um elétron  $j$  e  $x_j$  são as coordenadas desse elétron  $j$ . Este é o operador responsável pela repulsão dos elétrons, ou seja, a repulsão sentida pelo elétron  $i$  devido ao elétron  $j$ .  $K_B$  é o Operador de Permuta e, como já sugere o nome, é operador responsável por trocar os elétrons, levando o elétron  $i$  de  $\chi_A$  para  $\chi_B$ , e o elétron  $j$  de  $\chi_B$  para  $\chi_A$  (TRZESNIAK, 2002; COSTA, 2015).

Com a aplicação dos Operadores de Fock no método de Hartree, surge então à equação de Hartree-Fock (HF):

$$\langle F(i) | \chi_n(i) \rangle = \langle \varepsilon_n | \chi_n(i) \rangle \quad (9)$$

$F(i)$  representa o Operador de Fock,  $\chi_n$  representa o *spin*-orbital do sistema e  $\varepsilon_n$  a energia do *spin*-orbital. A resolução da equação consiste então em achar o *spin*-orbital  $\chi_n$  do operador  $F(i)$  e suas energias  $\varepsilon_n$  do *spin*-orbital. No entanto, têm-se que:

$$F(i) = h_i + \sum_j [J_B(i) - K_B(i)] \quad (10)$$

ou seja,  $F(i)$  depende de  $\chi_n$  por meio dos operadores de Coulomb e de Permuta, respectivamente  $J_B(i)$  e  $K_B(i)$ . Portanto, a equação (9) já é resolvida e o processo é autoconsistente. O termo  $h_i$  da equação (10) é o operador de uma partícula, sendo a soma de operadores que dependem das coordenadas de apenas uma partícula (TRZESNIAK, 2002; COSTA, 2015).

Por fim, vale ressaltar que o Método Hartree-Fock nos fornece aproximações satisfatórias, no entanto, o método não leva em conta a correlação eletrônica, pois os elétrons são tratados como partículas independentes. Com essa característica, teóricos foram

motivados a desenvolver métodos que levassem a correlação eletrônica em consideração devido sua importância para todas as propriedades químicas, o que fez surgir métodos conhecidos como métodos Pós-Hartree-Fock (*ab initio*) (COSTA, 2015).

### 3.2 Função de base

Têm-se que os métodos de cálculos empregados em sistemas multieletrônicos partem de aproximações, fazendo uso de funções de ondas arbitrárias. Energias menores são obtidas utilizando-se funções de ondas mais complexas, como no caso de combinações lineares de vários orbitais atômicos do sistema avaliado (ORTOLAN, 2013). Portanto, o emprego destes métodos aproximados é feito de forma conjunta à essa combinação linear de orbitais atômicos, que descrevem o sistema química de interesse e permite que tais cálculos sejam realizados.

A partir desse conceito, têm-se, portanto, um conjunto completo de funções denominado *funções de base* ou *conjunto de base* (do inglês, *basis set*, para o último termo) (ORTOLAN, 2013; COSTA 2015).

O emprego das funções de base aos cálculos teóricos deve ser feito com base em algumas questões que são de caráter mais técnico, como quais funções matemáticas podem ser utilizadas e quantas destas funções devem ser usadas para representar de maneira adequada o sistema químico em estudo. O emprego das funções de bases não pode ser feito de maneira aleatória, apesar de termos hoje em dia uma ampla gama de funções de base que podem ser utilizadas (MORGON, 2001).

Outras questões que devem ser consideradas são a acurácia e o tempo (rapidez) destes cálculos. Portanto, em resposta a estas questões, existe uma série de critérios que podem ajudar a escolher o conjunto de base mais adequado para um dado sistema em estudo. Segundo Morgon e Custódio (2001, p. 1-2) a escolha das funções de base considera os seguintes critérios:

- As funções de base devem levar em consideração a facilidade de ajuste com relação ao sistema em que está sendo utilizado, bem como propiciar a obtenção de propriedades físicas compatíveis com as observadas experimentalmente, caso a aproximação de Hartree-Fock-Roothaan seja suficiente para representar adequadamente a distribuição eletrônica.
- A quantidade de funções de base deve corresponder a uma série completa, ou tão quanto próxima desta quanto possível.
- A escolha pelo tipo e número de funções de base também é norteadada por um aspecto puramente computacional: a determinação de todas as integrais necessárias ao

cálculo de qualquer propriedade do sistema deve ser obtida sem grande dificuldade (MORGON, 2001).

Com base nestes critérios, concluímos que a utilização de um conjunto de base é regida pelo seu tamanho, tipo, e o seu nível de adaptação ao método utilizado. No que diz respeito ao tipo, seguem algumas funções de base que foram utilizadas, bem como aquelas que são muito usadas nos dias de hoje (COSTA, 2015).

Os conjuntos de bases que tem sido amplamente utilizados são as funções do tipo Slater (*Slater Type Orbitals*, STO), e as funções Gaussianas (*Gaussian Type Orbitals*, GTO).

Usualmente, as funções de base STO costumam ser empregados em cálculos semi-empíricos, ou seja, cálculos que levam em consideração dados experimentais, já as funções de base GTO, são empregados em cálculos *ab initio*, ou seja, que trabalham apenas com funções de onda (TRZESNIAK, 2002).

### 3.2.1 Função hidrogenóide

Com o desenvolvimento computacional na sua fase de início, as funções de base do tipo hidrogenóides foram as primeiras a serem utilizadas para resolver as equações de Hartree-Fock (HF), visto que as funções são obtidas a partir da solução exata da equação de Schrödinger para átomos constituídos por apenas um elétron. Para tais átomos, com carga nuclear  $Z$ , as funções hidrogenóides em coordenadas polares apresenta da seguinte forma (MORGON, 2001):

$$\chi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (11)$$

em que

$$R_{nl}(r) = r^l \exp\left(-\frac{Zr}{n}\right) \beta_{n+l}^{2l+l} \left(\frac{2Zr}{n}\right) \quad (12)$$

Sendo que  $R_{nl}(r)$  é uma função radial e  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos, constituídos pela dependência da parte angular da função de onda ( $\theta$  e  $\phi$ );  $\beta$  são os polinômios associados de Laguerre, enquanto que  $n$  e  $l$  são os números quânticos primário e angular, respectivamente (COSTA, 2015).

O conjunto de funções demonstrado pelas equações (11) e (12) não formam, por sua vez, um conjunto completo, em que, por mais que tais funções representem bem o sistema, a aproximação dos orbitais moleculares para sistemas multieletrônicos não é muito boa devido

à simetria dos orbitais. Além disso, as integrais de energia que são geradas por tal conjunto são complicadas de se resolver, o que faz com que o tempo de convergência seja muito lento, aumento significativamente o custo computacional conforme  $n$  aumenta (COSTA, 2015).

### 3.2.2 Função de base de Slater

As bases STO, como evidenciada na equação (13), foram uma das primeiras a serem desenvolvidas, por volta dos anos 1930 e se assemelham com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio, apresentando, assim, certa semelhança com as funções hidrogenóides. A diferença se encontra na parte radial, sendo substituída por (ALCÁCER, 2007; BEZERRA, 2009):

$$R_{nl}(r, \zeta) = N(r, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (13)$$

Logo, substituído na expressão (11):

$$\phi^{STO} = N(r, \zeta) r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (14)$$

No qual  $\zeta$ , é conhecido como *expoente orbital zeta*, podendo o mesmo ser associado a  $Z^*/n$ , com  $Z^*$  sendo o número atômico efetivo, dado por  $Z^* = Z - W$ , em que  $W$  é a blindagem e  $N$  é o fator de normalização, que corresponde a (ALCÁCER, 2007; BEZERRA, 2009):

$$N(r, \zeta) = \frac{(2/\zeta)^{(n+1/2)}}{[(2n)!]^{1/2}} \quad (15)$$

No que diz respeito a  $\zeta$ , tem-se que o mesmo pode ser ajustado a algum critério já pré-determinado, sendo este, geralmente, de menor energia (COSTA, 2015). Como mencionado, as funções de base hidrogenóides e STO possuem semelhanças, mas no que diz respeito ao potencial empregado, há diferenças, sendo justamente isso que possibilitou o desenvolvimento das funções STO. Ambas as funções se tratam de soluções da equação de Schrödinger, no entanto, para as funções hidrogenóides, têm-se que a forma do potencial é  $V = -Z/r$ , enquanto que, para os conjuntos STO, a mesma é dada por  $V = -\zeta n/r + [n(n-1) - 1(l+1)]/(2r^2)$  (MORGON, 2001).

No que tange a utilização de tais conjuntos de base, têm-se que as funções STO são

adequadas a sistemas atômicos, diatômicos e em métodos semi-empíricos, pois as integrais de mais de dois centros são desprezadas (COSTA, 2015).

### 3.2.3 Função de base gaussiana

Apesar de descreverem bem propriedades físicas e químicas, as bases STO são caras computacionalmente no que se refere à elucidação de sistemas moleculares, pois neste caso, lidamos com duas integrais de dois centros que são complicadas de resolver (BEZERRA, 2009; COSTA, 2015). Foi a partir deste problema que as funções GTO se tornaram populares, pois as mesmas conseguem resolver o problema das integrais multicêntricas para sistemas moleculares (BEZERRA, 2009). A equação (16) descreve uma função GTO:

$$\phi^{GTO} = R_n(r, \alpha) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (16)$$

em que

$$R_{nl}(r, \alpha) = N(r, \alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \quad (17)$$

sendo  $N$  o fator de normalização, dado por:

$$N(r, \alpha) = 2^{(n+1)} \alpha^{(2n+1)/4} [(2n-1)!]^{1/2} (2\pi)^{-1/4} \quad (18)$$

$\alpha$  é um parâmetro fixo, assim como o parâmetro  $\zeta$  das funções STO, que pode ser determinado variacionalmente a partir de algum critério a ser definido.

Pode-se ver que, além das diferenças entre os fatores  $N$  nas funções radiais das funções STO e GTO, têm-se que  $r$  no fator exponencial da função GTO encontra-se elevado ao quadrado. Esse termo é que dá o diferencial dessas funções, exibindo a propriedade de que o produto entre duas ou mais gaussianas leva a uma outra gaussiana. É exatamente esta propriedade que resolve a questão das integrais multicêntricas que inviabilizam o uso de funções STO para sistemas moleculares (ALCÁCER, 2007; COSTA, 2015). Apesar disto, as gaussianas não descrevem bem os elétrons próximos ao núcleo e nem aqueles que se encontram mais distantes do mesmo, pois a mesma dependência do termo  $r^2$  que resolve o multicentrismo das integrais acarreta nestes problemas provenientes desse termo (SOARES, 2012 apud COSTA, 2015).

Contudo, existe uma forma de contornar esse problema, que consiste em fazer uma combinação linear de funções gaussianas primitivas centradas no mesmo átomo com

diferentes expoentes, conhecidas como gaussianas contraídas (COSTA, 2015). Portanto, como já mencionado, as funções gaussianas se popularizaram por resolverem a questão das integrais multicêntricas, mas vale ressaltar que, mesmo utilizando-se um conjunto de gaussianas, as mesmas ainda são mais viáveis do que as funções STO, tornando o cálculo mais eficiente no que diz respeito à implementação de métodos em química quântica (BEZERRA, 2009).

Além da utilização de um conjunto de gaussianas para contornar o problema da descrição de elétrons muito próximos e muito afastados do núcleo, representa-se tais funções em coordenadas cartesianas ao invés de coordenadas esféricas, como pode ser mostrado abaixo:

$$\phi^{GTO} = N x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2) \quad (19)$$

no qual  $a$ ,  $b$  e  $c$  são inteiros e  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as coordenadas eletrônicas (ALCÁCER, 2007; MORGON, 2007). Este tratamento é feito para que os problemas inerentes sejam minimizados durante o cálculo das integrais gaussianas. As funções STO também podem ser representados dessa maneira (ALCÁCER, 2007). Dado um conjunto de gaussianas, têm-se, de maneira geral, a utilização de somas dessas gaussianas para cada função  $\phi$ , que nada mais é do que uma função gaussiana contraída (*contracted gaussian function*, CGF) (ALCÁCER, 2007).

$$\phi_p^{CGF} = \sum_r k_{rp} \phi_r^{GTO} \quad (20)$$

### 3.2.4 Função de base mínima, *doble-zeta* e estendida

A princípio, utilizar uma função de base mínima, conhecida também como *single-zeta*, é a aproximação simples, em outras palavras, apenas uma função primitiva é usada para representar um dos orbitais (ALCÁCER, 2007; ORTOLAN, 2013). A exemplo, têm-se que para os átomos do primeiro período, ou seja, hidrogênio e hélio, pode ser usado uma única função  $s$ , que dirá respeito ao orbital 1s desses átomos. Partindo para átomos do segundo período da tabela periódica, um conjunto pode ser usado, sendo constituído por duas funções  $s$  para descrição dos orbitais 1s e 2s, e três funções para retratar um dos orbitais 2p, ou seja,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , seguindo-se assim para os demais períodos, como o terceiro, quarto e assim por diante (COSTA, 2015). O termo “mínima” não é tão preciso assim, pois seguindo o exemplo, observa-se que um conjunto com três funções (1s, 2s, 2p) são necessários para construir um conjunto de base mínimo para o segundo período. Logo, esse termo diz respeito ao menor número necessário de funções para descrever os orbitais preenchidos com distintos números

quânticos  $n$  e  $l$  (de OLIVEIRA, 2008).

Uma função de base mínima muito conhecida é a STO-LG, em que L diz respeito a contração da função de base, em que os expoentes e coeficientes da mesma são escolhidos de tal forma que a contração se assemelhe a uma função STO. Comumente, para essa representação, utiliza-se a função de base STO-3G, que, em outras palavras, significa que uma base mínima de Slater é formada pela soma de três gaussianas ajustadas (ALCÁCER, 2007; de OLIVEIRA, 2008).

No entanto, uma base mínima acarreta em resultados distantes do valor experimental, em que o seu emprego se dá para obtenção de resultados qualitativos de estruturas eletrônicas moleculares (de OLIVEIRA, 2008). Portanto, melhoras devem surgir quando se aumenta o número de funções na base, caso esse número aumente para dois, a função de base passa a ser chamada de *double-zeta*, uma vez que existe duas funções primitivas em uma função de base orbital. Considerando o carbono como exemplo, uma base *double-zeta* para o mesmo consiste em um conjunto de seis funções para descrever seus orbitais, em que, os orbitais 1s, 2s e 2p são descritos por duas funções cada (de OLIVEIRA, 2008).

Qualquer conjunto de base que seja maior do que *double-zeta* é considerado uma função estendida. *Triple-zeta*, por exemplo, analogamente diz que três funções primitivas foram adicionadas para se descrever os orbitais do sistema considerado, e assim por diante (ORTOLAN, 2013).

### 3.2.5 Função de base de valência e valência separada

No estudo de sistemas moleculares, um conjunto de bases de valência pode ser empregado, uma vez que, os elétrons do cerne, ou seja, do caroço, não participam ou participam muito pouco na formação de ligações químicas. Logo, essas bases descrevem orbitais de valência de átomos que participam dessas ligações químicas (da CRUZ, 2013).

Conjunto de bases desse tipo podem ser empregados de maneira conveniente em cálculos de estruturas moleculares, pois as camadas mais internas dos átomos presentes em tal sistema sofrem pouca influência da camada de valência, em que se dão a formação de moléculas (CAMILETTI, 2009). As funções de base de valência são muito usados em cálculos teóricos semi-empíricos (da CRUZ, 2013).

Uma melhor descrição dos orbitais de valência pode ser feita separando as bases de valência da parte interna, ou seja, o cerne, é separado da parte externa, a camada de valência

(CAMILETTI, 2009). Esse processo consiste em uma função GTO contraída, responsável por descrever a parte interna dos átomos, e uma ou mais gaussianas primitivas ou contraídas que descreveram a parte externa (da CRUZ, 2013).

Assim segundo da Cruz (2013, p. 42-43):

John Pople foi o primeiro a usar uma notação para as funções de base de valência separada, sendo definida como X-YZG. Onde, X representa o número de gaussianas primitivas compreendendo cada função de base. O Y e Z indicam que os orbitais de valência são compostos de duas funções de base cada uma, o primeiro é composto de uma combinação linear de funções gaussianas primitivas Y, o outro é composto de uma combinação linear de funções gaussianas primitivas Z. Neste caso, a presença de dois números após o hífen implica que este conjunto de base é função de base *doblo-zeta* de valência (da CRUZ, 2013).

Considerando por exemplo a função de base 6-31G. Esse conjunto de funções de bases consiste de uma função contraída de seis primitivas que descreve os elétrons do cerne de um dado átomo (6), de três primitivas contraídas para os elétrons de valência mais internos do átomo (3) e uma única primitiva que descreverá os elétrons de valência mais externos desse átomo (1) (CAMILETTI, 2009). Outras funções de base desse tipo são 4-31G, 6-21G, 6-311G e assim por diante, em que a interpretação para estas é análoga ao conjunto 6-31G (CAMILETTI, 2009).

### 3.2.6 Função de polarização

Sabe-se que o ambiente molecular é altamente anisotrópico, ou seja, suas propriedades variam de acordo com a direção em que são medidas. Essa anisotropia é proveniente do fato de se ter, no sistema molecular em questão, uma nuvem de probabilidades de se encontrar os elétrons, em que a maior probabilidade é atribuída a região do orbital que está mais centrado ao núcleo (da CRUZ, 2013). No entanto, pode existir momentos em que os elétrons podem estar em regiões mais afastadas do núcleo como ocorre no estado excitado. Portanto, essa probabilidade deve ser prevista nos cálculos teóricos para maior acurácia (COSTA, 2015).

A descrição das distorções da nuvem eletrônica é importante na descrição das ligações químicas e, neste sentido, funções com momento angular maior do que os que são apresentados nas funções de base originais foram criados, que são as chamadas funções de bases de polarização. Para exemplificar, têm-se que um conjunto de funções de base não polarizado tendo como maior momento angular funções do tipo  $p$ , assim pode sofrer uma polarização, estendendo o momento angular para funções do tipo  $d, f, g$ , etc. (MORGON, 2001; da CRUZ,

2013).

Tais aumentos no momento angular se dão pelo fato de que a derivada de uma dada função resulta em uma outra função com maior momento angular, em que tal função terá o mesmo expoente da função de base de partida. Tomando como exemplo a equação (19), têm-se que a derivada desta função com relação a  $x$  será:

$$\frac{d\phi^{GTO}}{dx} = N' x^{a'} \exp(-\alpha r^2) \quad (21)$$

A equação (21) corresponde a uma função do tipo  $p_x$  em que a mesma foi obtida partindo-se de uma função GTO do tipo  $s$ . Neste sentido, têm-se então que a derivada de funções GTO de partida do tipo  $p$ , resultaram em funções GTO do tipo  $d$  com o mesmo expoente da função de partida  $p$  e assim por diante (MORGON, 2001; COSTA, 2015).

As funções de polarização podem ser denotadas – entre parêntesis após a letra “G” – por letras (6-31G( $d,p$ )) ou asteriscos (6-31G\*\*), sendo estas funções constituídas apenas por uma função GTO primitiva (MORGON, 2001; COSTA, 2015). Quando a função apresenta um único asterisco (\*), que pode ser também representado pela letra “d”, ( $d$ ), isso significa que uma função de polarização de simetria  $d$  foi adicionado aos átomos pesados do sistema químico considerado. Já a representação por dois asteriscos (\*\*), que podem também ser representados pelas letras “d” e “p” ( $d,p$ ) significa que, além da adição de funções de momento angular  $d$  aos átomos pesados, funções de polarização com simetria  $p$  foi adicionado ao(s) átomo(s) de hidrogênio (COSTA, 2015).

A inclusão de funções de polarização aos cálculos teóricos leva, por sua vez, a um aumento do conjunto de funções de bases empregado, fazendo o tempo de CPU dos cálculos teóricos aumentarem, o que por sua vez, acaba sendo compensado pela maior acurácia devido a adição de funções de polarização (COSTA, 2015).

### 3.2.7 Função difusa

Ainda existem funções de base específicas para descreverem orbitais fracamente ligados, como no caso de ânions, estados excitados, dentro outros que se enquadram na definição. Essas funções são chamadas de funções difusas e são gaussianas de um coeficiente  $\alpha$  pequeno, o que faz a função decair lentamente com o raio e com valores significativos nas regiões extremas do núcleo (MORGON, 2001; COSTA, 2015).

A inclusão de uma função de base deste tipo, se faz com o uso do sinal de adição “+”.

Quando adicionada a átomos pesados, precisamente nos orbitais s e p, utiliza-se um sinal (+), quando adicionadas em um átomo de hidrogênio, utiliza-se (+ +) (COSTA, 2015).

### 3.3 Métodos Perturbativos

Segundo Alcácer (2007, p. 220):

Há pelo menos quatro fontes de erro importantes nos cálculos ab initio (de Hartree Fock), nomeadamente: i) a não inclusão ou tratamento incompleto da correlação electrónica, ii) o facto de a base ser incompleta, iii) efeitos relativistas, e iv) desvios à aproximação de Born-Oppenheimer (ALCÁCER, 2007).

Os erros provenientes dos efeitos relativísticos e da aproximação de Born-Oppenheimer são erros de menor importância, principalmente para átomos leves. O principal erro a ser considerado é o da energia de correlação, que é o mais problemático das quatro aqui citadas (ALCÁCER, 2007). No método HF, foi demonstrado que os elétrons são considerados valores médios e que as interações elétron-elétron são, na realidade, instantâneas. O princípio do campo médio não leva em consideração que os elétrons, em um sistema, tendem a se mover de tal forma que a repulsão eletrônica seja minimizada, sendo esta para além da interação *spin-spin*. O método HF considera que a probabilidade de encontrar um elétron nas proximidades de outro elétron com um mesmo valor de *spin* é pequena e que tal aproximação inclui um termo de correlação para elétrons que possuem o mesmo valor de *spin* (ALCÁCER, 2007).

Tendo em vista a dificuldade de se conhecer todas as parcelas de energias, pode-se definir uma energia associada a correlação eletrônica, em que esta é dada pela diferença entre a energia exata de uma aproximação do tipo não relativística,  $E_{n-rel}$ , e a energia obtida a partir do método HF não relativístico,  $E_{HF}$ :

$$E_{corr} \equiv E_{n-rel} - E_{HF} \quad (22)$$

Neste sentido, estudos sobre a energia associada ao efeito de correlação levaram, por sua vez, ao surgimento de métodos relativamente satisfatórios com um grande número de aplicações. Os métodos mais proeminentes hoje são: o método das perturbações de Møller-Plesset e o método *coupled cluster* (ALCÁCER, 2007).

### 3.3.1 Teoria das Perturbações de Møller-Plesset

Proposto inicialmente no ano de 1934 por C. Møller e M. S. Plesset, só adquiriu importância significativa na química teórica no ano de 1975 (TORRES, 2005 apud COSTA, 2015). Essa teoria é fundamentada na teoria perturbacional de Rayleigh-Schrödinger (Rayleigh-Schrödinger *Perturbational Theory*, RSPT), que possui como ideia básica da RSPT escrever o hamiltoniano como:

$$H = H^{(0)} + V \quad (23)$$

A equação acima mostra que se pode então obter o valor de  $H$  a partir de autovalores e autofunções conhecidas do Hamiltoniano não-perturbado,  $H^{(0)}$ , e dos elementos da matriz  $V$ , que se trata de uma perturbação na base das autofunções de  $H^{(0)}$  (ALCÁCER, 2007; MORGON, 2007; COSTA, 2015).

Do mesmo modo que na RSPT, a perturbação de Møller-Plesset (MP) consiste em se escolher uma partição para o Hamiltoniano eletrônico, e uma opção para o Hamiltoniano não perturbado é (MORGON, 2007):

$$H^{(0)} = \sum_i F(i) = \sum_i [T(i) + V_{ne}(i) + \sum_{b=1}^{ocupado} (J_b - K_b)] \quad (24)$$

Em que  $F(i)$  é o operador de Fock que já foi definido anteriormente. Reescrevendo a parte perturbacional como  $H'$  para o método MP, têm-se que  $H'$  se trata de uma diferença entre o potencial de interação elétron-elétron exato e  $V_{ee}$ , corresponde ao potencial no método HF, como é mostrado abaixo (ALCÁCER, 2007):

$$H' = \sum_i [V_{ee} - \sum_{b=1}^{ocupado} (J_b - K_b)] \quad (25)$$

Formalmente, é conveniente escrever a equação (26) da seguinte forma:

$$H = H^{(0)} + \lambda H' \quad (26)$$

na qual  $\lambda$  facilita o ordenamento das correções na energia e na função de onda (MORGON, 2007) se tratando de um parâmetro que introduz a perturbação, sendo variável (de 0 a 1) em que,  $\lambda = 0 \rightarrow H^{(0)} = H'$ . Para  $\lambda = 1$ , têm-se que o valor da equação assume um valor verdadeiro (COSTA, 2015). Assim a energia e a função de onda são agora soma da energia e da função de onda correspondentes ao hamiltoniano não-perturbado e do termo de perturbação de várias ordens, tanto para a energia quanto para a função de onda, como é mostrado abaixo (ALCÁCER, 2007; COSTA, 2015):

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \dots + \lambda^n\Psi_i^{(n)} \quad (27)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots + \lambda^n E_i^{(n)} \quad (28)$$

em que  $E_i^{(1)}$  é a energia de primeira ordem,  $E_i^{(2)}$  é a energia de segunda ordem e  $E_i^{(n)}$  é a energia de n-ésima ordem. Assim como no caso da energia, se observa que para cada ordem existe uma função de onda associada.

Pode-se observar que o número de soluções para as equações (27) e (28) é infinito, e, deste modo, recorre-se a um artifício matemático para se fixar o número de soluções, que consiste no que é chamado de normalização intermediária (COSTA, 2015). De acordo com Morgon e Coutinho (2007, p. 117) “este tratamento consiste em impor que as correções na função de onda não tenham nenhum componente da solução não perturbada, o que implica que as correções de cada ordem sejam ortogonais entre si” (MORGON, 2007). Portanto, dada a normalização intermediária, as energias podem então ser obtidas resolvendo-se as integrais logo abaixo (COSTA, 2015).

$$E_i^{(0)} = \int \Psi_i^{(0)} H \Psi_i^{(0)} d\delta \quad (29)$$

$$E_i^{(1)} = \int \Psi_i^{(0)} H' \Psi_i^{(0)} d\delta \quad (30)$$

$$E_i^{(2)} = \int \Psi_i^{(0)} H' \Psi_i^{(1)} d\delta \quad (31)$$

$$E_i^{(n)} = \int \Psi_i^{(0)} H' \Psi_i^{(n-1)} d\delta \quad (32)$$

Dada as equações, pode-se observar que para se resolver as mesmas e obter as correções de energia, torna-se necessário ter prévio conhecimento da função de onda (COSTA, 2015).

Da equação (24) derivamos a expressão para o operador de ordem zero,  $H^{(0)}$ , que é simplesmente o determinante do método HF. Logo, a energia de ordem zero nada mais é do que o somatório das energias dos orbitais moleculares ocupados.

$$E_i^{(0)} = \sum_i^{ocupado} \varepsilon_i \quad (33)$$

Por sua vez,  $H'$ , definido anteriormente, tem como objetivo ajustar a contagem dupla da interação elétron-elétron de  $H^{(0)}$ , fazendo, ainda, uma descrição à cerca das interações individuais entre os elétrons (COSTA, 2015). Dado isto, a energia de primeira ordem é a média do operador de perturbação sobre a função de onda de ordem zero, como explicitado na equação (31) (COSTA, 2015). Logo:

$$E_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^{(0)} \left| H' \right| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = -\frac{1}{2} \sum_{a,b}^{ocupado} (\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle) \quad (34)$$

Dado que  $H$  é obtido a partir da soma entre os operadores  $H^{(0)}$  e  $H'$ , tem-se que a soma entre as equações (34) e (35) corresponde exatamente a energia de HF do estado fundamental (COSTA, 2015).

$$E = \sum_i^{ocupado} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{ocupado} (\langle ab|ab \rangle - \langle ab|ba \rangle) = E_{HF} \quad (35)$$

Com este resultado, é possível então obter a energia de correlação que só aparece a partir da segunda ordem, que de acordo com a equação (36) (MORGON, 2007; COSTA, 2015):

$$E_i^{(2)} = \sum_{b \neq a} \frac{\left| \langle \Psi_i^{(0)} \left| H' \right| \Psi_i^{(1)} \right|^2}{E_i^{(0)} - E_i^{(1)}} \quad (36)$$

O somatório explicitado se dá sobre os determinantes de Slater de estados simplesmente excitados ou duplamente excitados, que incorpora orbitais ocupados e orbitais desocupados (virtuais) (MORGON, 2007).

$$E_i^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{ocupado} \sum_{r,s}^{virtual} \frac{\langle ab|rs \rangle \langle rs|ab \rangle - \langle sr|ab \rangle}{(\varepsilon_a + \varepsilon_b) - (\varepsilon_r + \varepsilon_s)} \quad (37)$$

Assim como no caso da energia de segunda ordem, podemos encontrar energias de correção de terceira ordem, quarta ordem e assim por diante. Portanto, a mesma pode ser expandida em uma série perturbacional, como é mostrado abaixo (COSTA, 2015):

$$E_{corr} = \sum_{k=2}^{\infty} E_k \quad (38)$$

As energias  $E_i^{(2)}$ ,  $E_i^{(3)}$ ,  $E_i^{(4)}$  são correções de segunda, terceira e quarta ordem, respectivamente e as contribuições são denominadas de MP2, para segunda ordem, MP3, para terceira ordem, MP4, é a de quarta ordem e assim sucessivamente (COSTA, 2015).

O uso do método perturbativo de Møller-Plesset é interessante no sentido de que, o uso sistemático ordem a ordem confere resultados melhores à medida em que o nível é aumentado. O nível MP2 recupera cerca de 80 a 90% da correlação eletrônica que é deixada pelo método HF, mas, vale ressaltar que, conforme o nível de cálculo é aumentado, maior custo computacional é agregado, o que significa que maior tempo de cálculo é exigido (COSTA, 2015).

### 3.4 Teoria do Funcional de Densidade

Uma teoria que se tornou muito popular desde as últimas décadas foi a Teoria do Funcional de Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), pois tal teoria, ao invés de lidar com uma função de onda multieletrônica complicada, que é um dado matemático, leva em consideração a densidade eletrônica,  $\rho$ , do sistema químico em questão, que é um observável quântico. Usar a densidade eletrônica para se descrever um sistema químico confere um formalismo conceitual mais palpável, em termos de química descritiva, pois a descrição empregada pela função de onda em tais sistemas possui caráter muito abstrato e pouco tangível (MORGON, 1995, 2007; HEERDT, 2015).

Além disso a DFT leva em consideração os efeitos de correlação eletrônica, uma vez que a adição da correlação eletrônica em métodos baseados em função de onda pode ser custosa computacionalmente. Logo, a adição do mesmo na DFT pode ser feita a um menor custo computacional (TRZESNIAK, 2002). Outras vantagens da DFT frente aos métodos *ab initio*, como o MP2, é que esta é mais precisa do que o método HF e permite o estudo de sistemas de médio a grande número de átomos ( $N_{\text{átomos}} \geq 20$ ) (FANTIN, 2007; MORGON, 2007; SCHÄFFER, 2009).

Essa teoria é regida por dois postulados básicos:

O primeiro postulado diz que a energia eletrônica de um sistema é função da densidade eletrônica. Isso significa que tal densidade depende das coordenadas espaciais,  $r$ , e, desta forma, é denominada como funcional da densidade eletrônica a energia do sistema obtido (MORGON, 1995). Esse postulado nos leva à expressão geral, em que (MORGON, 1995):

$$E = E[\rho(r)] \quad (39)$$

Essa densidade é dada por:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (40)$$

em que  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  é a solução para o estado fundamental do hamiltoniano, em qual a integral representa a densidade de probabilidade de se encontrar o elétron numa dada posição  $r$ , sendo este independentemente da posição dos outros  $n-1$  elétrons (PEDROZA, 2016).

O segundo postulado de Hohenberg e Kohn diz que a energia obtida por meio da densidade eletrônica está de acordo com o Teorema Variacional, assim como mostrado na equação (8), que, em termos da densidade eletrônica, têm-se (HOHENBERG, 1964; MOTA,

2015):

$$E_0[\rho_0(r)] \geq E[\rho(r)] \quad (41)$$

sendo  $\rho(r)$  uma densidade calculada ou obtida numericamente e  $\rho_0(r)$  a densidade eletrônica exata.

Sabendo-se que a DFT é definida em termos de  $\rho(r)$ , pode-se definir o termo de permuta-correlação. O termo de permuta-correlação (*exchange-correlation*, ou XC) da equação de Kohn-Sham, contém, então, as contribuições de permuta,  $V_X$ , e de correlação,  $V_C$ , logo (ALCÁCER, 2007):

$$V_{XC} = V_X + V_C \quad (42)$$

em que o termo acima é formalmente descrito como:

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (43)$$

No qual  $E_{XC}$  é a energia de permuta-correlação, que depende da densidade eletrônica,  $\rho$ . Existe na literatura vários funcionais aproximados que podem ser escolhidos, sendo este, o termo que mais gera problemas dentro desta teoria (ALCÁCER, 2007). O mais simples destes é conhecido como Densidade Local Aproximada (*Local Density Approximation*, LDA), em que se considera que a densidade eletrônica varia de forma muito pouco significativa, tratando-os como um gás uniforme de elétrons. Pelo LDA, têm-se:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC} \rho(r) dr \quad (44)$$

Em que  $\varepsilon_{XC}$  é a energia de permuta-correlação por partícula de gás uniforme, dependendo da densidade eletrônica,  $\rho$ , que é dependente das coordenadas  $r$  (TRZESNIAK, 2002). Assim como na equação de Kohn-Sham, as energias dos termos de permuta e correlação por partícula podem ser separadas, no LDA também pode separar os termos como é mostrado abaixo:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (45)$$

em que  $\varepsilon_X$  é o termo de energia de permuta e  $\varepsilon_C$  é o termo de energia de correlação (TRZESNIAK, 2002).

O LDA pode ser melhorado a partir de um processo de expansão de  $E_{XC}$  para obtenção dos resultados. Essa correção é a aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation*, GGA), dado por:

$$E_{XC}^{GGA} = \int f_{XC}^{GGA} \rho(r) dr \quad (46)$$

no qual  $f_{XC}^{GGA}$  é uma função que depende das variáveis  $\rho$  e do gradiente de densidade eletrônica,  $\nabla\rho$ . Como no caso anterior, pode-se separar os termos de permuta e correlação (TRZESNIAK, 2002):

$$f_{XC}^{GGA} = f_X^{GGA} + f_C^{GGA} \quad (47)$$

Temos hoje uma grande gama de funcionais GGA, como por exemplo BP, BLYP, PW91, etc. que é fruto de diferentes combinações. O nome desses funcionais é advindo das contribuições individuais dos mesmos. Tomando o funcional BLYP como exemplo, temos que o mesmo é composto por um termo de permuta de Beck (B) e o termo de correlação de Lee, Yang, Parr (LYP) (TRZESNIAK, 2002). Além disso, existe a possibilidade de combinar o termo de permuta do método Hartree-Fock com o termo de permuta-correlação dos funcionais, o que permite nos construir os funcionais do tipo híbridos, como é com caso do funcional híbrido B3LYP, que é um funcional muito conhecido pelo seu ajuste a quase todo o tipo de sistema químico (TRZESNIAK, 2002).

Os ditos termos de permuta-correlação estão contidos no operador de Kohn-Sham, que é dado pela expressão:

$$f^{KS} = T + V_{KS} \quad (48)$$

sendo que  $f^{KS}$  é o operador de Kohn-Sham,  $T$  é a energia cinética e  $V_{KS}$  é o potencial de Kohn-Sham (ALCÁCER, 2007). O potencial  $V_{KS}$  é dado por:

$$V_{KS} = V_{ext} + V_{Hartree} + V_{XC} \quad (49)$$

O termo  $V_{ext}$  se refere a um potencial externo, sendo, no geral, o potencial de atração entre os elétrons e o núcleo e este é dependente de  $r$ . Já  $V_{Hartree}$  é o potencial relativo à aproximação de Hartree, que se trata de um campo médio que diz respeito a interação de Coulomb de um elétron com todos os outros, sendo função da densidade eletrônica (ALCÁCER, 2007).

Dado que o operador de Kohn-Sham, trabalha de forma semelhante ao operador de Fock, têm-se que a equação geral da DFT é semelhante a equação de Hartree-Fock, dado, por:

$$f^{KS} \chi_a = \varepsilon_a \chi_a \quad (50)$$

em que  $\chi_a$  é o *spin*-orbital do sistema (ALCÁCER, 2007).

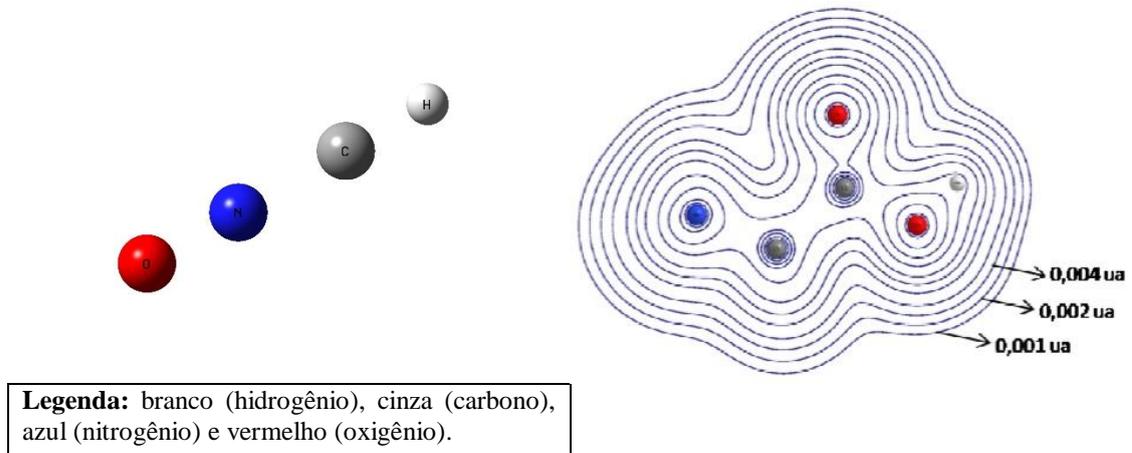
### 3.5 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*, QTAIM) foi desenvolvida por Richard Bader e colaboradores e é uma teoria que permite o estudo de um sistema químico (molécula, cristal, etc.) a partir de derivadas de densidade eletrônica ( $\nabla\rho$  e  $\nabla^2\rho$ ). Segundo Oliveira (2015, p. 23) “a teoria quântica de átomos em moléculas QTAIM ou Teoria de Bader apresenta quanticamente como se comporta um átomo quando este pertence a uma dada molécula”. Neste sentido, temos que a QTAIM particiona o sistema químico em fragmentos atômicos, fazendo uma construção da topologia do mesmo a partir da sua densidade eletrônica ( $\rho$ ). Logo, os observáveis quânticos descritos pela QTAIM dependem de  $\rho$  (FIRME, 2007; TERRABUIO, 2013; OLIVEIRA, 2015).

#### 3.5.1 Gráfico molecular: superfícies interatômicas e bacias atômicas

Uma vez que a teoria de Bader divide a molécula em subsistemas químicos, ou seja, em fragmentos atômicos, pode-se então definir o que é chamado de *superfície interatômica*. A ideia parte de um *gráfico molecular*, sendo que este propicia a região de contorno da molécula, que possui valor constante ao longo dos contornos e que varia ao longo do plano molecular considerado. Na Figura 1 abaixo segue a representação desta superfície para um aminoácido, glicina. Átomos em branco representam o hidrogênio (H), em cinza o carbono (C), em azul o nitrogênio (N) e em vermelho, o oxigênio (O). É importante observar que o cume das densidades eletrônicas se encontra localizadas na região onde os átomos se encontram (FIRME, 2007).

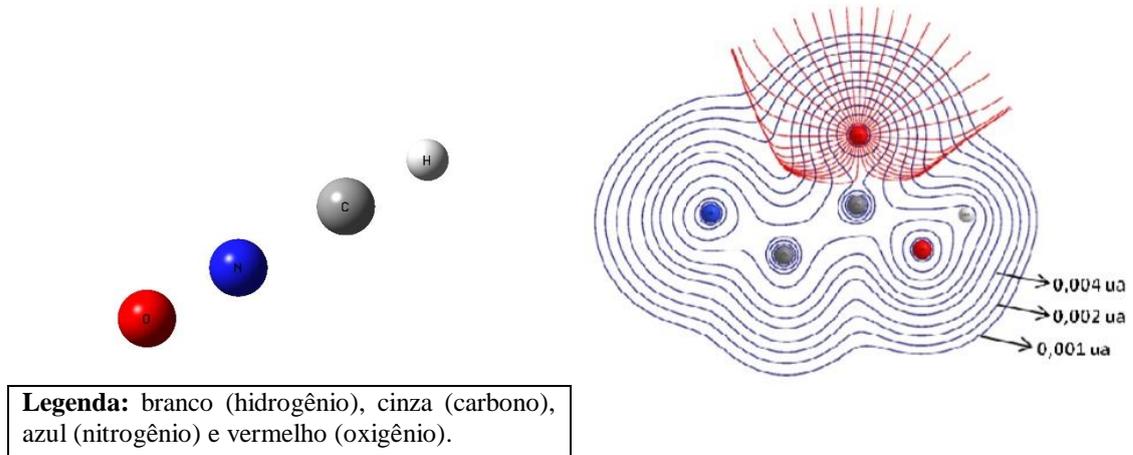
**Figura 1** – Representação da região de contorno da glicina. Os hidrogênios do grupo  $\text{NH}_2$  e o  $\text{CH}_2$  foram omitidos para melhor visualização.



**Fonte:** Adaptado de CORMANICH (2011)

A partir da região de contorno se constrói a região da molécula, ou de outro sistema de interesse no qual o átomo pertence. Na região em que o átomo está situado é descrito trajetórias de um vetor gradiente da função  $\nabla f$ . Esse conjunto de trajetórias é denominado *bacia atômica*, Figura 2, sendo este um subconjunto do espaço tridimensional aberto. Logo, a bacia atômica é a união de um atrator nuclear (*nuclear atrator*, NA) e sua bacia associada, sendo que o atrator se refere a carga nuclear do átomo. A bacia atômica sofre influência do ambiente químico que está inserido, portanto, cada átomo é diferente em sistemas químicos específicos e a região pertencente ao átomo é ainda denominada pelos atratores à sua vizinhança (FIRME, 2007; CORMANICH, 2011).

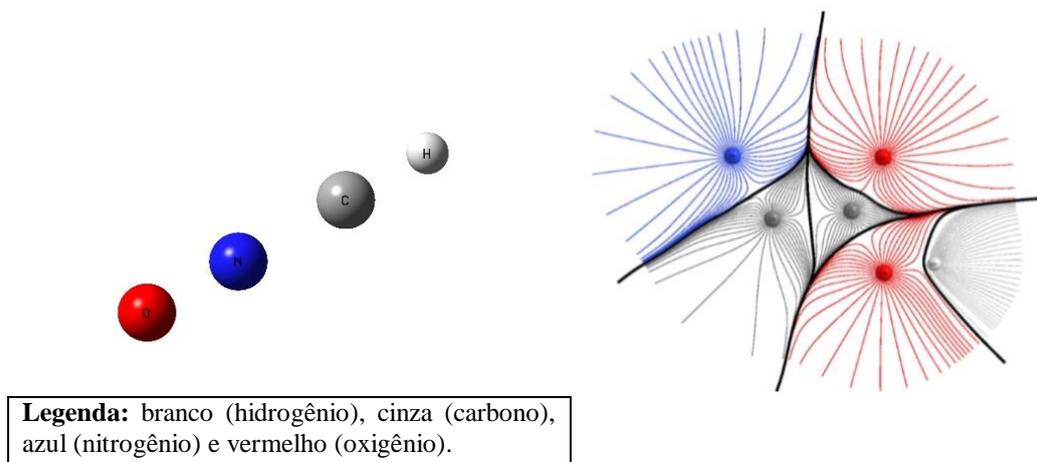
**Figura 2** – Gráfico molecular da glicina, com representação da bacia atômica do O (C=O). Como na Figura 1, os hidrogênios do grupo NH<sub>2</sub> e o CH<sub>2</sub> foram omitidos para melhor visualização.



**Fonte:** Adaptado CORMANICH (2011)

Pelo fato de as bacias atômicas serem construídas por trajetórias de caminho de gradiente, acaba que as mesmas se tornam curvas nas proximidades de um dado átomo conforme mostrado na Figura 2 e praticamente linear nas regiões em que não existem átomos vizinhos. Por conta disso, temos que as bacias atômicas dos átomos presentes em um sistema químico não se interceptam entre si, Figura 3 (FIRME, 2007).

**Figura 3** – Gráfico molecular da glicina e suas respectivas bacias atômicas. As linhas em preto representam as superfícies interatômicas.



**Fonte:** Adaptado de CORMANICH (2011)

### 3.5.2 Laplaciano de densidade eletrônica e pontos críticos de ligação

A partir de cada bacia atômica e da região de contorno define-se então as superfícies interatômicas, que possuem uma propriedade de interesse, definida por,

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla\rho(\vec{r}) = 0 \quad (51)$$

em que  $\vec{n}(\vec{r})$  se trata de um vetor normal a superfície e  $\nabla\rho(\vec{r})$  é o vetor gradiente da densidade eletrônica, ambos em função do ponto  $\vec{r}$ . O produto entre esses vetores é igual à zero, o que significa que o vetor normal é ortogonal ao vetor gradiente de densidade eletrônica (TERRABUIO, 2013; OLIVEIRA, 2015).

Esta superfície, por sua vez, é denominada superfície de fluxo zero, o que indica que tal ponto não é cruzado por caminhos de gradiente, que são linhas que seguem uma trajetória com base nos vetores gradiente de densidade eletrônica, sendo tangencial a estes pontos. Além disso, existem outros pontos quaisquer nos quais o caminho de gradiente é diferente de zero. Sabendo destes pontos e definindo o caminho de gradiente, temos:

$$\nabla\rho = i \frac{d\rho}{dx} + j \frac{d\rho}{dy} + k \frac{d\rho}{dz} \begin{cases} = \vec{0} \\ \neq \vec{0} \end{cases} \quad (52)$$

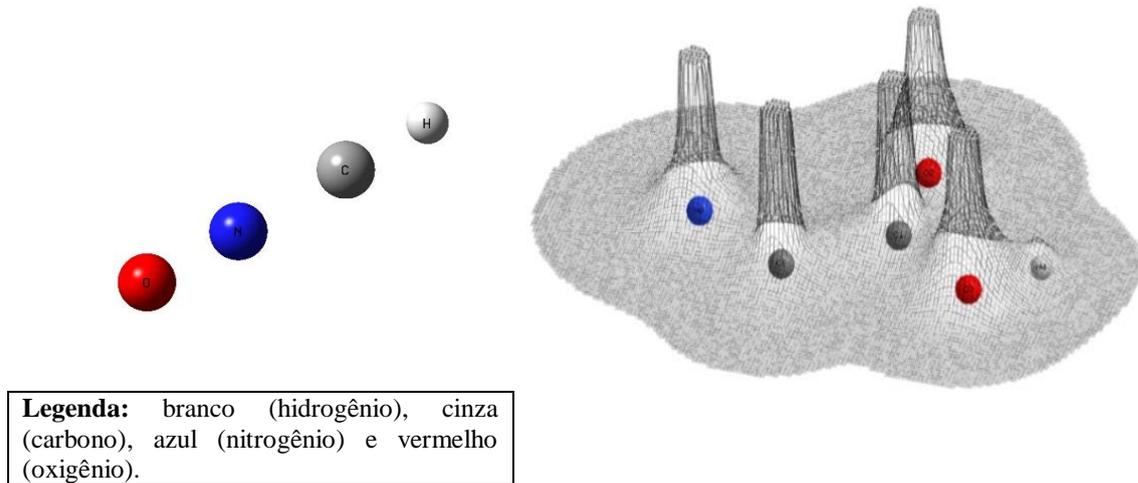
$\vec{r}$  foi omitido para facilitar a visualização. A situação de  $\nabla\rho = \vec{0}$  só ocorre no que é chamado de ponto crítico (*critical point*, CP) e este é o único ponto no qual os caminhos de gradiente da densidade eletrônica se cruzam. O CP por sua vez, acaba sendo uma região em que a densidade eletrônica é máxima nas direções perpendiculares ao plano molecular definido, se situando entre átomos quimicamente ligados. Logo, o CP, na QTAIM, representa as ligações químicas existente entre os átomos, que por sua vez recebe o nome de ponto crítico de ligação (*bond critical point*, BCP) (FIRME, 2007; TERRABUIO, 2013; OLIVEIRA, 2015).

A forma que a densidade de carga assume em um determinado sistema químico se dá em virtude das forças que atuam nesse sistema, sendo que a principal destas é a força atrativa que os núcleos exercem sobre os elétrons, uma vez que a carga nuclear é localizada, Figura 4. Segundo Firme (2007. p. 08), temos que:

Por conta desta interação, uma propriedade topológica importante é que  $\rho(r; X)$  exibe um máximo local somente nas posições dos núcleos. Contudo, o potencial Coulômbico torna-se infinitamente negativo quando um elétron e um núcleo

coalescem e, por causa disso, a função de estado para um átomo ou molécula deve exibir um *cusp* em uma posição nuclear (FIRME, 2007).

**Figura 4** – Representação da densidade eletrônica da glicina.



**Fonte:** Adaptado CORMANICH (2011)

Dado que as forças das cargas nucleares são as forças que definem a densidade de carga, pode-se então definir uma propriedade do gradiente da densidade, que é: “[...] o gradiente sempre aponta na direção de maior aumento em  $\rho$ . Portanto, podemos distinguir entre um mínimo local, um máximo local, ou um ponto de sela considerando as segundas derivadas,  $\nabla\nabla\rho$ ”. (OLIVEIRA, 2015, p. 25).

As segundas derivadas da densidade eletrônica podem ser arranjadas em uma matriz Hessiana, com todas as possíveis combinações. A matriz Hessiana se trata de uma matriz real que pode ser diagonalizada. A Hessiana da densidade eletrônica em um dado ponto  $r$  do sistema químico pode ser escrita conforme a equação (51) abaixo (FIRME, 2007).

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho^2}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (53)$$

A solução da equação acima consiste em encontrar uma rotação dos eixos coordenados do sistema químico mediante uma sobreposição com os eixos de curvatura ( $x, y, z$ ) do BCP, tal que, os elementos fora da diagonal sejam nulos. Isso nos dá a equação (54) gerada a partir do novo sistema coordenado no ponto  $r$  ( $x', y', z'$ ) (SANTOS, 2012).

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{\partial \rho^2}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial \rho^2}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \rho^2}{\partial z'^2} \end{pmatrix} \quad (54)$$

Empregada a diagonalização, pode-se então somar os elementos não nulos da matriz diagonalizada, que nos dá o que é conhecido como *laplaciano da densidade eletrônica* ( $\nabla^2\rho$ ), equação (55), abaixo (BARBOSA 2016),

$$\nabla^2\rho = \nabla\nabla\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z'^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (55)$$

$\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são os autovalores da densidade eletrônica ( $\rho$ ), sendo estas as curvaturas da densidade com relação aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  (OLIVEIRA, 2015).

A partir do laplaciano, informações importantes das ligações químicas presente no sistema químico podem ser obtidas. Tal parâmetro pode ser relacionado, pelo teorema virial, com as densidades de energia cinética e energia potencial, conforme é mostrado na equação (56),

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\nabla^2\rho = 2G + V \quad (56)$$

em que  $G$  é a densidade de energia cinética e  $V$  a densidade de energia potencial. Esta equação permite determinar como a densidade de carga está acumulada na ligação química entre dois átomos, ou seja, no BCP. Existem duas possibilidades: uma diz respeito a concentração de carga local, enquanto a outra situação, a respeito da ausência de carga local. Quando  $\nabla^2\rho < 0$ , tem-se que a densidade se encontra concentrada ao longa da superfície interatômica, o que nos dá indícios de que a ligação química em questão é covalente ou insaturada. Para  $\nabla^2\rho > 0$ , tem-se, então, que a densidade de carga se encontra dispersa, ou seja, ou seja, com acumulação da densidade de carga em cada átomo, o que caracteriza ligações iônicas e forças intermoleculares de camada fechada (SANTOS 2012; BARBOSA, 2016).

Para os autovalores da densidade eletrônica ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ ), tem-se que os mesmos são sempre reais em um CP, podendo ser ainda iguais à zero. Em função dos autovalores, podemos fazer uma descrição da ligação química do sistema, o que nos dá um total de quatro CPs que podem existir em tal sistema. Essa descrição é feita a partir de dois valores independentes sendo estes o *ranking*, ou ranqueamento ( $\omega$ ), e a assinatura ( $\sigma$ ) (FIRME, 2007; OLIVEIRA, 2015).

O *ranking* representa o número de autovalores que são diferentes de zero, ou seja, é o número de curvaturas em um dado sistema químico que seja diferente de zero. CPs que possuem uma geometria energética favorável, ou próxima a isso, terá um total de três autovalores diferentes de zero, ou seja,  $\omega = 03$ . A situação em que  $\omega < 0$  é instável do ponto de vista energético, sendo que este acaba desaparecendo ou bifurcando por conta de perturbações pequenas da densidade eletrônica, proveniente do movimento nuclear (SANTOS, 2012; BARBOSA, 2016).

A assinatura representa a soma algébrica dos sinais dos autovalores, logo, uma das três curvaturas contribuem com  $\pm 1$ , a depender da curvatura, e pode ser positiva ou negativa (OLIVEIRA, 2015).

Logo, um CP é descrito em função dos valores  $(\omega, \sigma)$  e as quatro possibilidades mencionadas se encontram abaixo (OLIVEIRA, 2015).

**Tabela 1** – CPs com seus respectivos acrônimos, sinais e denominações.

Nome	Acrônimo	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$(\omega, \sigma)$
<i>Nuclear Atrator</i>	NA	-	-	-	(3,-3)
<i>Bond Critical Point</i>	BCP	-	-	+	(3,-1)
<i>Ring Critical Point</i>	RCP	-	+	+	(3,+1)
<i>Cage Critical Point</i>	CCP	+	+	+	(3,+3)

Fonte: FIRME (2007)

(3,-3) age como um atrator do campo vetorial do gradiente da densidade eletrônica, isso significa que qualquer caminho de gradiente originado nesta vizinhança termina neste atrator, sendo que o conjunto de caminhos que terminam no atrator definem a bacia atômica naquela região (FIRME, 2007).

O BCP (3,-1) indica o acúmulo de carga ao longo da linha interatômica, em outras palavras, da linha que surge entre dois átomos ligados quimicamente. Tal concentração de carga entre os núcleos é suficiente quando as forças entre as mesmas estão em equilíbrio, conferindo uma energia mínima de separação internuclear de equilíbrio (OLIVEIRA, 2015).

Os outros dois CPs aparecem quando temos estruturas cíclicas, que formam um ou vários anéis. Caso seja formado um anel ao longo da linha interatômica, temos um ponto crítico (3,+1) que aparece no interior de tal anel, abreviado como RCP. Caso exista muitas estruturas anelares, que se arranjam de tal maneira que forme uma gaiola molecular, têm-se

então o ponto crítico (3,+3), representado pela abreviação CCP (FIRME, 2007; OLIVEIRA, 2015).

Em um sistema químico, o número, bem como o tipo de CPs que ali podem existir é regida pela relação de Poincaré-Hopf, que segue logo abaixo:

$$n - b + r - c = 1 \quad (57)$$

$n$  representa o número de CPs (3,-3),  $b$  é o número de CPs (3,-1),  $r$  é o número de CPs (3,+1) e  $c$  representa o número de CPs do tipo (3,+3) (OLIVEIRA, 2015).

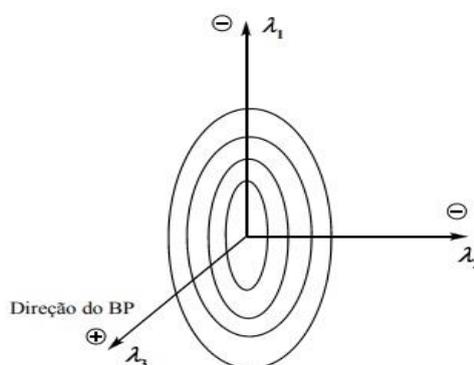
### 3.5.3 Elipticidade

Um parâmetro que pode ser levado em consideração é a elipticidade ( $\varepsilon$ ), esta, por sua vez é uma medida da extensão em que a densidade eletrônica é acumulada preferencialmente ao longo do plano em que se tem uma linha interatômica. A elipticidade é definida como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (58)$$

Dado que os autovalores  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são eixos orientados perpendicularmente ao eixo internuclear  $\lambda_3$  dos átomos A e B (*vis* Figura 5), têm-se que esta propriedade pode representar o caráter de dupla ligação de uma dada ligação covalente, uma vez que este é uma medida quantitativa da curvatura da densidade eletrônica no BCP localizado entre os eixos perpendiculares mencionados. Portanto, para  $\lambda_1 > \lambda_2$ ,  $\varepsilon > 0$  de acordo com a equação (58), isso indica que a distribuição da densidade eletrônica é aproximadamente elíptica, o que caracteriza ligações do tipo  $\pi$ . Quando  $\lambda_1 = \lambda_2$ ,  $\varepsilon = 0$ , o que nos mostra que a ligação química em questão é uma ligação do tipo  $\sigma$ , sendo a distribuição da densidade eletrônica aproximadamente cilíndrica na região entre os eixos  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ <sup>7,9</sup>. (CORMANICH, 2011; OLIVEIRA, 2015).

**Figura 5** – Representação geral da elipticidade.



Fonte: CORMANICH (2011)

Dada tais condições, podemos então, a partir deste parâmetro, determinar quantitativamente o caráter  $\pi$  em ligações do tipo  $\sigma$ . Um exemplo disto pode ser a medida de tal caráter em ligações C-C em moléculas de etano, em que  $\varepsilon > 0,300$  considera-se que a ligação simples em questão possui uma característica  $\pi$  bem acentuada. Esse desvio da elipticidade se dá, de acordo com os mecanismos de hiperconjugação, por conta da sobreposição entre os orbitais moleculares que compõe a molécula em questão (CORMANICH, 2011).

### 3.5.4 Outras propriedades provenientes da QTAIM

Outra vantagem da QTAIM é a possibilidade de se obter informação química de um dado sistema a partir de propriedades atômicas,  $P$ , que nada mais é do que a integração de volume sobre bacias atômicas. O integrando é específico para uma determinada propriedade, e a obtenção destas propriedades para moléculas é feita a partir do somatório das propriedades avaliadas para cada átomo ( $\Omega$ ) definido pelas bacias atômicas, dado por (FIRME, 2007; CORMANICH, 2011).

$$P_{\text{sistema}} = \sum_{\Omega} P(\Omega) \quad (59)$$

em que  $P_{\text{sistema}}$  pode ser qualquer propriedade química do sistema obtido mediante as propriedades atômicas,  $P$ .

Dado isto, têm-se que a obtenção do volume de um dado sistema molecular se dá em obter o volume para cada átomo presente numa determinada molécula, e a obtenção se dá pela

expressão:

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad (60)$$

Feito a integração, basta, desta maneira, efetuar o somatório como descrito na equação (59) (CORMANICH, 2011).

### 3.5.5 População Eletrônica Atômica

A população eletrônica atômica,  $N(\Omega)$ , é obtida a partir da densidade eletrônica  $\rho$  para uma dada bacia atômica:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \rho \quad (61)$$

O somatório desta propriedade, por sua vez, nos fornece o número de elétrons desse sistema químico (CORMANICH, 2011).

### 3.5.6 Momento Monopolo Atômico e Dipolo Atômico

A propriedade de momento de monopolo atômico,  $M_0(\Omega)$ , dado a partir da distribuição das cargas é obtido conforme demonstrado na equação (62).

$$M_0(\Omega) = - \int_{\Omega} d\tau \rho = -N(\Omega) \quad (62)$$

Esta propriedade está relacionada com sua população eletrônica atômica (FIRME, 2007; CORMANICH, 2011).

Já o momento de dipolo atômico,  $M_1(\Omega)$ , além de considerar a densidade eletrônica,  $\rho$ , considera também um vetor  $r_{\Omega}$  de três componentes centrado no núcleo do atômico, medindo, por sua vez, o módulo, a direção e o sentido da nuvem de carga eletrônica do átomo em relação ao núcleo, conforme disposto abaixo (FIRME, 2007).

$$M_1(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \rho r_{\Omega} \quad (63)$$

### 3.5.7 Momento de Dipolo Molecular

Para o cálculo do momento de dipolo molecular, dado por  $\mu$ , inclui-se o momento de

dipolo dos átomos. Dessa forma:

$$\mu = \sum_{\Omega} q(\Omega)Z_{\Omega} + \sum_{\Omega} M_1(\Omega) \quad (64)$$

O primeiro termo se refere a contribuição da carga do átomo  $q(\Omega)$  e o segundo termo, ao já mencionado momento de dipolo atômico  $M_1(\Omega)$ .

### 3.5.8 Carga Atômica

A carga atômica,  $q(\Omega)$ , é dada pela equação (65),

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - \int d\tau \rho \quad (65)$$

$q(\Omega)$  é a carga elementar e  $Z_{\Omega}$  é o número atômico do átomo. O termo contendo a integral, de acordo com a equação (61) é igual a população eletrônica,  $N(\Omega)$  (FIRME, 2007). Portanto:

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (66)$$

Essa expressão pode ser, ainda, escrita em termos do momento monopolo atômico ( $M_0(\Omega)$ ), como se segue, (CORMANICH, 2011):

$$q(\Omega) = M_0(\Omega) + Z_{\Omega} \quad (67)$$

Na QTAIM, assume-se que a energia do átomo é bem definida, logo, os momentos eletrostáticos que saem dessa teoria dá informações seguras de um dado sistema químico (FIRME, 2007).

## 4 METODOLOGIA

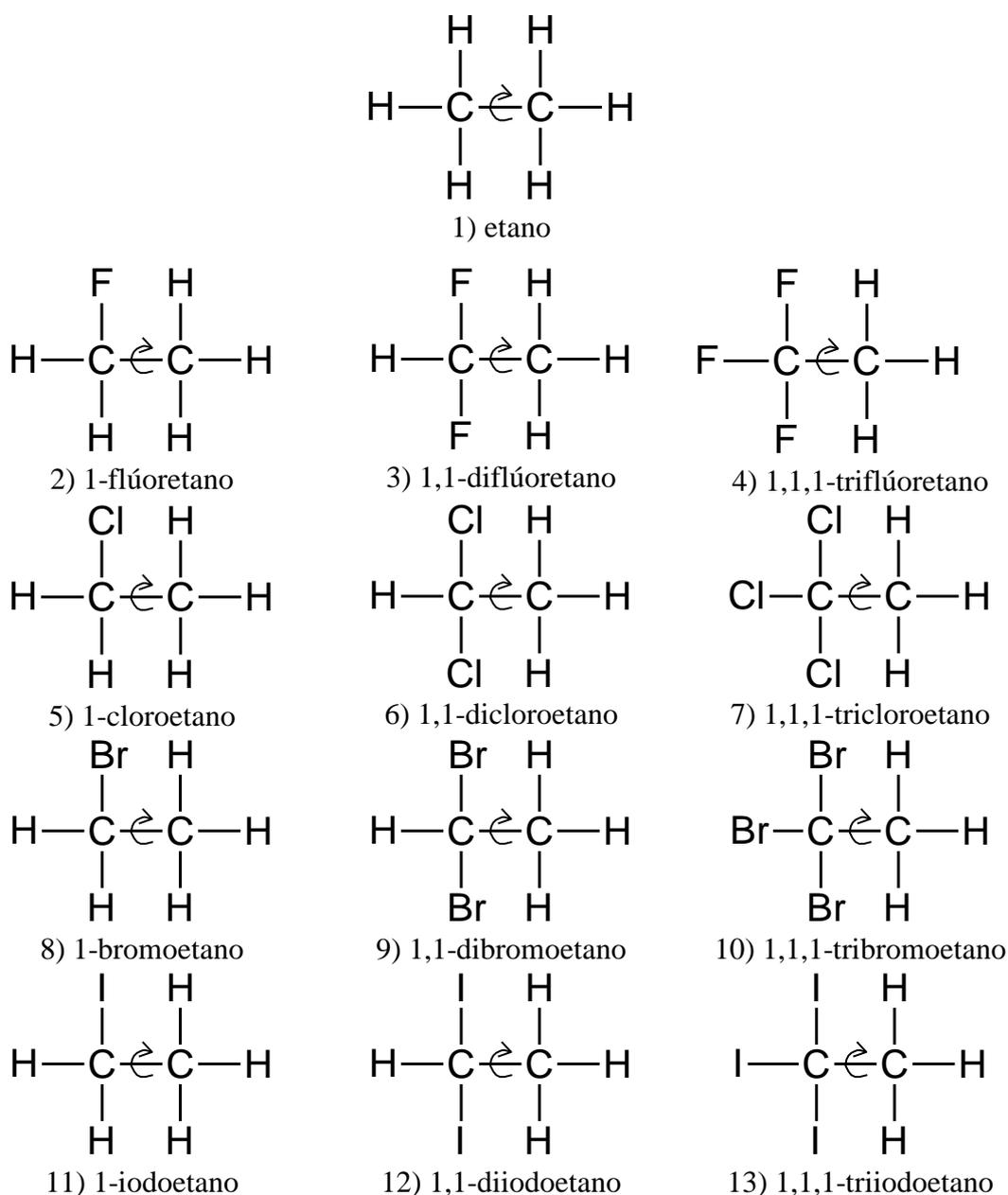
Para o estudo das barreiras rotacionais dos etanos substituídos Flúor, Cloro, Bromo e Iodo diferentes métodos foram utilizados. Todos métodos foram utilizados nas otimizações de geometria, sendo os métodos: HF, MP2, MP3, MP4, CCSD(T) e B3LYP. As funções de base utilizadas foram 6-31+G(*d,p*) para o etano substituídos por átomos flúor, cloro e bromo e a função de base 6-311G(*d,p*) foi utilizada para os etanos substituídos por iodo. Nenhum composto apresentou frequência imaginária o que indica que todos estão no mínimo de energia.

As análises topológicas das moléculas foram realizadas a partir da teoria QTAIM, no nível MP2, para verificar os efeitos estereoeletrônicos que são responsáveis pela altura das barreiras rotacionais dos compostos. Neste trabalho todos os cálculos de estrutura foram realizados utilizando-se o programa Gaussian 09 (FRISCH, 2009).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os métodos empregados e a análise QTAIM foram utilizados para entender os efeitos estereoeletrônicos das barreiras rotacionais internas dos etanos substituídos por flúor, cloro, bromo e iodo. Para todos os compostos, os diedros variaram de  $0^\circ$  a  $180^\circ$  em intervalos de  $10^\circ$ . Na Figura 6 está representado todas as estruturas estudadas e o diedro de torção.

**Figura 6** – Moléculas estudadas e a indicação do ângulo de torção em torno da ligação C-C de cada estrutura.



O presente trabalho encontra-se dividido em duas partes conforme a descrição abaixo:

**Parte a)** São demonstrados os resultados dos cálculos obtidos para a molécula de etano e seus derivados contendo cloro e flúor. Nessa seção é possível observar os valores das barreiras rotacionais encontrados experimentalmente, o desvio dos valores calculados frente aos experimentais, o desvio absoluto médio (*DAM*) e a análise QTAIM

**Parte b)** Encontra-se representados os resultados calculados para as moléculas de etano substituídas por bromo e iodo. Nessa seção não são apresentados valores experimentais, uma vez que, não há os mesmos na literatura. Os valores são apenas os valores absolutos calculados teoricamente, além da análise QTAIM.

### 5.1 Parte a) Barreiras rotacionais internas do etano, e derivados contendo cloro e flúor

Dos trabalhos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, vários métodos foram empregados para as estruturas de etano substituídos por cloro e flúor, bem como à própria molécula de etano. Os métodos HF, MP2, MP3, MP4, QCISD(T), CCSD(T), B3LYP e as teorias G3 e G3CEP foram aplicados no cálculo das barreiras rotacionais das moléculas de etano, 1-cloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1-flúoretano, 1,1-diflúoretano e 1,1,1-triflúoretano, Tabela 2.

Na Tabela 2 estão representados a forma molecular das estruturas na primeira coluna, o valor experimental das barreiras rotacionais destes compostos na segunda coluna, nas demais colunas, o valor teórico obtido a partir da diferença entre o valor experimental e o valor calculado para cada um dos métodos empregados, bem como as teorias G3 e G3CEP ( $\Delta E_{\text{teor}} = \Delta E_{\text{exp}} - \Delta E_{\text{calc}}$ ). Na última linha encontra-se os desvios absolutos médios (*DAM*), calculados a partir da expressão:

$$DAM = \frac{\sum_{k=1}^N |x_{ik} - x_{jk}|}{N} \quad (68)$$

em que  $x_{ik}$  é o valor experimental e  $x_{jk}$  é o valor calculado. A partir do *DAM* pode-se então inferir o erro associado a cada um dos métodos e teorias compostas empregados, o que permite verificar qual foi o método e/ou teoria composta que teve os melhores resultados para cada um dos sistemas estudados.

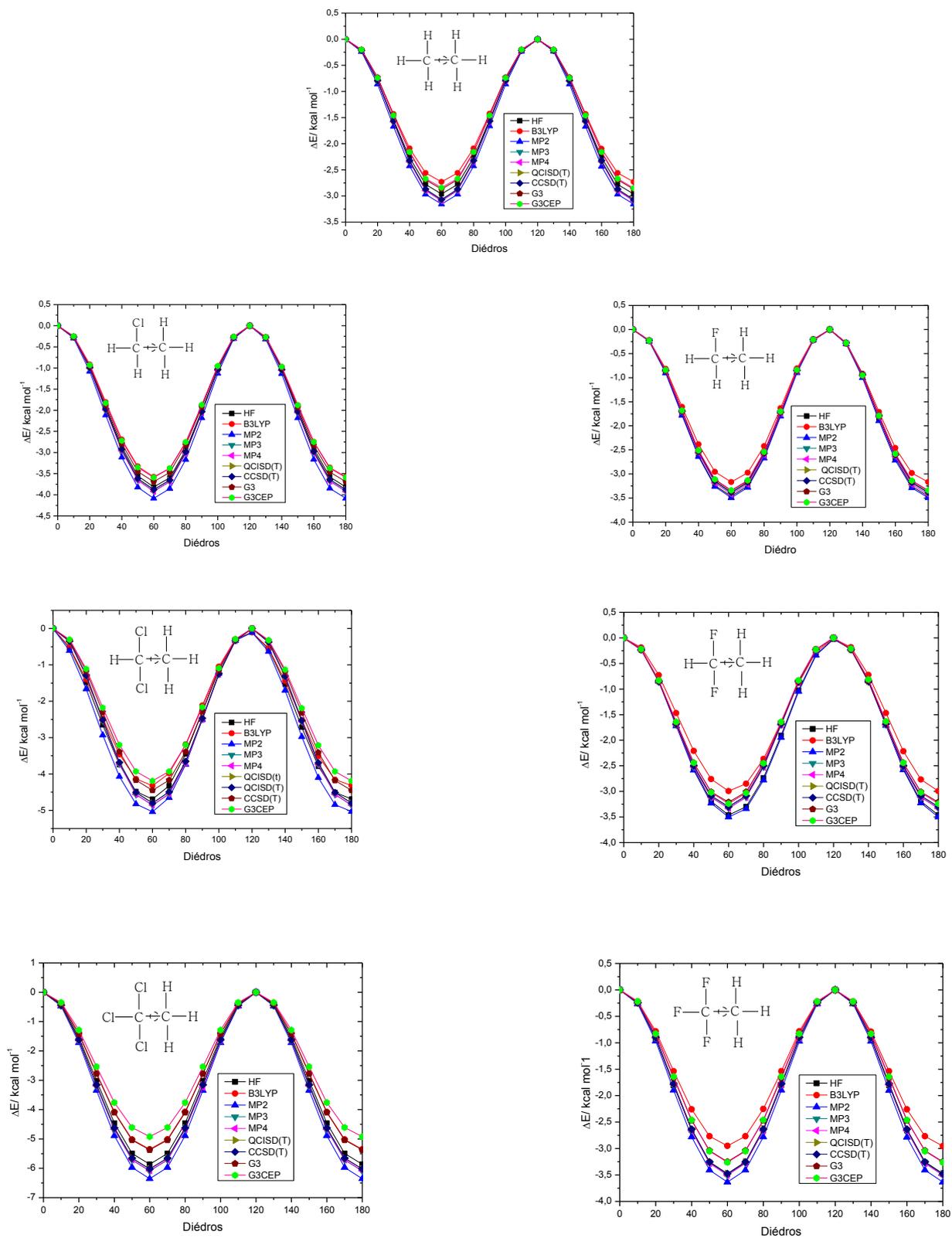
**Tabela 2** – Valores experimentais e teóricos relativos das barreiras de rotação internas calculados com os métodos HF, B3LYP, MP2, MP3, MP4, QCISD(T), CCSD(T) e as teorias G3, G3CEP. Dados em kcal mol<sup>-1</sup>.

Mol	Exp.	$\Delta$ HF	$\Delta$ B3LYP	$\Delta$ MP2	$\Delta$ MP3	$\Delta$ MP4	$\Delta$ QCISD(T)	$\Delta$ CCSD(T)	$\Delta$ G3	$\Delta$ G3CEP
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,93	-0,03	0,20	0,26	-0,157	-0,16	-0,138	-0,139	0,06	0,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	3,53	-0,29	-0,05	-0,56	-0,38	-0,39	-0,347	-0,348	-0,16	-0,06
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	4,26	-0,43	-0,06	-0,78	-0,60	-0,59	-0,537	-0,54	-0,19	0,07
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	5,20	-0,66	-0,15	-1,16	-0,89	-0,88	-0,864	-0,82	-0,17	0,28
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	3,34	-0,11	0,18	-0,15	-0,045	-0,075	-0,034	-0,034	0,001	0,009
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	3,32	-0,14	0,33	-0,18	-0,009	-0,01	0,237	0,234	0,11	0,08
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	3,13	-0,35	0,18	-0,5	-0,37	-0,37	-0,343	-0,347	-0,12	-0,13
DAM		0,29	0,16	0,51	0,35	0,35	0,28	0,31	0,12	0,10

Comparando os resultados entre cada tipo de molécula verificou-se que para o etano o método mais eficiente foi o HF, para o 1-cloroetano, 1,1-dicloroetano e 1,1,1-tricloroetano o B3LYP, para o 1-flúoretano e 1,1,1-triflúoretano a teoria G3 e para o 1,1-diflúoretano o MP3. No geral os métodos mais precisos são as teorias G3CEP e G3, pois apresentam *DAM* pequenos, na ordem de 0,12 e 0,10 kcal mol<sup>-1</sup> respectivamente, sendo a teoria G3CEP a mais precisa. As diferenças entre os métodos e as teorias compostas não foram grandes, porém o método que se mostrou mais impreciso foi o MP2 com um valor de desvio médio absoluto de 0,51 kcal mol<sup>-1</sup>.

A Figura 7 apresenta os gráficos das barreiras rotacionais de cada molécula. Analisando os movimentos de rotação, observa-se um mesmo perfil para todas as moléculas estudadas, sendo que a formação dos confôrmeros mais estáveis em 60° e 180° correspondem as estruturas estreladas, enquanto que em 0° e 120°, têm-se as estruturas eclipsadas.

**Figura 7** – Energias relativas calculadas em função do ângulo diedro para as moléculas estudadas.



### 5.1.1 Análise QTAIM do etano, e derivados contendo cloro e flúor

O emprego da QTAIM foi realizado com o intuito de se verificar quais são os efeitos estereoeletrônicos que são responsáveis pelos valores experimentais encontrados tanto para o etano quanto para os seus derivados substituídos por cloro e flúor, tendo em vista que, apesar de serem da mesma família dos halogênios possuem tendências opostas.

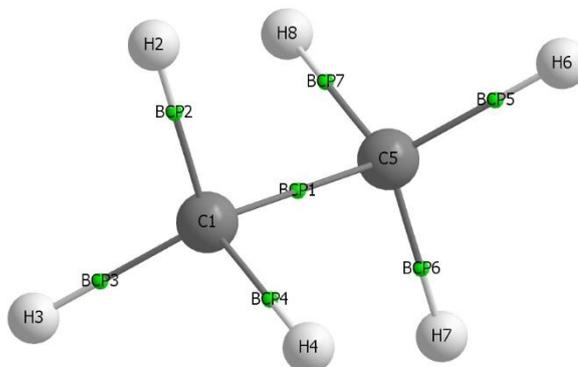
A primeira estrutura analisada pela QTAIM foi a molécula de etano, sendo a estrutura mais simples. A partir da QTAIM as Tabelas 3 e 4 foram obtidas para o etano, em que ambas fornecem três parâmetros topológicos sendo que a elipticidade,  $\varepsilon$ , foi o principal parâmetro que permitiu definir o efeito estereoeletrônico responsável pelos valores das barreiras rotacionais das estruturas estudadas.

Pode-se inferir a presença ou não de hiperconjugação a partir do mesmo, uma vez que este parâmetro fornece qualitativamente quanto é o caráter  $\pi$  de uma ligação que deveria ser puramente  $\sigma$ . Além deste parâmetro também estão representados a laplaciana de densidade eletrônica,  $\nabla^2\rho$ , que permite determinar se uma ligação tem maior caráter iônico ou covalente, e a densidade eletrônica,  $\rho$ , que representa a densidade eletrônica do sistema químico, que no caso deste estudo, a mesma será analisada na região das ligações químicas, ou seja, nos pontos críticos de ligação (BCP).

Na Tabela 3 encontram-se os valores respectivos ao diedro de  $0^\circ$ , enquanto que, na Tabela 4, têm-se valores referentes à estrutura em  $60^\circ$ . De  $0^\circ$  para  $60^\circ$ , observa-se que o valor da elipticidade sofreu um decréscimo sendo que nestas estruturas, os BCPs respectivos as ligações C-H (de 2 a 7) decaíram de 0,006889 ua para 0,002109 ua. Essa diminuição ocorre devido ao melhor arranjo espacial dos átomos na estrutura em  $60^\circ$ , ao contrário do que se têm em  $0^\circ$ . Logo, a altura da barreira rotacional para o etano se dá preferencialmente por conta do efeito estérico, em que a repulsão da densidade eletrônica em  $0^\circ$  é o que gera o valor da altura da barreira rotacional de aproximadamente  $3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Os valores negativos do laplaciano indicam que o caráter de todas as ligações envolvidas é covalente. Na torção do ângulo de  $0^\circ$  para  $60^\circ$ , não se teve mudanças significativas nos valores de densidade eletrônica em que.

A Figura 8 mostra o gráfico molecular para a molécula de etano gerado pela QTAIM em um diedro de  $60^\circ$ , em que os átomos e os BCPs encontram-se indicados para melhor acompanhamento dos resultados. Para as demais estruturas estudadas, a representação é análoga, em que os números representados dão apenas indicam a sequência numérica dos átomos em todas as estruturas, logo, segue-se a mesma ideia que apresentada na Figura 8, que representa o etano.

**Figura 8** – Gráfico molecular do etano em conformação alternada (60°) gerado pelo pacote computacional da QTAIM.



**Tabela 3** – Resultados obtidos para o C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, calculados por MP2 utilizando QTAIM em um diedro de 0°. Valores em ua.

BCP	Nome	Átomos	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\epsilon$
1	BCP1	C1 - C5	0,238182	-0,545670	0,000000
2	BCP2	C1 - H2	0,291076	-1065.267	0,006889
3	BCP3	C1 - H3	0,291076	-1065.267	0,006889
4	BCP4	C1 - H4	0,291076	-1065.267	0,006889
5	BCP5	C5 - H6	0,291076	-1065.267	0,006889
6	BCP6	C5 - H7	0,291076	-1065.267	0,006889
7	BCP7	C5 - H8	0,291076	-1065.267	0,006889

**Tabela 4** – Resultados obtidos para o C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, calculados por MP2 utilizando QTAIM em diedro de 60°. Valores em ua.

BCP	Nome	Átomos	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\epsilon$
1	BCP1	C1 - C5	0,238582	-0,544497	0,000000
2	BCP2	C1 - H2	0,291378	-1069,133	0,002109
3	BCP3	C1 - H3	0,291378	-1069,133	0,002109
4	BCP4	C1 - H4	0,291378	-1069,133	0,002109
5	BCP5	C5 - H6	0,291378	-1069,133	0,002109
6	BCP6	C5 - H7	0,291378	-1069,133	0,002109
7	BCP7	C5 - H8	0,291378	-1069,133	0,002109

Nas Tabelas 5 e 6, têm-se representados apenas os BCPs respectivos as ligações C-F e C-Cl, em que estas foram tomadas de tal maneira que permita fazer uma melhor comparação entre as estruturas e estão representados apenas BCPs que tem o halogênio. A adição dos átomos de flúor e cloro à molécula de etano faz com que o valor da elipticidade ( $\epsilon$ ) seja maior

do que zero,  $\varepsilon > 0$ . Este fato sugere que uma ligação que deveria ser essencialmente do tipo  $\sigma$ , apresenta caráter  $\pi$ , e esta característica  $\pi$  se dá por conta da hiperconjugação, Tabela 5 e 6. Vale ressaltar que a  $\varepsilon$  para a ligação C-F é maior que para a ligação C-Cl. Já comparando os valores de  $\varepsilon$  quando se muda o diedro de  $0^\circ$  para  $60^\circ$  pode-se observar que, a mesma não sofre mudanças tão significativas.

Quando se considerada a adição do segundo átomo de flúor e cloro à estrutura, Tabelas 7 e 8, têm-se  $\varepsilon = 0,308111$  ua, para o 1,1-difluoretano ( $C_2H_3F_2$ ), que é bem mais significativo que o valor de 0,024208 ua do 1-fluoretano ( $C_2H_4F$ ), ambos no diedro de  $0^\circ$ . Este resultado indica que o efeito de hiperconjugação é bem mais pronunciado do que o efeito estérico para esta molécula.

Já a adição do segundo cloro faz com que a elipticidade do 1,1-dicloroetano ( $C_2H_4Cl_2$ ) seja de 0,019948 ua, enquanto que para o 1-cloroetano ( $C_2H_4Cl$ ) têm-se que  $\varepsilon = 0,006870$  ua, ou seja, a elipticidade aumenta muito pouco em comparação com o flúor. Essa pequena alteração na elipticidade indica que o efeito estérico é superior à hiperconjugação.

**Tabela 5** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de flúor e cloro cada, em um diedro de  $0^\circ$ . Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
$C_2H_5F$	C5 - F8	0,248199	+0,307942	0,024208
$C_2H_5Cl$	C5 - Cl8	0,190971	-0,275563	0,006870

**Tabela 6** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de flúor e cloro cada, em um diedro de  $60^\circ$ . Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$E$
$C_2H_5F$	C5 - F8	0,248135	+0,308269	0,016623
$C_2H_5Cl$	C5 - Cl8	0,190861	-0,275746	0,001259

**Tabela 7** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de  $0^\circ$ . Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
$C_2H_4F_2$	C5 - F7	0,258257	+0,051041	0,308111
	C5 - F8	0,258257	+0,051040	0,308111
$C_2H_4Cl_2$	C5 - Cl7	0,195121	-0,276553	0,019948
	C5 - Cl8	0,195121	-0,276553	0,019948

**Tabela 8** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 60°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	C5 - F7	0,258212	+0,049822	0,308319
	C5 - F8	0,258212	+0,049822	0,308319
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	C5 - Cl7	0,194939	-0,276274	0,022280
	C5 - Cl8	0,194939	-0,276274	0,022280

Pelas Tabelas 7 e 8, pode-se verificar a prevalência do efeito estérico sobre o efeito de hiperconjugação nas estruturas com cloro e essa tendência pode ser confirmada a partir do 1,1,1-tricloroetano (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>), Tabela 9, em que a elipticidade é 0,009922 ua, no qual a mesma diminui. Portanto, o efeito estérico é o efeito que faz a barreira rotacional dos etanos substituídos por cloro aumentar. Para o 1,1,1-trioflúoretano (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>), Tabela 9, têm-se que a elipticidade também diminui ( $\varepsilon = 0,176610$  ua). Apesar do aumento do efeito estérico pela adição do terceiro átomo de flúor, verifica-se que, comparativamente, esse valor é superior àquele encontrado para o C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, o que evidencia que a hiperconjugação prevalece nos sistemas que possui átomos de Flúor. Logo, para os etanos substituídos por flúor, o efeito de hiperconjugação é o principal responsável pela diminuição do valor da barreira rotacional sendo eu que conforme átomos de flúor são adicionados, o efeito de hiperconjugação se sobrepõe a ao efeito estérico.

**Tabela 9** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 0°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	C5 - F6	0,269553	-0,222975	0,176610
	C5 - F7	0,269553	-0,222975	0,176610
	C5 - F8	0,269553	-0,222975	0,176610
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	C5 - Cl6	0,198344	-0,274537	0,009922
	C5 - Cl7	0,198344	-0,274537	0,009922
	C5 - Cl8	0,198344	-0,274537	0,009922

**Tabela 10** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de flúor e cloro cada, em um diedro de 60°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	C5 - F6	0,269476	-0,224238	0,177315
	C5 - F7	0,269476	-0,224238	0,177314
	C5 - F8	0,269476	-0,224238	0,177315
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	C5 - Cl6	0,198132	-0,274008	0,013728
	C5 - Cl7	0,198132	-0,274008	0,013728
	C5 - Cl8	0,198132	-0,274008	0,013728

No que diz respeito aos valores das laplacianas de densidade eletrônicas encontradas, têm-se que estas são sempre negativas para as estruturas contendo cloro, independentemente do número de átomos de cloro que são adicionados, Tabelas 5 a 10. Já para as estruturas contendo flúor, verifica-se que o laplaciano de densidade eletrônica se torna negativo com a adição do terceiro átomo de flúor, sendo positivo para as estruturas contendo um átomo de flúor e dois átomos de flúor. Isso mostra que a adição do terceiro átomo de flúor nessa estrutura faz com que a alta eletronegatividade deste átomo seja inferior a repulsão estérica o que aumenta o volume molecular considerando o espaço em que cada átomo ocupa na molécula. Isso reflete diretamente nos BCPs que possuem carbono ligado ao flúor (C5 - F6, C5 - F7 e C5 - F8), fazendo a densidade eletrônica ser maior nesta região, tornando-a mais dispersa sobre o BCP ao invés de continuar concentrada localmente na região dos seus átomos (que é característico de ligações com alto caráter iônico) como é o caso das estruturas de 1-flúretano e 1,1-diflúoretano.

## 5.2 Parte b) Barreiras rotacionais internas dos etanos substituídos por bromo e iodo

Para verificar o comportamento das barreiras rotacionais dos etanos substituídos por bromo e iodo, vários métodos também foram empregados, sendo estes: B3LYP, HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T). Portanto, apesar da ausência de resultados experimentais, é possível inferir a tendência das mesmas quando estes métodos são empregados. As barreiras de torção foram obtidas tirando-se a diferença entre as energias que estão associado a um dado ângulo de torção. No caso deste estudo, tais barreiras foram obtidas subtraindo a energia associada ao diedro de 120° pela respectiva energia do diedro de 60°, ou seja, entre uma estrutura eclipsada

(de maior energia) e estrelada (de menor energia),  $\Delta E_{\text{teor}} = \Delta E_{120^\circ} - \Delta E_{60^\circ}$ .

Os resultados absolutos das barreiras rotacionais internas estão representados na Tabela 11. Pelos resultados é possível observar que os compostos seguem a mesma tendência apresentada pelos etanos substituídos por cloro e as alturas das barreiras de torção aumentam com a adição dos átomos de bromo e iodo. Dentre os resultados encontrados, é possível observar que o método baseado na teoria do funcional de densidade, B3LYP, apresentou valores de barreiras rotacionais internas inferiores aos métodos *ab initio* (HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T)), isso porque métodos baseados na teoria do funcional de densidade apresentam aproximações diferentes frente aos métodos *ab initio*.

Para os perfis das barreiras rotacionais observa-se a mesma tendência da Figura 7. Portanto, tais gráficos encontram-se no Apêndice A deste trabalho. É importante ressaltar que além dos métodos já mencionados (HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T)), também foram estudados outros funcionais de densidade como o HFS, VSXC e HSEH1PBE.

**Tabela 11** – Valores teóricos encontrados para as barreiras rotacionais, calculadas a partir dos métodos B3LYP, HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T). Dados em kcal mol<sup>-1</sup>.

Molécula	B3LYP	HF	MP2	MP3	MP4	CCSD(T)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	3,64	4,48	4,45	4,34	4,38	4,35
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>2</sub>	4,69	5,83	5,69	5,56	5,59	5,56
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	6,18	7,46	7,43	7,24	7,32	7,27
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	3,58	4,85	4,87	4,75	4,79	4,75
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	4,88	6,47	6,46	6,28	6,33	6,28
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	6,24	8,25	8,29	8,01	8,12	8,04

### 5.2.1 Análise QTAIM dos etanos substituídos por bromo e iodo

Os resultados encontrados pela QTAIM para os etanos substituídos por bromo e iodo seguem a mesma tendência que os evidenciados para o cloro. De acordo com as Tabelas 12 e 13, os valores são de: para o 1-bromoetano (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br),  $\varepsilon = 0,007719$  ua; para 1-iodoetano (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I)  $\varepsilon = 0,013402$  ua, no diedro de 0°. Assim como no caso dos etanos substituídos por cloro e flúor, a mudança de diedro não altera de maneira significativa o valor da elipticidade em nenhum dos compostos de bromo e iodo, *vis* tabelas 12 a 17.

Para o 1,1-dibromoetano (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>) e o 1,1-diiodoetano (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>I<sub>2</sub>), as elipticidades

foram de 0,006018 ua e 0,012742 ua, respectivamente, no diedro de  $0^\circ$ , de acordo com a Tabela 14. Os resultados indicam que a substituição de um dos hidrogênios (H) por um segundo bromo e um segundo iodo altera muito pouco o valor de elipticidade do  $C_2H_4Br_2$  e  $C_2H_4I_2$ , que sofrem decréscimo. Comparado com o alto valor de elipticidade dos etanos contendo F, verifica-se que para estas estruturas, o efeito estérico prevalece sobre a hiperconjugação, o que é reforçado pelo valor das elipticidades do 1,1,1-tribromoetano ( $C_2H_3Br_3$ ) e 1,1,1-triiodoetano ( $C_2H_3I_3$ ), sendo os valores de 0,001895 au e 0,012817, respectivamente, em um diedro de  $0^\circ$  (*vis* Tabela 16).

Com o terceiro átomo de bromo e de iodo, se observa pouca mudança no valor da elipticidade, em que as magnitudes são bem menores quando comparados aos etanos contendo flúor em sua estrutura. Portanto, as estruturas contendo átomos de bromo e iodo apresentam valores das alturas das barreiras rotacionais influenciadas pelo efeito estérico, o que fazem esses valores aumentarem conforme os mesmos são substituídos.

A partir do segundo átomo de iodo substituído, o laplaciano de densidade eletrônica passa a ser positivo, o que está de acordo com a diminuição da densidade eletrônica nos BCPs C5 - I7 e C5 - I8. Tanto o carbono quanto o iodo possuem eletronegatividades semelhantes e a adição do segundo átomo de iodo à estrutura torna sua eletronegatividade menor que a do carbono, por conta do grande volume que estes átomos ocupam. Logo, isso faz com que a nuvem eletrônica nos BCPs contendo iodo ligado a carbono sejam mais concentrados localmente, ao invés de serem localmente dispersa, o que dá maior caráter iônico aos BCPs C5 - I7 e C5 - I8. Tal caráter iônico sofre um aumento com a adição do terceiro átomo de iodo à estrutura.

**Tabela 12** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de bromo e iodo cada, em um diedro de  $0^\circ$ . Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
$C_2H_5Br$	C5 - Br8	0,157524	-0,184304	0,007719
$C_2H_5I$	C5 - I8	0,121912	-0,010497	0,013402

**Tabela 13** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo apenas um átomo de bromo e iodo cada, em um diedro de  $60^\circ$ . Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
$C_2H_5Br$	C5 - Br8	0,157446	-0,184273	0,001576
$C_2H_5I$	C5 - I8	0,121761	-0,009813	0,005242

**Tabela 14** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 0°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	C5 - Br7	0,159301	-0,171923	0,006018
	C5 - Br8	0,159301	-0,171923	0,006018
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	C5 - I7	0,122054	+0,014142	0,012742
	C5 - I8	0,122054	+0,014142	0,012742

**Tabela 15** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo dois átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 60°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	C5 - Br7	0,159142	-0,171468	0,006788
	C5 - Br8	0,159142	-0,171468	0,006788
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	C5 - Cl7	0,195121	-0,276553	0,019948
	C5 - Cl8	0,195121	-0,276553	0,019948

**Tabela 16** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo três átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 0°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	C5 - Br6	0,160191	-0,156365	0,001895
	C5 - Br7	0,160191	-0,156365	0,001895
	C5 - Br8	0,160191	-0,156365	0,001895
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	C5 - I6	0,121816	+0,035817	0,012817
	C5 - I7	0,121816	+0,035817	0,012817
	C5 - I8	0,121816	+0,035817	0,012817

**Tabela 17** – Valores dos parâmetros topológicos encontrados para os etanos contendo três átomos de bromo e iodo cada, em um diedro de 60°. Dados em ua.

Molécula	Ligação	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$\varepsilon$
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	C5 - Br6	0,159997	-0,155729	0,002679
	C5 - Br7	0,159997	-0,155729	0,002679
	C5 - Br8	0,159997	-0,155729	0,002679
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> I <sub>3</sub>	C5 - I6	0,121558	+0,036800	0,005426
	C5 - I7	0,121558	+0,036800	0,005426
	C5 - I8	0,121558	+0,036800	0,005426

## 6 CONCLUSÃO

Verificou-se que os cálculos teóricos mais precisos foram as teorias G3 e G3CEP para os compostos substituídos por cloro e flúor resultado das contribuições aditivas nos valores de energia. A teoria G3CEP foi a mais precisa com uma *DAM* de 0,10 kcal mol<sup>-1</sup>, e o MP2 o mais impreciso com uma *DAM* de 0,51 kcal mol<sup>-1</sup>. Isso, porém, não significa que o método não apresente resultados confiáveis, uma vez que este foi o método apresenta valor de desvio inferior a 1,0 kcal mol<sup>-1</sup>. Para os compostos substituídos por bromo e iodo, não há resultados experimentais, mas todos os métodos evidenciaram que a barreira de torção aumenta com a adição desses dois halogênios e o método B3LYP foi aquele que apresentou resultados com os menores valores frente aos métodos *ab initio* HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T).

Pelos perfis dos gráficos de energia, têm-se que o comportamento é o mesmo para todos os compostos estudados, em que os valores de menor energia (os vales) dizem respeito às estruturas estreladas, ou seja, com ângulos de torção de 60° e 180°, enquanto que os valores de mais alta energia (os picos) dizem respeito aos diedros de 0° e 120°, que são estruturas eclipsadas.

Por meio da análise QTAIM evidenciou que, a altura das barreiras rotacionais para os etanos substituídos por cloro e flúor se deve pelos efeitos de hiperconjugação e estérico, respectivamente, em que as barreiras de torção decrescem para os etanos contendo flúor, uma vez que a hiperconjugação é um efeito estereoeletrônico que estabiliza as estruturas, e aumentam para os etanos contendo cloro, que possui uma grande nuvem eletrônica, garantindo que a repulsão estérica seja significativa. Os cálculos teóricos aplicados aos etanos contendo bromo e iodo sugerem que a barreira de torção aumenta seguindo a mesma tendência dos etanos substituídos por cloro, fruto do efeito de repulsão estérica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁCER, L. **Introdução à Química Quântica Computacional**. Lisboa: IST Press. 2007.

BADENHOOP, J. K.; WEINHOLD, F. Natural steric analysis of internal rotation barriers. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 72, p. 269–280, jan. 1999.

BARBOSA, L. S. **Estudo Teórico dos Aspectos Mecanísticos do Rearranjo do Tipo McLafferty**. 2016. 71. f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2016.

BEZERRA, I. S. O. **Otimização da Distribuição em Orbitais e Parametrização de Primitivas Gaussianas para o Modelo Hartree-Fock por Algoritmos Evolucionários**. 2009. 120. f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2009.

CAMILETTI, G. G. **Conjuntos de bases gaussianas correlacionados não relativístico e relativístico**: aplicação em cálculos de constantes espectroscópicas e de propriedades elétricas e magnéticas moleculares. 2009. 121 f. Tese (Doutorado em Ciências Físicas) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

CHANG, X.; SU, P.; WU, W. Internal rotation barrier of the  $XH_3YH_3$  (X, Y=C or Si) molecules. An energy decomposition analysis study. **Chemical Physics Letters**, v. 610–611, p. 246–250, 28 ago. 2014.

CORMANICH, R. A. **Análise Conformacional de Alguns Aminoácidos e Ésteres Metílicos de Aminoácidos**. 2011. 140. f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2011.

COSTA, A. M. F. **Comprovação Teórica dos Efeitos Esteroeletrônicos Responsáveis pelas Alturas de Barreiras Rotacionais Internas do Etano, e Derivados Substituídos por Cloro e Flúor**. 2015. 60. f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Ambiental) – Universidade Federal do Tocantins, Gurupi – TO, 2015.

CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P. C.; POPLER, J. A. Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, p. 7374–7383, set. 2000.

da CRUZ, H. R. C. **Conjunto de bases gaussianas universal para átomos de Rb até Xe**. 2013. 80. f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Espírito Santo,

Vitória, 2013.

de OLIVEIRA, H. C. B. **Um procedimento analítico pra o cálculo das integrais bi-elétrônicas em métodos de mecânica quântica molecular.** 2008. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2008.

EBRAHIMI, A. et al. A comparison of C–C rotational barrier in [2]staffane, [2]tetrahedrane and ethane. **Chemical Physics Letters**, v. 466, n. 1, p. 32–36, 24 nov. 2008.

FANTIN, P. A. **Conjunto de Bases Gaussianas de Qualidade Tripla Zeta de Valência para Funções de Onda Correlacionadas.** 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Ciências – Física) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

FIRME, C. L. **Aplicações da Teoria de Átomos em Moléculas e Teoria do Funcional da Densidade e, Sistemas Moleculares Orgânicos.** 2007. 227. f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2007

FLIEGE, E. et. al. Centrifugal distortion and internal rotation analysis of the microwave spectrum of ethyl fluoride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, p. 3541–3544, out. 1982.

GOODMAN, L.; GU, H.; POPHRISTIC, V. Flexing analysis of ethane internal rotation energetics. **The Journal of Chemical Physics** **1999**, v. 110, p. 4268–4275, 1999.

HEERDT, G. **Estudo Teórico da Formação e Estabilidade de Micelas Gigantes.** 2015. 82. f. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2015.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Band structure of new ReFeAsO superconductors. **Physical Review B**, vol. 136, p. 864-871, 1964.

HOYLAND, J. R.; GOODMAN, L. Charge Distributions in Positive Ions and Ionization Energies of Conjugated Hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 12, mar. 1961.

KEMP, J. D.; PITZER, K. S. Hindered Rotation of the Methyl Groups in Ethane. **The Journal of Chemical Physics**, v. 4, p. 749–749, 1936.

KLAHM, S.; LÜCHOW, A. Accurate rotational barrier calculations with diffusion quantum Monte Carlo. **Chemical Physics Letters**, v. 600, p. 7–9, mar. 2014.

MARGULÈS, L.; CARVAJAL, M.; DEMAISON, J. Rotational spectrum, structure and internal rotation in CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 247, p. 160–166, nov. 2007.

MEERTS W. L.; OZIER, I. Avoided-crossing molecular-beam study of the torsion-rotation energy levels of CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>. **Chemical Physics**, v. 152, p. 241–259, out. 1990.

MIZUSHIMA, S. et al. Infrared and Raman Spectra of 1,2-Dichloroethane and its Deuterium Compound in the Gaseous, Liquid, and Solid States. **Canadian Journal of Physics**, v. 53, p. 2085–2094, 1975.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. Teoria do Funcional de Densidade. **Revista Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Função de base: O Ajuste Variacional. **Chemkeys**, v. 1, p. 17, fev. 2001.

MOTA, A. A. R. et al. Fotofísica Teórica (DFT) de Sondas Fluorescentes Benzotiadiazólicas. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 1, p. 357-389, 2015.

OLIVEIRA, C. X. **Estudo da Estrutura Eletrônica de Monômeros e Dímeros Neutros e Dicatiônicos de Moléculas Aromáticas**. 2015. 93. f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física da Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2015.

ORTOLAN, A. O. **Apostila de Práticas de Química Computacional**. 2013. 87. f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco – PR, 2013.

PEDROZA, A, C. Teoria Do Funcional Da Densidade: Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica. **Physicae Organum**, Brasília, v. 2, n. 1, p. 14, 2016.

PEREIRA, D. H. et. al. A study of the rotational barriers for some organic compounds using the G3 and G3CEP theories. **Journal Molecular Modeling**, v. 20, p. 14, mar. 2014.

PEREIRA, D. H. et. al. Implementation of pseudopotential in the G3 theory for molecules containing first-, second-, and non-transition third-row atoms. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, p. 034106-14, jul. 2011.

PITZER, K. S. Potential energies for rotation about single bonds. **Discussions of the Faraday Society**, v. 10, p. 66–73, jan. 1951.

POPHRISTIC, V.; GOODMAN, L. Hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane. **Nature**, v. 411, p. 565–568, mai. 2001.

RATAJCZYK, T.; PECUL, M.; SADLEJ, J. The nature of the rotational barriers in simple carbonyl compounds. **Tetrahedron**, v. 60, p. 179–185, out. 2003.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural Bond Orbital Analysis of Internal Rotation Barriers and Related Phenomena. **Israel Journal of Chemistry**, v. 31, p. 277–285, jan. 1991.

SANTOS, H. F. L. **Estudo Teórico QTAIM e DFT dos Compostos de Coordenação: Efeito Quelato, Titanocenos e Ligação Química**. 2012. 96. f. Dissertação (Mestrado em Química) Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2012.

SCHÄFFER, C. E.; ANTHON, C; BENDIX, J. Kohn-Sham DFT results projected on ligand-field models: Using DFT to supplement ligand-field descriptions and to supply ligand-field parameters. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 575-593, mar. 2009.

SINHA RAY, S. et. al. Combined complete active space configuration interaction and perturbation theory applied to conformational energy prototypes: Rotation and inversion barriers. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1120, p. 56–78, out. 2017.

STAHL, W.; DREIZLER, H. Determination of High Potential Barrier Hindering Internal Rotation from the Ground State Spectrum. **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 38a, p. 1010-1014, mai. 1983.

TERRABUIO, L. A. **Investigação dos Multipolos Atômicos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas no Estudo de Propriedades Moleculares**. 2013. 77. f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Química) Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2013.

TRZESNIAK, D. **Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento Física dos Materiais e Mecânica – Instituto de Física da

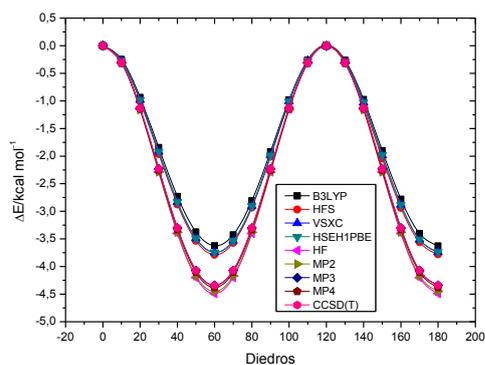
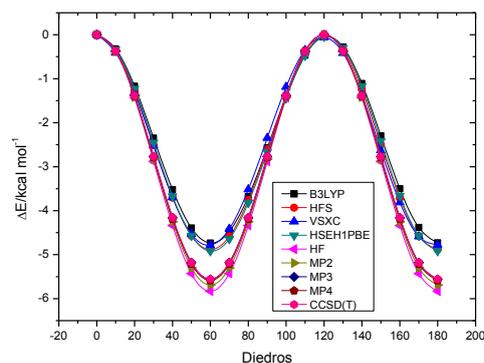
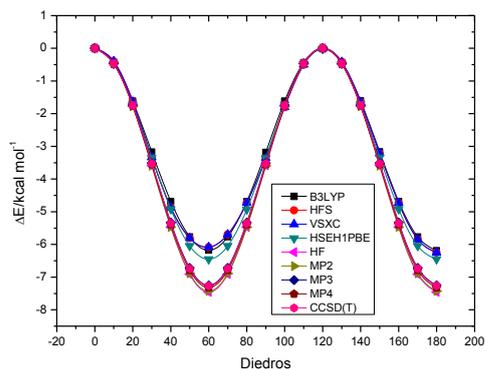
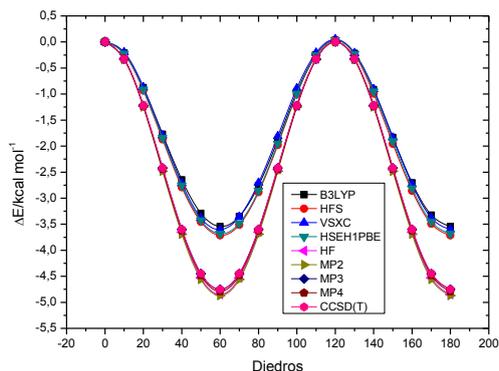
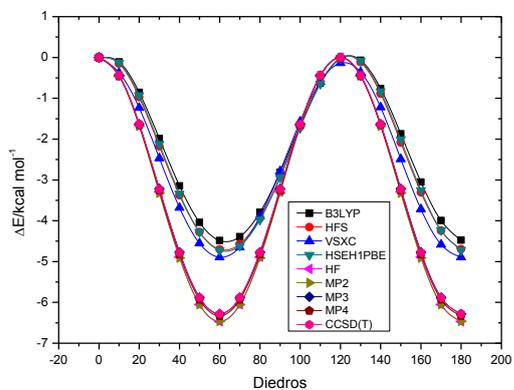
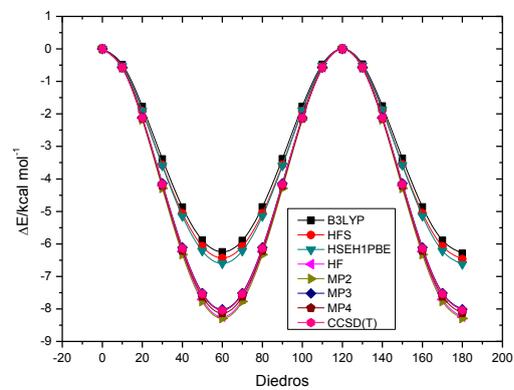
Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2002.

VILLAMANAN, R. M. et. al. Rotational Spectrum of 1,1-Difluoroethane: Internal Rotation Analysis and Structure. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 171, p. 223–247, mai. 1995.

GAUSSIAN 09, REVISION A.02, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, JR., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOSŁOWSKI, J.; FOX, D. J. GAUSSIAN, INC., WALLINGFORD CT, 2009.

## APÊNDICE A

**Figura A** – Energias relativas calculadas através dos métodos B3LYP, HFS, VSXC, HSEH1PBE, HF, MP2, MP3, MP4 e CCSD(T) em função do ângulo de diedro para as moléculas estudadas.

 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})$  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2)$  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_3)$  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{I})$  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2)$  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{I}_3)$

## APÊNDICE B

### Pesquisas, trabalhos, premiações e publicações

- 2015-2015      Monitoria voluntaria da disciplina “Fundamentos de Química Ambiental”, do Curso de Química Ambiental, Campus de Gurupi.
- 2015-2016      Monitoria da disciplina “Química Geral”, dos Cursos de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia e Química Ambiental, Campus de Gurupi.
- 2016-2017      Monitoria da disciplina “Química Geral”, dos Cursos de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia e Química Ambiental, Campus de Gurupi.
- 2017-2017      Monitoria da disciplina “Química Geral”, dos Cursos de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia e Química Ambiental, Campus de Gurupi.
- 2015-2017      Pesquisa. AGUIAR FILHO, S. Q.; PEREIRA, D. H. **Estudo de Barreiras Rotacionais Internas do Etano, e Derivados Substituídos por Bromo e Iodo.** Descrição: O trabalho teve como objetivo estudar os efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas alturas das barreiras rotacionais dos compostos:  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_3Br_3$ ,  $C_2H_5I$ ,  $C_2H_4I_2$  e  $C_2H_3I_3$  utilizando cálculos altamente acurados. Este trabalho vai de encontro com um projeto já desenvolvido pelo grupo de pesquisa, em que, os compostos substituídos por flúor,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5F$ ,  $C_2H_4F_2$ ,  $C_2H_3F_3$ , e por cloro,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$  e  $C_2H_3Cl_3$ , apresentaram alturas de barreiras rotacionais opostas. Os estudos realizados mostraram que os efeitos responsáveis por tal tendência é estérico para átomos volumosos e eletrônicos para átomos com uma pequena nuvem eletrônica, sendo de hiperconjugação. Nesse sentido o presente trabalho deu continuidade a uma pesquisa já desenvolvida pelo grupo de pesquisa, abrangendo toda a família dos halogênios. Vale ressaltar que poucos estudos existem na literatura sobre a explicação desta tendência e este estudo contribui de forma significativa para a base da química orgânica, pois permite um entendimento lógico e adequado sobre os efeitos responsáveis por tais tendências.
- 2017-2018      Pesquisa. AGUIAR FILHO, S. Q.; PEREIRA, D. H. **Estudo de Barreiras Rotacionais Internas do Etano, e Derivados Substituídos por Bromo, Cloro, Flúor e Iodo Utilizando a Teoria *Atoms In Molecules* – AIM.** Descrição: continuou-se com os estudos dos efeitos estereoeletrônicos responsáveis pelas alturas das barreiras rotacionais dos compostos:  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5F$ ,  $C_2H_4F_2$ ,  $C_2H_3F_3$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4Cl_2$  e  $C_2H_3Cl_3$ ,  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_3Br_3$ ,  $C_2H_5I$ ,  $C_2H_4I_2$  e  $C_2H_3I_3$  utilizando cálculos de estrutura eletrônica baseado na análise topológica usando a teoria *Atoms in Molecules* (AIM).
- 2018              Congresso. AGUIAR FILHO, S. Q.; PEREIRA, D. H. Estudo de Barreiras Rotacionais Internas do Etano, e Derivados Substituídos por Bromo, Cloro, Flúor e Iodo Utilizando a Teoria *Atoms In Molecules* – AIM. In: 1º Congresso Tocantinense de Química, 2018, Gurupi. **1º Congresso Tocantinense de**

**Química**, 2018. v. 1. p. 40.

- 2018 Congresso. LIMA, D. R.; AGUIAR FILHO, S. Q.; DA SILVA, W., P.; PEREIRA, D. H. Cálculos Teóricos Aplicados a Sistemas Químicos. In: **4º Semana Integrada de Ciência e Tecnologia de Gurupi**, 2018.
- 2018 Premiação. 2º Lugar (Apresentação Oral - PIBIC) na área de Ciência Exatas e da Terra, Universidade Federal do Tocantins.
- 2018 Artigo. AGUIAR FILHO, S. Q.; COSTA, A. M. F.; RIBEIRO, I. H. S.; PEREIRA, D. H. Estudo de Barreiras Rotacionais Internas do Etano, e Derivados Substituídos por Bromo, Cloro, Flúor e Iodo Utilizando a Teoria *Atoms In Molecules* – AIM. Artigo submetido e aprovado no EDITAL Nº 064/2018 PROPESQ CHAMADA PÚBLICA PARA AUXÍLIO DE TRADUÇÃO E/OU PUBLICAÇÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS.